

**Producción de biogás mediante la codigestión  
anaeróbica de la mezcla de residuos cítricos y estiércol  
bovino para su utilización como fuente de energía  
renovable**

**Edwin Darío Cendales Ladino**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magíster en Ingeniería Mecánica**

Director(a):

Dr.-Ing. Sonia Lucia Rincón Prat

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Bogotá, D.C., Colombia

2011



Tesis aprobada por la Facultad de Ingeniería en cumplimiento de los requisitos exigidos para otorgar el título de: **Magíster en Ingeniería Mecánica**

---

Dr. - Ing. Sonia Lucia Rincón Prat  
Directora de la tesis

---

Dr. - Ing. Juan Miguel Mantilla González  
Jurado

---

Dr. - Ing. Oscar Edwin Piamba Tulcán  
Jurado

Universidad Nacional de Colombia  
Bogotá, D.C., 27.05.2011

A Dios por darme la vida y a mis padres por su apoyo y comprensión.

# Agradecimientos

A la Dr. - Ing. Sonia Lucia Rincón Prat directora del proyecto por su constante asesoría y orientación.

Al MSc. Ing. Carlos Julio Collazos Chavez, por su cooperación y asistencia durante la fase experimental del proyecto.

A los todos los funcionarios del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, por su inmensa colaboración.

## Resumen

En esta investigación se llevo a cabo el montaje de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica de la mezcla homogeneizada de estiércol bovino y residuos cítricos. Durante el desarrollo de la etapa experimental se realizaron mediciones periódicas de las variables de control tales como pH, alcalinidad, demanda química de oxígeno (total y soluble), entre otras, con el fin de establecer los parámetros de desempeño del proceso. Adicionalmente se realizó la simulación del proceso de digestión anaeróbica bajo condiciones similares a las establecidas durante los ensayos experimentales, mediante la implementación del modelo ADM-1. Con base en los resultados obtenidos mediante las mediciones experimentales y las simulaciones, se evaluó la precisión del modelo respecto a los valores de las mediciones experimentales. Finalmente se implementó un modelo simplificado para la evaluación de la energía producida por una instalación a escala piloto que realiza el tratamiento anaeróbico del residuo orgánico bajo estudio.

**Palabras clave:** (Digestión anaeróbica, biodegradabilidad, estiércol bovino, residuos cítricos, biogás, metano.)

## Abstract

In this research the testing assembly for biochemical methane potential of the homogenized mixture of cattle manure and citrus waste was carried out. During the development of the experimental stage regular measurements of the control variables such as pH, alkalinity, chemical oxygen demand (total and soluble), among others, were done in order to establish the process performance parameters. Additionally the simulation of the anaerobic digestion process under conditions similar to those established during the tests experimental by implementing the ADM-1 was realized. Based on the results obtained through out experimental measurements and the simulations, the accuracy of the model regarding the values of experimental measurements was evaluated. Finally, a simplified model for the evaluation of energy produced by a pilot-scale facility that does the anaerobic treatment of the organic waste under study was implemented.

**Keywords:** (Anaerobic digestion, biodegradability, cattle manure, citrus waste, biogas, methane.)



# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>x</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Planteamiento del problema y objetivos de la investigación</b>	<b>3</b>
<b>3. Fundamentos de la digestión anaeróbica</b>	<b>6</b>
3.1. Residuos orgánicos biodegradables . . . . .	8
3.2. Microbiología y bioquímica del proceso de digestión anaeróbica . . . . .	10
3.3. Factores que afectan el proceso de digestión anaeróbica . . . . .	17
3.4. Tipos de reactores anaeróbicos . . . . .	24
<b>4. Modelamiento del proceso de digestión anaeróbica mediante ADM-1</b>	<b>25</b>
4.1. Modelo de digestión anaeróbica ADM-1 . . . . .	26
4.2. Estructura del modelo ADM-1 . . . . .	33
4.3. Formulación del modelo . . . . .	46
<b>5. Desarrollo experimental</b>	<b>49</b>
5.1. Ensayos de biodegradabilidad anaeróbica . . . . .	49
5.2. Sustrato bajo análisis . . . . .	52
5.3. Diseño experimental y procedimientos . . . . .	54
5.4. Equipo experimental . . . . .	59
5.5. Análisis fisicoquímicos . . . . .	61
<b>6. Implementación del modelo ADM1 en Matlab/Simulink</b>	<b>71</b>
6.1. Condiciones generales . . . . .	71
6.2. Desarrollo de la simulación del modelo ADM-1 . . . . .	73
6.3. Validación del modelo respecto al caso base ADM-1 . . . . .	73
6.4. Verificación del modelo respecto al caso experimental . . . . .	75
<b>7. Resultados y Análisis</b>	<b>81</b>
7.1. Resultados Experimentales . . . . .	81
7.2. Producción de metano y biogás . . . . .	85
7.3. Comparación de la simulación numérica y los resultados experimentales . . . . .	91

---

<b>8. Estimación del potencial de generación energético</b>	<b>97</b>
8.1. Planteamiento del modelo energético . . . . .	97
8.2. Desarrollo del modelo . . . . .	101
<b>9. Conclusiones</b>	<b>104</b>
<b>A. Anexo: Preparación de las soluciones químicas utilizadas</b>	<b>106</b>
<b>B. Anexo: Análisis de sólidos</b>	<b>109</b>
<b>C. Anexo: Determinación de AGV mediante método colorimétrico</b>	<b>111</b>
<b>D. Anexo: Ecuaciones modelo ADM-1</b>	<b>114</b>
<b>E. Anexo: Parámetros caso base ADM-1</b>	<b>119</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>126</b>

# Lista de símbolos

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$a$	Área específica de transferencia de masa	$m^2$	Ecuación 4-25
$A$	Área efectiva del reactor	$m^2$	Tabla 8-1
$E$	Energía	$\text{kJ}$	1. $LT$
$I_i$	Factor de inhibición	1	Ecuación 4-21
$k$	Conductividad térmica del material	$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	Tabla 8-1
$K_a$	Constante de ionización del ácido	1	Tabla 4-1
$K_H$	Coefficiente de la ley de Henry para gases	$\frac{\text{mol}}{\text{LPa}}$	Ecuación 4-25
$K_L$	Coefficiente global de transferencia de masa	$\frac{1}{\text{m}^2\text{día}^{-1}}$	Ecuación 4-25
$K_s$	Constante de saturación	$\frac{\text{gDQO}}{\text{L}}$	Ecuación 4-5
$L$	Espesor de la pared	$\text{m}$	Tabla 8-1
$m_x$	Masa de la especie química o biológica	$\text{kg}$	Ecuación 4-1
$\dot{m}_x$	Flujo másico	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	Ecuación 4-1
$n$	Cantidad de materia	$\text{mol}$	$DF$
$P$	Presión	$\text{Pa}$	$\frac{\vec{F} \cdot \vec{n}}{A}$
$\dot{r}$	Razón neta de generación de masa	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	Ecuación 4-1
$R$	Constante universal de los gases	$\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$	Ecuación 4-26
$R_{total}$	Resistencia térmica total de la pared compuesta	$\frac{\text{K}}{\text{W}}$	Tabla 8-1
$S_i$	Concentración de especies químicas	$\frac{\text{gDQO}}{\text{L}}$	Ecuación 4-31
$S_x$	Concentración de la especie química o biológica	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Ecuación 4-2
$t$	Tiempo	$\text{s}$	$DF$
$T$	Temperatura	$\text{K}$	$DF$
$U$	Coefficiente global de transferencia de calor	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$	Tabla 8-1
$V$	Volumen del reactor	$\text{m}^3$	$DF$
$\dot{V}$	Caudal	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$	Ecuación 4-2
$x_i$	Fracción molar de un gas	1	$\frac{n_i}{n}$

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$X_i$	Concentración de la biomasa	$\frac{\text{gSSV}}{\text{L}}$	Ecuación 4-4
$Y$	Coeficiente de producción de biomasa	$\frac{\text{gSSV}}{\text{gDQO}}$	Ecuación 4-9

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\gamma$	Razón de asociación/disolución de sustancias	$\frac{\text{mol}}{\text{Ls}}$	Tabla 4-1
$\mu$	Tasa específica de crecimiento	$\text{día}^{-1}$	Ecuación 4-4
$\mu_{max}$	Tasa máxima de crecimiento específico	$\text{día}^{-1}$	Ecuación 4-5
$\rho_b$	Densidad a granel	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Tabla 8-2
$\dot{\rho}_x$	Razón volumétrica de generación de masa	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$	Ecuación 4-2

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>AGCL</i>	Ácidos Grasos de Cadena Larga
<i>ATP</i>	Adenosín TriFosfato
<i>DBO</i>	Demanda Biológica de Oxígeno
<i>DF</i>	Dimensión fundamental
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxígeno
<i>NADH</i>	Nicotinamida-Adenina Dinucleótido
<i>SST</i>	Sólidos Suspendidos Totales
<i>SSV</i>	Sólidos Suspendidos Volátiles
<i>ST</i>	Sólidos Totales
<i>STV</i>	Sólidos Totales Volátiles
<i>1.LT</i>	Primera ley de la termodinámica



# 1. Introducción

Durante las últimas décadas el uso de los combustibles fósiles ha incrementado significativamente la emisión de gases que generan el denominado *efecto invernadero*. Por otra parte, millones de toneladas de desechos orgánicos biodegradables son generados cada año por los sectores agropecuarios, municipales e industriales en todo el mundo, de los cuales un gran porcentaje son finalmente dispuestos en rellenos sanitarios [22, 85]. La digestión anaeróbica es un conjunto de procesos bioquímicos desarrollados en un ecosistema libre de oxígeno, mediante los cuales se logra la desintegración, transformación y estabilización de la materia orgánica biodegradable mediante la acción conjunta de varios grupos de microorganismos. Como productos finales del desarrollo de este proceso se obtienen una mezcla gaseosa conocida como biogás la cual está compuesta principalmente por gases como metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), además el fango efluente digerido el cual presenta gran cantidad de nutrientes propicios para la fertilización de terrenos cultivables [69]. La digestión anaeróbica es un proceso sostenible que permite establecer una solución concreta a la problemática del manejo de los residuos orgánicos biodegradables y la generación de energía con un impacto ambiental mínimo [24].

La digestión anaeróbica de los residuos agropecuarios provenientes de las explotaciones ganaderas representa una opción viable como fuente de energía, sin embargo la producción reducida de biogás a partir de estos residuos no justifica el costo de inversión de los sistemas de tratamiento. No obstante la productividad de biogás y metano puede ser incrementada drásticamente mediante la codigestión de los residuos ganaderos y los desechos que se generan durante la cosecha o procesamiento de los productos agrícolas, debido a la acción sinérgica que presentan el gran contenido de nutrientes disponibles para el desarrollo de las poblaciones microbianas responsables del proceso [100, 22, 98, 53].

El aumento en el costo de los combustibles convencionales ha acentuado el interés en el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovable. La utilización del metano contenido en el biogás puede llegar a reemplazar gradualmente los combustibles fósiles, debido a la rentabilidad específica que genera la producción de este biocombustible y la característica de carbono neutro que presenta [91]. Debido a que la cantidad de metano generado y el porcentaje de reducción de la demanda química de oxígeno durante la digestión anaeróbica depende de la eficiencia del proceso bioquímico, es necesario realizar la optimización operacional de las instalaciones destinadas al tratamiento de aguas residuales y residuos orgánicos biodegradables. Hace algunas décadas los estudios dedicados a establecer los parámetros óptimos de tratamiento y la evaluación de la influencia de algunas de las variables del proceso eran desarrollados a escala de planta piloto, lo cual requería una gran cantidad de energía y largos

periodos de operación. A partir de la década de 1970 surgió la necesidad de utilizar modelos matemáticos para la predicción del comportamiento del tratamiento anaeróbico dentro del amplio rango de las condiciones de operación. Por tal razón se desarrollaron modelos sencillos compuestos por un número limitado de ecuaciones y aplicabilidad específica [131, 3, 57]. Estos primeros modelos desarrollaban la simulación de los procesos bioquímicos mediante la simplificación de las cinéticas de las reacciones bioquímicas y la composición de los sustratos complejos. La necesidad de predecir el comportamiento del sistema con una precisión confiable, motivó el desarrollo de modelos más sofisticados que permitieran representar el impacto de las condiciones transitorias sobre las especies químicas y biológicas.

Como respuesta a la necesidad de un modelo genérico para la simulación del proceso anaeróbico, en el año 2002 se desarrolló por parte del grupo de trabajo sobre el modelamiento matemático de la digestión anaeróbica perteneciente a la Asociación Internacional del Agua (IWA, por sus siglas en inglés), el modelo ADM-1 (Modelo de Digestión Anaeróbica, por sus siglas en inglés). Este modelo fue desarrollado bajo la consideración de generar una base común para la generación de modelos subsecuentes y la capacidad de permitir la comparación de resultados entre diferentes estudios sobre sustratos similares [14, 13, 17, 105]. Las principales aplicaciones del modelo ADM-1 son la simulación de procesos en estado transitorio y el modelamiento en las etapas de diseño, operación y optimización de plantas de tratamiento de diversos residuos orgánicos biodegradables.

El objetivo central de esta investigación es evaluar la producción y composición del biogás generado durante la digestión anaeróbica de la mezcla homogeneizada de residuos cítricos y estiércol bovino, mediante la utilización de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica los cuales están basados en metodologías estandarizadas [60, 7, 101, 102]. Simultáneamente se implementó el modelo ADM-1, tomando como referencia las mediciones realizadas sobre el sustrato para los parámetros de control del proceso como pH, alcalinidad, contenido de ácidos grasos volátiles, demanda química de oxígeno total y soluble. El modelo ADM-1 fue implementado en la plataforma de Matlab/Simulink, en forma de diagramas de bloques para la representación de las ecuaciones que conforman el modelo. Inicialmente se evaluó la precisión numérica de esta simulación respecto a otra implementación en la misma plataforma pero desarrollada mediante código C y funciones C-S-MEX para el caso base del modelo [116]. Posteriormente se estableció la implementación del modelo con el fin de simular el proceso de digestión anaeróbica bajo condiciones similares a las existentes durante el desarrollo de la fase experimental. Con base en esta última implementación se compararon los resultados que genera el modelo y los resultados obtenidos de las mediciones desarrolladas. Finalmente se implementó un modelo simplificado para estimar el potencial energético de generación en una instalación a escala piloto, con base en los resultados obtenidos de la simulación del modelo.

## 2. Planteamiento del problema y objetivos de la investigación

### Planteamiento del problema

Los residuos de origen pecuario constituyen la principal fuente de generación de residuos orgánicos biodegradables. En un proceso de producción de biogás a partir del estiércol bovino, con un tiempo típico de retención hidráulica de 15-30 días solo una parte de las fibras del residuo se degradan, produciendo un rendimiento promedio de metano de de 0.20-0.25 m<sup>3</sup>/kg sólidos volátiles (SSV), en comparación con el rendimiento teórico de metano 0.40-0.45 para m<sup>3</sup>/kg de sólidos volátiles de estiércol [50].

Por otra parte, se han establecido algunos estudios como el desarrollado por Kaparaju et al. [66], en el cual se desarrolló el proceso anaeróbico sobre los residuos cítricos en tandas, obteniendo una razón de producción de metano del orden de 0.49 m<sup>3</sup>/kg sólidos suspendidos volátiles adicionados al reactor. Mientras que el proceso realizado en continuo presentó una razón de producción de 0.6 m<sup>3</sup>/kg sólidos suspendidos volátiles. No obstante para el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica sobre este residuo se requirió la utilización de un inóculo adaptado previamente al sustrato además de la adición de una solución de CaCO<sub>3</sub> para mantener el pH en un rango cercano a la neutralidad. Ese estudio concluye que la digestión anaeróbica de los residuos fácilmente fermentantes requiere un control específico de los parámetros fisicoquímicos como el pH y la alcalinidad para evitar la inhibición del proceso. Adicionalmente otros estudios, [34, 145], señalan el aumento de la producción de biogás, y el aumento en la estabilidad del proceso al realizar la codigestión anaeróbica de estos residuos, debido al efecto sinérgico que presentan los contenidos de los nutrientes que se encuentran presentes en cada uno de los residuos y la alta alcalinidad del estiércol bovino que permite el desarrollo del proceso mediante el control ejercido sobre el pH.

### Hipótesis

Debido al gran volumen de residuos cítricos y el estiércol bovino, que se generan diariamente en varias operaciones relacionadas con el procesamiento de estos frutos y las actividades económicas de origen agroindustrial, se plantea que es posible realizar la codigestión anaeróbica de mezclas homogeneizadas de estos residuos orgánicos biodegradables, para obtener una producción considerable de mezcla gaseosa combustible con un contenido de metano (CH<sub>4</sub>) superior al 50 % en volumen. En este estudio se realizará la evaluación de la biodegradabi-

lidad anaeróbica de esta mezcla de residuos, permitiendo determinar la aplicación de esta tecnología como un tratamiento efectivo mediante el cual se logra la disminución de la cantidad de residuos que se depositan en los rellenos sanitarios, además del aprovechamiento y valorización energética del gas generado mediante la biodigestión anaeróbica de estos residuos.

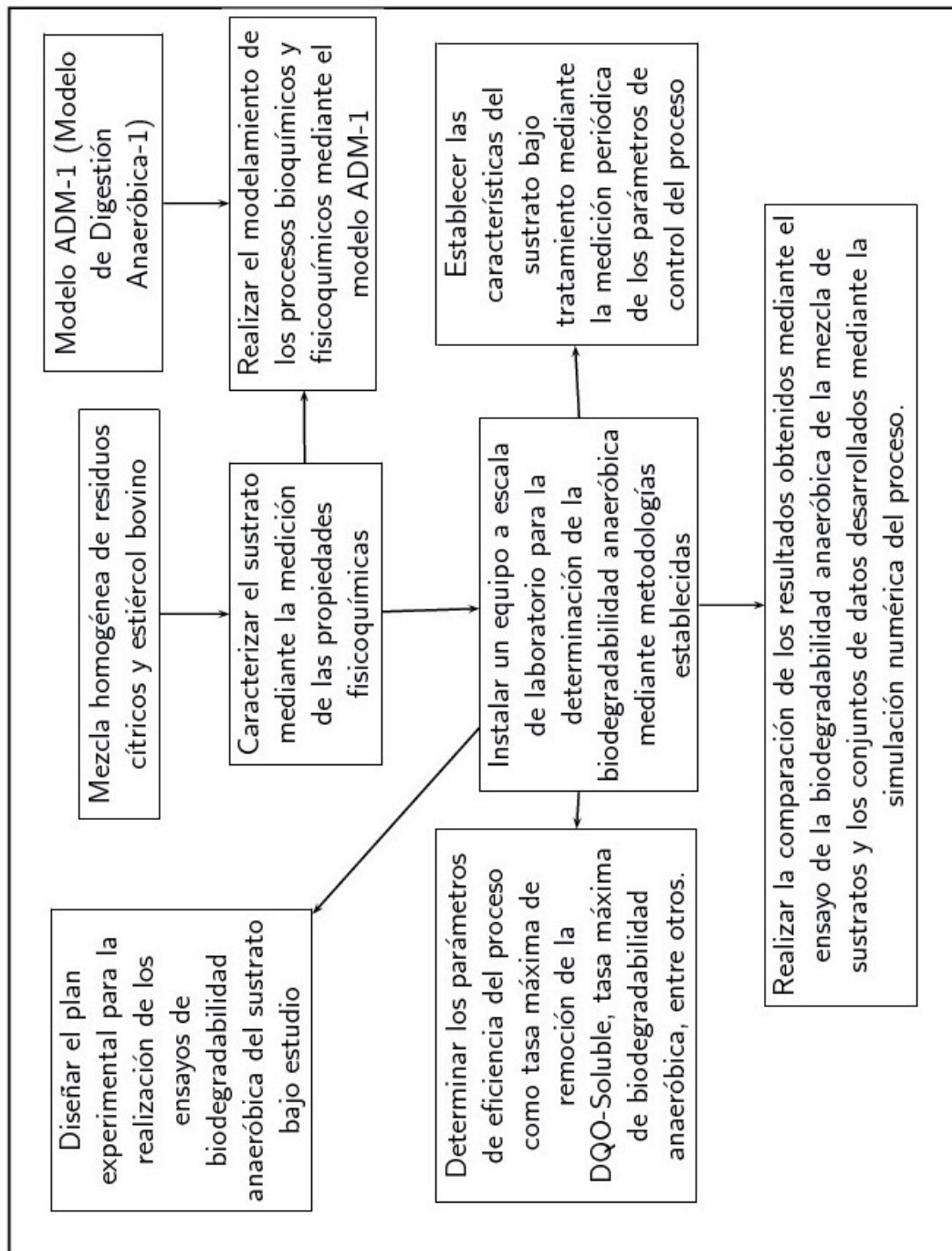
## **Objetivo General**

Generar gas combustible a través de la codigestión anaeróbica de la mezcla homogeneizada correspondiente a la fracción de los residuos cítricos y estiércol de ganado bovino en proporciones másicas específicas, para su utilización como fuente de energía renovable. Adicionalmente realizar la caracterización de los sustratos utilizados en el proceso de codigestión, a través de mediciones periódicas realizadas bajo las normatividades existentes, para la determinación de los parámetros de eficiencia del proceso de biodegradabilidad anaeróbica de estos sustratos.

## **Objetivos Específicos**

Los objetivos específicos enmarcan una metodología sistemática mediante la cual se desarrolla la investigación. Estos objetivos se presentan en forma de diagrama en la figura **2-1**. En esta figura se observa que los objetivos inician con la obtención de los residuos orgánicos biodegradables sobre los cuales se realiza la medición de algunas propiedades fisicoquímicas. Con base en estas mediciones se desarrolla paralelamente el modelamiento del proceso de digestión anaeróbica utilizando el modelo ADM-1. Dentro de los objetivos específicos también se incluye la instalación de un equipo a escala de laboratorio mediante el cual se desarrollan los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica de la mezcla de residuos orgánicos bajo estudio. Finalmente los objetivos se direccionan hacia la determinación de los parámetros de eficiencia del proceso, a partir de la medición periódica de algunos de los parámetros fisicoquímicos y la comparación de la tendencia del comportamiento de los valores de estos parámetros que han sido determinados experimentalmente, respecto a los valores para estos mismos parámetros, obtenidos mediante la simulación del proceso bajo condiciones similares.

Figura 2-1.: Esquema metodológico para el desarrollo de los objetivos específicos.



### 3. Fundamentos de la digestión anaeróbica

El proceso global de digestión anaeróbica ocurre mediante la acción conjunta (*sintrófica*) de varias poblaciones de microorganismos; las cuales realizan la conversión de la materia orgánica mediante una serie de etapas que transcurren tanto en paralelo como en serie [140]. Durante millones de años los microorganismos anaeróbicos se han adaptado para transformar la materia orgánica biodegradable en biomasa celular, subproductos de las fermentaciones anaeróbicas o metabolitos, y una mezcla de compuestos gaseosos tales como metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), y trazas de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), entre otros [48]. Este proceso biológico también conocido como respiración anaeróbica o fermentación anaeróbica se desarrolla naturalmente tanto en ecosistemas formados por la naturaleza como pantanos, lagos, manglares, lechos de los ríos; así como en ecosistemas formados por el hombre como los rellenos sanitarios, pozos sépticos, cultivos de arroz, lagunas anaeróbicas para la acumulación de residuos ganaderos y biodigestores [143].

Desde tiempos del imperio romano el hombre ha sentido interés sobre la descomposición de la materia orgánica y los gases generados en el proceso. Sin embargo el primer estudio científico acerca de la digestión anaeróbica se realizó hasta el siglo XVIII. En el siglo XIX se realizan las primeras aplicaciones prácticas de esta tecnología en Francia e Inglaterra para el tratamiento de aguas residuales y la valorización energética del biogás generado a través de sistemas de iluminación pública con lámparas de gas, respectivamente [84]. En las últimas décadas la conversión biológica ha demostrado ser una solución eficaz para el reciclaje de los nutrientes esenciales para la conservación del manto orgánico del terreno fértil y el tratamiento de residuos orgánicos biodegradables [44]. La digestión anaeróbica es ampliamente reconocida como un proceso maduro y de bajo costo para la producción de biogás, el cual es una valiosa fuente renovable de energía primaria [5].

Mediante esta tecnología es posible realizar un tratamiento eficiente sobre las aguas de desecho de origen doméstico e industrial; con lo cual se logra una mayor estabilidad del sustrato digerido en términos del porcentaje de reducción de la demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO). Inclusive este aspecto puede ser más importante que los grandes volúmenes de gas combustible producido. De igual manera la tecnología del biogás es una opción viable frente al problema de la disposición de la fracción orgánica biodegradable de los residuos sólidos urbanos; puesto que el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica sobre este tipo de residuos a temperaturas superiores a  $45^\circ\text{C}$  puede reducir los contenidos de microorganismos patógenos en aproximadamente un 90 % [89].

El biogás puede obtenerse a través de la digestión anaeróbica de diversos residuos agrícolas tales como hierbas, maderas, pastos, hojas, cascaras de frutas, desechos de hortalizas, residuos sólidos y líquidos de las explotaciones ganaderas, algas, lodos de depuradora, residuos de la industria agroalimentaria e incluso de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos [12]. Sobre este proceso se ejerce un gran interés desde el punto de vista de gestión y manejo de residuos orgánicos así como la valorización energética de los mismos, debido a que el biogás contiene una proporción en volumen de metano superior al 60 %, lo que le permite alcanzar un poder calorífico inferior del orden de 35000 kJ/m<sup>3</sup> [23].

En las últimas décadas el uso de la tecnología de la digestión anaeróbica se ha difundido ampliamente en los países europeos debido a las herramientas legislativas desarrolladas para incrementar la producción de biogás en los sectores agropecuarios. Un desarrollo notable se ha suscitado en Alemania en los últimos años, debido a que las entidades gubernamentales están comprometidas con las políticas de protección ambiental e iniciativas orientadas hacia el reemplazo de los combustibles fósiles por combustibles de origen renovable como el biogás. En las próximas décadas el número de plantas de generación de biogás en Alemania superará las 3000, con una capacidad eléctrica total de alrededor de 10 GW [5]. Igualmente la amplia utilización de la digestión anaeróbica en países asiáticos como China e India radica en los considerables beneficios ambientales de esta tecnología para el tratamiento de residuos y el establecimiento de una fuente adicional de ingresos económicos para los agricultores que habitan las zonas rurales en estos países [84]. Contradictoriamente en los países en vía de desarrollo estas políticas están obstaculizadas generalmente por la falta de acompañamiento técnico y la carencia de ayuda financiera para el establecimiento del capital inicial. Además en estos países no existe la urgencia del desarrollo de esta tecnología en los sectores rurales debido a la disponibilidad de combustibles no comerciales como la leña y algunos residuos procedentes de cultivos como hojas secas, bagazos, entre otros. En Colombia particularmente no existen instalaciones para la generación masiva de energía a partir de biogás y los escasos sistemas de tratamiento se desarrollan a escala de pequeñas granjas por iniciativa de los propietarios minoristas y fundaciones de cooperación internacional [45].

## **Codigestión anaeróbica de residuos orgánicos biodegradables**

El término codigestión denomina la digestión anaeróbica conjunta de dos o más sustratos de diferente origen. La técnica de codigestión anaeróbica permite el desarrollo eficiente del proceso debido al comportamiento sinérgico de los co-sustratos utilizados, los cuales compensan las falencias que cada uno presenta al realizar el proceso por separado [1, 100, 129]. La codigestión de residuos ganaderos y residuos orgánicos biodegradables ha presentado excelentes

resultados tanto en el rango termofílico como en el mesofílico [21, 2]. La combinación eficiente de diferentes tipos de desechos orgánicos biodegradables puede incrementar la producción de biogás, además de incrementar el valor fertilizante del fango digerido por la conservación del contenido de nutrientes [90, 2]. Adicionalmente la codigestión anaeróbica puede reducir drásticamente el efecto de compuestos que resultan tóxicos e inhibitorios sobre el proceso. La codigestión anaeróbica ofrece muchos potenciales beneficios sobre el tratamiento y la utilización de residuos orgánicos biodegradables [139]. En la literatura se encuentran varios estudios que resaltan las ventajas del proceso de codigestión anaeróbica de los desechos bovinos y residuos agroindustriales como suero lácteo, y residuos del procesamiento de frutas y verduras [35, 71, 61]. Dentro de estas ventajas se encuentra el aumento en la producción de metano, el cual suele atribuirse al aumento en la concentración de sólidos orgánicos presentes en el reactor o la satisfacción del requerimiento de algún nutriente específico necesario para el desarrollo de las poblaciones de microorganismos [22]. Por su parte la codigestión de los desechos cítricos con algún otro residuo orgánico biodegradable de origen agroindustrial como el estiércol bovino permite superar condiciones inhibitorias del proceso como la acidificación total del sustrato, evidente durante la digestión anaeróbica del residuo cítrico [66].

### **3.1. Residuos orgánicos biodegradables**

Los desechos agroindustriales comprenden un amplio conjunto de residuos orgánicos biodegradables, los cuales pueden ser clasificados en dos tipos generales: residuos de frutas o plantas y residuos provenientes de animales (estiércoles y purines). Los cambios socioeconómicos de las últimas décadas, orientados a la concentración poblacional en núcleos urbanos establecidos, el desarrollo sectorizado de la industria agroalimentaria así como la intensificación de las actividades de índole agrícola y ganadera, entre otros, han propiciado la gran producción periódica de residuos orgánicos biodegradables, los cuales requieren de un manejo específico para evitar la generación de problemas ambientales que a la postre se reflejan en la salud pública y el deterioro de los ecosistemas naturales. Los desechos generados por el sector primario comprenden los residuos agrícolas, ganaderos y forestales; los desechos generados por el sector secundario incluyen los residuos industriales (agroalimentarios, textiles, curtiembres, residuos del papel, etc.) y finalmente se encuentran los residuos producidos por el sector terciario de servicios dentro de los que se tienen dos grandes afluentes como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos y las aguas residuales domésticas [71].

## **Residuos Ganaderos**

En el sector ganadero la problemática asociada con el manejo efectivo de los residuos generados implica el desarrollo de un tratamiento bioquímico eficiente para permitir el

aprovechamiento de los nutrientes que se encuentran presentes en estos residuos [37, 34, 35]. No obstante la dificultad de la gestión de los residuos ganaderos subyace de la separación progresiva de la explotación ganadera y agrícola, de forma tal que la mayoría de las instalaciones ganaderas no poseen una infraestructura territorial suficiente para la reutilización de sus propios residuos [84]. El aumento de la ganadería estabilizada y la disminución de la superficie agrícola útil, hace equiparable el sector ganadero con la industria de transformación de materias primas agroindustriales en cuanto a la intensa problemática de gestión de los residuos [56]. El estiércol bovino es un sustrato complejo, el cual presenta considerables contenidos de materiales orgánicos disueltos y particulados, dentro de los que se incluyen polisacáridos, lípidos, proteínas y ácidos grasos volátiles (AGV), además de un conjunto de compuestos inorgánicos. Este sustrato es reconocido como una excelente base para el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica debido que presenta una alta capacidad tamponadora y un gran contenido de nutrientes necesarios para el desarrollo de las poblaciones anaeróbicas [33].

## Residuos cítricos

Los cítricos de todas las especies son ampliamente cultivados en las regiones tropicales y subtropicales alrededor del mundo. Particularmente la naranja (*Citrus Sinensis*) es utilizada como materia prima para la elaboración de postres y alimentos de consumo diario, así como para la fabricación de néctares, jugos, extractos, aceites esenciales, conservantes, entre otros. Brasil y Estados Unidos comparten el 36% del mercado mundial de producción de jugos o extractos de naranja; seguidos por otros grandes productores como España, China e Italia, Sudáfrica, Israel, Cuba, Costa Rica, y Australia [125, 49]. La producción mundial de frutos cítricos esta sobre las 80 millones de toneladas por año, de las cuales Colombia aporta solamente el 1%, alcanzando el puesto 17 entre los principales productores mundiales [29].

Durante el proceso de fabricación de los néctares y jugos derivados de los frutos cítricos, especialmente de la naranja, se genera un gran volumen de residuos denominados como desechos cítricos, los cuales comprenden cascaras, semillas, fibras y membranas. Aunque los desechos cítricos pueden ser reutilizados con una amplia variedad de propósitos, en los últimos años los procesos más viables económicamente para el tratamiento del residuo son la fabricación de peletizados para la alimentación ganadera y la incineración del residuo después de un proceso de secado [75, 83].

El interés en el aprovechamiento de este residuo se ha incrementado en las últimas décadas debido a que este material presenta alta factibilidad para la obtención a escala industrial de aceites esenciales, pectina, bioetanol, material enzimático, material para la absorción de contaminantes, suplemento para la elaboración del papel, sustrato para la obtención de flavonoide, repelente de insectos, entre otros. Sin embargo la mayoría de estos nuevos usos

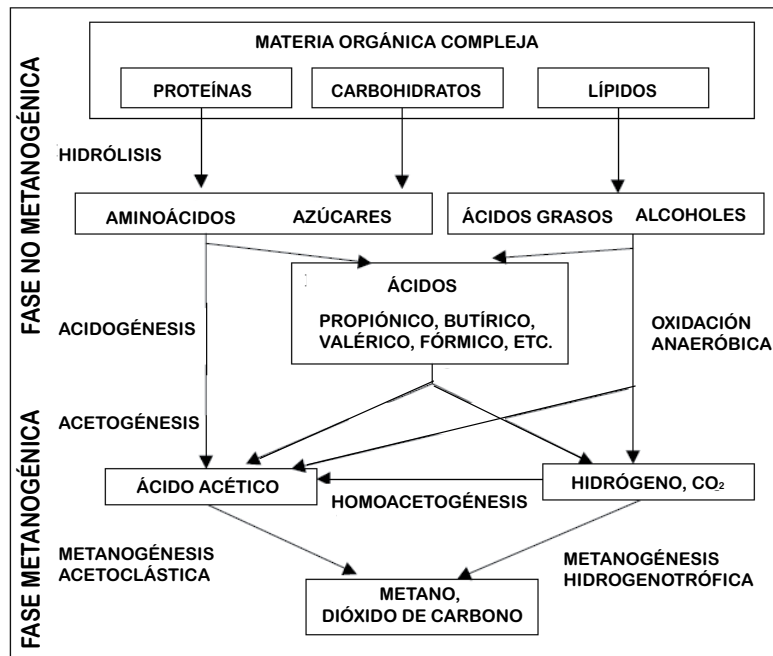
del residuo requieren avanzada tecnología para que el proceso genere una rentabilidad específica [122]. Dentro del conjunto de operaciones y procesos que pueden desarrollarse para el aprovechamiento de este residuo, la digestión anaeróbica presenta las mayores ventajas, puesto que permite ejercer control sobre la contaminación que genera el residuo, además de la valorización energética del mismo mediante la producción del biogás [66]. Los desechos cítricos contienen aceites esenciales que han sido identificados como responsables de la inhibición de procesos biológicos de tratamiento de estos residuos como la digestión anaeróbica y la fermentación alcohólica [145]. Sin embargo algunos pretratamientos como la trituración, destilación con vapor, o la extracción mediante un solvente como hexano o dióxido de carbono son procesos simples y bien conocidos para la extracción de los aceites esenciales [66].

### 3.2. Microbiología y bioquímica del proceso de digestión anaeróbica

El término *metabolismo* es utilizado para referirse a todos los procesos químicos que tienen lugar dentro de la célula, de esta forma se puede considerar a la célula como una entidad que cambia continuamente con el tiempo mientras desarrolla sus procesos vitales. Mientras se realiza el desarrollo de la célula, los elementos químicos básicos que conforman la estructura celular son tomados desde el ambiente externo a partir de sustancias solubilizadas que contienen estos elementos y sobre los cuales la célula realiza procesos de *biosíntesis* con el fin de aprovechar uno o varios elementos específicos [82]. Este proceso mediante el cual una célula se constituye a partir de nutrientes esenciales obtenidos del medio ambiente que la rodea se denomina *anabolismo*. Aunque muchos microorganismos obtienen la energía requerida para los procesos de biosíntesis a partir de la luz, la gran mayoría obtiene la energía a partir de los compuestos químicos [48]. Las sustancias utilizadas como fuentes de energía se fragmentan en componentes más sencillos mediante reacciones bioquímicas desarrolladas en estructuras específicas y secuencias sistemáticas. Este proceso mediante el cual la célula obtiene energía mediante el fraccionamiento molecular de algunos compuestos se denomina *catabolismo*. En conclusión las células efectúan dos tipos básicos de transformación química: los procesos de constitución denominados *anabolismo* y los procesos de utilización de energía denominados *catabolismo*. Por lo tanto el metabolismo es el resultado conjunto de las reacciones anabólicas y catabólicas [108, 54].

La degradación de la materia orgánica durante la digestión anaeróbica esta basada en complejas interacciones de varios grupos de microorganismos. Como resultado de la actividad metabólica realizada por las bacterias sobre la materia orgánica, la población bacteriana aumenta debido a que con la descomposición se solubilizan gran cantidad de macronutrientes y micronutrientes que les permiten desarrollarse bajo condiciones factibles de temperatura y pH [99].

El proceso anaeróbico ha sido estudiado con bastante profundidad desde el punto de vista bioquímico y microbiológico, con lo cual se han establecido dos fases principales constituidas por varios subprocesos mediante los cuales se desarrolla la transformación de las moléculas que conforman la materia orgánica biodegradable. Estas fases son la fase no metanogénica y la fase metanogénica respectivamente. La clasificación de cada una de estas fases se realiza de acuerdo a las características que presentan los conjuntos de poblaciones de microorganismos que desarrollan los subprocesos que conforman cada fase, los cuales pueden ser tanto del tipo facultativo como de naturaleza anaeróbica estricta [108, 82]. La figura (3-1) presenta el diagrama general de las transformaciones bioquímicas que se suscitan en el proceso de digestión anaeróbica.



**Figura 3-1.:** Esquema general de transformaciones bioquímicas durante el proceso de digestión anaeróbica [106].

## Fase no metanogénica de la digestión anaeróbica

En esta fase los constituyentes complejos de la materia orgánica biodegradable son desintegrados en moléculas más simples como los carbohidratos (polisacáridos), las proteínas y los lípidos, los cuales posteriormente sirven como materia prima para el desarrollo de los procesos subsecuentes. En esta fase tienen lugar dos subprocesos que se realizan de forma simultánea; en primer lugar ocurre la hidrólisis de los carbohidratos, proteínas y lípidos. Seguidamente

ocurre la fermentación (acidogénesis) de los metabolitos generados durante la hidrólisis; como producto de la fermentación se obtienen los ácidos grasos volátiles y dióxido de carbono, los cuales son transformados posteriormente en acetato (acetogénesis) y finalmente a metano durante la fase metanogénica del proceso de digestión anaeróbica [14, 106, 69]. La diferencia fundamental entre las fases no metanogénica y metanogénica subyace en la facultad aeróbica que presentan los procesos que conforman la fase no metanogénica, los cuales pueden desarrollarse en presencia del oxígeno; mientras que los subprocesos que corresponden a la fase metanogénica solo puede realizarse dentro de un ambiente anaeróbico estricto debido a la toxicidad que desarrolla el oxígeno sobre los microorganismos metanogénicos [108].

## Desintegración e hidrólisis

La alta complejidad de la materia orgánica polimérica presente en los residuos biodegradables no permite que esta sea aprovechada directamente por los microorganismos presentes en el medio anaeróbico, por lo tanto se requiere la hidrolización de los compuestos solubles para que se permita el paso de estos a través de las membranas celulares de los microorganismos. Este proceso es desarrollado por las exoenzimas liberadas por bacterias anaeróbicas facultativas pertenecientes a los géneros tales como *Enterobacteriaceae*, *Bacillus*, *Bacteroides*, *Micrococcus*, *Peptostreptococcus*, *Clostridium*, *Propionibacterium* [62]. La etapa hidrolítica es la etapa que limita la velocidad global del proceso, sobre todo en residuos con alto contenido de sólidos, puesto que se requiere que se desarrolle el ataque enzimático sobre el sustrato para que se liberen los compuestos orgánicos que las poblaciones microbianas pueden descomponer [137, 85]. Esta limitación puede ser reducida mediante la aplicación de pretratamientos fisicoquímicos los cuales permiten obtener un aumento de la velocidad de hidrolización. Dentro del conjunto de operaciones y procesos desarrollados para este fin se encuentran el pretratamiento mecánico del sustrato (trituration), ataque con ultrasonido, ataque químico (ácido o alcalino) y pretratamientos térmico o termoquímico [103, 104]. Básicamente cualquier sustrato orgánico biodegradable esta compuesto por tres tipos de macromoléculas: carbohidratos, proteínas y lípidos. En la etapa de hidrólisis las bacterias fermentativas convierten las macromoléculas procedentes de la etapa de desintegración en moléculas solubles: los polímeros complejos como los carbohidratos son hidrolizados a monómeros tales como azúcares y alcoholes, las proteínas a péptidos o aminoácidos y los lípidos a ácidos grasos de cadena larga. Los polisacáridos al ser hidrolizados producen azúcares más simples mediante la acción de las celulasas, pectinasas y amilasas, según sea la glucosa, pectina o almidón el polímero que este disponible para la hidrolización [72]. Las proteasas son las encargadas del proceso de hidrolización de las proteínas, para producir proteosas, peptonas, péptidos de cadena corta y aminoácidos. En su mayor parte la principal actividad proteolítica la presentan los grupos bacterianos de los géneros *Clostridium*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium* y *Staphylococcus*. Por otra parte la degradación de lípidos en ambientes anaeróbicos consiste en la ruptura inicial de las grasas por parte de un grupo de enzima hidrolítica denominadas

lipasas, las cuales degradan los lípidos a formas de menor complejidad como las moléculas de glicerol, ácidos grasos de cadena larga y galactosas [130].

Uno de los principales componentes de los residuos de origen agroindustrial como el estiércol bovino son los materiales lignocelulósicos, compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Los principales productos de la hidrólisis de los materiales celulósicos son la celobiosa y la glucosa, mientras la hemicelulosa produce pentosas, hexosas y ácidos urónicos. En el interior de los microorganismos estos compuestos se transforman en sustancias más simples como acetato, propionato, butirato, amoníaco, alcoholes, entre otros [123]. Sin embargo la lignina es un material orgánico altamente resistente a la degradación anaeróbica, lo cual afecta también la biodegradabilidad de la celulosa y la hemicelulosa debido a la limitación en la velocidad a la cual se suscita la hidrólisis de este tipo de residuos [70, 77, 135].

### **Acidogénesis o fermentación**

La acidogénesis es la etapa en la cual las moléculas orgánicas solubles son catabolizadas por varios grupos de microorganismos generando compuestos tales como ácido acético, ácido fórmico, hidrógeno y dióxido de carbono, que pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas. De acuerdo a la ruta metabólica utilizada durante la fermentación también se pueden generar compuestos orgánicos más reducidos como ácido láctico, etanol, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico entre otros, los cuales deben ser oxidados por las bacterias acetogénicas en una etapa posterior antes de que puedan ser aprovechados por los microorganismos metanógenos [108, 82]. Las proporciones entre productos de la fermentación varían en función del consumo de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) por parte de las bacterias que utilizan el hidrógeno. Cuando este es eliminado de manera eficiente las bacterias fermentativas no producen compuestos reducidos como etanol, favoreciendo la generación de hidrógeno y la consecuente liberación de energía en forma de ATP [106, 76]. Las reacciones bioquímicas que se desarrollan en la acidogénesis producen diferentes cantidades de ATP mediante diversas rutas metabólicas las cuales se diferencian en cuanto al nivel de fosforilación del sustrato y la generación de la fuerza protón motriz [113]. De acuerdo al tipo de metabolito disponible para la acidogénesis se desarrollan las siguientes fermentaciones.

#### **Fermentación de carbohidratos solubles**

La ruta de degradación de la glucosa en los sistemas anaeróbicos genera como productos los ácidos grasos volátiles, hidrógeno y dióxido de carbono. La principal ruta metabólica para la degradación de la glucosa es la ruta de Embden-Meyerhof, en la cual la glucosa es transformada en fructosa-6-fosfato; después de dos pasos de fosforilación y uno de isomerización este producto se desdobra en dos azúcares fosforilados diferentes. A partir de este punto en el

que se forman dos moléculas de 3-fosfogliceraldehido, este compuesto es sometido a un proceso de oxido reducción para formar ácido pirúvico e hidrógeno; posteriormente el hidrógeno producido se une a la coenzima que acarrea electrones [NAD<sup>+</sup>] (Nicotinamida-Adenina Dinucleótido), formando dos moles de NADH y dos moles de ATP por cada mol de glucosa. La forma oxidada de la coenzima acarreadora de electrones (NAD<sup>+</sup>) oxida al ácido pirúvico a un ácido de cadena más corta por la vía de formación del acetyl-CoA, produciendo dióxido de carbono [108, 82]. La reacción global de la glucólisis esta influenciada por la presión parcial de hidrógeno, ya que a bajas presiones 1 mol de glucosa genera 2 moles de ácido acético, 2 moles de dióxido de carbono, 4 moles de hidrógeno y 4 moles de ATP, mientras que cuando la presión parcial de hidrógeno es alta cada mol de glucosa da lugar a un mol de ácido acético, 1 mol de ácido propiónico, 1 mol de dióxido de carbono, 1 mol de hidrógeno y 3 moles de ATP. La tabla **3-1** muestra las reacciones totales cuando se presentan bajas presiones parciales de hidrógeno (a) y altas presiones parciales de oxígeno (b) respectivamente.

**Tabla 3-1.:** Reacciones fermentativas para los carbohidratos, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga.

a.	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{ADP} + 4\text{P} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + 4\text{ATP}$
b.	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{ADP} + \text{P} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 3\text{ATP}$
c.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{ON} + 0.114\text{HCO}_3^- + 1.478\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 0.247\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.3\text{CH}_3\text{COO}^-$ $+ 0.28\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 0.286\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + 0.753\text{NH}_4^+ + 0.298\text{CO}_2$ $\Delta G^0 = -37.1\text{kJ/mol}$
d.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- + 14\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8\text{CH}_3\text{COO}^- + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2 \quad \Delta G^0 = 345.6\text{kJ/mol}$

### Fermentación de aminoácidos

Dentro de los principales productos de la fermentación de los aminoácidos y otros compuestos nitrogenados se encuentran los ácidos grasos de cadena corta, ácido succínico, ácido aminovalérico e hidrógeno. Se considera que la fermentación de aminoácidos es un proceso que se desarrolla rápidamente y por ende no limita la velocidad de degradación de los compuestos protéicos. Se ha desarrollado la estequiometría mostrada en la tabla **3-1-c** para la fermentación de los aminoácidos [106]. Normalmente se obtienen como productos el amoníaco (NH<sub>3</sub>), dióxido de carbono y un ácido carboxílico con un átomo de carbono menos que el aminoácido oxidado. Igualmente en función del aminoácido precedente, se generan los ácidos n-butírico, isobutírico, isovalérico, caprónico, ácido sulfhídrico, metilmercaptano, entre otros [50, 138]. Algunos de los microorganismos pertenecientes al genero *Clostridium* son capaces de fermentar los aminoácidos [69].

### Fermentación de los ácidos grasos de cadena larga

Las moléculas de los ácidos grasos son introducidas en la célula a través de las estructuras que conforman las paredes celulares, allí son convertidas a una especie de tio-éster-CoA, lo cual es útil tanto para iniciar el proceso fermentativo así como para disminuir el efecto tóxico de los ácidos grasos libres. La ruta principal de oxidación de los ácidos grasos volátiles de cadena larga es la  $\beta$ -oxidación, la cual se desarrolla en espiral de modo que va liberando un Acetil-CoA en cada bucle, produciendo principalmente ácido acético. Si se trata de un ácido graso con un número de carbonos  $n$ , al final se obtendrán  $(n-1)$  acetil-CoA y un propionil-CoA. Durante el proceso se genera la deshidrogenación del ácido graso, liberando hidrógeno molecular a través del intermediario NADH; siendo el hidrógeno el aceptor principal de electrones. Consecuentemente la  $\beta$ -oxidación de los ácidos grasos volátiles es una reacción endotérmica, lo cual hace que el proceso sea altamente dependiente de los mecanismos de acción simbiótica entre los microorganismos acidogénicos y los microorganismos consumidores de hidrógeno. Como ejemplo de la fermentación de ácidos grasos de cadena larga, la ecuación (d) de la tabla 3-1 muestra la estequiometría de la degradación del ácido palmítico (con 16 átomos de carbono).

## Fase metanogénica de la digestión anaeróbica

### Acetogénesis

Mediante este subproceso se realiza la conversión bioquímica de los productos de la acidogénesis mediante dos mecanismos de reacción: la acetogénesis acetoclastica y la homoacetogénesis hidrogenotrófica [106]. Mediante el primer mecanismo algunos metabolitos como valerato, butirato y propionato, son transformados en acetato e hidrógeno para que puedan ser aprovechados posteriormente por los microorganismos metanogénicos. El segundo mecanismo de reacción implica la síntesis del acetato a través del consumo de hidrógeno y dióxido de carbono. Las reacciones acetogénicas requieren la adición de energía, lo cual implica la interacción entre las poblaciones de microorganismos acetogénicos y los microorganismos que consumen hidrógeno [126]. Mediante el aprovechamiento de la energía libre producto de la metabolización del hidrógeno, los grupos acetogénicos logran consolidar las reacciones de reducción de los ácidos grasos, sin embargo la cantidad de energía libre depende de la presión parcial de hidrógeno presente en el medio anaeróbico [57, 134]. Dentro de los microorganismos acetogénicos se encuentran *Syntrophomonas Wolfei*, *Syntrophobacter Wolini*, *Acetobacterium Woodii* y *Clostridium Aceticum* [86]. La tabla 3-2 presenta las principales reacciones que se suscitan durante la acetogénesis.

**Tabla 3-2.:** Reacciones Acetogénicas, [126].

Reacción de ácidos grasos	$\Delta G(\text{kJ})$
Propionato+3H <sub>2</sub> O→Acetato+HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +H <sup>+</sup> +3H <sub>2</sub>	+76.1
Butirato+2H <sub>2</sub> O→2Acetato+H <sup>+</sup> +2H <sub>2</sub>	+48.1
Valerato+3H <sub>2</sub> O→3Acetato+2H <sup>+</sup> +4H <sub>2</sub>	+48.1

## Metanogénesis

Las bacterias metanogénicas se clasifican dentro del genero *Archea* y son las responsables de la formación del metano a partir del sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente tales como acetato, hidrógeno, dióxido de carbono, formato, metanol y algunas metilaminas. Es posible establecer una clasificación de acuerdo al sustrato que utilizan dentro de su metabolismo, dividiéndose en los grupos *hidrogenotróficos*, los cuales consumen hidrógeno y ácido fórmico; y los grupos denominados metilotróficos o *acetoclasticos* los cuales metabolizan los grupos metilos del acetato, metanol y algunas aminas[82]. Se considera que aproximadamente el 70 % del metano generado durante el proceso de digestión anaeróbica es producto de la metabolización del acetato por parte de los microorganismos de los géneros acetotróficos como la *methanosarcina* y la *Metanosaeta* o *Metanotrix*, siendo el principal exponente de estas el grupo *Metanosarcina Barkeri* [108]. Los estudios realizados sobre la metanogénesis han revelado que la producción biológica de metano tiene lugar a través de una serie exclusiva de reacciones de elevada complejidad en las que intervienen coenzimas especiales. La coenzima metanofurano interviene en el primer paso de la metanogénesis; contiene el anillo furanósico de cinco miembros y un átomo de nitrógeno amínico que se une al dióxido de carbono. La metanopterina es una coenzima metanogénica parecida a la vitamina ácido fólico, es la productora de C1 en los pasos intermedios de reducción de dióxido de carbono a metano. La coenzima M (CoM) es una pequeña molécula que interviene en el paso final de la metanogénesis durante la conversión del grupo metilo (CH<sub>3</sub>) en metano [108].

## Cinética del crecimiento microbiano

El proceso de digestión anaeróbica puede ser considerado como un conjunto de reacciones en serie y paralelo. Las reacciones bioquímicas ocurren debido a la actividad de varios grupos de microorganismos y pueden visualizarse tanto desde el punto de vista de la utilización del sustrato (reacciones en paralelo) así como desde la generación de los productos finales metano y dióxido de carbono (procesos en serie). No obstante el crecimiento de las poblaciones microbianas encargadas de los subprocesos de digestión anaeróbica en cultivos realizados en

discontinuo o por tandas, presenta la limitación que impone la concentración de los nutrientes en el medio anaeróbico dando por resultado un perfil de comportamiento de la población microbiana descrito mediante las siguientes fases secuenciales [108].

- Fase latente: Representa el tiempo necesario para la adaptación de los microorganismos presentes o inoculados en el medio anaeróbico; durante esta fase el crecimiento neto de la población microbiana suele considerarse nulo. Este periodo de adaptación depende de los cambios experimentados en la composición de nutrientes del medio, el nivel de actividad de los microorganismos presentes o inoculados y el porcentaje de inoculación realizado.
- Fase exponencial de crecimiento: En esta fase los microorganismos se reproducen a una velocidad correspondiente a su capacidad de asimilación del sustrato. Algunos autores presentan una fase de transición entre la fase de latencia y la fase exponencial denominada fase de aceleración.
- Fase estacionaria del crecimiento: Ocurre cuando se logra la estabilización del número de microorganismos o tamaño de población, debido a la acción inhibitoria de la concentración de algún subproducto que resulta tóxico o del consumo excesivo de un nutriente necesario para el correcto desarrollo de la población microbiana.
- Fase exponencial de muerte: En esta fase se presenta una disminución acelerada del número de microorganismos debido al incremento en las condiciones desfavorables para el mantenimiento de la población como la falta de nutrientes o la alta concentración de un subproducto.

### **3.3. Factores que afectan el proceso de digestión anaeróbica**

La degradación de la materia orgánica por la acción de microorganismos implica aspectos de carácter energético que pueden ser analizados desde los puntos de vista termodinámico y cinético. El análisis termodinámico de este proceso biológico permite conocer los requerimientos energéticos de las reacciones y la dirección de estas de acuerdo al criterio de energía libre [142]. Por su parte el análisis cinético de las reacciones bioquímicas permite establecer la influencia de los parámetros fisicoquímicos sobre el desempeño global del proceso [122]. La producción de metano es uno de los índices de comparación establecidos para evaluar la eficiencia del proceso de digestión anaeróbica. Durante el desarrollo del proceso este parámetro es afectado por algunos factores fisicoquímicos tales como temperatura, pH, alcalinidad, tipo y calidad del sustrato, condición de mezclado, entre otros. A continuación se presentan los factores que ejercen mayor influencia sobre el desempeño de un sistema anaeróbico [92].

## Temperatura

La temperatura es uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes que afecta directamente el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica. Existen tres rangos de temperatura establecidos para el desarrollo del proceso; psicrófilico ( $<25^{\circ}\text{C}$ ), mesófilico (entre  $25^{\circ}\text{C}$  y  $45^{\circ}\text{C}$ ) y termófilico ( $>45^{\circ}\text{C}$ ) [34]. De acuerdo al rango en el cual se realiza el proceso, se presenta la influencia directa de la temperatura sobre la razón máxima de crecimiento ( $\mu_{max}$ ) de los microorganismos metanógenos, como lo muestra la figura 3-2. Adicionalmente la temperatura afecta otros parámetros bioquímicos y fisicoquímicos del proceso como la actividad de los microorganismos, la constante de equilibrio de cada una de las reacciones químicas, la solubilidad de los gases generados en el proceso y el pH [142]. Aunque la digestión anaeróbica realizada en el rango termófilico presenta algunas ventajas sobre el desarrollo del proceso en el rango mesófilico, tales como más altas razones de crecimiento y conversión metabólica, también se asocia con mayores razones de mortandad de las poblaciones bacterianas, menor estabilidad del proceso y un requerimiento energético mayor respecto al rango mesófilico [133, 114]. Debido a la fuerte dependencia que presenta el proceso de digestión anaeróbica respecto a la temperatura, es este uno de los parámetros críticos que es necesario mantener en un rango controlado [38, 25].

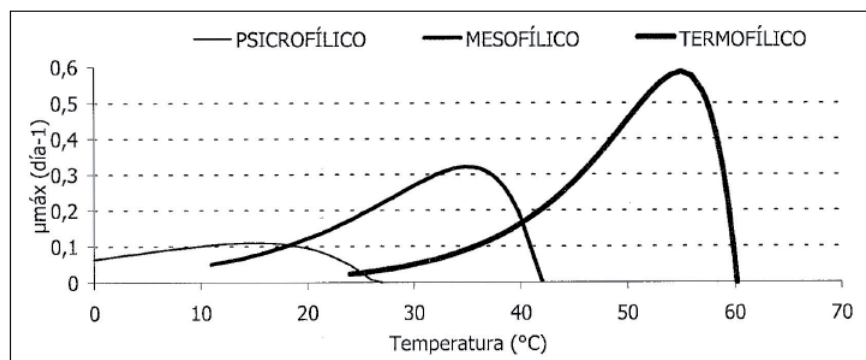


Figura 3-2.: Procesos bioquímicos y fisicoquímicos considerados en el modelo ADM-1 [114].

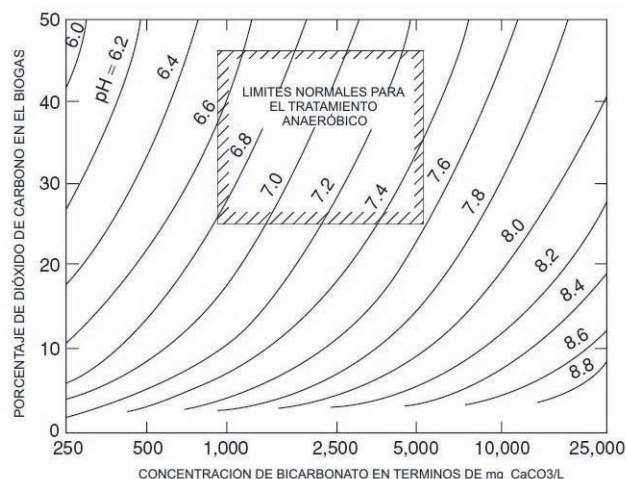
## pH y alcalinidad

El pH ejerce una gran influencia sobre la estabilidad del proceso, puesto que es una de las variables que regula la coexistencia de las poblaciones microorganismos. A pesar que dentro del ecosistema anaeróbico cada uno de los grupos microbianos presenta un grado distinto de sensibilidad respecto a este parámetro, se ha establecido el rango óptimo de pH para el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica entre (6.5 y 7.5) [69, 82]. Algunas investigaciones han señalado que el rango óptimo del pH para los microorganismos formadores de

metano se encuentra entre (pH 6.7 a 7.4) [25]; únicamente el microorganismo *metanosarcina* es capaz de soportar un valor de pH=6.2 o ligeramente menor; no obstante los otros metanógenos suprimen considerablemente su metabolismo a un pH <6.7 [142]. Si el pH cae por debajo de pH=6.5, entonces la deficiencia en el consumo de los ácidos orgánicos conduce a un decremento adicional del pH lo cual faculta el cese de la fase metanogénica [108]. Las poblaciones de acetógenos tienen un valor de pH óptimo cercano a 7; mientras los microorganismos acidogénicos tienen un valor óptimo alrededor de pH=6 [48]. El pH puede afectar el desarrollo del metabolismo microbiano respecto algunos aspectos tales como la utilización del carbono y las fuentes de energía, eficiencia de degradación del sustrato, síntesis de proteínas y la liberación de los productos metabólicos desde el interior de las células [10]. Los valores de pH menores a 4.5 y superiores a 8,3 presentan inhibición de la actividad de todos los microorganismos implicados en el proceso; debido a que las enzimas que regulan los procesos vitales de las poblaciones microbianas son afectadas por los cambios de estado de los grupos ionizables de estas como los grupos carboxilo y amino, además se faculta la desnaturalización de sus estructuras protéicas. Se considera que el pH es uno de los parámetros esenciales en la evaluación del desempeño de un sistema de digestión anaeróbica, debido a que su facilidad de medida y la rapidez de obtención del resultado lo hacen óptimo para el control y seguimiento de los procesos que se desarrollan en el interior del reactor anaeróbico. Sin embargo algunos autores plantean que el pH es una variable de control con una respuesta demasiado lenta, puesto que una vez que se determina un pH fuera del rango óptimo de funcionamiento, el daño del sistema puede ser irreversible [84, 142]. La alcalinidad es una medida de la capacidad tamponadora del medio anaeróbico, la cual puede ser proporcionada por varias especies químicas como  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  por lo tanto es una medida inespecífica. Este parámetro representa las interacciones entre los aniones y los cationes presentes en el medio anaeróbico y los iones hidrónio e hidróxido ( $[\text{H}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$ ), los cuales tienen incidencia directa sobre el valor del pH [36, 142, 30]. Aunque el valor de este parámetro depende del sustrato bajo tratamiento, durante el desarrollo normal del proceso de digestión anaeróbica la alcalinidad debe permanecer en un rango cercano a 2000 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  [38]. La gráfica **3-3** muestra los rangos de alcalinidad y pH en los cuales se desarrolla normalmente la digestión anaeróbica.

### Contenido de nutrientes

La biomasa celular responsable del desarrollo del proceso de digestión anaeróbica requiere de una serie de nutrientes minerales además de una fuente de carbono y una fuente de energía para su correcto desarrollo [108]. Los principales nutrientes esenciales en un sistema anaeróbico son carbono, nitrógeno, azufre, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio entre otros; los cuales generalmente se encuentran presentes en los sustratos orgánicos biodegradables en cantidades superiores a las necesarias para suplir los requerimientos de las diversas poblaciones bacterianas [16]. Las cantidades requeridas de estos macro nutrientes en



**Figura 3-3.:** Rangos de operación estable para el pH y la alcalinidad durante el proceso de digestión anaeróbica [69].

un proceso de digestión anaeróbica son dependientes de las poblaciones de microorganismos presentes y del tipo de sustrato que se degrade [68, 64]. Además existen una serie de compuestos esenciales para la conformación de la célula, denominados factores de crecimiento, los cuales no pueden ser sintetizados a partir de los precursores que se encuentran en el ambiente anaeróbico. Por lo tanto estos compuestos deben ser obtenidos por el microorganismo directamente del sustrato. Dentro del conjunto de factores de crecimiento requeridos por los microorganismos se encuentran aminoácidos, purinas, pirimidinas y vitaminas [108, 32].

### Biodegradabilidad anaeróbica del residuo orgánico

La biodegradabilidad anaeróbica de un residuo orgánico representa el grado de variación de la estructura molecular y de las características fisicoquímicas de este residuo debido a la degradación en condiciones anaeróbicas por parte de los microorganismos [59]. La biodegradabilidad de un residuo depende de factores tales como su composición química (carbohidratos, proteínas, lípidos, aminoácidos, ácidos grasos volátiles, entre otros.), el tipo de población microbiana utilizada como inóculo y las condiciones fisicoquímicas durante el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica [95]. La biodegradabilidad anaeróbica de un residuo orgánico puede ser evaluada a partir de los cambios en las características fisicoquímicas del residuo [132], la cantidad y composición de los productos finales del proceso [60], y la actividad de los microorganismos [58]. Por lo tanto se han establecido algunos métodos para la determinación de la biodegradabilidad anaeróbica de un compuesto o residuo orgánico a partir de la medición de las concentraciones de los metabolitos que se generan en el proceso o la cantidad de productos finales de la transformación bioquímica como el biogás y el gas metano [101, 102, 120, 60].

### **Razón de carga orgánica (RCO)**

La razón de carga orgánica representa la cantidad de materia orgánica que es alimentada al sistema de tratamiento de flujo continuo en términos de la demanda química de oxígeno por unidad de volumen del reactor en una unidad de tiempo establecida, [gDQO/L·dia]. Sin embargo en los sistemas de tratamiento de flujo discontinuo o en los reactores utilizados en los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica, la razón de carga orgánica se determina mediante la fracción entre la demanda química de oxígeno soluble del residuo orgánico y el contenido de sólidos suspendidos volátiles del lodo utilizado como inóculo, [g DQO<sub>s</sub>/g SSV] [142]. La razón de carga orgánica es un índice del esfuerzo que se impone con la alimentación de material orgánico sobre las poblaciones microbianas presentes en el sistema de tratamiento, la cual afecta los parámetros de funcionamiento como la cantidad de biogás total generado, la fracción de metano en el biogás, la estabilización de la demanda química de oxígeno y la alcalinidad del residuo [69]. Este parámetro es importante en la evaluación de la operación y el desempeño de los sistemas anaeróbicos para el tratamiento de residuos orgánicos y aguas de desecho [13]. Una razón de carga orgánica alta requiere mayor actividad microbiana, lo cual podría eventualmente causar el fallo conjunto del sistema anaeróbico si el aumento en la razón de carga orgánica es repentino y las poblaciones de microorganismos no son capaces de responder satisfactoriamente a esta variación [79]. El establecimiento de una razón de carga orgánica máxima en un sistema de digestión anaeróbica depende de varios parámetros dentro de los cuales se encuentran el diseño del reactor, la capacidad de asentamiento de la biomasa, el grado de actividad microbiana, y las características del afluente [124].

### **Tiempo de retención hidráulica (TRH)**

El tiempo de retención hidráulica hace referencia al tiempo promedio de permanencia de la alimentación líquida en un digestor anaeróbico de funcionamiento continuo. También puede definirse el tiempo de retención de sólidos (TRS), el cual indica el tiempo de permanencia promedio de la biomasa microbiana en el interior del digestor. Estos parámetros de funcionamiento dependen típicamente del reactor que sea utilizado, por lo tanto el tiempo de retención hidráulica así como la razón de carga orgánica y el tipo de sustrato, son los principales parámetros de funcionamiento que determinan el volumen del reactor [38]. En los reactores que utilizan agitación continua normalmente el tiempo de retención hidráulica coincide con el tiempo de retención de biomasa, por ende este tiempo de retención hidráulico deberá ser lo suficientemente largo como para permitir el correcto desarrollo de las poblaciones microbianas involucradas en el proceso de digestión anaeróbica [69]. La importancia del parámetro de retención hidráulica subyace en que al aumentar el TRH se incrementa la fracción de materia orgánica degradada, sin embargo la producción volumétrica de biogás disminuye después de que se ha superado el TRH óptimo para un residuo orgánico en particular.

## Condición de Mezclado

El grado de agitación o mezclado es un punto clave en el diseño del sistema de digestión anaeróbica, puesto que este parámetro es esencial para un correcto funcionamiento del proceso debido a que estimula el contacto directo del sustrato orgánico con las poblaciones bacterianas que desarrollan el proceso [142]. Sin embargo existen opiniones contradictorias acerca del mezclado ya que la intensidad y frecuencia de la agitación deben ser específicas para los distintos sustratos y tipos de tratamiento aplicados al material orgánico. Según Karim et al. [67], el mezclado provee el contacto directo entre el sustrato que ingresa al reactor y los cúmulos de poblaciones microbianas, además previene la estratificación térmica del sustrato y la formación de nata o sobrenadante al interior del reactor. Adicionalmente el mezclado permite mantener los sólidos en suspensión evitando la formación de zonas muertas debido a la sedimentación de sólidos inorgánicos. Por su parte Stroot et al. [129], reportan que el mezclado mínimo permite un excelente desempeño de la digestión de la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales, lo cual se evidencia en una más alta velocidad de producción de biogás así como una mayor producción específica de metano. Este efecto se debe a que la digestión de sustratos con alto contenido de sólidos requiere una etapa de hidrólisis y acidogénesis lenta, dando tiempo a que los microorganismos acetógenos y metanógenos consuman gran parte de los ácidos grasos volátiles generados, evitando la concentración potencialmente inhibitoria de estos compuestos.

## Compuestos tóxicos

La inhibición del proceso de digestión anaeróbica por la presencia de sustancias que resultan tóxicas a las poblaciones bacterianas presentes puede ocurrir en varios grados, causando la disminución en la producción de biogás, deficiencia en la remoción de la materia orgánica e inclusive la falla total del proceso [128]. Estas sustancias tóxicas pueden encontrarse en la materia orgánica que es alimentada en el reactor, o como subproductos de los procesos metabólicos de conversión bioquímica. Muchos estudios muestran la amplia variación en los niveles de inhibición o toxicidad de algunas sustancias; esta variación es influenciada fuertemente por mecanismos biológicos adaptativos de las poblaciones bacterianas como aclimatación, antagonismo y sinergismo [73, 25]. Aclimatación es el proceso por el cual un tipo específico de microorganismos tiene la capacidad de modificar sus procesos metabólicos para superar un bloqueo impuesto por la presencia de sustancias inhibitorias o tóxicas cuando el contenido de tales sustancias es incrementado lentamente en el ambiente del reactor. Antagonismo es la reducción del efecto tóxico o inhibitorio de una sustancia sobre un grupo microbiano específico por la presencia de otra sustancia que contrarresta dicho efecto. Sinergismo es un incremento en el efecto tóxico o inhibitorio de alguna sustancia sobre una población específica por la presencia de otra sustancia. A continuación se presenta una descripción más detallada de los efectos que generan algunas sustancias específicas sobre el proceso de digestión anaeróbica [73].

### **Concentración de amoníaco, sulfuros y sustancias orgánicas**

El amoníaco es un subproducto de la fase de hidrólisis de compuestos nitrogenados tales como fosfolípidos, lípidos nitrosos, material nucleico, y proteínas. Se han encontrado varios mecanismos de inhibición debido al amoníaco tales como el cambio del pH intracelular de los microorganismos anaeróbicos, el incremento en los requerimientos energéticos para superar condiciones tóxicas en el reactor, y la inhibición de reacciones enzimáticas específicas necesarias para la supervivencia de las poblaciones bacterianas presentes en el sistema de digestión anaeróbica [146, 36]. Por su parte la formación de sulfuros es resultado de la disimilación de los aminoácidos que contienen azufre tales como la cisteína, por parte de las bacterias sulfatoreductoras. La inhibición se evidencia por una baja producción de metano debido a la competencia entre las bacterias metanogénicas y las bacterias sulfatoreductoras para obtener sustratos orgánicos e inorgánicos [25]. Similarmente muchas sustancias orgánicas presentan un comportamiento tóxico o inhibitorio sobre los procesos de digestión anaeróbica [74]. Este comportamiento se debe especialmente a la acumulación de sustancias contaminantes hidrofóbicas en las membranas bacterianas causando la distorsión del complejo intercambio iónico en la célula y el rompimiento de las membranas celulares [118]. Varias sustancias orgánicas con características inhibitorias sobre el sistema biológico son clorofenoles, halógenuros alifáticos y ácidos grasos de cadena larga [127, 65].

### **Presencia de iones de metales ligeros y pesados**

Los iones de metales ligeros como sodio, potasio, calcio y magnesio están generalmente presentes en los residuos orgánicos biodegradables. Estos iones pueden resultar del proceso de degradación de la materia orgánica, o por adición de compuestos químicos para mantener el pH en un rango específico. Moderadas cantidades de estos iones son necesarias para el correcto desarrollo de las poblaciones bacterianas, sin embargo cantidades excesivas pueden retardar el crecimiento de los microorganismos, e incluso causar la inhibición [4]. La toxicidad de algunas sales se asocia principalmente con la deshidratación celular debido a la presión osmótica. Si se compara sobre una base molar, los cationes monovalentes como el sodio ( $\text{Na}^+$ ) o el potasio ( $\text{K}^+$ ) son menos tóxicos que los cationes divalentes como calcio ( $\text{Ca}_2^+$ ) y magnesio ( $\text{Mg}_2^+$ ) [87, 4]. Por su parte los metales pesados en concentraciones mínimas estimulan el crecimiento de la flora bacteriana en los digestores anaeróbicos. Sin embargo a diferencia que otros compuestos, los metales pesados no son biodegradables, por lo tanto pueden acumularse hasta niveles potencialmente tóxicos. El efecto tóxico de los metales pesados es atribuido a su capacidad de inactivar un gran número de reacciones enzimáticas por la afinidad de estos metales con el grupo TioI (SulfidriI) y otros grupos moleculares en proteínas o en grupos prostéticos de las enzimas [117, 80, 4].

### 3.4. Tipos de reactores anaeróbicos

Los reactores que desarrollan el proceso en continuo poseen patrones de flujo que se sitúan entre los extremos ideales de mezcla completa y flujo pistón, de esta forma los dispositivos que se diseñen y ajusten para realizar la agitación de la mezcla estarán en algún punto entre estos valores límite. Sin embargo en un reactor discontinuo al poseer alimentación por tandas el flujo global de efluente es nulo. Dentro de los múltiples diseños de reactor que se utilizan generalmente se encuentran los siguientes [8, 89]:

**Tanque reactor continuamente agitado:** Este reactor incorpora un subsistema mecánico que provee agitación a la mezcla a través de procesos como reticulación interna del componente líquido de la mezcla, agitación mecánica de la mezcla total, y recirculación del biogás producido. Estos sistemas consisten de un tanque aislado térmicamente, en los cuales el volumen del reactor está en función del caudal de afluente que es necesario tratar. Las principales desventajas de esta tecnología incluyen el costo energético de mantener la agitación continua, el gran tamaño de reactor requerido para manejar caudales considerables y las pérdidas de biomasa bacteriana en el efluente. Actualmente es muy utilizado para tratar flujos de fangos de depuradora y residuos sólidos urbanos.

**Tanque estático o discontinuo por tandas:** La alimentación en estos sistemas se realiza mediante cargas periódicas; de forma que se realiza una carga inicial, el residuo introducido es digerido en una fracción del lixiviado, y al final del proceso el residuo y gran parte del lixiviado son retirados para permitir el ingreso de una nueva tanda de material.

La clasificación también puede desarrollarse en función de la forma en la cual se desarrolla el crecimiento de los microorganismos al interior del reactor [99]:

**Crecimiento Suspendido:** El crecimiento de los microorganismos ocurre en suspensión en el líquido y no se dispone de ningún dispositivo en el cual las bacterias puedan retenerse internamente dentro del reactor. Este sistema presenta una desventaja operativa puesto que las colonias microbianas son retiradas con el efluente haciendo más lenta la repoblación del material sin tratar que ingresa al reactor.

**Cultivo Adherido:** Estos sistemas están provistos de dispositivos internos que permiten el soporte y retención de colonias de microorganismos al interior del reactor, donde el crecimiento de estos se realiza en forma de copos o glóbulos. De la misma forma estos sistemas son clasificados de acuerdo al tipo de soporte como de lecho fijo (lecho estacionario), y lecho móvil (lecho expandido o fluidizado).

**Sistemas híbridos:** Estos sistemas están en el medio entre los sistemas con cultivo suspendido y los sistemas con cultivo adherido, donde una parte del reactor posee un dispositivo de soporte para el crecimiento de los microorganismos en película y otra parte del reactor presenta crecimiento en suspensión.

## 4. Modelamiento del proceso de digestión anaeróbica mediante ADM-1

El interés sobre el modelamiento del proceso de digestión anaeróbica comenzó en la década de 1970, con el objetivo de realizar el diseño y operación eficiente de las plantas de tratamiento de aguas residuales a causa del alto costo de inversión de estas instalaciones y la gran cantidad de residuos disponibles para el tratamiento y estabilización [3]. Por tal razón se han desarrollado modelos matemáticos para la simulación del comportamiento del proceso de digestión anaeróbica sobre sustratos específicos bajo condiciones de operación establecidas, examinando los subprocesos bioquímicos con diferentes niveles de complejidad [5, 3, 9, 88, 136, 141]. Inicialmente se desarrollaron modelos muy simples de carácter empírico [3, 57]. Estos modelos preliminares consistían principalmente de un conjunto reducido de ecuaciones, las cuales permitían simular el comportamiento del consumo de un metabolito específico y paralelamente estimaban el comportamiento de la población microbiana de forma generalizada mediante tasas cinéticas sencillas. Posteriormente se han desarrollado modelos matemáticos más complejos como resultado del avance en el conocimiento de las etapas del proceso desde el punto de vista microbiológico y bioquímico; sumado al gran progreso tecnológico en la capacidad de cálculo computacional [28, 121, 5, 14]. Estos modelos más sofisticados se desarrollaron para suplir la necesidad de simular aspectos específicos del proceso de degradación de los sustratos compuestos con base en la identificación de los factores clave que afectan el desempeño del sistema [14].

El modelamiento del proceso de digestión anaeróbica como un proceso de múltiples etapas, se enfoca en la descripción de las etapas limitantes del proceso y su influencia sobre la razón global de desarrollo del mismo, no obstante la etapa limitante del proceso puede variar de acuerdo a las condiciones de operación [77]. Algunos autores consideran los procesos iniciales de hidrolización del material orgánico como la etapa limitante del proceso, sin embargo otros señalan con base en resultados experimentales que los procesos de conversión de los ácidos grasos volátiles durante la metanogénesis generan limitaciones sobre el desempeño del sistema bioquímico [136, 115, 111].

Existen modelos basados en las razones cinéticas impuestas por las etapas limitantes, los cuales implementan el proceso global bajo la suposición del desarrollo de una primera etapa hidrolítica, una etapa posterior de característica acidogénica y finalmente la etapa de generación del metano utilizando únicamente el acetato como metabolito precursor [121]. Estos

modelos presentan facilidad para la aplicación sobre el proceso anaeróbico, sin embargo son incapaces de realizar una descripción aceptable del desempeño del proceso, especialmente bajo condiciones de operación transitoria [9, 88].

Los estudios microbiológicos y la generación de nuevos conceptos, producto de un mayor conocimiento acerca del proceso de digestión anaeróbica, han permitido la incorporación de poblaciones de microorganismos que desarrollan importantes metabolismos dentro del proceso, subprocesos específicos, cinéticas de reacción más complejas, parámetros de inhibición, e incluso la consideración de diferentes sustratos con diversas composiciones [14].

En años recientes una iniciativa fructífera e intensiva de colaboración entre varios expertos internacionales sobre el análisis, experimentación y modelamiento del proceso de digestión anaeróbica; permitió la conformación del grupo de trabajo para el desarrollo de un modelo general del proceso de digestión anaeróbica. Este trabajo conjunto, bajo el auspicio de la IWA (Asociación Internacional del Agua, por sus siglas en inglés) genero como resultado el modelo denominado ADM-1 (Modelo de Digestión Anaeróbica, por sus siglas en inglés) [14]. A partir del desarrollo y publicación de este modelo en el año 2002, varios investigadores han implementado esta herramienta computacional, lo cual ha conducido a la simulación exitosa del proceso de digestión anaeróbica de muchos desechos orgánicos biodegradables como los fangos cloacales, residuos provenientes de la agroindustria, e inclusive residuos industriales de difícil eliminación como los residuos provenientes de curtiembres [20, 13, 52]. Las motivaciones principales para el desarrollo de un modelo genérico fueron la necesidad de implementación de un modelo en las etapas de diseño, operación y optimización de los procesos anaeróbicos en la plantas de tratamiento de efluentes líquidos, el establecimiento de una base común para adicionales desarrollos en materia de modelamiento y la posibilidad de validación de los resultados mediante mediciones sobre sistemas experimentales [13, 46].

## 4.1. Modelo de digestión anaeróbica ADM-1

El modelo ADM-1 puede predecir la dinámica de 24 especies (variables de estado) que interactúan en 19 procesos de bioconversión incluidos en el proceso global de digestión anaeróbica, con el requerimiento de la estimación de un gran numero de parámetros, constantes y coeficientes que describen el desarrollo del proceso. Debido a su carácter de propósito general, el modelo ADM-1 desprecia algunos procesos y especies para evitar el incremento en la complejidad del modelo. Sin embargo el alto numero de parámetros y las dificultades numéricas que genera el amplio numero de ecuaciones dinamicas sobre el sistema de cálculo computacional, así como algunas falencias identificadas desde el punto de vista estructural, han sido recientemente cuestionadas [69]. Desde la publicación del reporte científico que describe el modelo ADM-1 [14], se ha utilizado el modelo para la simulación del proceso de digestión anaeróbica desarrollado en tanques reactores continuamente agitados bajo condiciones esta-

bles de operación; mientras que algunos autores han presentado aplicaciones experimentales y el modelamiento de parámetros distribuidos para sistemas de tratamiento en modo continuo bajo condiciones transitorias [105, 100, 44, 81]. Adicionalmente se han desarrollado extensiones del modelo inicial ADM-1 para incorporar importantes procesos que han sido despreciados en la configuración del modelo original, con el objetivo de simular el comportamiento del proceso de digestión anaeróbica para la determinación de parámetros óptimos del tratamiento de diversos tipos de residuos orgánicos biodegradables [113, 97]. A continuación se describen brevemente los conceptos fundamentales que integran el modelo ADM-1 [69].

## Balance de materia

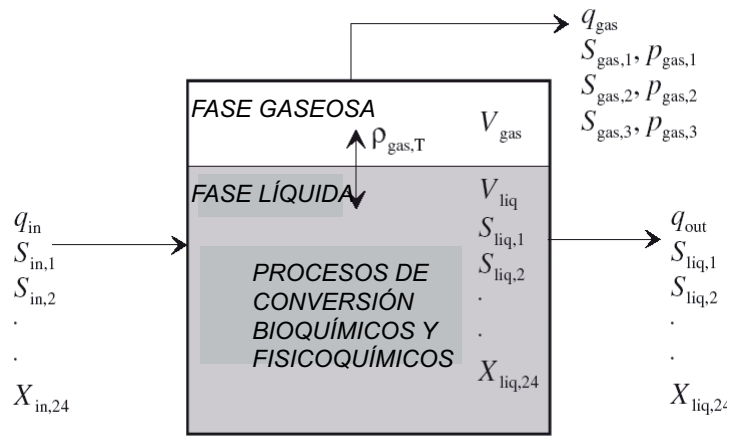
El balance de materia es uno de los elementos conceptuales más importantes en el desarrollo del modelo y forma la base de cualquier proceso de simulación o modelamiento. Mediante las ecuaciones generales de balance de materia se pueden describir los subprocesos de consumo o generación de un material en particular dentro de los límites de un sistema definido. Cada una de estas especies (químicas o biológicas) sobre las cuales se desarrolla la ecuación de balance de masa constituye una de las variables de estado del modelo. A continuación se desarrolla la ecuación general de balance de materia, establecida sobre un sistema de tratamiento anaeróbico generalizado como el que se muestra en la figura 4-1.

$$\frac{dm_x}{dt} = \dot{m}_{x,in} - \dot{m}_{x,out} + \dot{r} \quad (4-1)$$

Donde  $m_x$  es la masa de la especie química o biológica ( $x$ ) en el interior del sistema,  $\dot{m}_{x,in}$  y  $\dot{m}_{x,out}$  son las razones de flujo másico de ingreso y salida del sistema respectivamente para la especie química o biológica,  $\dot{r}$  es la razón neta de generación de masa de la especie al interior del sistema. Para el caso de un reactor con agitación continua, en el cual se supone un mezclado total de los sustratos presentes, la concentración del efluente puede modelarse como igual a la concentración en el interior del reactor, asumiendo que el volumen del reactor no cambia con el tiempo, la ecuación de balance de masa puede ser escrita de la forma siguiente:

$$V \frac{dS_x}{dt} = \dot{V}_{in} S_{x,in} - \dot{V}_{out} S_x + V \dot{\rho}_x \quad (4-2)$$

Donde  $V$  es el volumen del reactor,  $S_x$  es la concentración en el interior del reactor,  $S_{x,in}$  es la concentración del material  $x$  en flujo de entrada,  $\dot{V}_{in}$  y  $\dot{V}_{out}$  son los caudales de entrada y salida al reactor respectivamente y  $\dot{\rho}_x$  es la razón volumétrica de generación de masa en función del tiempo.



**Figura 4-1.:** Esquema general del modelo ADM-1 [14].

El propósito general de cualquier trabajo de modelamiento del balance de masa es formular la razón de generación ( $\dot{\rho}_x$ ) y estimar la concentración del material ( $S_x$ ) para cualquier instante de tiempo. Sin embargo la complejidad del modelo se incrementa con el hecho de la dependencia de la razón de generación del material ( $\dot{S}_x$ ) con la concentración del material mismo ( $S_x$ ). Bajo las condiciones de estado estable, la razón de cambio de la concentración del material en el sistema se vuelve cero; por lo tanto la ecuación 4-2 se convierte en una ecuación algebraica, ecuación 4-3-a, la cual puede ser resuelta analíticamente o mediante la formulación de un algoritmo numérico según sea la complejidad del termino de generación. Asimismo, si la ecuación de balance de masa describe un sistema cerrado con una concentración inicial dada, la ecuación 4-2 se escribirá de la forma indicada por la ecuación 4-3-b.

$$(a.) 0 = \dot{V}_{in} S_{x,in} - \dot{V}_{out} S_x + V \dot{\rho}_x \quad (b.) \frac{dS_x}{dt} = \dot{\rho}_x \quad (4-3)$$

## Modelamiento de los procesos de conversión bioquímica

Los modelos biológicos de los procesos de desintegración o conversión bioquímica realizados por un grupo bacteriano específico, están estructurados sobre las ecuaciones que describen el comportamiento en función del tiempo tanto de la concentración del sustrato como del comportamiento de la concentración de los microorganismos. A partir del modelamiento de estos conceptos es posible establecer la dinámica del crecimiento microbiano y la dinámica de consumo del sustrato en función de parámetros que pueden ser obtenidos a partir de mediciones sobre sistemas experimentales. El crecimiento global de un grupo de microorganismos puede ser descrito mediante dos parámetros fundamentales: la tasa de crecimiento y el coeficiente de producción celular [69].

### Tasa de crecimiento

La razón de crecimiento global de una población microbiana puede ser expresada como se ilustra en la ecuación 4-4;

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (4-4)$$

Donde  $X$  es concentración de microorganismos para un instante dado y  $\mu$  es la tasa específica de crecimiento de los microorganismos. Como se observa en esta ecuación, la tasa de crecimiento es función del producto entre la concentración de los microorganismos en un momento dado y la tasa de crecimiento específica. Similarmente existe una función que relaciona la tasa de crecimiento específica de un grupo de microorganismos respecto a la concentración del sustrato que consumen:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (4-5)$$

Donde  $\mu_{max}$  es la tasa máxima de crecimiento específico y  $K_s$  es la constante de saturación para la concentración del sustrato es decir la concentración del sustrato para la cual  $\mu=0.5\mu_{max}$ . En general estas relaciones solo pueden ser aplicadas bajo condiciones en las que la biomasa microbiana se encuentre finamente dispersa, los nutrientes requeridos para el desarrollo de esta biomasa se encuentren presentes y no exista limitación para la difusión del sustrato hacia el interior de las células de los microorganismos. La ecuación 4-5 presenta una dinámica de saturación en la cual los sustratos se encuentran en abundancia excepto el sustrato limitante en cuestión. Inicialmente este sustrato específico se encuentra con una alta concentración, pero a medida que este es consumido la tasa de reacción disminuye llegando a un mínimo por causa de la poca disponibilidad del sustrato en el medio. El parámetro  $K_s$  es el que determina la afinidad del grupo microbiano respecto al sustrato, en efecto cuando el valor de  $K_s$  es menor, mayor es la afinidad, es decir las bacterias continúan su crecimiento no obstante la baja concentración del sustrato. Combinando las ecuaciones 4-4 y 4-5 se obtiene un relación para el crecimiento de los microorganismos en función de la concentración del sustrato.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} X \quad (4-6)$$

### Decaimiento o muerte de los microorganismos

El crecimiento total microbiano como ha sido expresado no tiene en cuenta una reducción de la biomasa relacionada con factores tales como su metabolismo endógeno, la muerte microbiana o la depredación. En este sentido la tasa de decaimiento puede ser expresada

en función del coeficiente de respiración endógeno ( $K_{dec}$  [día<sup>-1</sup>]) como a continuación se muestra:

$$\frac{dX_{dec}}{dt} = K_{dec}X \quad (4-7)$$

### Crecimiento neto

Combinando las contribuciones al crecimiento poblacional de los microorganismos, mediante el crecimiento total y el decaimiento, se establece la ecuación 4-8 que determina la razón neta de crecimiento de los microorganismos:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} X - K_{dec}X \quad (4-8)$$

### Producción de Biomasa

La materia orgánica biodegradable contenida en el sustrato es metabolizada por un determinado grupo de microorganismos generando los metabolitos resultantes de las transformaciones bioquímicas (catabolismo) y un aumento de la biomasa microbiana (anabolismo). Por lo tanto la diferencia entre la demanda química de oxígeno del sustrato y la demanda química de oxígeno del efluente digerido, debe ser aproximadamente igual a la demanda química biodegradable del residuo.

### Producción Global

La producción de biomasa esta relacionada con el consumo de sustrato mediante el parámetro ( $Y$ ) el cual es el coeficiente de producción de biomasa [g SSV/g DQO<sub>rem</sub>], esta relación se expresa mediante la ecuación 4-9:

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} \quad (4-9)$$

### Producción Neta

Cuando se tiene en cuenta el decaimiento o muerte bacteriana en la ecuación de producción global de biomasa a partir del sustrato, se puede obtener la expresión para la producción neta:

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} - K_{dec}X \quad (4-10)$$

## Tasa de utilización del sustrato

Combinando la ecuaciones de crecimiento neto (ecuación 4-8) y producción neta de biomasa (ecuación 4-9) se obtiene una ecuación que describe la tasa de utilización del sustrato por parte de los microorganismos.

$$\frac{dS}{dt} = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \frac{X}{Y} \quad (4-11)$$

## Cinética de los procesos bioquímicos

En las ecuaciones de balance de materia se observa que el único termino que no depende directamente del volumen del reactor o de la razón de flujo es la razón de generación o consumo ( $\rho_x$ ), la cual es gobernada por la cinética bioquímica del proceso de degradación de los compuestos que ingresan al reactor (variables de estado), o que se generan como productos intermedios en las fases del proceso de digestión anaeróbica. Con base en los conceptos sobre el modelamiento de los procesos bioquímicos anteriormente mencionados, se describen a continuación las cinéticas utilizadas en el modelo ADM-1 para la simulación de los procesos bioquímicos de desintegración, hidrólisis, consumo de los sustratos orgánicos biodegradables y decaimiento o muerte de los microorganismos durante el proceso global de digestión anaeróbica [69].

## Cinética de primer orden

La cinética de primer orden es utilizada en el modelo ADM-1 para simular los procesos de desintegración e hidrólisis de compuestos particulados como carbohidratos, proteínas y lípidos presentes en el sustrato; esta cinética asume que la razón a la cual se desarrollan estos procesos es proporcional a la concentración del compuesto. La forma general de la cinética de primer orden se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{dS_{i,j}}{dt} = K_{hyd,i} S_{i,j} \quad (4-12)$$

En general se asume que no hay limitación difusiva en el transporte del material solubilizado en el exterior de las células de los microorganismos, igualmente no se asume una distinción particular entre la hidrólisis extracelular e intracelular por lo tanto la constante de hidrólisis ( $K_{hyd,i}$ ) para cada uno de los procesos  $j$  representa la contribución de cada tipo de hidrólisis. Esta cinética también es utilizada para la descripción de la disminución de la población microbiana; para este fin únicamente se presenta el cambio del parámetro constante de hidrólisis y la variable de estado que representa una población bacteriana en particular [14].

## Cinética de Monod

La razón de crecimiento microbiana puede ser descrita mediante un sencillo modelo empírico propuesto por Monod [93], el cual tiene en cuenta el efecto de la limitación del crecimiento poblacional debido al consumo excesivo de algún nutriente contenido en el sustrato. La razón de crecimiento microbiana modelada mediante la cinética de Monod puede ser expresado como a continuación:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_i}{K_s + S_i} X \quad (4-13)$$

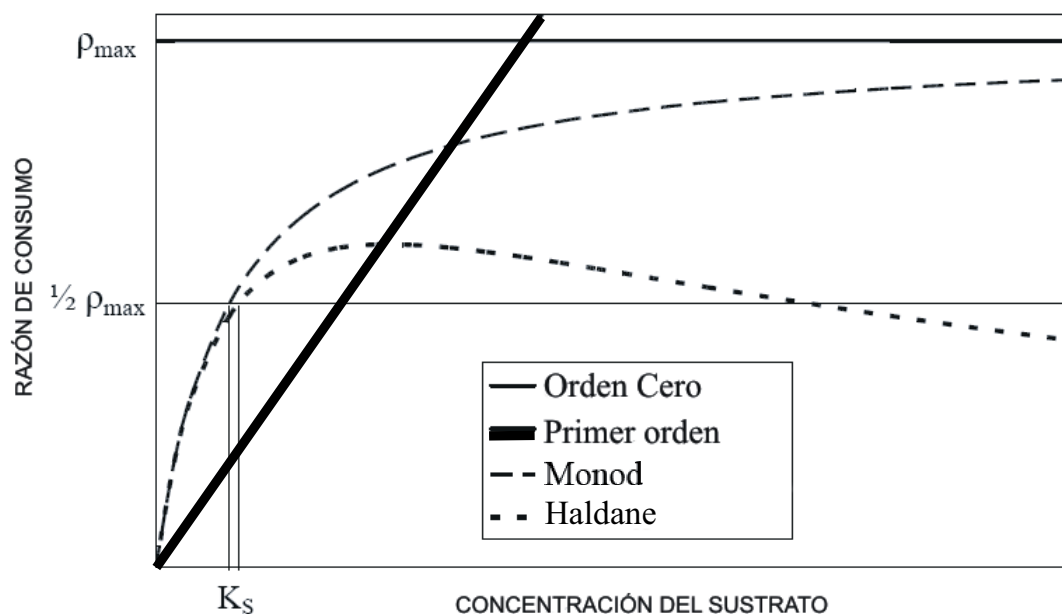
Donde  $X$  es la concentración del grupo microbiano que realiza el consumo del sustrato ( $S_i$ ), y  $\mu_{max}$  es la razón específica de crecimiento máximo [ $\text{día}^{-1}$ ], la cual puede ser estimada de la razón de consumo del sustrato como  $\mu_{max} = k_m Y$ ; donde  $K_m$  es la razón específica del consumo de sustratos [ $\text{g DQO/g SSV} \cdot \text{día}^{-1}$ ] y  $Y$  es el coeficiente de producción de biomasa [ $\text{g SSV/g DQO}_{rem}$ ]. La ecuación de la cinética de Monod permite relacionar la razón de crecimiento respecto a la concentración del sustrato que genera limitación del crecimiento poblacional, mediante la razón específica de crecimiento máximo ( $\mu_{max}$ ) y la constante de saturación media del sustrato ( $K_s$ ). En la relación de la cinética de Monod la razón específica de consumo del sustrato ( $k_m$ ) es utilizada en lugar de la razón de crecimiento, y esta expresión puede denotarse como lo muestra la ecuación 4-14. Igualmente esta expresión puede obtenerse al reemplazar la ecuación para la razón de consumo del sustrato en la ecuación para la tasa de utilización del sustrato (ecuación 4-11) [69]. La figura 4-2 presenta el comportamiento general de las cinéticas de orden cero, primer orden, Haldane y Monod.

$$\frac{dS_i}{dt} = K_m X \frac{S_i}{K_s + S_i} \quad (4-14)$$

Sin importar la cinética utilizada, la razón de consumo del sustrato es afectada por la inhibición causada por otros sustratos o productos intermedios que se generan en el proceso así como por el valor del pH. La inhibición producida por el sustrato o por algún producto puede catalogarse como competitiva o no competitiva de acuerdo al tipo de sustancia que genera la inhibición; estos efectos están presentes en la ecuación de la razón específica de consumo mediante las funciones de inhibición ( $I_{1,2,3,\dots}$ ) presentes en la ecuación.

$$\frac{dS_i}{dt} = K_m X \frac{S}{K_s + S} \cdot I_1 \cdot I_2 \cdots, I_n \quad (4-15)$$

Donde  $I_1, I_2, \dots, I_n$  son las funciones de inhibición exclusivas sobre el proceso bioquímico que esta siendo modelado.



**Figura 4-2.:** Curvas generales de comportamiento de las cinéticas de las reacciones bioquímicas consideradas en el modelamiento del proceso de digestión anaeróbica [144].

## 4.2. Estructura del modelo ADM-1

Las ecuaciones que conforman el modelo ADM-1 presentan un conjunto de diferentes parámetros tales como las constantes de consumo máximo de productos intermedios, constantes de saturación media para un metabolito en particular, constantes de degradación de la biomasa, así como los parámetros estequiométricos que relacionan las razones cinéticas de los procesos de conversión bioquímica y las variables de estado. Estos parámetros han sido determinados mediante el desarrollo de ensayos específicos, en los cuales se realizaron mediciones estandarizadas sobre el sustrato, el inóculo, y el medio de cultivo presente en el reactor. Estos resultados se presentan como un conjunto de datos para los parámetros del modelo, los cuales no presentan mayor variabilidad respecto al desarrollo del proceso bajo condiciones de operación diferentes a las condiciones en las cuales fueron determinados. Un ejemplo de este conjunto de datos se muestra en el anexo E en el cual están consignados los valores de los diferentes parámetros y coeficientes, además de los valores de las concentraciones iniciales de las variables de estado para el caso base (CB) mediante el cual fue desarrollado el modelo ADM-1 [14]. A continuación se describen brevemente los diferentes clases de parámetros, constantes y coeficientes que se encuentran presentes en el modelo ADM-1 [69].

## Procesos, variables y parámetros

El modelo ADM-1 considera tres tipos de procesos:

- I. Las conversiones bioquímicas que son realizadas por los microorganismos que degradan paulatinamente los sustratos sólidos solubles y particulados, hasta la obtención de metano y dióxido de carbono. Adicionalmente el modelo también considera la muerte o degradación de la biomasa microbiana que desarrolla las conversiones bioquímicas que conforman el proceso global de digestión anaeróbica.
- II. Los procesos fisicoquímicos que se desarrollan a partir de las reacciones de equilibrio ácido-base (asociación y dislocación de iones).
- III. Los procesos de transferencia de masa entre la fase líquida y la fase gaseosa.

Estos procesos bioquímicos y fisicoquímicos son presentados conjuntamente en la figura 4-3, en la cual se observa la secuencia sistemática de transformación del sustrato que da lugar a la generación de nueva biomasa microbiana y la formación de los productos gaseosos. Dentro

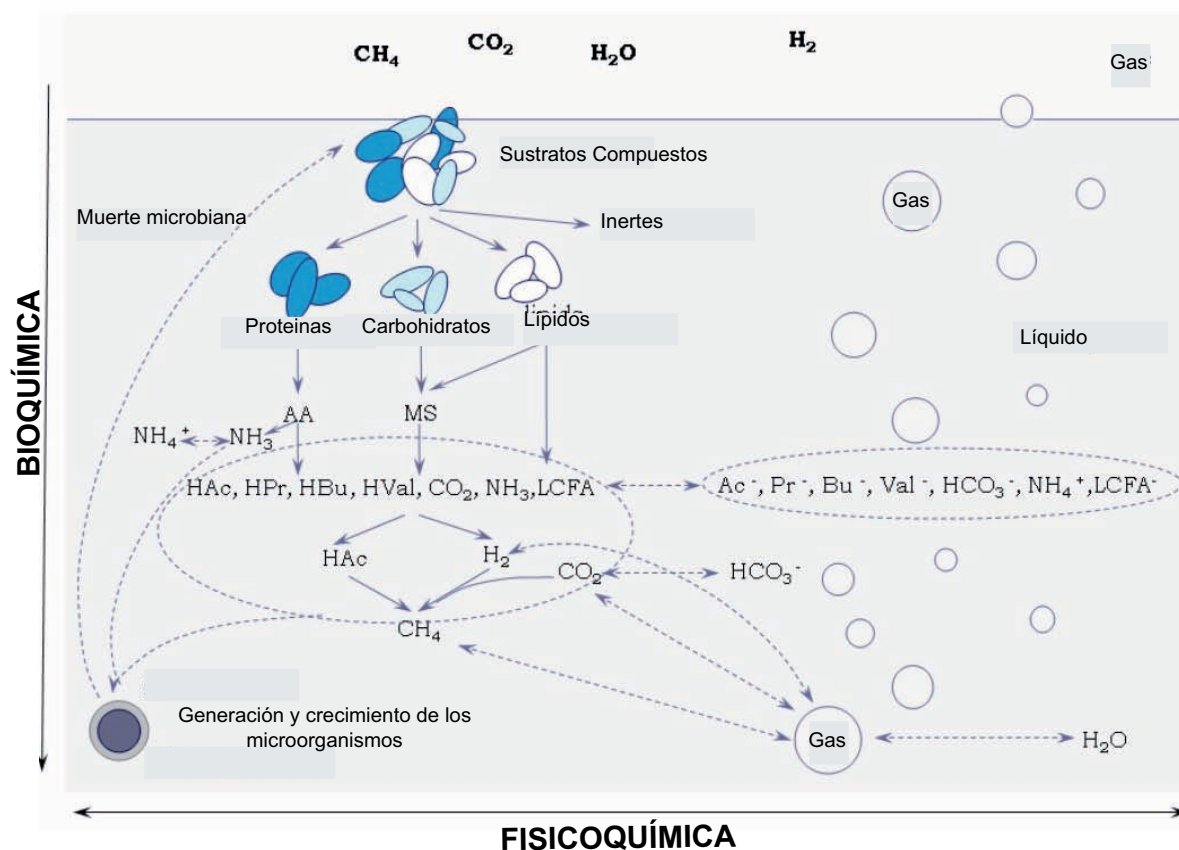


Figura 4-3.: Procesos bioquímicos y fisicoquímicos considerados en el modelo ADM-1 [109].

de la estructura del modelo de digestión anaeróbica ADM-1 se han establecido diferentes tipos de parámetros que permiten la interacción entre los coeficientes, variables de estado y constantes específicas, mediante los cuales se describe el comportamiento de una especie o un grupo poblacional globalizado (soluble  $S_i$  o particulado  $X_i$ ), así como de una especie química (ácido o base) durante los diferentes subprocesos involucrados en el proceso de digestión anaeróbica.

### **Coefficientes estequiométricos**

Estos parámetros describen la relación existente entre los componentes o especies (químicas o biológicas) y las velocidades a las cuales se suscitan las variaciones de estos en cada uno de los diferentes subprocesos en los que están involucrados. Algunos ejemplos de coeficientes estequiométricos son los coeficientes de generación de productos intermedios (metabolitos), grupos bacterianos (biomasa); o las fracciones composicionales de carbono y nitrógeno presentes en los componentes particulados.

### **Parámetros y razones cinéticas**

Estos son los parámetros que describen las velocidades de reacción de una especie química o un grupo globalizado de biomasa durante el desarrollo de un subproceso en el modelo. Como ejemplo pueden citarse las razones cinéticas de decaimiento o muerte bacteriana una vez se alcanza las condiciones de inanición (deficiencia del sustrato debido al consumo excesivo). Similarmente, dentro de los parámetros se incluyen las constantes de saturación media ( $K_s$ ) (concentración de una especie, necesaria para obtener la mitad de la velocidad de generación de la biomasa consumidora de dicha especie química) y las razones específicas de consumo máximo de una especie química ( $\mu_s$ ).

### **Variables Dinámicas de Estado**

Son los parámetros de interés puesto que expresan la concentración de una especie química o un grupo poblacional globalizado de biomasa en el medio anaeróbico ( $S_{i,j}$ ,  $X_{i,j}$ ). Estos parámetros requieren de la solución de ecuaciones diferenciales no lineales las cuales describen el comportamiento en función del tiempo para la concentración de las especies por medio de la interacción de la razón cinética de generación o consumo de cada variable de estado y la primera derivada respecto al tiempo de la concentración de la misma. La siguiente ecuación representa la relación que existe entre la razón de cambio de una especie en particular, la concentración de esta especie y la razón cinética de un proceso bioquímico en general.

### **Variables Discretas de Estado**

Los valores de algunos de los componentes del sistema son obtenidos mediante la solución de ecuaciones algebraicas. La concentración de estos componentes puede calcularse mediante

las concentraciones de las variables dinámicas de estado, pero la ecuación algebraica que determina este estado discreto puede solucionarse de forma externa al sistema dinámico. Un ejemplo de una variable discreta de estado es la concentración del ion Hidrónico  $[H^+]$ , la cual define el valor del pH, esta variable discreta debe calcularse del balance de cargas neto del sistema y a su vez debe cumplir la ecuación establecida entre la concentración de este ion, la concentración del ion hidróxido ( $OH^-$ ) y la constante de autoionización del agua para la temperatura específica de la fase líquida del medio anaeróbico.

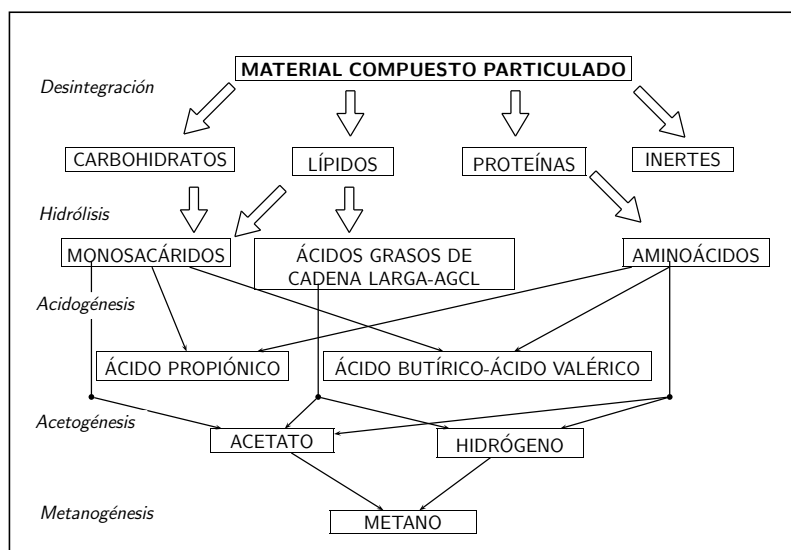
### Constantes y coeficientes de equilibrio químico

Estos son el conjunto de coeficientes y constantes requeridas para la solución del sistema algebraico de ecuaciones que describen el equilibrio químico entre las formas ionizada y no ionizada o total de las especies químicas presentes en el medio anaeróbico y que determinan el valor del pH, asimismo se requieren los valores de los coeficientes de las ecuaciones que rigen la transferencia líquido-gas; como ejemplos de estos parámetros pueden nombrarse los valores de las constantes de reacción de los ácidos orgánicos ( $pK_a$ ), y los coeficientes de la ley de Henry ( $K_H$ ) para cada uno de los gases que se encuentran presentes en el biogás generado durante el proceso de digestión anaeróbica.

## Matriz Petersen o matriz de procesos

Uno de los pasos iniciales del modelamiento del proceso de digestión anaeróbica es el desarrollo de la matriz de procesos bioquímicos (*matriz de Petersen*). En la matriz, cada uno de las filas representa un proceso  $j$ , y cada columna representa la variación en función del tiempo de una especie química o biológica  $i$ . Las razones cinéticas de cada proceso son mostradas en la columna extrema de la derecha de la matriz, y los coeficientes estequiométricos que representan cada especie química o población microbiana dentro de un proceso particular están distribuidos en la matriz correspondiendo a su ubicación en una columna y fila específica. Esta estructura ampliamente utilizada fue inicialmente desarrollada por Petersen [107], constituyendo una herramienta flexible para la construcción de modelos de interacciones químicas y biológicas. La multiplicación de la matriz ( $S$ ) por el vector de flujos o razones cinéticas de los procesos de conversión bioquímica ( $\nu$ ) genera el vector neto de las razones de producción de todas las especies ( $R$ );  $S_{sxp} \cdot \nu_{px1} = R_{sx1}$ . Para las situaciones en las cuales el sistema se encuentre en estado estable, el vector neto de generación debe ser cero, por lo tanto la ecuación del balance de masa es satisfecha por cualquier vector ( $\nu$ ) que se encuentre dentro del espacio nulo de la matriz ( $S$ ). Dependiendo de los objetivos del modelo, diversas manipulaciones algebraicas pueden desarrollarse sobre la matriz. Por ejemplo la imposición de restricciones como flujos medidos, puede conducir a la determinación del sistema para que se vuelva resoluble mediante la técnicas normales del álgebra matricial. Sin embargo cuando el sistema no puede ser restringido, las técnicas de optimización lineal pueden ser aplicadas

sobre una función objetivo conveniente [113]. El modelo ADM-1 asume una estequiometría constante sin importar las condiciones físicas del medio anaeróbico (Temperatura, presión, pH) y los cambios observados en las variables a través del proceso de digestión anaeróbica son controlados por las razones cinéticas establecidas para cada proceso de conversión bioquímica. La estequiometría considerada en el modelo, así como la interacción de los procesos bioquímicos de conversión han sido establecidos a partir de las consideraciones realizadas para la representación de forma simplificada de los procesos bioquímicos que conforman el proceso general de la digestión anaeróbica [14]. Por consiguiente se ha desarrollado un diagrama que describe el flujo de los metabolitos o productos intermedios durante el desarrollo de los procesos bioquímicos, diferenciados en fases o etapas de acuerdo a la generación o consumo de estos metabolitos involucrados. Este diagrama de flujo se muestra en la figura 4-4.



**Figura 4-4.:** Esquema general de transformación del sustrato orgánico biodegradable durante los procesos bioquímicos que conforman la digestión anaeróbica [69].

Los cuadros **E-1** y **E-2** presentan la matriz de Petersen establecida para el proceso de digestión anaeróbica de acuerdo al reporte técnico original emitido por la IWA para el modelo ADM-1. En cada uno de estos cuadros pueden observarse veinticuatro (24) variables de estado (12 Solubles  $[S_i]$  y 12 particuladas o insolubles  $[X_i]$ ) y el conjunto de constantes y coeficientes que interactúan en el modelo a través de diecinueve (19) procesos de conversión bioquímica ( $j$ ). En la matriz los procesos 1 a 4 describen la desintegración e hidrólisis de las moléculas complejas como los carbohidratos, proteínas y lípidos; los procesos 5 a 12 describen los procesos de consumo de los metabolitos o productos intermedios durante las

etapas que conforman el proceso (acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) y finalmente los procesos 13 a 19 describen los procesos de muerte y degradación de 7 poblaciones bacterianas globalizadas que se encargan del desarrollo sintrófico del proceso de digestión anaeróbica.

## Balance de carbono y nitrógeno

En muchos casos el carbono inorgánico puede ser tanto la fuente de carbono así como un subproducto del catabolismo (obtención de energía por parte del microorganismo) o del anabolismo (construcción de estructuras celulares a partir de los nutrientes). De esta forma se requiere un balance de carbono con base en la ley de conservación de masa. Dentro del modelo ADM-1 se utiliza la siguiente expresión para tomar en cuenta los contenidos de carbono de cada especie química o biológica que interactúa en cada proceso durante el desarrollo de la digestión anaeróbica [116].

$$\nu_{IC,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \quad (4-16)$$

Donde  $\nu_{IC,j}$  es el coeficiente estequiométrico dentro de cada proceso  $j$  que realiza una variación de carbono inorgánico dentro de la matriz de Petersen,  $C_i$  es el contenido de carbono del componente  $i$  y  $v_{i,j}$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en el proceso  $j$ . Esto significa que dentro de cada proceso bioquímico, la diferencia en los contenidos de carbono entre todos los componentes es finalmente compensado por el término  $S_{IC}$ , por ejemplo, el balance de carbono para el proceso de consumo de aminoácidos se expresa de la siguiente forma:

$$\nu_{IC,aa} = -[-C_{aa} + (1 - Y_{aa})(f_{va,aa}C_{va} + f_{bu,aa}C_{bu} + f_{pro,aa}C_{pro} + f_{ac,aa}C_{ac}) + Y_{aa}C_{biom}] \quad (4-17)$$

Donde  $C_{biom}$  es el contenido de carbono de la biomasa y  $Y_{aa}$  es la fracción de biomasa producida (consumidores de aminoácidos) a partir de los aminoácidos consumidos. Con el mismo propósito de lograr el balance de nitrógeno inorgánico, se realiza la misma aproximación anterior, no obstante, debido al menor número de especies que contienen nitrógeno, los coeficientes para el balance del nitrógeno inorgánico  $S_{IN}$  son mucho más simples. Únicamente las especies que contienen nitrógeno dentro del modelo son las proteínas que ingresan con el sustrato al inicio del proceso, los aminoácidos presentes en el influente o producidos a partir de las proteínas y la biomasa generada, de esta manera los coeficientes correspondientes al balance de nitrógeno se determinan mediante:

$$\nu_{IN,j} = \nu_{aa,j}N_{aa} - Y_j N_{biom} \quad (4-18)$$

Donde  $\nu_{IN,j}$  es el coeficiente estequiométrico de los procesos  $j$  que involucran nitrógeno inorgánico en la matriz de Petersen,  $\nu_{aa,j}$  es el coeficiente estequiométrico de los aminoácidos ( $aa$ ) para los procesos  $j$ ,  $N_{aa}$  y  $N_{biom}$  son los contenidos de nitrógeno en los aminoácidos y la biomasa microbiana respectivamente y  $Y_j$  representa la biomasa producida en el proceso  $j$ .

## Inhibición

Inhibición es la reducción del metabolismo microbiano debido al incremento de la población de los microorganismos presentes en el medio anaeróbico o alguna alteración del ambiente en el cual se desarrollan estas poblaciones. Los efectos inhibitorios de los productos finales sobre las reacciones catalizadas por enzimas puede ser el resultado de alguno de los siguientes mecanismos: inhibición reversible, inhibición no competitiva e inhibición competitiva reversible. Igualmente los procesos que conforman las etapas de la digestión anaeróbica son extremadamente sensibles a los cambios repentinos sobre el ambiente del medio anaeróbico por consiguiente es factible que se generen condiciones de inhibición a causa de estas variaciones [26]. En ADM-1 tres tipos de inhibición están involucrados [116].

- Inhibición por aumento o disminución del pH fuera del rango en el cual se desarrolla la digestión anaeróbica.
- Inhibición no competitiva debido a las altas concentraciones de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).
- Inhibición competitiva entre consumidoras de valerato y butirato.

El factor utilizado para representar el fenómeno inhibitorio esta presente en la tasa cinética de utilización del sustrato; de forma general se utiliza el símbolo ( $I_i$ ) para representar un factor de inhibición específico. Dos funciones han sido desarrolladas para modelar el comportamiento del factor inhibitorio respecto al valor del pH en el medio anaeróbico. La primera ecuación actúa dentro de un rango especificado por un limite umbral de inhibición superior e inferior para el valor del parámetro pH, mientras que la segunda ecuación tiene efecto en el rango de pH que esta sobre un umbral inferior de pH. No obstante en la implementación del modelo ADM-1 se utiliza únicamente el factor de inhibición respecto al umbral inferior del pH para los procesos de consumo ( $j=5,6,..12$ ). A continuación se encuentran las expresiones para cada una de estas funciones de inhibición.

- Factor de Inhibición para umbrales de pH superior e inferior.

$$I_{pH,j} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}} \quad (4-19)$$

- Factor de Inhibición para el umbral de pH inferior únicamente.

$$I_{pH,j} = \exp \left[ -3 \left[ \frac{(pH - pH_{UL})}{(pH_{UL} - pH_{LL})} \right]^2 \right] \Big|_{pH < pH_{UL}}$$

$$I_{pH,j} = 1 \Big|_{pH > pH_{UL}}$$
(4-20)

Donde pH indica el valor de  $-\log_{10}[H^+]$ ,  $I_{pH,j}$  es la función de inhibición por pH sobre el proceso  $j$ ,  $pH_{LL}$  y  $pH_{UL}$  representan los niveles inferior y superior respectivamente del valor del pH para el cual el proceso es inhibido en un 50%. De forma similar la ecuación de la inhibición no competitiva es utilizada para modelar la inhibición de los procesos que conforman la digestión anaeróbica cuando en el medio anaeróbico se encuentran concentraciones muy altas de especies inhibitorias como el amoníaco e hidrógeno.

$$I_{i,j} = \frac{K_{I,i-j}}{K_{I,i-j} + S_{I,i}}$$
(4-21)

Donde  $I_{i,j}$  es el factor de inhibición generada por la especie química inhibitoria  $i$  sobre el proceso  $j$ ,  $K_{I,i-j}$  es la concentración de la especie inhibitoria  $i$  que inhibe el proceso  $j$  en un 50%. Por otra parte debido a que el valerato y el butirato son consumidos por el mismo tipo de microorganismos, debe utilizarse el factor de inhibición competitiva.

$$I_{i,j} = \frac{S_j}{S_j + S_i}$$
(4-22)

Donde  $I_{i,j}$  es el factor de inhibición generada por el exceso del sustrato  $i$  (inhibidor), sobre el sustrato  $j$  (consumido),  $S_i$  es la concentración del sustrato  $i$  y  $S_j$  es la concentración del sustrato  $j$ . Otro importante factor limitante se encuentra en la relación carbono a nitrógeno (C:N), la cual desarrolla un papel inhibitorio cuando la concentración de  $S_{IN}$  es muy baja en el medio anaeróbico puesto que las poblaciones microbianas no pueden desarrollarse completamente debido a la falta de nitrógeno para realizar sus procesos anabólicos (construcción celular).

$$I_{IN,j} = \frac{S_{IN}}{K_{I,IN-j} + S_{IN}}$$
(4-23)

Donde  $I_{IN,j}$  es el factor de inhibición generada por defecto del sustrato nitrógeno inorgánico  $S_{IN}$  y  $K_{I,IN-j}$  es la concentración del sustrato  $S_{IN}$  inhibitoria en un 50 % del proceso  $j$ . Como puede observarse en la matriz de Petersen la inhibición por variación del pH y por limitación de nitrógeno inorgánico afecta a los 8 procesos de consumo de productos intermedios o metabolitos (procesos 5 a 12). La inhibición por alta concentración de hidrógeno afecta sobre los procesos de consumo de ácidos grasos de cadena larga, valerato, butirato y propionato, y el amoníaco libre solo ejerce influencia sobre el proceso de consumo del acetato.

## Implementación de los procesos fisicoquímicos

Los microorganismos que desarrollan los procesos que conforman la digestión anaeróbica son altamente susceptibles a cambios repentinos en el ambiente anaeróbico; de esta forma los procesos fisicoquímicos que afectan directamente el medio son integrados al modelo con el objetivo de evaluar las condiciones físicas de este durante el desarrollo del proceso. En el modelo ADM-1 dos procesos fisicoquímicos han sido considerados, los procesos de interacción entre fases líquido-líquido y el proceso de transferencia de masa en la interfaz líquido-gas.

### Procesos líquido-líquido (reacciones ácido-base)

Dentro de las características del proceso de digestión anaeróbica se encuentra la sensibilidad respecto a la fluctuación del pH. Debido a la complejidad de los sustratos sobre los cuales se desarrolla el proceso, es necesario tener en cuenta el efecto que ejerce la presencia de sistemas amortiguadores (Buffer) como los ácidos grasos volátiles (acetato, propionato, butirato y valerato), además de bicarbonato y amoníaco, los cuales afectan directamente el valor del pH. Debido a que la inhibición por cambios de pH esta involucrada en el modelo, el comportamiento del pH debe ser monitoreado. Por lo tanto el modelo ADM-1 incluye las ecuaciones que determinan los equilibrios ácido-base para algunas de las especies químicas que se encuentran dentro del medio anaeróbico, las cuales tienen influencia en la concentración del ion hidrónico  $[H^+]$  y por ende en el valor del pH. Estos sistemas buffer han sido considerados durante el desarrollo del modelo ADM-1 mediante las correspondientes reacciones de asociación-dislocación de iones que pueden ser modeladas a través de la implementación de ecuaciones diferenciales (DE) o la implementación de ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE), las cuales describen el equilibrio químico del sistema en particular. Desde cada una de estas dos implementaciones el valor del pH puede ser calculado por medio de la estimación de la concentración del ion hidrónico  $[H^+]$ . Asimismo el modelo considera el desarrollo de mecanismos de inhibición, los cuales son determinados mediante la concentración de algunos iones específicos en la fase líquida del sistema [116].

Las interacciones químicas pueden ser implementadas mediante el modelamiento de los equilibrios de los sistemas amortiguadores como procesos de cinéticos bastante rápidos los cuales

se aproximan al equilibrio termodinámico (Implementación mediante ecuaciones diferenciales) no obstante también pueden modelarse estos equilibrios mediante procedimientos más simples (Implementación con ecuaciones algebraicas). En el modelo se incluyen cuatro ácidos grasos de cadena corta; ácido valérico, ácido butírico, ácido propiónico y ácido acético. Además cuatro ácidos inorgánicos son incluidos  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  (Debido a que  $H_2CO_3$  se disocia a  $CO_3^{2-}$  en dos pasos  $\ll$  ácido diprotico  $\gg$ , este se considera como dos tipos de ácido inorgánico) y  $NH_4^+$  [116]. Por definición el pH es calculado a partir de  $pH = -\log[S_{H^+}]$  donde  $S_{H^+}$  representa la concentración del ion hidrónio ( $H^+$ ). Además  $S_{H^+}$  es obtenido de la ecuación de balance de carga:

$$S_{cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - 2S_{CO_3^{2-}} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{an^-} = 0 \quad (4-24)$$

Donde  $S_{cat^+}$  representa la concentración de cationes disociados de las bases fuertes y  $S_{an^-}$  representa la concentración de aniones disociados de los ácidos fuertes. En la ecuación anterior se observa que los factores que acompañan a las concentraciones de los ácidos grasos de cadena corta se utilizan para realizar la conversión de unidades, transformando de [gDQO/L] a [mol/L]; además las concentraciones de cationes y aniones provenientes de bases y ácidos fuertes respectivamente, son incluidos debido a que estos pueden influenciar la carga neta de la fase líquida del medio anaeróbico y por lo tanto afectan el valor del pH.

## Procesos de equilibrio

Las razones cinéticas de reacción de los procesos fisicoquímicos son mucho más rápidas que las razones cinéticas de los procesos bioquímicos (la diferencia entre estos valores es de varios ordenes de magnitud). El tiempo de reacción de los procesos fisicoquímicos es tan corto que los procesos están ajustados siempre en el estado de equilibrio. De acuerdo a esta suposición, las ecuaciones diferenciales algebraicas pueden ser utilizadas para describir estos procesos. Tomando como ejemplo el  $H_2CO_3$  la reacción de esta especie es tomada como proceso de equilibrio, con una reacción neta y una constante de equilibrio como se muestra en la columna A de la tabla 4-1. La primera ecuación de la columna B muestra el balance de masa que se establece para el carbono inorgánico. Debido a que en la fase líquida la razón de especies disueltas de  $H_2CO_3:CO_2$  esta fija en (99.76):(0.24) a una temperatura de 25°C y es independiente tanto del pH como de la fuerza iónica, el termino  $S_{H_2CO_3}$  puede ser utilizado para representar ambos  $H_2CO_3$  y  $CO_2$  en la fase líquida con un pequeño error [39]. Con este resultado y combinando la segunda ecuación de la columna A y la ecuación de balance de masa, se obtiene la segunda ecuación de la columna B.

**Tabla 4-1.:** Ecuaciones de equilibrio para el ácido  $H_2CO_3$ .

A	B
$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	$S_{H_2CO_3} = S_{IC} \cdot S_{HCO_3}$
$K_{a,CO_2} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$	$S_{HCO_3^-} = \frac{K_{a,CO_2} S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}}$
$K_{a,CO_2} = 10^{(-pK_{a,CO_2})}$	

Donde  $S_{H_2CO_3}$  es la concentración del ácido,  $S_{HCO_3}$  es la concentración del ion bicarbonato,  $S_{IC}$  es la concentración de carbono inorgánico,  $K_{a,CO_2}$  es la constante de ionización del ácido y  $pK_{a,CO_2}$  representa el valor de  $-\log[K_{a,CO_2}]$ .

Hasta ahora se tienen tres incógnitas  $S_{H^+}$ ,  $S_{IC}$  y  $S_{HCO_3}$ , junto con las tres ecuaciones anteriores, de forma que es un sistema de ecuaciones resoluble. Todos los ácidos que están involucrados dentro de los procesos que conforman la digestión anaeróbica pueden ser implementados como procesos de equilibrio mediante ecuaciones diferenciales algebraicas, las cuales se encuentran consignadas en la tabla **D-3** del anexo D. No obstante el cálculo de los sistemas de ecuaciones diferenciales algebraicas consume tiempo, por ende si el sistema computacional no es bastante rápido, el cálculo de varias ecuaciones complejas y otros sistemas de ecuaciones como las ecuaciones que describen los procesos bioquímicos podría durar del orden de varios minutos, no obstante muchas veces se requieren varias iteraciones a partir del sistema implementado. Con base en estos requerimientos se ha desarrollado otro método en el cual se describen estos procesos como procesos dinámicos, el cual permite realizar el cálculo de estos sistemas de ecuaciones de una forma más rápida [116].

## Procesos dinámicos

Las reacciones de dislocación de los ácidos inorgánicos que están presentes en el medio anaeróbico tienen ambos sentidos: dislocación y asociación simultaneas del ácido y la base, estas semireacciones se suscitan a diferentes velocidades; para el caso del  $H_2CO_3$  se tienen las ecuaciones presentadas en la tabla (4-2). Por lo tanto cuando la constante  $k_{asso,CO_2}$  esta dada, la constante  $k_{diss,CO_2}$  puede obtenerse a partir de  $K_{a,CO_2}$ . Con base en estas reacciones de doble dirección, el proceso puede ser implementado mediante ecuaciones diferenciales. Sin embargo la desventaja de esta metodología es la alta rigidez del sistema.

Con el fin de implementar los procesos dinámicos dentro del modelo matemático, se encuentran dos aproximaciones que pueden ser utilizadas. La primera de estas aproximaciones se

**Tabla 4-2.:** Ecuaciones de equilibrio para el ácido  $H_2CO_3$ .

Descripción	Reacción
Razón de dislocación de $H_2CO_3$	$\gamma_{diss,CO_2} = k_{diss,CO_2} [H_2CO_3]$
Razón de asociación del $HCO_3^-$ y $H^+$	$\gamma_{asso,CO_2} = k_{asso,CO_2} [HCO_3^-][H^+]$
Constante de dislocación del ácido	$\frac{k_{diss,CO_2}}{k_{asso,CO_2}} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = K_{a,CO_2}$
$k_{diss,CO_2} = k_{asso,CO_2} K_{a,CO_2}$	

basa en la consideración de la dislocación y la asociación como procesos independientes, de forma que se tienen dos procesos expresados en dos ecuaciones como lo muestra la tabla **4-3**. La otra aproximación se basa en que la velocidad y dirección de la reacción depende de la diferencia entre la asociación y la dislocación [39]. Por lo tanto la reacción total es un proceso dinámico que puede ser expresado como se muestra en la ultima ecuación de la tabla **4-3**.

**Tabla 4-3.:** Ecuaciones de equilibrio para el ácido  $H_2CO_3$ .

Descripción	Reacción
Dislocación de $H_2CO_3$	$\rho_{diss,CO_2} = k_{diss,CO_2} S_{H_2CO_3} = k_{asso,CO_2} K_{a,CO_2} S_{H_2CO_3}$
Asociación de $HCO_3^-$ y $H^+$	$\rho_{asso,CO_2} = k_{asso,CO_2} S_{HCO_3^-} S_{H^+}$
Reacción total	$\rho_{A/B,CO_2} = k_{A/B,CO_2} S_{HCO_3^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,CO_2} \cdot S_{H_2CO_3}$

En la tabla **D-4** del anexo D se muestran cada una de las razones dinámicas de reacción para todos los ácidos en la forma de matriz de Petersen. Teóricamente todas las reacciones ácido-base involucradas en el modelo pueden ser implementadas mediante ambas aproximaciones: procesos de equilibrio o procesos dinámicos. En el modelo ADM-1, la concentración de los ácidos grasos de cadena corta y la concentración del ion amonio  $[NH_4^+]$  son implementados como procesos dinámicos [14].

## Procesos de transferencia en la interfaz líquido-gas

El biogás es una mezcla gaseosa que contiene metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), vapor de agua ( $H_2O_{(g)}$ ) además de trazas de otros gases como  $H_2$ ,  $N_2$  y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ). Por

lo tanto los procesos fisicoquímicos que suceden en la interfaz líquido-gas se modelan para simular la generación de estos gases durante el desarrollo del proceso de digestión anaeróbica. En la implementación del modelo ADM-1 se utiliza la aproximación del comportamiento de la transferencia de masa en la interfaz líquido-gas dada por la ley de Henry, la cual establece que la concentración de un gas en un líquido es proporcional a la presión parcial que ejerce este gas sobre el líquido [69]. Con base en la ley de Henry se pueden expresar las tasas de transferencia de gas en esta interfaz mediante la siguiente expresión:

$$\rho_{T,i} = K_L a \cdot (S_{Liq,i} - K_{H,i} P_{gas,i}) \quad (4-25)$$

Donde  $\rho_{T,i}$  es la razón específica de transferencia de masa del gas  $i$ ,  $K_L a$  es el producto del coeficiente global de transferencia de masa  $K_L$  y el área específica de transferencia  $a$ ,  $S_{Liq,i}$  es la concentración del gas  $i$  en la fase líquida,  $P_{gas,i}$  es la presión parcial del gas  $i$  en la fase gaseosa y  $K_{H,i}$  es el coeficiente de la ley de Henry para el gas  $i$ . En esta ecuación se requiere la presión parcial de cada gas de la mezcla gaseosa, la cual puede ser calculada mediante la ley del gas ideal:

$$P_{gas,i} = S_{gas,i} RT \quad (4-26)$$

Donde  $S_{gas,i}$  es la concentración del gas  $i$  en la fase gaseosa,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la Temperatura absoluta del gas. De igual forma la presión parcial que ejerce el vapor de agua en la fase gaseosa se calcula mediante la ecuación 4-27. La presión total de la mezcla de gases ( $P_{gas,total}$ ) se expresa mediante la ecuación 4-28.

$$P_{gas,H_2O} = 0,0313 \exp\left(5290 \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right]\right) \quad (4-27)$$

$$P_{gas,total} = P_{gas,CH_4} + P_{gas,H_2} + P_{gas,CO_2} + P_{gas,H_2O} \quad (4-28)$$

## Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura sobre los parámetros fisicoquímicos puede ser determinada mediante la ecuación de Van't Hoff, la cual permite estimar el comportamiento de la variación de las constantes de equilibrio ácido-base y las constantes de la ley de Henry respecto a la variación de la temperatura, de acuerdo a la siguiente ecuación [116].

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow K_2 = K_1 \cdot \exp\left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4-29)$$

Donde  $K_2$  es la constante desconocida a una temperatura  $T_2$ ,  $K_1$  es la constante conocida a una temperatura  $T_1$ ,  $\Delta H^\circ$  es el calor de reacción a presión y temperatura estándar.

### 4.3. Formulación del modelo

#### Razones de reacción

La concentración total de un componente dentro del sistema es afectada por los procesos en los cuales este componente participa como reactivo o como producto, por ejemplo la concentración de las poblaciones consumidoras de acetato es afectada tanto por la razón de consumo de acetato así como por el desarrollo del proceso de degradación de esta biomasa bacteriana. Todos los procesos en los cuales la especie (biológica o química) tiene alguna participación, generan un valor de un coeficiente estequiométrico en la columna que representa esta especie en la matriz de Petersen. El termino razón de reacción  $r_i$  para una especie es simplemente la sumatoria de los productos de los coeficientes estequiométricos ( $\nu_{ij}$ ) y la expresión para la razón cinética del proceso ( $\rho_j$ ).

$$r_i = \sum_j \nu_{ij} \cdot \rho_j \quad (4-30)$$

#### Ecuaciones en la fase líquida

El balance de masa de cualquier sistema cerrado consiste en los términos de ingreso, salida, acumulación y reacción. Los términos de entrada y salida son los términos de transporte, los cuales son definidos mediante la razón de flujo de influente y efluente así como por las propiedades físicas del sistema, el termino de acumulación esta representado mediante el termino de variación de concentración de la especie, mientras que el termino para la razón de reacción puede ser obtenido de la matriz de procesos. De acuerdo al balance de masa, el estado de cada componente en la fase líquida puede ser expresado de la siguiente forma:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in} \cdot S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} \cdot S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j} \quad (4-31)$$

En esta ecuación el ultimo termino representa la razón de reacción del proceso  $j$ . Esta ecuación describe un tanque reactor con alimentación y agitación continua (CSTR, por sus siglas en inglés), sin embargo en caso de que el reactor sea alimentado en forma discontinua o por tandas y el volumen de la fase líquida sea constante, la ecuación puede ser simplificada como sigue;

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j} \quad (4-32)$$

Las ecuaciones explícitas que conforman el modelo para las variables de estado solubles y particuladas en la fase líquida; para un sistema estático con alimentación discontinua son mostradas en el anexo D en las tablas **D-1** y **D-2** respectivamente.

## Ecuaciones de la fase gaseosa

El modelo ADM-1 considera en la fase gaseosa tres tipos de gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ; cuya composición es representada mediante la ecuación del balance de masa en el volumen gaseoso del reactor.

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{q_{gas} \cdot S_{gas,i}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (4-33)$$

Donde  $V_{gas}$  y  $V_{liq}$  representan el volumen de la fase gaseosa y líquida del reactor respectivamente. Las ecuaciones para la concentración de las especies químicas en estado gaseoso se muestran en el anexo D en las tablas **D-6**, **D-7**, **D-8**.

## Implementación de los procesos fisicoquímicos mediante ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE)

Al igual que los procesos bioquímicos, los procesos fisicoquímicos que se describen mediante el modelo ADM-1 pueden ser implementados a través de las metodologías ya señaladas de ecuaciones diferenciales algebraicas y ecuaciones diferenciales (DAE y DE, respectivamente, por sus siglas en inglés). Tomando como ejemplo la especie química carbono inorgánico representada por  $S_{IC}$ , el balance de masa esta expresado mediante;

$$\frac{dS_{liq,IC}}{dt} = \frac{q_{in} \cdot S_{in,IC}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} \cdot S_{liq,IC}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{IC,j} - \rho_{T,CO_2} \quad (4-34)$$

Donde  $\rho_{T,CO_2}$ , se obtiene de la ecuación que representa la transferencia de gas dióxido de carbono en la interfaz líquido-gas. La ecuación anterior junto con la ecuación que representa la reacción de equilibrio del sistema ácido-base y el balance de carbono inorgánico generan un sistema de ecuaciones resoluble.

## Implementación de los procesos fisicoquímicos mediante ecuaciones diferenciales (DE)

Cuando se utiliza un sistema de ecuaciones diferenciales para realizar la simulación del comportamiento de la especie química carbono inorgánico ( $S_{IC}$ ) por ejemplo, se encuentra que este sistema esta compuesto de las ecuaciones de balance de masa para el sistema dinámico, la ecuación que describe la reacción dinámica del sistema ácido-base y la ecuación de transferencia de masa en la interfaz líquido-gas. La tabla **4-4** muestran cada una de estas ecuaciones.

**Tabla 4-4.:** Ecuaciones diferenciales para la implementación de los procesos fisicoquímicos.

$\frac{dS_{liq,CO_2}}{dt} = \frac{q_{in} \cdot S_{in,CO_2}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} \cdot S_{liq,CO_2}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{IC,j} - \rho_{T,CO_2} + \rho_{A/B,CO_2}$
$\frac{dS_{liq,HCO_3^-}}{dt} = \frac{q_{out} \cdot S_{liq,HCO_3^-}}{V_{liq}} - \rho_{A/B,CO_2}$
$\rho_{A/B,CO_2} = k_{A/B,CO_2} (S_{HCO_3^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,CO_2} \cdot S_{H_2CO_3})$

Las ecuaciones que describen los procesos fisicoquímicos para un sistema estático con alimentación discontinua son mostradas en el anexo D en las tablas **D-3**, **D-4**, **D-5**.

## Evaluación computacional

Los sistemas de ecuaciones que simulan el comportamiento de las especies químicas, y poblaciones bacterianas responsables del proceso, generan una carga numérica sobre la plataforma utilizada para generar la simulación, la cual debe ser capaz de manejar esta gran cantidad de ecuaciones con constantes de tiempo en escalas diferentes; tales como las reacciones biológicas lentas [días<sup>-1</sup>], reacciones fisicoquímicas intermedias [minutos<sup>-1</sup>], y las reacciones químicas rápidas [segundos<sup>-1</sup>]. El amplio rango en el que se encuentran las constantes de tiempo que conforman el modelo ADM-1 y la restricción numérica que ejercen sobre el sistema computacional se denomina comúnmente rigidez del sistema (*Stiffness*) [116]. A su vez estas diferentes escalas de tiempo implican que el modelo debe desarrollarse manteniendo las constantes de tiempo de los procesos más lentos, y la consideración desde un punto de vista práctico de las variables de estado con constantes de tiempo más rápidas como cambios instantáneos. Por lo tanto las variables de estado de los procesos cuasi-instantáneos deben ser considerados mediante ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE) en lugar de ecuaciones diferenciales (DE), lo cual no implica necesariamente un aumento en el porcentaje de error de la simulación y sin embargo permite la reducción de los requerimientos computacionales para la integración conjunta de las variables de estado [39].

# 5. Desarrollo experimental

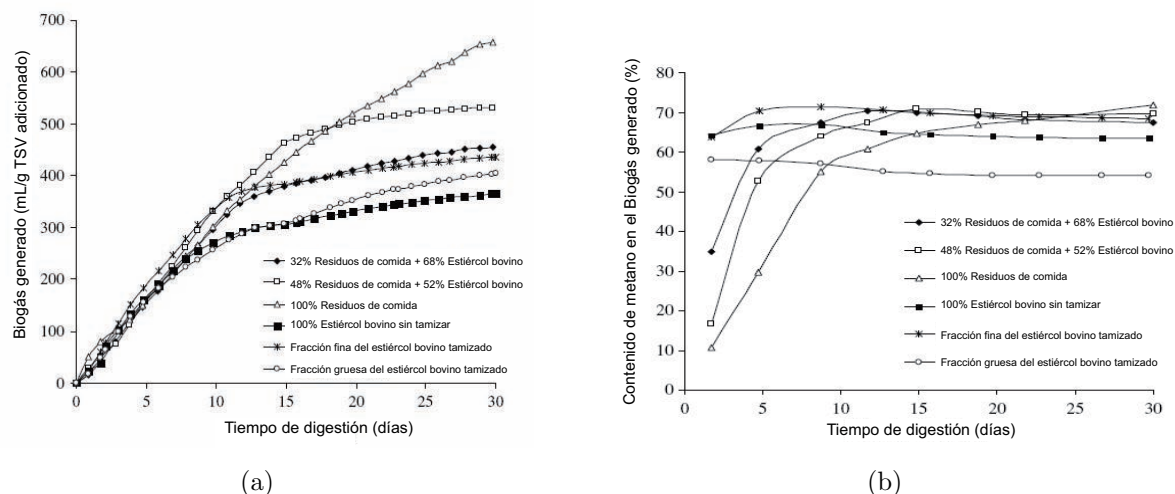
## 5.1. Ensayos de biodegradabilidad anaeróbica

Hace algunas décadas el proceso de digestión anaeróbica era evaluado mediante el desarrollo de pruebas experimentales sobre sistemas a escala de planta piloto. La realización de estos estudios requería la utilización de gran cantidad de energía para el desarrollo del proceso, además considerables periodos de tiempo para permitir la adaptación de las poblaciones de microorganismos y la operación estable del sistema [64]. Por lo tanto se precisó el desarrollo de un procedimiento más eficiente para la determinación de la cinética bioquímica y la evaluación del desempeño del proceso. A finales de la década de 1970, Owen et al. [101], presentaron procedimientos para la realización de ensayos de toxicidad anaeróbica y potencial bioquímico de metanización (ATA y BMP respectivamente, por sus siglas en inglés). A partir de la publicación de estos protocolos y de una modificación realizada sobre las metodologías originales [102], se ha considerado esta técnica como el método más conveniente para la evaluación del proceso de digestión anaeróbica de forma rápida, confiable y de bajo costo [51].

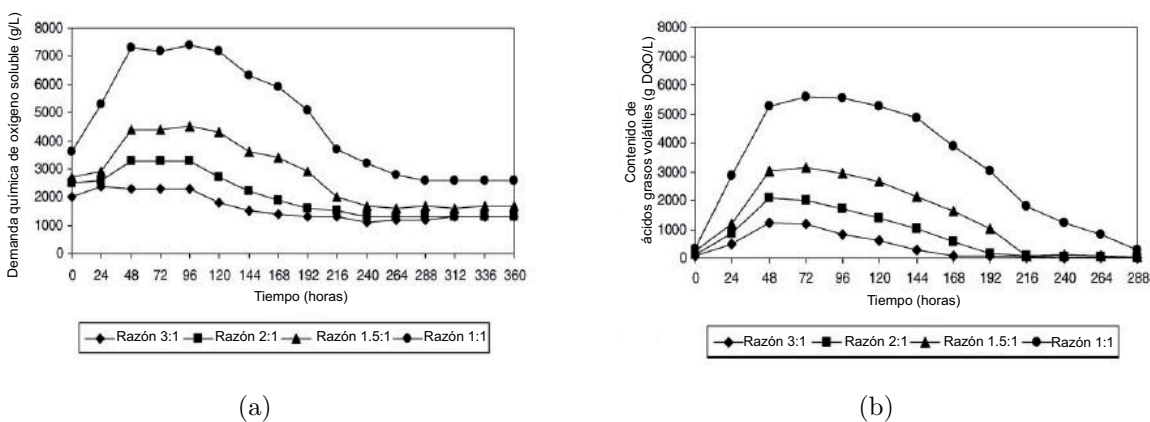
El montaje de estos protocolos también denominados como ensayos de biodegradabilidad anaeróbica, se realiza en reactores por tandas (tipo Batch) en los cuales el sustrato se incuba en botellas cerradas, mezclado con un volumen determinado de inóculo con una baja concentración de carbono inorgánico y soluciones químicas que permiten el completo desarrollo de las poblaciones bacterianas. Adicionalmente se montan reactores que contienen únicamente inóculo y soluciones minerales, con el fin de comparar las mediciones realizadas sobre estos reactores y los reactores con mezcla sustrato/inóculo; lo cual permite establecer la producción neta del metabolito evaluado. La incubación se lleva a cabo en frascos sellados mantenidos a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por un periodo mayor a 30 días. Los frascos pueden tener un volumen total entre 60 mL y 1000 mL; considerando el volumen de la fase gaseosa en un porcentaje entre 10 % y 30 % del volumen total del reactor. El ensayo se considera valido si se obtiene un porcentaje de degradación mayor al 60 % a un pH en el rango de  $7 \pm 1$  [60, 7].

Con base en estas metodologías se han desarrollado algunas investigaciones sobre la digestión anaeróbica de diferentes tipos de desechos orgánicos biodegradables con el fin de estimar el potencial de biometanización o biodegradabilidad anaeróbica de estos residuos [27, 13, 19, 21, 61, 52, 35]. Dentro de estos estudios se resalta las investigación realizada por El-Mashad et al. [35], quienes mediante esta metodología evaluaron la biodegradabilidad anaeróbica de una mezcla de residuos correspondiente a estiércol bovino y residuos orgánicos provenientes de una cocina doméstica. Similarmente Raposo et al. [112], evaluó la biodegradabilidad anaeróbica de una variedad específica de maíz. Las gráficas de las figuras **5-1** y **5-2** muestran

la tendencia general de las curvas obtenidas tanto para la producción acumulada de metano y la composición aproximada del gas generado así como para la variación de la demanda química de oxígeno y el contenido de ácidos grasos volátiles reportadas en cada una de estas investigaciones respectivamente.



**Figura 5-1.:** (a). Variación de la producción acumulada de biogás y (b). Variación del contenido de metano en el biogás durante experimentos sobre la codigestión anaeróbica de muestras de estiércol bovino y residuos orgánicos generados normalmente en una cocina doméstica. [35]



**Figura 5-2.:** (a). Variación de la demanda química de oxígeno soluble y (b). Variación del contenido de ácidos grasos volátiles (acidez total) durante la evaluación del potencial bioquímico de generación de metano a partir muestras de maíz mezclada con inóculo bajo diferentes razones de sustrato/inóculo. [112]

## Métodos para la determinación de la biodegradabilidad anaeróbica

### Técnicas basadas en el consumo del sustrato

La disminución de algunos de los componentes del sustrato debido al consumo de estos por parte de los microorganismos que desarrollan el proceso de digestión anaeróbica, puede ser utilizada como base para establecer la biodegradabilidad anaeróbica del residuo. Estas mediciones se basan en la determinación de parámetros tales como análisis de sólidos (totales, suspendidos, fijos, volátiles), demanda química de oxígeno (total y soluble), carbono orgánico total, nitrógeno orgánico total, nitrógeno Kjeldahl e inclusive el seguimiento de algún compuesto específico que esta presente en el sustrato. Dentro de estas mediciones, la determinación periódica de la demanda química de oxígeno soluble ( $DQO_{soluble}$ ) junto con el análisis de sólidos, constituyen un conjunto de parámetros primarios que permiten monitorear periódicamente el desarrollo del proceso de biodegradación de la materia orgánica [101, 41, 148]. El balance de la DQO del sustrato antes y después de realizado el tratamiento anaeróbico permite ilustrar el concepto de la biodegradabilidad anaeróbica de un residuo [22, 32, 27].

### Técnicas basadas en la medición del biogás o gas metano generado

La medición del potencial de biometanización se realiza mediante una prueba respirométrica en la cual se desarrolla la medición del biogás o metano producida por una cantidad conocida de residuo orgánico biodegradable bajo condiciones anaeróbicas desarrollando este proceso en un ensayo por tandas [55]. Existen diferentes metodologías para realizar la medición del gas generado (biogás, gas metano o dióxido de carbono), las cuales se diferencian en la forma en la cual se establece el volumen de gas generado a partir de la digestión anaeróbica del residuo orgánico bajo estudio. Dentro de estas técnicas se encuentra la medición de gas mediante el desplazamiento de soda (método volumétrico), la medición de la cantidad de gas respecto a la presión interna del reactor (método manométrico) y el análisis de la composición sobre una muestra de biogás mediante cromatografía de gases [32].

El método volumétrico se basa en la medición del volumen de gas producido durante la digestión anaeróbica de un compuesto orgánico biodegradable. El volumen de metano es determinado luego de que el dióxido de carbono presente en el biogás es retenido mediante el burbujeo del biogás en una solución fuertemente alcalina ( $pH > 12$ ). En otros estudios se han reportado la medición del volumen de biogás mediante el desplazamiento del pistón de una jeringa unida al sello de caucho de los reactores anaeróbicos, o mediante el desplazamiento de agua en un sistema con botella de compensación de presión [139, 39]. Por otra parte en el método de medición manométrico el gas producido se mantiene en un volumen constante

(espacio de la cabeza del reactor), y la cantidad de gas es determinada mediante la ley de los gases ideales cuando se realiza la medición del incremento de presión al interior del reactor [41, 43, 19].

Finalmente la composición del biogás generado puede estimarse mediante análisis de cromatografía de gases, el cual se realiza sobre una muestra que es extraída a través de una jeringa, posteriormente la muestra es inyectada directamente en el cromatógrafo y el instrumento presenta el contenido aproximado de cada uno de los gases presentes en función del tiempo que se tarda cada gas en hacer el recorrido a través del aparato [32, 27].

## 5.2. Sustrato bajo análisis

### Residuo orgánico biodegradable

El residuo utilizado para el desarrollo de este estudio sobre codigestión anaeróbica es una mezcla homogeneizada de estiércol bovino y desechos cítricos (Naranja) [*Citrus Sinensis*-Variedad Valencia] denominando desechos cítricos al contenido de cascara, fibras internas, semillas que se obtiene en el proceso de extracción del jugo de la naranja. En la mezcla homogeneizada se utilizaron fracciones másicas iguales de cada residuo (estiércol bovino y desechos cítricos) es decir los residuos se encuentran en proporción másica de 50 % cada uno. Los residuos cítricos fueron previamente seleccionados, posteriormente se realizó un pretratamiento mecánico mediante el cual los residuos cítricos fueron cortados y molidos hasta alcanzar un tamaño de aproximadamente 0.5 mm, seguidamente el residuo cítrico fue dejado al aire libre durante algunas horas. Este pretratamiento se realizó para permitir la evaporación de la mayor cantidad de los aceites esenciales contenidos en la parte exterior de la cascara de la naranja (*Exocarpio*). Luego de este pretratamiento los residuos cítricos fueron mezclados con la muestra de estiércol fresco obtenido de una finca en una población cercana a Bogotá. Para solubilizar los residuos, se diluyó la mezcla con agua obtenida del suministro normal proveniente del acueducto de Bogotá, la mezcla final presentó una proporción final de 0.33 kg de mezcla/L. Sobre esta mezcla de sustratos, se realizaron análisis fisicoquímicos similares a los que fueron realizados sobre el lodo proveniente de la PTAR el Salitre. Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla 5-1.

### Inóculo

De acuerdo a la metodología establecida para la realización de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica se requiere la utilización de un inóculo mediante el cual se asegure la presencia de poblaciones de microorganismos metanógenos y por consiguiente la digestión anaeróbica del residuo bajo estudio en un tiempo corto no superior a los 40 días. Igualmente la degradación del sustrato hasta metano depende en gran medida de la actividad

**Tabla 5-1.:** Características fisicoquímicas de la mezcla homogeneizada de residuos orgánicos biodegradables.

Parámetro	Unidad	Valor
Sólidos Totales Totales (STT)	mg/L	84865
Sólidos Totales Fijos (STF)	mg/L	18475
Sólidos Totales Volátiles (STV)	mg/L	66390
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	20300
Sólidos Suspendidos Fijos (SSF)	mg/L	5200
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	mg/L	15100
DQO Soluble (DQO <sub>S</sub> )	mg O <sub>2</sub> /L	28400
pH	Unidades de pH	6.13

metanogénica del inóculo utilizado [133]. Para el desarrollo de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica se debe utilizar un lodo con una actividad metanogénica específica en el rango comprendido entre (0.05 y 1.2 gDQO/gSSVdía) [41]. Este valor para la actividad metanogénica específica se prevé con base en los resultados presentados por Forero et al. [43], quienes evaluaron cinco lodos obtenidos de plantas de tratamiento en diferentes ciudades del país. En ese estudio, se encontró que la actividad metanogénica específica (AME) del lodo anaeróbico obtenido de las instalaciones de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) el Salitre, presentaba un valor de 0.1 gDQO-CH<sub>4</sub>/g SSVdía el cual es comparable con los valores recomendados para los lodos domésticos digeridos; los cuales deben estar en el rango entre (0.02 - 0.2 gDQO-CH<sub>4</sub>/g SSVdía) [32]. Debido a la factibilidad de obtención del lodo anaeróbico del tipo floculento, proporcionado por la empresa de acueducto de la ciudad de Bogotá, se optó por utilizar este lodo como material inoculante para el desarrollo de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica de la mezcla de residuos bajo estudio. Se obtuvo una muestra del lodo anaeróbico (8 L) tomados a través de la válvula de purga en la estación de bombeo de lodos de reticulación de uno de los digestores principales en las instalaciones de la PTAR el Salitre - Bogotá. La muestra de lodo obtenida, se trasladó inmediatamente a las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental en la Universidad Nacional-Sede Bogotá y se mantuvo en refrigeración a 4°C, hasta el día siguiente en el cual se desarrollaron los análisis de sólidos sobre la muestra de lodo anaeróbico. El proceso de refrigeración de la muestra de lodo se realiza para desacelerar el proceso de digestión anaeróbica que continúan realizando los microorganismos presentes en el lodo; esto se evidencia por la presurización del recipiente que contiene el lodo incluso cuando es mantenido a baja temperatura. Para el desarrollo de las mediciones de caracterización del lodo anaeróbico se realizó la agitación

del recipiente que contenía el lodo obtenido de la PTAR el Salitre, se procedió a la medición de una muestra de 250 mL del lodo. Sobre la muestra se desarrollaron los procedimientos de caracterización mediante la determinación del contenido de sólidos totales (ST), sólidos totales volátiles (STV), sólidos totales suspendidos (SST), y sólidos suspendidos volátiles (SSV) de acuerdo al procedimiento descrito en los estándares para el análisis de las aguas de desecho [6], el cual esta consignado en el anexo A. La tabla 5-2 relaciona los valores obtenidos en la caracterización del lodo proveniente de la PTAR el Salitre.

**Tabla 5-2.:** Características Lodo PTAR el Salitre.

Parámetro	Unidad	Valor
Sólidos Totales Totales (STT)	mg/L	37640
Sólidos Totales Fijos (STF)	mg/L	14900
Sólidos Totales Volátiles (STV)	mg/L	22740
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	32550
Sólidos Suspendidos Fijos (SSF)	mg/L	14450
Sólidos Suspendidos Volátiles (SST)	mg/L	18100
Alcalinidad	mg/L	1290
pH	Unidades de pH	6.3
Actividad Metanogénica Especifica, [43]	g DQO-CH <sub>4</sub> /g SSV·d <sup>-1</sup>	0.1

### 5.3. Diseño experimental y procedimientos

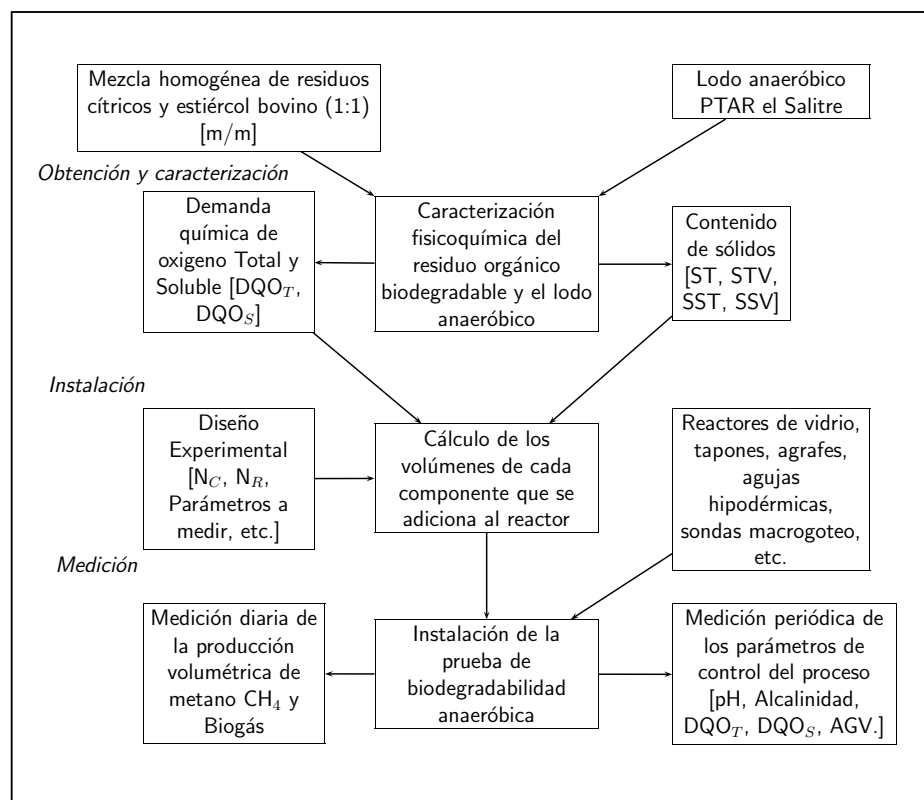
El desarrollo experimental consistió en la instalación de los sistemas requeridos para la determinación de la biodegradabilidad anaeróbica de la mezcla homogeneizada de residuos cítricos y estiércol bovino, como una adaptación de las técnicas propuestas por diversos autores [15, 101, 120, 41] así como en la norma ISO 11734 (1995) [60, 7]. Esta técnica desarrollada a una temperatura constante permite evaluar los parámetros de control del proceso de digestión anaeróbica de un residuo en particular durante un periodo de 30 a 45 días. El método consiste en la medición del gas metano y del biogás generado en los reactores anaeróbicos con alimentación por tandas (tipo batch) en los cuales se depositan las muestras de lodo metanogénico activo, el residuo a evaluar y las soluciones minerales. Adicionalmente se instalan reactores de control los cuales contienen lodo metanogénico activo, y el volumen de residuo se reemplaza por un volumen equivalente de soluciones del medio mineral.

El diseño experimental implementado consistió en la utilización de tres razones de carga orgánica (razón sustrato/inóculo) correspondientes a los valores (1:1, 2:1 y 3:1) de las cuales se montaron 4 reactores para las cargas (1:1 y 3:1) y 2 reactores para la carga (2:1), esta configuración fue escogida debido a la restricción de espacio en el baño termostático disponible para la realización de los ensayos correspondientes a este estudio. El diseño experimental contempló la realización de 5 mediciones periódicas de los parámetros de control del proceso sobre los reactores con las razones de carga (1:1 y 3:1), desarrolladas sobre muestras tomadas en el momento de realizar el montaje y sobre muestras tomadas de los cuatro reactores que se descartaron periódicamente. Similarmente sobre la razón de carga (2:1) se desarrollaron tres mediciones realizadas en tiempos equidistantes respecto a la duración total determinada para el ensayo; estas mediciones se realizaron sobre una muestra tomada en el momento del montaje de los ensayos y sobre muestras obtenidas al descartar periódicamente cada uno de los dos reactores utilizados en el ensayo para esta razón de carga. Dado que la producción de metano y biogás son los parámetros clave para la determinación de la biodegradabilidad anaeróbica, se incluyó dentro del plan experimental el seguimiento de la producción volumétrica diaria y acumulada de cada uno de estos gases, medidos mediante la técnica de desplazamiento volumétrico anteriormente descrita. Por consiguiente las mediciones del gas metano generado se desarrollaron sobre los reactores de tratamiento instalados (4 para cada una de las razones de carga 1:1 y 3:1, 2 para la razón de carga 2:1 y 1 para reactor de control con lodo); y la medición de la producción de biogás generado se desarrollo sobre los reactores adicionales instalados (1 para cada una de las razones de carga evaluadas). Los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica del residuo bajo estudio se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Operaciones y Procesos perteneciente al Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, la metodología utilizada en el montaje de estos ensayos se basó en el desarrollo de las siguientes etapas, las cuales son mostradas en forma de diagrama en la figura **5-3**:

- Obtención, caracterización y análisis de la muestra de lodo anaeróbico proveniente de un digestor con operación estable; esta caracterización se realiza con el fin de determinar el contenido de sólidos suspendidos totales, el cual es un parámetro comparable con la cantidad de biomasa microbiana presente en el lodo.
- Recolección y caracterización de la muestra de los residuos orgánicos que conforman la mezcla de sustratos bajo estudio. La caracterización se oriento hacia la determinación del valor de la demanda química de oxígeno soluble  $DQO_{soluble}$  del residuo, debido a que este es un parámetro clave para el desarrollo de los cálculos de la carga orgánica en los reactores que se utilizaron en el ensayo de biodegradabilidad anaeróbica.
- Cálculo de los volúmenes de lodo anaeróbico, medio mineral, mezcla de sustrato y solución reductora que se adicionaron al reactor para la realización del ensayo, estos

volúmenes se calculan en función de una carga establecida en términos de [g DQO del sustrato/g SSV del lodo anaeróbico].

- Realización del montaje experimental de acuerdo a la metodología reportada para determinar la biodegradabilidad anaeróbica del residuo orgánico.
- Desarrollo de las mediciones diarias establecidas: producción de metano y biogás para las tres cargas evaluadas y la producción de metano del reactor de control.
- Desarrollo de las mediciones periódicas de los parámetros de control del proceso: contenido de ácidos grasos volátiles,  $DQO_{total}$  y  $DQO_{soluble}$  del residuo, pH y alcalinidad. Estas mediciones se realizan mediante la eliminación de uno de los reactores de cada carga evaluada de cuyo contenido se toman las muestras para realizar las mediciones mencionadas.



**Figura 5-3.:** Esquema general de procedimientos realizados para el montaje de las pruebas de biodegradabilidad anaeróbica.

### Cálculo de los volúmenes de los componentes en el reactor

De acuerdo a la metodología implementada, se requiere la adición de un conjunto de soluciones químicas en cada uno de los reactores utilizados para el desarrollo de las pruebas de biodegradabilidad anaeróbica de la mezcla de residuos bajo estudio [11]. Los componentes químicos de cada solución se muestran en el anexo (A). Los volúmenes de cada uno de los componentes que se adicionan al reactor se calculan en función de los parámetros fisicoquímicos determinados en las etapas de caracterización del lodo anaeróbico utilizado como inóculo y de la mezcla de sustratos que se utiliza como residuo en los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica. La figura 5-4-b muestra esquemáticamente los volúmenes de componentes adicionados al reactor durante el montaje de las pruebas. De acuerdo al plan experimental se seleccionaron tres razones de carga orgánica diferentes (1:1, 2:1, 3:1)[g DQO<sub>total</sub>/g SSV], además se estableció el volumen del reactor que va ser utilizado por la fase líquida; estos parámetros son fundamentales para desarrollar los cálculos de los volúmenes de los componentes para que se mantenga la concentración establecida mediante la razón de carga orgánica seleccionada. En el cálculo de los volúmenes se consideró la adición de un volumen correspondiente al 6% del volumen de la fase líquida del reactor para el contenido de la solución reductora. La selección de las cargas orgánicas se realizó teniendo en cuenta la consideración establecida sobre el rango de concentración del lodo en cada uno de los reactores utilizado para cada carga orgánica el cual debe estar entre 1500 mg SSV/L y 3000 mg SSV/L [42], además se recomienda que las razones de sustrato/inóculo se encuentren en el rango de 1:1 a 3:1 [78]. La tabla 5-3 relaciona los parámetros seleccionados para la operación de los reactores durante los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica. A continuación se muestran los cálculos desarrollados para establecer los volúmenes de cada uno de los componentes que se adicionan al reactor específicamente para la razón de carga (1:1).

**Tabla 5-3.:** Parámetros iniciales para el cálculo de los volúmenes de componentes en cada reactor.

Parámetros iniciales SSV-Lodo: 18100 mg/L DQO <sub>T</sub> -Residuo: 28400 mg/L		
Razón de carga (g DQO/g SSV)	DQO <sub>T</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	SSV (mg/L)
1:1	2000	2000
2:1	4000	2000
3:1	6000	2000

- Volumen de Lodo

Para calcular el volumen del lodo se aplica la siguiente relación donde  $V_{Lodo}$  es el volumen de lodo en el reactor necesario para cumplir con la razón de carga orgánica,  $V_{Líquido}$  es el volumen de la fase líquida en el reactor,  $SSV_R$  es la concentración de SSV en la fase líquida del reactor y  $SSV_{Lodo}$  es la concentración de SSV en el lodo.

$V_{Lodo} = \frac{V_{Liquido} \cdot SSV_R}{SSV_{Lodo}}$
$V_{Lodo} = \frac{420 \text{ mL} * 2000 \text{ mg/L}}{18100 \text{ mg/L}} = 46.40 \text{ mL}$

- Volumen de Mezcla de residuos

Para calcular el volumen de la mezcla de residuos se aplica la siguiente relación donde  $V_{Residuos}$  es el volumen de la mezcla de residuos en el reactor necesario para cumplir con la razón de carga orgánica  $DQO_R$  corresponde a la DQO en el reactor requerida para cumplir con la razón de carga  $DQO_{Residuos}$  corresponde a la concentración de la DQO en el residuo.

$V_{Residuos} = \frac{V_{Liquido} * DQO_R}{DQO_{Residuos}}$
$V_{Residuos} = \frac{420 \text{ mL} * 2000 \text{ mgO}_2/\text{L}}{28400 \text{ mgO}_2/\text{L}} = 29.57 \text{ mL}$

- Volumen de la solución reductora

Para calcular el volumen de la solución reductora se aplica la siguiente relación donde  $V_{Reductora}$  corresponde al volumen de la solución reductora que se adiciona para mantener las condiciones anaeróbicas al interior del reactor.

$V_{Reductora} = V_{Liquido} * 0.06$
$V_{Reductora} = 420 \text{ mL} * 0.06 = 25.2 \text{ mL}$

- Volumen del medio Balch

Para calcular el volumen del medio Balch se aplica la siguiente relación donde  $V_{MedioBalch}$  corresponde al volumen de la solución de Medio de cultivo Balch necesario para el desarrollo bacteriano.

$V_{MedioBalch} (\text{mL}) = V_{Liquido} (\text{mL}) - V_{Lodo} (\text{mL}) - V_{Residuos} (\text{mL}) - V_{Reductora} (\text{mL})$
$V_{MedioBalch} = 420 \text{ mL} - 46.4 \text{ mL} - 29.6 \text{ mL} - 25.2 \text{ mL} = 318.8 \text{ mL}$

En la misma forma se calculan los volúmenes de los componentes que hacen parte de la fase líquida de los reactores con las diferentes cargas, la tabla 5-4 relaciona estos volúmenes para cada una de las tres cargas que se evaluaron.

**Tabla 5-4.:** Volúmenes de cada componente para cada carga orgánica

Parámetro	Razón de carga 1:1	Razón de carga 2:1	Razón de carga 3:1
Volumen del reactor	420 mL	420 mL	420 mL
Volumen del lodo	46.4 mL	46.4 mL	46.4 mL
Volumen de mezcla residuos	29.6 mL	59.2 mL	88.7 mL
Volumen solución reductora	25.2 mL	25.2 mL	25.2 mL
Volumen de medio Balch	318.8 mL	289.2 mL	259.7 mL

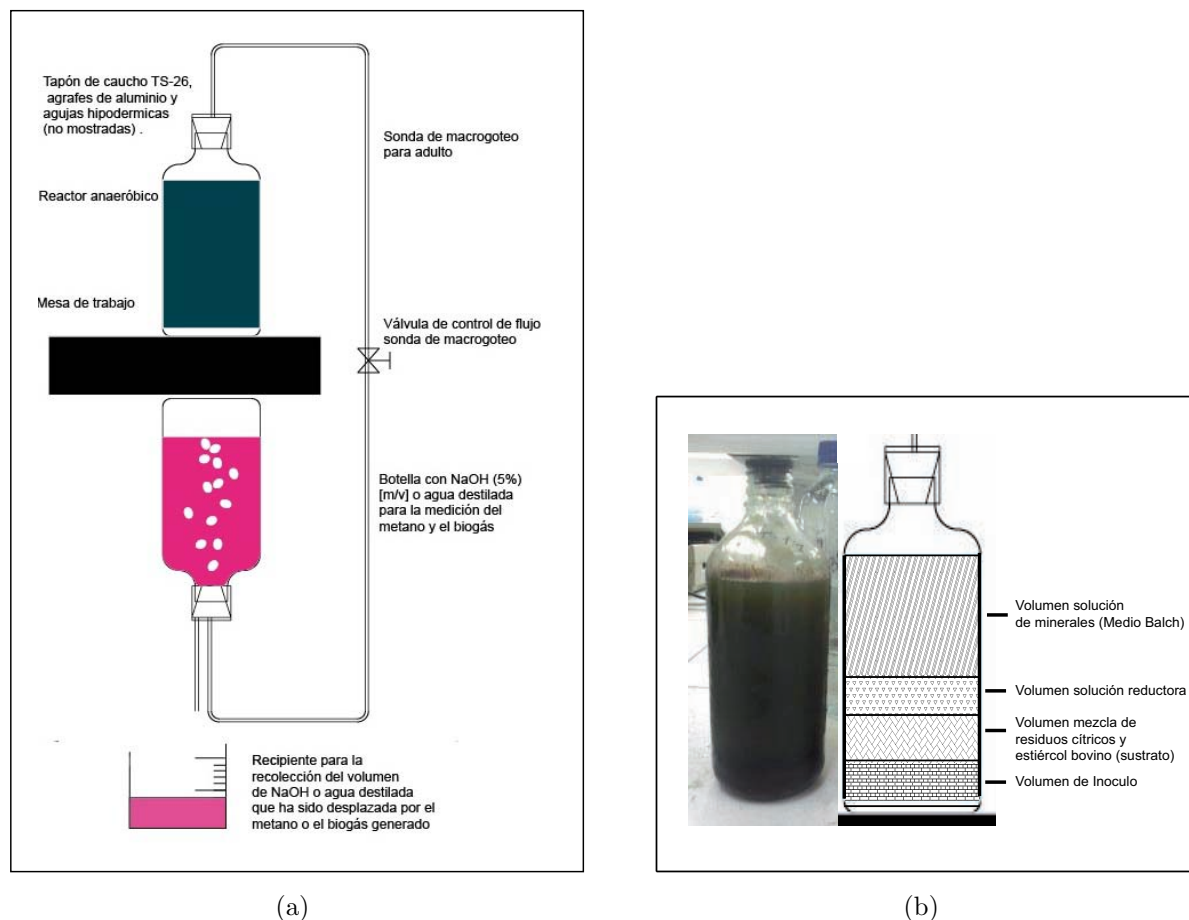
## 5.4. Equipo experimental

### Reactores

Para la realización del montaje de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica de régimen estático por tandas, se utilizaron botellas de vidrio con una capacidad máxima de 530 mL, de los cuales se utilizaron 420 mL como fase líquida y aproximadamente 110 mL de fase gaseosa. Con el objetivo de mantener las condiciones anaeróbicas dentro de cada uno de los reactores se utilizaron agrafes de aluminio, los cuales sujetaban fuertemente el tapón de caucho contra la boca de la botella. La figura 5-4-a muestra el esquema general de conexión entre cada uno de los reactores utilizados durante los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica y las botellas utilizadas para medición del biogás y el gas metano.

### Baño termostático

Para realizar la incubación del sustrato se utilizó un baño termostático marca *Emmert*<sup>®</sup>, el cual está construido de acero inoxidable y presenta una capacidad máxima de aproximadamente 20 L. El rango de temperatura ajustable del equipo se encuentra entre 10°C a 95°C y las dimensiones útiles del baño en las direcciones largo, ancho y alto son (400 mm, 350 mm y 200 mm) respectivamente.



**Figura 5-4.:** (a.) Esquema general de conexión de los reactores utilizados en el montaje de las pruebas de biodegradabilidad anaeróbica. (b.) Componentes adicionales al reactor de tratamiento durante los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica.

### Instalación del ensayo de biodegradabilidad anaeróbica

Para la realización del montaje del ensayo, se utilizó un conjunto de implementos tales como instrumentos de medición, botellas de vidrio, tapones, agrafes, etc., los cuales hacen parte de los recursos de la planta física del laboratorio de Operaciones y Procesos adscrito al Laboratorio de Ingeniería Ambiental en la Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá. Para iniciar la instalación de las pruebas de biodegradabilidad anaeróbica se procedió a realizar la inspección del baño termostático utilizado en la prueba, sobre el cual se realizaron mediciones periódicas de temperatura con lo cual se comprobó el estado de funcionamiento del aparato. Posteriormente se procedió a la preparación de cada una de las soluciones utilizando reactivos e instrumentos de medición de calidad analítica, los cuales fueron suministrados por el personal del laboratorio. La lista de los reactivos utilizados y la metodología para la preparación de cada solución se encuentran en el anexo (A). Una vez preparados el medio de cultivo y la solución reductora se procedió a realizar la medición de los volúmenes de residuo

y de lodo anaeróbico que debía adicionarse a cada reactor perteneciente a una carga específica, de acuerdo con los cálculos desarrollados en la sección anterior. Los volúmenes de cada componente fueron medidos mediante una probeta graduada y se adicionaron en estricto orden de acuerdo al procedimiento establecido, finalmente se procedió al sellado hermético de los reactores a través de los tapones y agrafes utilizando una agrafadora manual.

De acuerdo al plan experimental se realizó la medición del volumen de metano y biogás total generado por cada una de las cargas orgánicas utilizadas en el ensayo. Por lo tanto se procedió a la preparación de la soda que sería utilizada para la medición del volumen de metano según el método volumétrico. Esta solución acuosa de NaOH al 5% (m/v) fue adicionada en cada botella utilizada para la medición del metano, posteriormente se procedió a realizar el sellado hermético con tapón de caucho y agrafes como fue descrito anteriormente. Este mismo procedimiento se realizó para la configuración de las botellas con agua destilada que se utilizaron para la medición del biogás total generado en cada uno de los reactores seleccionados de cada una de las cargas ensayadas. Mediante la utilización de sondas de macrogoteo para adulto y agujas hipodérmicas, se realizó la conexión entre los reactores anaeróbicos y las botellas en las cuales se realizó la medición del contenido de biogás y el contenido de metano. Cada una de las agujas insertadas en los tapones fue recubierta con silicona de curado acético, con el fin de garantizar la hermeticidad de los reactores. Una vez desarrollada la interconexión entre los reactores de tratamiento anaeróbico y la botella con soda o agua destilada, se procedió a colocar cada uno de estos reactores dentro del baño termostático. A su vez cada botella de medición fue colocada boca abajo sujeta a la misma estructura que soporta el baño termostático. Con esta configuración se desarrolló un ligero vacío en la botella de medición del gas, por consiguiente se establece la medición continua del volumen de soda que se desplaza debido al ingreso del gas proveniente del reactor anaeróbico. La figura 5-5-a muestra la configuración del montaje para los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica del residuo orgánico bajo estudio.

## 5.5. Análisis fisicoquímicos

Mediante el diseño del experimento se adoptó realizar la medición analítica de la  $DQO_{total}$ ,  $DQO_{Soluble}$ , pH, alcalinidad, ácidos grasos volátiles, volumen de Biogás y gas metano generado; los cuales fueron determinados de acuerdo a las metodologías establecidas [6], sin embargo para la determinación del contenido de ácidos grasos volátiles se utilizó una metodología empírica [27, 94]. Estas mediciones se realizaron sobre las muestras obtenidas a partir de los sustratos correspondientes a los reactores descartados periódicamente para cada una de las razones de carga. Las mediciones se establecieron con el fin de obtener gráficas de tendencia de estos parámetros las cuales pueden ser comparadas frente a las gráficas similares generadas mediante la implementación del modelo ADM-1. A continuación se da una breve descripción del desarrollo de estas mediciones estandarizadas, el procedimiento detallado para la



(a)

**Figura 5-5.:** (a.) Imagen del banco de trabajo y el baño termostático utilizado durante las pruebas de biodegradabilidad anaeróbica.

realización de las mediciones que requieren el montaje de técnicas específicas se describe en los anexos (B y C). La tabla 5-5 resume los parámetros determinados durante el ensayo de biodegradabilidad anaeróbica y el método utilizado en la determinación del parámetro.

## **Análisis de sólidos**

Se realizó la determinación de la concentración de sólidos presentes en el residuo bajo estudio, el lodo anaeróbico obtenido de la PTAR el Salitre y en el sustrato contenido en el primer reactor de cada razón de carga. Dentro de estos análisis se encuentran la determinación de sólidos totales (STT), sólidos volátiles totales (SVT), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV). La determinación de cada una de estas concentraciones de sólidos se realizó bajo la metodología establecida internacionalmente [6]. La determinación del contenido de sólidos suspendidos volátiles del sustrato presente en los reactores de tratamiento se realizó con el fin de establecer la carga real aplicada en cada reactor, así como para el cálculo de algunos de los parámetros de eficiencia del proceso como la tasa máxima de biodegradabilidad y la tasa máxima de remoción de la demanda química de oxígeno.

**Tabla 5-5.:** Métodos empleados en la determinación de los parámetros fisicoquímicos.

Parámetro	Método estándar/técnica APHA/SM [6]
Sólidos Totales Totales (STT)	Método Gravimétrico - APHA/SM 2540-B
Sólidos Volátiles Totales (SVT)	Método Gravimétrico - APHA/SM 2540-B
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	Método Gravimétrico - APHA/SM 2540-D
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	Método Gravimétrico - APHA/SM 2540-D
Alcalinidad	Método Volumétrico - APHA 2330-B
$DQO_{total}/DQO_{soluble}$	Método Reflujo Cerrado - APHA/SM 5220-C
Ácidos grasos volátiles (AGV)	Método Espectrofotométrico
pH	Método electrométrico - APHA 4500 H <sup>+</sup> -B
Volumen de metano	Método Volumétrico (NaOH 5 %)
Volumen de biogás	Método Volumétrico (Agua Destilada)

Para la determinación del contenido de sólidos totales y sólidos totales volátiles, las muestras bien agitadas se colocaron en crisoles previamente secados y pesados; posteriormente estas muestras se evaporaron mediante un baño maría a una temperatura entre 103°C y 105°C y finalmente las muestras fueron secadas en una mufla a 550°C. Para la determinación de los contenidos de sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles las muestras fueron filtradas utilizando vacío mediante un sistema millipore<sup>®</sup> de tamaño de malla del orden de 2.5  $\mu\text{m}$ ; seguidamente los filtros previamente pesados y secados, fueron evaporados utilizando mufla a 105°C y 550°C respectivamente.

### **Demanda química de oxígeno total y soluble $DQO_{total}$ $DQO_{soluble}$**

La DQO es una medida indirecta del contenido de materia orgánica y compuestos oxidables en una muestra. Este parámetro está definido como la cantidad de oxígeno necesaria para realizar la oxidación del material orgánico biodegradable y otros compuestos susceptibles a ser oxidados, los cuales se encuentran contenidos en una muestra determinada. Para la medición de este parámetro se utilizó el método estandarizado 5220-C [6], en el cual se realiza la digestión durante dos horas de la muestra diluida (1:25) con un exceso de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en un medio fuertemente acidificado mediante la adición de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Se utiliza un bloque de digestión (*SpectraQuant-MERCK*<sup>®</sup>) con capacidad para 20 tubos de ensayo especiales para resistir altas presiones y temperaturas del orden de 150°C. El exceso de dicromato de potasio es valorado mediante la titulación con sulfato ferroso amoniacal (FAS) [0.1N] ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), mediante la utilización de un titulador

automático (Mettler-Toledo®). En cada grupo de muestras se realiza un blanco consistente de agua destilada sobre la cual se realiza la adición del dicromato de potasio y el ácido sulfúrico, además se realiza un estándar reemplazando la muestra por biftalato de potasio ( $C_8H_5KO_4$ ) para realizar el ajuste o estandarización de la concentración del agente titulante FAS. La determinación de la DQO se determina mediante la siguiente expresión:

$$DQO(\text{mg O}_2/\text{L}) = \frac{(V_{\text{Blanco}} - V_{\text{Muestra}})(8000)(N)}{\text{Volumen de la muestra}(mL)}$$

Donde  $V_{\text{Blanco}}$  representa el volumen de FAS consumido en la titulación del blanco,  $V_{\text{Muestra}}$  representa el volumen de FAS consumido en la titulación de la muestra, N es la normalidad del FAS (0.1N) y el factor 8000 representa los miliequivalentes del peso del oxígeno. La figura 5-6 muestra parte del procedimiento establecido para la medición de la demanda química de oxígeno.



(a)



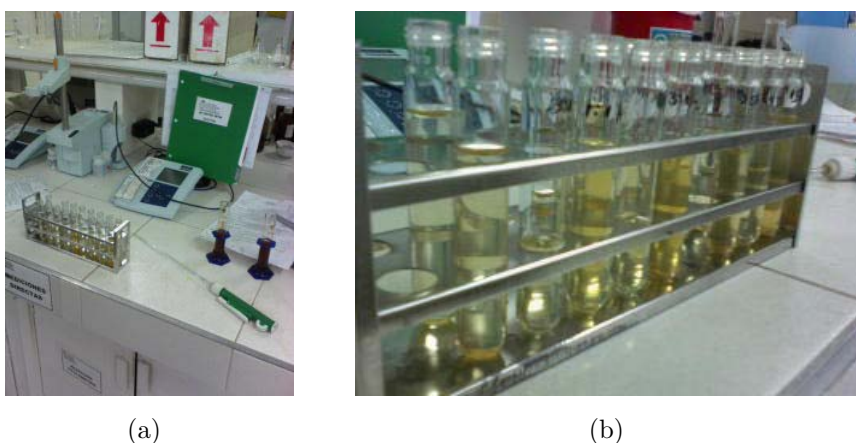
(b)

**Figura 5-6.:** (a.) Titulador automático utilizado para la medición de la demanda química de oxígeno total y soluble. (b.) Gradilla con los tubos que contienen las muestras de cada reactor, después de realizada la técnica de reflujo cerrado, instantes previos a la titulación con FAS (0.1N).

### Contenido de ácidos grasos volátiles (AGV)

La medición del contenido de los ácidos grasos volátiles durante el ensayo de biodegradabilidad anaeróbica se realizó sobre muestras obtenidas a partir de los sustratos presentes en los reactores de tratamiento que se descartaron periódicamente para cada una de las cargas bajo ensayo. La técnica utilizada para la medición es la misma que se utiliza en Gran Bretaña

para el análisis de los ácidos grasos volátiles contenidos en los lodos anaeróbicos (método-B) [94, 27]. La técnica se basa en la determinación espectrofotométrica de los hidroximatos férricos, lo cual permite correlacionar el contenido de ácidos grasos volátiles de las muestras respecto al contenido de ácido acético establecido mediante la curva de calibración. En el anexo (C) se describe en detalle el procedimiento para el montaje de la técnica, los materiales e insumos necesarios y las curvas de calibración obtenidas. La figura 5-7 muestra parte del procedimiento realizado para la determinación de los ácidos grasos volátiles de las muestras obtenidas de los reactores de tratamiento.



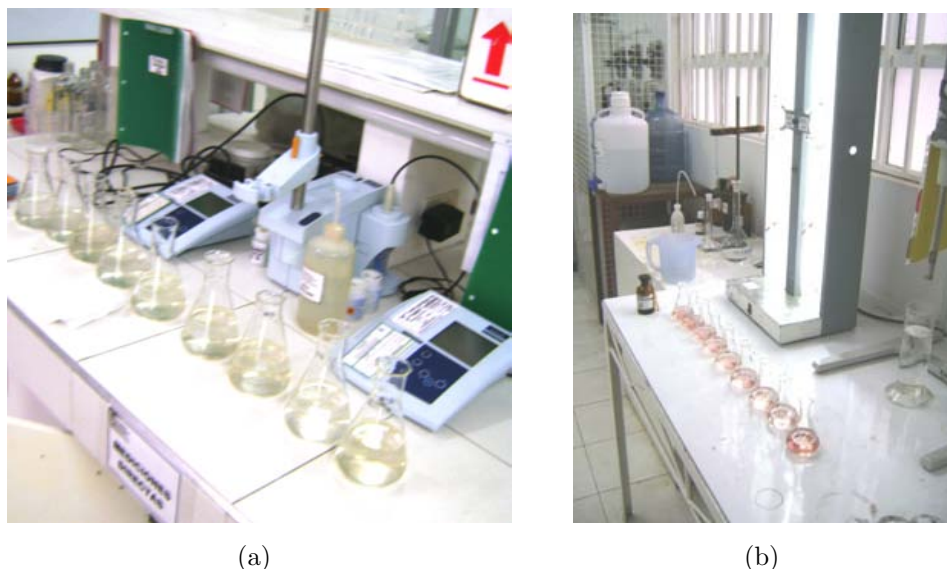
**Figura 5-7.:** (a.) Adición de los reactivos durante el montaje de la técnica espectrofotométrica. (b.) Gradilla con los tubos que contienen las muestras de cada reactor y las muestras para realizar la curva patrón de ácido acético.

## pH

Se realizaron mediciones de pH sobre las muestras obtenidas del sustrato presente en los reactores descartados de forma periódica. Estas mediciones se desarrollaron de acuerdo al método potenciométrico, mediante la utilización de un pH-metro digital (Innolab®). El instrumento fue calibrado mediante la lectura de soluciones buffer estandarizadas con pH=7.00 y pH=4.00 a 20°C, la resolución de lectura del aparato es de 0.01 unidades de pH y la precisión de +/- 0.01. La figura (5-8) muestra parte del procedimiento necesario para la medición del pH y la alcalinidad de cada una de las muestras procedentes de los sustratos contenidos en los reactores descartados.

## Alcalinidad

Las mediciones de Alcalinidad se realizaron mediante el método de titulación (2330-B), de esta forma se tomaron las mediciones de la alcalinidad total en un pH de punto final de 4.5; determinadas a través del cambio en la coloración del indicador naranja de metilo durante la



**Figura 5-8.:** (a). Medición periódica del pH del sustrato durante el desarrollo de la pruebas de biodegradabilidad anaeróbica, (b). Medición periódica de la alcalinidad del sustrato durante el desarrollo de la pruebas de biodegradabilidad anaeróbica.

adición de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) [0.2 N] sobre la dilución de la muestra orgánica (1:250). Las lecturas de los volúmenes de ácido requerido para el cambio de coloración se utilizaron para establecer el valor de la alcalinidad total de la siguiente forma:

$$\text{Alcalinidad}(\text{mg } CaCO_3/\text{L}) = \frac{(V_{acido})([0,0209N](50000\text{mg}CaCO_3)(250)}{(V_{Muestra})}$$

Donde  $V_{acido}$  representa el volumen de ácido sulfúrico consumido en la titulación de la muestra,  $V_{Muestra}$  representa el volumen de la muestra, el factor 50000 representa los miliequivalentes de carbonato de calcio, 0.0209 corresponde a la normalidad del ácido utilizado y el factor 250 representa el factor de dilución de la muestra.

## Medición de biogás y gas metano

La medición de los volúmenes de biogás y gas metano generados durante el proceso de digestión anaeróbica del residuo orgánico biodegradable bajo estudio, se realizó mediante el montaje de la técnica de desplazamiento volumétrico de la solución de NaOH y de agua destilada. De esta forma se desarrollaron mediciones de la producción diaria y acumulada tanto del biogás como del gas metano generado. La técnica consiste en la utilización de una botella de vidrio la cual se llena con una solución de hidróxido de sodio (5% [m/v]) y se adicionan algunas gotas de indicador fenolftaleína permitiendo la coloración de la solución

con una tonalidad fucsia. La adición de este indicador es necesaria para establecer si la solución de NaOH esta reteniendo el dióxido de carbono que ingresa en el biogás; un cambio de una tonalidad fucsia oscuro a fucsia claro indica una disminución del pH de la solución y por lo tanto un aumento de la concentración del sistema ( $\text{CO}_2\text{-HCO}_3$ ) en la solución de NaOH. Mediante la conexión de la sonda de macrogoteo que proviene del reactor anaeróbico en la botella con soda se desarrolla el burbujeo del volumen de biogás. Cuando el biogás ingresa a la botella de medición el contenido de  $\text{CO}_2$  presente en el biogás es retenido por la solución de hidróxido de sodio y el gas metano se ubica en la parte superior de la botella invertida. El volumen de metano acumulado es igual al volumen desplazado de la solución contenida en la botella de medición. A través de mediciones del cambio del peso de los recipientes que acumulan el volumen de solución de NaOH desalojada y con la medición previa de la densidad de dicha solución, se obtuvo un valor aproximado del volumen de gas metano acumulado.

### Cargas reales aplicadas

Una vez se realizó la instalación de los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica sobre la mezcla de sustratos correspondiente a los desechos cítricos y estiércol bovino, se procedió a la determinación de las cargas reales aplicadas a cada reactor utilizado en la prueba. En el tiempo cero se tomaron muestras de uno de los reactores de cada carga analizada y se determinaron tanto la demanda química de oxígeno soluble ( $\text{DQO}_S$ ) como el contenido de sólidos suspendidos volátiles (SSV). En la tabla 5-6 se muestran los valores medidos para estos parámetros y las cargas reales que se aplicaron en cada reactor de tratamiento.

**Tabla 5-6.:** Cargas orgánicas reales aplicadas en cada reactor durante cada ensayo de biodegradabilidad anaeróbica (EBA).

Parámetro	Unidades	EBA <sub>1</sub> carga 1:1	EBA <sub>2</sub> carga 2:1	EBA <sub>3</sub> carga 3:1
$\text{DQO}_S$	mg $\text{O}_2$ /L	2786	3751	5244
$\text{SSV}_S$	mg SSV/L	1943.2	2120.5	2230
$\text{DQO}_S/\text{SSV}_S$	mg $\text{O}_2$ /mg SSV	1.43	1.76	2.35

A partir de los valores consignados en la tabla 5-6 se puede observar que los valores de las cargas orgánicas reales aplicadas son relativamente cercanos al valor de la carga orgánica establecida inicialmente, sin embargo la diferencia entre estos valores se debe a que durante los procedimientos de carga de los reactores de tratamiento el volumen de lodo o de residuo que se adiciona no esta totalmente homogeneizado, además los volúmenes de las soluciones de nutrientes que se adicionan en cada reactor ejercen el efecto de dilución sobre los volúmenes de residuo orgánico y lodo anaeróbico que se utiliza en el ensayo de biodegradabilidad anaeróbica.

## Balance de la DQO durante el proceso de digestión anaeróbica

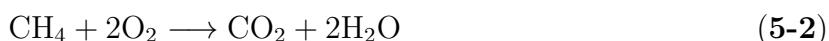
Según las características del sustrato o residuo la DQO puede presentarse en el medio anaeróbico como contenidos de DQO soluble, insoluble, biodegradable y resistente. En el proceso de digestión anaeróbica, la DQO biodegradable ( $DQO_{BD}$ ) esta constituida por las fracciones de DQO tales como ácidos grasos volátiles ( $DQO_{AGV}$ ) y cantidad de gas metano generado  $DQO_{metanizada}$ ;

$$DQO_{BD} = \sum DQO_{AGV} + DQO_{CH_4} \quad (5-1)$$

Igualmente la DQO acidificada ( $DQO_{Acidificada}$ ) se mide directamente como la suma de la demanda química metanizada y la demanda química de oxígeno producto de los ácidos grasos volátiles [32].

## Factor de conversión de metano a $DQO_{CH_4}$

Para la obtención del factor de equivalencia de un mol de metano a DQO se utiliza la ecuación de combustión del metano y los valores de peso molecular de cada sustancia que se encuentra en la reacción. La ecuación estequiométrica que se utiliza para establecer el cálculo es la siguiente:



Bajo la suposición que 1 g de DQO es igual a 1 g  $O_2$  y que además un mol de  $CH_4$  reacciona con 2 moles de  $O_2$ , y conociendo los pesos moleculares de cada reactivo ( $CH_4=16$  g/mol y  $O_2=32$  g/mol) se obtiene:

$$\frac{2 \cdot (32gO_2)}{16gCH_4} = \frac{4gDQO}{1gCH_4} = \frac{1gDQO}{0,25gCH_4}$$

Dado que la densidad del metano es de 714 g/mL a unas condiciones de presión de 1 atmósfera y una temperatura de 273 K, se tiene;

$$\frac{0,25gCH_4}{1gDQO} \cdot \frac{1mL_{CH_4}}{714gCH_4} = \frac{0,00035m^3CH_4}{1gDQO}$$

Es decir que bajo condiciones normales de 1 atmósfera de presión y 273K, 1 g de DQO es equivalente 0.35 L de  $CH_4$ . De acuerdo con la ecuación de estado para los gases ideales que tiene un porcentaje de error muy bajo en estados en los que el gas se encuentra con altos volúmenes molares es decir bajas presiones y altas temperaturas se obtiene el equivalente

para la presión atmosférica estándar de la ciudad de Bogotá y a una temperatura de 30°C, a la cual se realizó el ensayo.

$P_1 V_1 T_0 = P_0 V_0 T_1$	$V_1 = \frac{P_0 V_0 T_1}{P_1 T_0}$
-----------------------------	-------------------------------------

$$\begin{cases} P_0 = 101,325 \text{ kPa} \\ V_0 = \frac{0,35 \text{ L}_{CH_4}}{\text{g}_{DQO}} \\ T_0 = 273 \text{ K} \end{cases} \longrightarrow \text{Condiciones estándar}$$

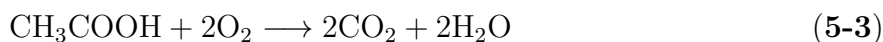
$$\begin{cases} P_1 = 76 \text{ kPa} \\ T_1 = 303 \text{ K} = 30^\circ \text{C} \end{cases} \longrightarrow \text{Condiciones del ensayo}$$

$$V_1 = \frac{\frac{0,35 \text{ L}_{CH_4}}{\text{g}_{DQO}} (101,3 \text{ kPa}) (303 \text{ K})}{(76 \text{ kPa}) (273 \text{ K})} = 0,52 \text{ L}_{CH_4}$$

Por lo cual en las condiciones de presión atmosférica de Bogotá y a una temperatura de 30°C 1 g DQO es equivalente a 0.52 L de CH<sub>4</sub>.

### Factor de conversión de ácido acético a DQO

Debido a que el contenido de ácidos grasos volátiles están expresados en forma de mg de ácido acético/L, se requiere de un factor de conversión de este contenido a mg de DQO/L (DQO<sub>AGV</sub>) el cual se calcula con base en la siguiente ecuación:



Bajo la suposición que 1 g de DQO es igual a 1 g O<sub>2</sub> y que además un mol de CH<sub>3</sub>COOH con peso molecular (60 g/mol) reacciona con 2 moles de O<sub>2</sub>, se obtiene:

$$\frac{64 \text{ g}_{O_2}}{60 \text{ g}_{CH_3COOH}} = \frac{1,067 \text{ g}_{DQO}}{1 \text{ g}_{CH_3COOH}}$$

### Cálculo de la biodegradabilidad anaeróbica

Para calcular la biodegradabilidad anaeróbica es necesario convertir los valores medidos de producción acumulada de metano y el contenido de ácidos grasos volátiles a mg DQO-CH<sub>4</sub>/L y mg DQO<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L respectivamente. Estas conversiones se realizan con el fin de que las unidades de estos parámetros experimentales sean consistentes con las unidades de las mediciones de DQO soluble remanente se encuentran en unidades de mg de DQO/L es decir en [mg O<sub>2</sub>/L]. La tabla (5-7) muestra las fórmulas para calcular los porcentajes de

metanogénesis (% DQO<sub>CH<sub>4</sub></sub> o %M), porcentaje de AGV (%DQO<sub>AGV</sub> o %AGV), porcentaje de acidificación (% DQO<sub>ácida</sub> o %A).

**Tabla 5-7.:** Fórmulas para calcular los parámetros de eficiencias del proceso de digestión anaeróbica.

$\%M = \frac{DQO_{CH_4}}{DQO_{inicial}}$	$\%AGV = \frac{DQO_{AGV}}{DQO_{inicial}}$
$DQO_{\acute{a}cida} = DQO_{AGV} + DQO_{CH_4}$	$\%A = \frac{DQO_{\acute{a}cida}}{DQO_{inicial}}$
$DQO_{Removida} = DQO_{Inicial} - DQO(t_i)$	$\%Remoción\ de\ DQO_S = \frac{DQO_{Removida}}{DQO_{inicial}}$

El porcentaje de biodegradabilidad también puede ser evaluado mediante la expresión dada en algunas investigaciones, en las cuales se compara el potencial bioquímico de generación de metano (mL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/gDQO<sub>adicionado al reactor</sub>) con la producción teórica de metano de un fango anaeróbico cuyo valor se estima en (350 mL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/ gDQO<sub>adicionado</sub>), [96]. Este valor se ha considerado debido a la escasa información que se encuentra en la literatura a cerca del la producción teórica de metano a partir de la codigestión de los residuos cítricos y el estiércol bovino. Este valor utilizado en la fórmula para el cálculo de la biodegradabilidad se encuentra cercano al promedio establecido para la biodegradabilidad última de cada residuo evaluado de forma separada, por lo tanto es una buena estimación de este parámetro con el fin de realizar la comparación [51, 53].

$$\text{Biodegradabilidad}(\%) = \frac{\text{BMP}}{350\text{mL}_{CH_4}/\text{gDQO}_{adicionado}} \times 100 \quad (5-4)$$

### Factor de conversión de sustrato a metano

Este factor calcula como la relación entre la masa de metano producida la cual se expresa como DQO<sub>CH<sub>4</sub></sub> y la DQO removida. Si el cálculo de la DQO se hace con base en la fracción soluble, la producción que se considera es la producción neta de metano.

$$Z = \text{factor de conversión de sustrato a metano} = \frac{DQO_{CH_4}}{DQO_{Removida}}$$