

# Biodegradación anaeróbica de efluentes del procesado de papa

**Doctorando: Ignacio Durruty**

**Director: Dr. Jorge Froilán González**

**Co-Directora: Dra. Noemí E. Zaritzky**

Tesis para optar por el título de Doctor en Ingeniería  
Departamento de referencia:  
Ingeniería Química



**UNLP**

**2013**



## **Al lector desconocido.**

Aquel que con su lectura da una razón de ser al texto en si mismo  
y con su cita propaga la llama del conocimiento.

# Índice

Índice .....	iii
Índice de Figuras .....	vi
Índice de Tablas .....	viii
Nomenclatura .....	ix
<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Contexto y marco teórico. ....</b>	<b>3</b>
1.1 Principios de la digestión anaeróbica .....	11
1.1.1 Hidrólisis.....	13
1.1.2 Acidogénesis y Acetogénesis .....	14
1.1.3 Metanogénesis.....	17
1.1.4 Factores que afectan a la degradación anaeróbica.....	22
1.1.4.1 pH, alcalinidad y relación ácidos volátiles / alcalinidad .....	22
1.1.4.2. Temperatura.....	23
1.1.4.3 Nutrientes .....	23
1.2 Modelado cinético en sistemas anaeróbicos .....	25
1.3 Alternativas no-convencionales al tratamiento anaeróbico.....	28
<b>Objetivos.....</b>	<b>30</b>
Objetivos Particulares.....	30
Referencias del Capítulo .....	32
<b>2: Caracterización y estudio Cinético .....</b>	<b>37</b>
2.1 Introducción .....	38
2.2. Descripción del modelo.....	39
2.2.1 Modelo Cinético.....	41
2.2.2 Coeficientes de rendimiento y determinación de fracciones inertes .....	43
2.2.3 Evolución temporal de las fracciones orgánicas .....	47
2.3. Materiales y Metodos .....	48
2.3.1 Preparación del sustrato simulado.....	48
2.3.2 Inoculo.....	48
2.3.3 Reactores discontinuos .....	49

---

2.3.4 Métodos Analíticos.....	50
2.3.5 Estimación de parámetros.....	50
2.4 Resultados y Discusión .....	51
2.5 Conclusiones del capítulo .....	58
<b>3: Validación del modelo y optimización del proceso .....</b>	<b>62</b>
3.1. Introducción .....	63
3.2 Desarrollo.....	64
2.2.1 Estimación de parámetros.....	64
3.2.2 Validación del modelo cinético en un reactor real .....	65
3.3 Análisis de proceso.....	73
3.3.1 Estudio Paramétrico.....	79
3.4 Conclusiones del capítulo .....	79
<b>4: Efecto de las fracciones orgánicas .....</b>	<b>83</b>
4.1. Introducción .....	84
4.2 Procedimiento experimental .....	85
4.3 Resultados y Discusión .....	86
4.3.1 Correlaciones lineales .....	87
4.3.2 Correlaciones no lineales.....	96
4.3.3 Experiencias con efluente real .....	97
4.3.4. Generalización del modelo cinético.....	98
4.4 Conclusiones del capítulo .....	105
<b>5: Estudio de Nutrientes.....</b>	<b>108</b>
5.1. Introducción .....	109
5.2. Desarrollo experimental .....	109
5.3. Resultados y Discusión .....	111
5.3.1 Fuentes alternativas de nutrientes .....	111
5.3.2 Deficiencias micronutricionales de lodo aeróbico .....	119
5.4. Conclusiones del capítulo .....	120
<b>6: Alternativas de tratamiento en celdas de combustible microbianas .....</b>	<b>123</b>
6.1. Introducción .....	124
6.2. Desarrollo experimental .....	125
6.2.1- Microscopía de barrido electrónico (SEM) de Bacterias absorbidas .....	128
6.2.2- Cálculo de eficiencias.....	128

6.3 Resultados y Discusión .....	129
6.3.1- Enriquecimiento de biofilm productor de electricidad a partir de un consorcio metanogénico .....	129
6.3.2 - Influencia de la producción de corriente en la generación de metano ...	133
6.3.3- Influencia de la resistencia externa.....	134
6.3.4- Tratamiento del efluente en MFC.....	136
6.3.5- Post tratamiento en MFC.....	138
6.3.6 Comparación de las alternativas de tratamiento .....	140
6.4 Conclusiones del capítulo .....	143
<b>Conclusiones Generales de la Tesis .....</b>	<b>147</b>
Agradecimientos .....	149
APENDICE A: producido de la tesis .....	151

# Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquema de los diferentes pasos metabólicos y grupos microbianos involucrados en la degradación anaeróbica.....	12
Figura 2.1. modelo propuesto.....	40
Figura 2.2. Cambios en las fracciones durante los ensayos de caracterización .....	44
Figura 2.3. Esquema del reactor anaeróbico a escala laboratorio .....	49
Figura 2.4. Evolución de las diferentes fracciones orgánicas.....	53
Figura 2.5. Evolución de DQO total, soluble y sólida .....	54
Figura 2.6. Evolución de composición de la fracción sólida .....	55
Figura 2.7. Evolución de las diferentes cargas orgánicas versus valores teóricos predichos por el modelo .....	56
Figura 2.8. Evolución del metano acumulado a CNTP .....	57
Figura 3.1. Evolución de DQO y ajuste del modelo al efluente real.....	65
Figura 3.2: Modelo del digestor anaeróbico industrial y perfiles de DQO sólida y soluble predichos por el modelo y sus respectivas fracciones .....	72
Figura 3.3. Resolución gráfica del tiempo espacial .....	74
Figura 3.4. Inversa de la velocidad de degradación de material particulado en función de la concentración.....	75
Figura 3.5. Inversa de la velocidad de producción de metano en función del metano acumulado .....	76
Figura 3.6. Inversa de la velocidad de producción de Biomasa en función de la concentración de Biomasa .....	77
Figura 3.7. Inversa de la velocidad neta de degradación de material soluble biodegradable en función de la concentración del mismo .....	78
Figura 3.8: Análisis Paramétrico.....	80
Figura 4.1: Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C10 versus los modelos propuestos .....	87
Figura 4.2: Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C12 versus los modelos propuestos .....	88

---

Figura 4.3: Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C13 versus los modelos propuestos .....	89
Figura 4.4: Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C10 versus los modelos propuestos .....	90
Figura 4.5: Gráfico de paridad evaluando las predicciones del modelo, utilizando los parámetros cinéticos correlacionados.....	98
Figura 4.6: Ajuste superficial de la ecuación 4.10 a los datos experimentales .....	100
Figura 4.7: Ajuste superficial de la ecuación 4.11 a los datos experimentales .....	101
Figura 4.8: Gráfico de paridad evaluando las predicciones del modelo generalizado ..	103
Figura 5.1. Diagrama de las experiencias realizadas .....	111
Figura 5.2. Evolución de la DQO total, sólida y soluble versus tiempo para las diferentes fuentes alternativas de nutrientes.....	113
Figura 5.3. DQO residual expresada como fracción de la DQO total inicial versus el tiempo .....	117
Figura 5.4. DQO total, sólida y soluble residual para las fuentes alternativas de nutrientes.....	119
Figura 6.1. Representación esquemática del sistema experimental .....	126
Figura 6.2. Evolución de mediciones eléctricas y la DQO durante el Test A.....	131
Figura 6.3. Imágenes de microscopía electrónica del biofilm desarrollado.....	132
Figura 6.4. Comparación de la generación de corriente y la tasa de producción de metano.....	134
Figura 6.5. Evolución de las medidas eléctricas a distintos valores de resistencia externa .....	135
Figura 6.6. Evolución de mediciones eléctricas y la DQO durante el Test B.....	137
Figura 6.7. Evolución de mediciones eléctricas y la DQO durante el Test C.....	139
Figura 6.8: Evolución de la DQO total, soluble y sólida durante el tratamiento combinado .....	143

# Índice de Tablas

Tabla 1.1. Valor nutricional por cada 100 gr. Papa, cruda, con cascara .....	5
Tabla 1.2. Comparación entre tratamientos aeróbico y anaeróbico.....	10
Tabla 1.3. Grupos de Bacterias formadoras de metano .....	19
Tabla 1.4. Especies de bacterias formadoras de metano y sus sustratos .....	20
Tabla 2.1. Matriz de Pettersen para el modelo propuesto.....	41
Tabla 2.2. Lista de parámetros .....	51
Tabla 3.1. Lista de parámetros .....	66
Tabla 3.2. Desviaciones de la idealidad en reactores reales.....	67
Tabla 3.2. Continuación .....	68
Tabla 4.1. Características del efluente en las diferentes experiencias .....	85
Tabla 4.2. Parametros cinéticos y coeficientes de rendimiento en metano para las diferentes experiencias .....	86
Tabla 4.3. Matriz de correlaciones lineales para las co-variables que representan las diferentes fracciones orgánicas .....	91
Tabla 4.4. Matriz de correlaciones lineales entre las co-variables y los parametros cinéticos (variables independientes) .....	91
Tabla 4.5. Regresión no lineal de los diferentes parámetros cinéticos .....	95
Tabla 5.1. Condiciones experimentales para los diferentes ensayos discontinuos .....	121
Table 5.2: Ventajas y desventajas de las fuentes de nutrientes alternativas .....	119
Tabla 6.1. Valores de corriente y potencia máxima estable referidos a la carga orgánica (DQO) y velocidades de remoción de DQO para las diferentes resistencias externas.....	136
Table 6.2: Eficiencias y parámetros relacionados para los tratamientos estudiados ...	140



# Nomenclatura

$Ac^-$	Concentración de acetato ( $\text{mol}_{Ac} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$Ac'$	Concentración de acetato expresada como DQO equivalente ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$CE$	eficiencia coulombimétrica
DQO	Demanda Química de Oxígeno ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ ).
$k_1$	Constante cinética específica de degradación de material particulado biodegradable ( $\text{l} \cdot \text{mg}_{O_2}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética específica de degradación de material soluble biodegradable ( $\text{l} \cdot \text{mg}_{O_2}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
$k_1^{app}$	Constante cinética aparente de primer orden para la degradación de $X_B$ ( $\text{d}^{-1}$ ).
$k_2^{app}$	Constante cinética aparente de primer orden para la degradación de $S_B$ ( $\text{d}^{-1}$ )
$K_{I1}$	Constante de inhibición por sustrato durante la degradación de material particulado biodegradable ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ ).
$K_{I2}$	Constante de inhibición no competitiva por TDQO durante la degradación de material soluble biodegradable ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ ).
$K_{IM}$	Constante de inhibición no competitiva por TDQO para el rendimiento en metano ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ ).
$k_{max_1}$	Constante de velocidad máxima específica de degradación de material particulado biodegradable ( $\text{l} \cdot \text{mg}_{O_2}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ).
$k_{max_2}$	Constante de velocidad máxima específica de degradación de material soluble biodegradable ( $\text{l} \cdot \text{mg}_{O_2}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ).
$K_{S1}$	Constante de vida media de degradación de material particulado biodegradable ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ ).
$L_{TAC}$	Longitud de la zona agitada en reactor Industrial (m).
$L$	Longitud total de reactor industrial (m).
$m$	coeficiente de mantenimiento de Biomasa ( $\text{l} \cdot \text{mg}_{O_2}^{-1}$ ).
$M$	Volumen de metano (ml).
$M'$	Volumen de metano por unidad de volumen de reacción expresada como DQO equivalente ( $\text{mg}_{O_2} \cdot \text{l}^{-1}$ )
MFC	Celda de combustible microbiana.

---

MS	Suplemento de micronutrientes.
$n$	Orden respecto de $x_{XP}$ durante la degradación de material soluble biodegradable.
$Q_0$	Caudal volumetrico ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )
R	Relación de reciclo.
$S_B$	Fracción de material soluble biodegradable expresado en DQO ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
SDQO	Demanda Química de Oxígeno en solución ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$S_{degraded}$	DQO Soluble biodegradada a un dado tiempo $t_i$ ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$S_I$	Fracción de material soluble inerte expresado en DQO ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$S_P$	Fracción de producto metabólico soluble expresado en DQO ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$t$	Tiempo (d).
TE	Eficiencia de tratamiento.
TAC	Reactor tanque agitado continuo ideal.
TUB	Reactor tubular flujo pistón ideal.
TDQO	Demanda Química de Oxígeno Total ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
V	Volumen de reacción (l)
$V_R$	Volumen del reactor industrial ( $m^3$ )
VFA	Acidos grasos de cadena corta (del ingles Volatile Fatty Acids)
WW	Efluente, Agua residual
$X_{SB}$	Relación entre la fracción soluble biodegradable inicial y la carga orgánica total.
$X_{SI}$	Relación entre la fracción soluble inerte y la carga orgánica total inicial.
$X_{XB}$	Relación entre la fracción particulada biodegradable inicial y la carga orgánica total.
$X_{XI}$	Relación entre la fracción particulada inerte y la carga orgánica total inicial.
$X_{XP}$	Relación entre la biomasa inicial y la carga orgánica total.
$X_B$	Fracción de material particulado biodegradable expresado en DQO ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$X_{degraded}$	DQO sólida biodegradada a un dado tiempo $t_i$ ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$X_I$	Fracción de material particulado inerte expresado en DQO ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$X_P$	Fracción de producto metabólico particulado (biomasa) expresado en DQO ( $mg_{O_2} \cdot l^{-1}$ ).
$Y'_{AC/SB}$	Coefficiente de rendimiento adimensional de material biodegradable soluble a acetato.

---

---

$Y'_{AC/XB}$	Coeficiente de rendimiento adimensional de material biodegradable particulado a acetato.
$Y_H$	Coeficiente de rendimiento de material biodegradable particulado a material biodegradable soluble o Coeficiente de rendimiento de hidrólisis.
$Y'_{M/AC}$	Coeficiente de rendimiento adimensional de acetato a metano.
$Y'_{M/SB}$	Coeficiente de rendimiento adimensional de material biodegradable soluble a metano por vía hidrogenotrófica.
$Y'_{M1}$	Coeficiente de rendimiento global que representa la contribución de la degradación de material particulado en la producción de metano por vía acetoclástica ( $Y'_{M1} = Y'_{AC/XB} \cdot Y'_{M/AC}$ ).
$Y'_{M2}$	Coeficiente de rendimiento global que representa la contribución de la degradación de material soluble en la producción de metano por vía acetoclástica e hidrogenotrófica ( $Y'_{M2} = Y'_{AC/SB} \cdot Y'_{M/AC} + Y'_{M/SB}$ ).
$Y_{SP/SB}$	Coeficiente de rendimiento de material biodegradable soluble a producto soluble.
$Y_{SP/XB}$	Coeficiente de rendimiento de material biodegradable particulado a producto soluble.
$Y_{XP/SB}$	Coeficiente de rendimiento de material biodegradable soluble a producto particulado.
$Y_{XP/XB}$	Coeficiente de rendimiento de material biodegradable particulado a producto particulado.
$Y_{max_2}$	Coeficiente de rendimiento máximo ( $l \cdot mg_{O_2}^{-1}$ ).
%ER	porcentaje de energía disponible en el efluente original liberada.

### Sufijos:

0	inicial en sistemas discontinuos. Relativo a la alimentación en sistemas continuos
1	relativo a reacción 1, degradación de material particulado biodegradable.
2	relativo a reacción 2, desaparición neta de material soluble biodegradable.
A,B,C,D	Relativo al ensayo A, B, C o D respectivamente.
E	Relativo al punto E, entrada a reactor.
i	a un dado tiempo i.
f	final.

TAC	Relativo a la salida del reactor TAC.
TUB	Relativo a la salida del reactor TUB.
R	Relativo al caudal de reciclo.
SI	Relativo al punto SI, salida inferior del decantador.
SS	Relativo al punto SS, salida superior del decantador.
WW	Relativo al efluente, Agua residual.

# Resumen

En la presente tesis se desarrolla el tema degradación anaeróbica de efluente de la industria de procesado de papa de un modo detallado, centrándose en la caracterización de las diferentes fracciones del residuo y la comprensión del proceso por medio de modelos cinéticos matemáticos. Este enfoque permite un conocimiento fenomenológico completo a la vez que provee herramientas para la operación y el mejoramiento del proceso. Durante el desarrollo este trabajo doctoral, se han ensayado diferentes enfoques y puntos de vista sobre esta línea que se ven reflejados en la presente tesis. Se incluye también una profunda revisión de bibliografía.

En el desarrollo del primer capítulo se mencionan aspectos básicos de la industria del procesado de papa, los efluentes generados y sus potenciales problemáticas en relación al medio ambiente, para luego desarrollar las alternativas de tratamiento y discutir sus ventajas relativas. Finalmente introduce en las temáticas desarrolladas en los capítulos posteriores.

Dadas las características del efluente, su alto contenido de material particulado y la presencia de una fracción que permanece inerte durante el proceso, es vital una adecuada caracterización del efluente. Se presentan también una serie de ensayos capaces de discriminar entre las diferentes fracciones orgánicas y se formuló un modelo cinético capaz de predecir el comportamiento de la degradación anaeróbica de efluentes de la industria del procesado de papa basado en observaciones empíricas. En el segundo capítulo se describen estas metodologías y se muestra como el modelo propuesto ajusta satisfactoriamente los datos experimentales.

En el tercer capítulo se realiza la validación cruzada del modelo desarrollado en una instalación industrial. Este capítulo tiene un profundo interés de investigación aplicada, dado que no solo valida el desarrollo previo en una aplicación directa, sino que utiliza la información recabada para realizar un estudio del proceso y se plantea como una

herramienta para el diseño de futuras instalaciones. El capítulo en su conjunto se presenta además como una herramienta para la formación de estudiantes de grado, con aplicación en Docencia.

Debido a la fuerte fluctuaciones en los flujos de alimentación de los sistemas de tratamiento de efluentes y a la sensibilidad de los procesos biológicos a los mismos, resulta de gran importancia conocer y poder predecir el comportamiento del sistema. Con este fin en el cuarto capítulo se estudia el efecto de las diferentes cargas orgánicas sobre el desenvolvimiento del proceso. Con la información recabada se ha desarrollado un modelo cinético que considera diferentes inhibiciones y es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio rango de alimentaciones, con un único conjunto de parámetros.

Aparte del exhaustivo estudio cinético, esta tesis presenta un estudio de deficiencias nutricionales en el quinto capítulo. Para su desarrollo se han seleccionado alternativas nutricionales de posible uso industrial con el fin de permitir una aplicación directa de los resultados de las investigaciones desarrolladas.

Finalmente, se ha incursionado en un área relativamente de reciente interés, combinando el tratamiento de efluentes con la novedosa tecnología de celdas de combustible microbianas. Se han diseñado experimentos y dispositivos a tal fin. En el sexto capítulo se evalúa la utilización de esta tecnología como alternativa y/o complemento al tratamiento anaeróbico convencional.

En resumen, el contenido de la presente tesis aporta conocimientos de caracterización y modelado de relevancia científica y con un alto potencial de aplicación a la industria y la docencia.

# 1. Contexto y marco teórico

La papa se inició como cultivo hace más de 7000 años, a orillas del lago Titicaca en la frontera entre lo que hoy día son Perú y Bolivia, y fueron los indígenas del Altiplano Andino quienes se dieron a la tarea de seleccionar y cultivar muchas de las variedades y especies que hoy día conocemos. Con posterioridad a la conquista de América, la papa fue llevada a Europa por los españoles donde se le cultivaba como curiosidad en los jardines de los nobles y muchos años después comenzó a ser utilizada como alimento. Gracias a sus múltiples usos y a su capacidad de adaptación a diferentes zonas agroclimáticas su mejoramiento genético se aceleró en Europa, llegando a convertirse en uno de los principales alimentos no solo del viejo continente sino también del resto de la población mundial .

Hoy en día, la papa (*Solanum tuberosum L.*) es uno de los cultivos alimenticios más importantes, por ser superior a todos los demás cultivos en la producción de carbohidrato por unidad de tiempo y superficie, y en la producción de energía (Estrada, 2000). La papa ocupa el cuarto lugar en producción mundial de alimento después del

trigo, el arroz y el maíz (Angulo, 2008) y en cuanto al consumo humano ocupa el quinto lugar (Gabriel *et al.*, 2007). No obstante, los tubérculos de la papa brindan un rendimiento por hectárea varias veces superior a aquellos que se obtienen con los granos de los cereales. Tales tubérculos se utilizan en alimentación animal y para consumo humano, como agente gelificante en diversos alimentos procesados y en la producción de bebidas alcohólicas. Asimismo, los tubérculos de papa presentan un sin número de aplicaciones industriales, principalmente el almidón de la papa. Ejemplos de su utilización en la manufactura de productos no alimenticios son los materiales para embalaje, la cola de pegar para papeles pintados, el polvo para lavar ropa y los cosméticos (pasta dentífrica, cremas, polvos faciales, shampoo y pastillas). Pese a estos usos no tradicionales, la industria del papel es la que más demanda el almidón de la papa para la confección de cartón corrugado, papel de envoltorio y papel prensa. En la Republica Argentina incluso se ha usado el almidón de papa como aditivo en los fluidos de perforaciones petroleras.

La papa es fácilmente digerida por el ser humano y tiene un alto valor nutricional. Los tubérculos de papa presentan aproximadamente un 78% de agua y un 18% de almidón. El resto está compuesto por cantidades variables de proteínas, minerales y cerca de 0,1% de lípidos. La papa contiene varias vitaminas, incluyendo la vitamina C, riboflavina, tiamina y niacina. Entre los distintos minerales que se hallan en la papa merecen citarse el calcio, el potasio, el fósforo y el magnesio por su importancia en la nutrición humana. Debido a que presenta una escasa cantidad de sodio, la papa generalmente se sugiere en las dietas que requieren bajos contenidos de este elemento. Las papas consumidas con la cáscara son una excelente fuente de fibra. De hecho, con 3 gramos de fibra por porción, la papa excede los porcentajes de fibra que se encuentran en otros alimentos tales como los granos de cereales "enteros". Los porcentajes de los diversos constituyentes de un tubérculo de una papa cruda (con cáscara) se pueden observar en la tabla 1.1. A pesar de la noción popular, la mayoría de los nutrientes no se hallan en la cáscara sino en el interior del tubérculo. De cualquier modo, al ingerirla con cáscara se incrementa el consumo de fibra.



**TABLA 1.1: VALOR NUTRICIONAL POR CADA 100 GR. PAPA, CRUDA, CON CASCARA.**

---

<b>Energía</b>	<b>80 kcal 320 kJ</b>
<b>Carbohidratos</b>	<b>19 g</b>
Almidón	15 g
<b>Grasas</b>	<b>0.1 g</b>
<b>Proteínas</b>	<b>2 g</b>
<b>Agua</b>	<b>75 g</b>
Tiamina (Vit. B1)	0.08 mg (6%)
Riboflavina (Vit. B2)	0.03 mg (2%)
Niacina (Vit. B3)	1.1 mg (7%)
Vitamina B6	0.25 mg (19%)
Vitamina C	20 mg (33%)
Calcio	12 mg (1%)
Hierro	1.8 mg (14%)
Magnesio	23 mg (6%)
Fósforo	57 mg (8%)
Potasio	421 mg (9%)
Sodio	6 mg (0%)

---

% Cantidad diaria recomendada diaria para adultos.

La industria del procesamiento de papa está creciendo aceleradamente dentro del negocio mundial de alimentos. En la producción de bastones, tres empresas norteamericanas y dos europeas acaparan el 75% de la producción, la cual ha experimentado una considerable ampliación debido a las constantes fusiones y adquisiciones. Las cinco compañías juntas trabajan actualmente en los cinco continentes, incluyendo a China y la India. Una parte considerable del comercio internacional de productos procesados, principalmente congelados y deshidratados, es manejada por dichas empresas. Entre 2005-2006, Holanda, Canadá y los Estados Unidos exportaron 2.67 millones de toneladas de bastones de papa, es decir, cerca del 30% del volumen mundial (Agriculture et Agroalimentaire, 2007). Las hojuelas de papa (snacks) han tenido un desarrollo similar, aunque en dicho negocio son varias las empresas activas a nivel local. En los Estados Unidos, por ejemplo, 92 empresas procesaron más de tres millones de toneladas durante el 2006 (Lucier y Dettmann, 2008). La industria del procesado de papa de la República Argentina se concentra principalmente en el sudeste de la provincia de Buenos Aires, zona internacionalmente reconocida por la producción de dicho tubérculo. Aproximadamente entre trescientos a cuatrocientos mil toneladas anuales de papa se destinan al procesamiento industrial.

Esta actividad industrial produce grandes cantidades de efluentes líquidos. Se estima que entre 5 y 8 m<sup>3</sup> de agua son consumidos por cada tonelada de papa procesada (Sentürk *et al.*, 2009). Los residuos resultantes se componen principalmente por aguas de lavado y restos de pelado y trozado. Este tipo de efluentes contiene una alta concentración de compuestos biodegradables tales como almidones y proteínas (Barampouti *et al.*, 2005; Fang *et al.*, 2011). La alta concentración de sólidos suspendidos, alto contenido de fracciones insolubles de DQO, alta concentración de DBO y cantidades elevadas de sustancias potencialmente formadoras de espumas como proteínas y grasas le confieren a estas aguas residuales una gran complejidad (Barampouti *et al.*, 2005; Monou *et al.*, 2008). Además, este tipo de efluentes suelen contener ácidos grasos de cadena corta (VFA, del inglés volatile fatty acids). La papa y sus subproductos típicamente contienen altas cantidades de compuestos orgánicos solubles que rápidamente pueden convertirse en VFA (Monou *et al.*, 2008; Sentürk *et al.*, 2009).

El vertido de estos efluentes sobre cuerpos de agua puede acarrear severos problemas ambientales (Sentürk *et al.*, 2009). Su alto contenido de nutrientes fácilmente biodegradables puede producir una eutroficación desmedida en los cursos de agua. El término eutroficación, derivado de la palabra griega que significa "bien nutridos", describe una condición de lagos o embalses que implica el exceso del crecimiento de algas. Aunque alguna producción de algas es necesaria para soportar la cadena alimenticia en un ecosistema acuático, el exceso de crecimiento en condiciones eutróficas eventualmente puede conducir a un deterioro severo del cuerpo de agua. El primer paso en la eutroficación de un cuerpo de agua es el ingreso de nutrientes para las plantas desde las escorrentías de las cuencas hidrográficas o del vertido de aguas residuales. El resultado es un aumento de la producción primaria (fotosíntesis) con importantes consecuencias sobre la composición, estructura y dinámica del ecosistema. El cuerpo de agua enriquecido en nutrientes produce entonces una gran cantidad de biomasa vegetal por fotosíntesis, junto con una menor cantidad de biomasa animal. La biomasa muerta se acumula en el fondo del lago, donde se descompone parcialmente reciclando nutrientes, dióxido de carbono, fósforo, nitrógeno y potasio. Si el lago no es muy profundo, las plantas con raíces comienzan a crecer, lo que acelera la acumulación de material sólido en la cuenca. La eutroficación es a menudo un fenómeno natural, que básicamente es responsable de la formación de grandes depósitos de carbón y turba. Sin embargo, la actividad humana puede acelerar enormemente el proceso afectando los ecosistemas naturales (Manahan, 2000). Además sustancias potencialmente tóxicas han sido identificadas en los efluentes de la industria del procesado de papa (Monou *et al.*, 2008). Por estas razones es de gran importancia un adecuado tratamiento de este tipo de efluentes antes de su vertido. En la provincia de Buenos Aires, Argentina, existe reglamentación vigente que limita las cantidades máximas de nutrientes que debe tener un efluente alimenticio para permitir su vertido (Autoridad del Agua, 2003), estos límites dependen del tipo de industria y del curso de agua receptor de la corriente de descarga.

Entre las opciones de tratamiento, el biológico se presenta como la tecnología más atractiva. En comparación con otros métodos, presenta la ventaja de acarrear un menor costo de operación sin generación de contaminación secundaria (Sponza y Uluköy, 2005). Los métodos convencionales como la oxidación química presentan la desventaja de requerir reactivos y/o catalizadores costosos y en ciertas ocasiones

pueden producir residuos indeseados (Atlow *et al.*, 1984). Por el contrario la biodegradación mineraliza totalmente los contaminantes a dióxido de carbono y agua (Rutgers *et al.*, 1997) y es un sistema autocatalítico debido a que los microorganismos crecen por sí mismos a expensas del propio sustrato. Con un control medio-ambiental adecuado y un diseño correcto, casi cualquier efluente conteniendo una relación DBO/DQO mayor que 0,5 podría ser tratado por medios biológicos (Metcalf y Eddy, 2003). Los residuos de la industria de la papa en particular resultan un excelente sustrato debido a su alta carga orgánica tanto soluble como particulada (Parawira *et al.*, 2004; Sentürk *et al.*, 2009). Debido a la mayor facilidad de digestión de los almidones por medio de las bacterias, las tasas de degradación anaeróbica y la producción de metano son mucho más rápidas que en los de los materiales celulósicos, considerados el recurso de biomasa más abundantes (Nishio y Nakashimada, 2007).

Existe en bibliografía evidencia de que estos residuos pueden ser tratados tanto por procesos aeróbicos (Bertola *et al.*, 1999; Lasik *et al.*, 2010) como anaeróbicos. Parawira *et al.* (2004) estudiaron el efecto de la relación sustrato-inóculo y de la carga orgánica en la degradación de un efluente de la industria de la papa y evaluaron las hojas de remolacha azucarera como co-sustrato. Linke (2006) realizó un estudio cinético de la degradación de un efluente del procesado de papa en condiciones termofílicas. Ma *et al.* (2008) estudiaron el mejoramiento en la degradación de este tipo de efluente por co-digestión con glicerina en un reactor UASB (del inglés "upflow anaerobic sludge blanket" o "reactor anaeróbico de flujo ascendente"). En el mismo año, Monou *et al.* (2008) también estudiaron el mejoramiento de este proceso por co-digestión, pero utilizando residuos de matadero y porqueriza. Sentürk *et al.* (2009) evaluaron el efecto del tiempo de residencia y la carga orgánica sobre la producción de ácidos grasos volátiles (VFA) durante este proceso en un reactor continuo. Finalmente, Fang *et al.* (2011) analizaron y compararon la producción de biogas a partir de jugo de papa en diferentes digestores anaeróbicos continuos. Incluso Aeltermann *et al.* (2006b) propusieron tratar este efluente en una celda de combustible microbiana o utilizar la misma para complementar el tratamiento anaeróbico.

Los procesos biológicos aeróbicos son comúnmente utilizados en el tratamiento de efluentes orgánicos para alcanzar un alto nivel de reducción en la carga orgánica mientras que el tratamiento anaeróbico se realiza basado en el concepto de recuperar

energía en forma de biogás a la vez que reduce la carga contaminante (Seghezzi *et al.*, 1998). Las ventajas de ambas tecnologías han sido ampliamente discutidas por Chan *et al.* (2009) y se resumen en la tabla 1.2. Ambos procesos permiten una alta reducción de carga orgánica. Sin embargo los sistemas aeróbicos son utilizados para el tratamiento de efluentes con baja carga orgánica (DQO menores a 1000 mg/l) mientras que los sistemas anaeróbicos son más aplicados cuando la carga contaminante orgánica supera los 4000 mg/l.

La tabla 1.2 muestra cómo las desventajas del proceso anaeróbico se solapan con las ventajas del proceso aeróbico. El proceso anaeróbico presenta una menor producción de lodos y una elevada eficiencia en la producción de metano, que puede utilizarse como fuente de energía para calefacción en el lugar o para generar electricidad (Siles *et al.*, 2008). El proceso aeróbico requiere energía para el proceso de aireación, y produce una cantidad elevada de lodos activados (50 g de lodos por cada 100 g de carbono orgánico) (Nishio y Nakashimada, 2007). Además, los procesos de digestión anaeróbica resultan en una reducción neta de las emisiones de CO<sub>2</sub> (Siles *et al.*, 2008). Por otro lado, el tratamiento anaeróbico es mucho más lento que el tratamiento aeróbico y requiere un mayor tiempo de residencia y volumen de reactor. También se debe destacar que el sistema aeróbico alcanza mayores niveles de remoción de materia orgánica soluble y la biomasa producida generalmente se flocula fácilmente, provocando una menor cantidad de material suspendido (Leslie Grady *et al.*, 1999). Esto resulta en una calidad de efluente superior para el proceso aeróbico, tanto que el proceso anaeróbico generalmente requiere de un tratamiento posterior para alcanzar los estándares de descarga (Chan *et al.*, 2009)

Los residuos industriales altamente contaminantes son preferentemente tratados en un reactor anaeróbico debido a su alto nivel de DQO, su potencial para recuperar energía y su baja producción de lodos. Sin embargo en aplicaciones prácticas, el tratamiento anaeróbico puede exhibir una baja velocidad de crecimiento de los microorganismos, baja velocidad de sedimentación, inestabilidades del proceso y la necesidad de un post-tratamiento de los efluentes del proceso (Chan *et al.*, 2009).

**TABLA 1.2: COMPARACIÓN ENTRE TRATAMIENTOS AERÓBICO Y ANAERÓBICO (CHAN ET AL., 2009).**

	<b>Aeróbico</b>	<b>Anaeróbico</b>
Eficiencia de Remoción	Alta	Alta
Calidad del efluente	Excelente	Moderada a Baja
Tiempo de residencia	Moderado	Alto
Producción de lodos	Alta	Baja
Requerimiento de nutrientes	Alto	Bajo
Requerimientos de alcalinidad	Bajo	Alto para determinados efluentes
Requerimiento energético	Alto	Bajo
Sensibilidad a la temperatura	Baja	Alta
Tiempo de puesta en marcha	2-4 semanas	2-4 meses
Olor	Baja probabilidad.	Problemática Potencial
Recuperación de energía y/o nutrientes	No	Sí
Tratamiento	Total	Requiere post-tratamiento

Aunque los procesos de digestión anaeróbica se han llevado a cabo durante décadas con más de 2200 reactores a escala industrial implementados a través del mundo (Van Lier, 2008), el interés por la recuperación económica del gas metano combustible a partir de efluentes industriales y agrícolas ha aumentado recientemente debido a la evolución de la situación socio económica en el mundo (Nishio y Nakashimada, 2007).

Además esta tecnología ha sido presentada como una oportunidad para obtener Certificados de Reducción de Emisiones (CER) de la CDM, comúnmente llamados "créditos de carbono" o "bonos verdes", debido a que el metano generado puede ser utilizado como fuente de energía renovable (Chan *et al.*, 2009). Por estas razones, la digestión anaeróbica está siendo cada vez más utilizada para el tratamiento de efluentes (Riaño *et al.*, 2011), en particular para aquellos que contengan niveles altos o medios de materia orgánica biodegradables, como los efluentes del procesado de papa (Parawira *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 2011).

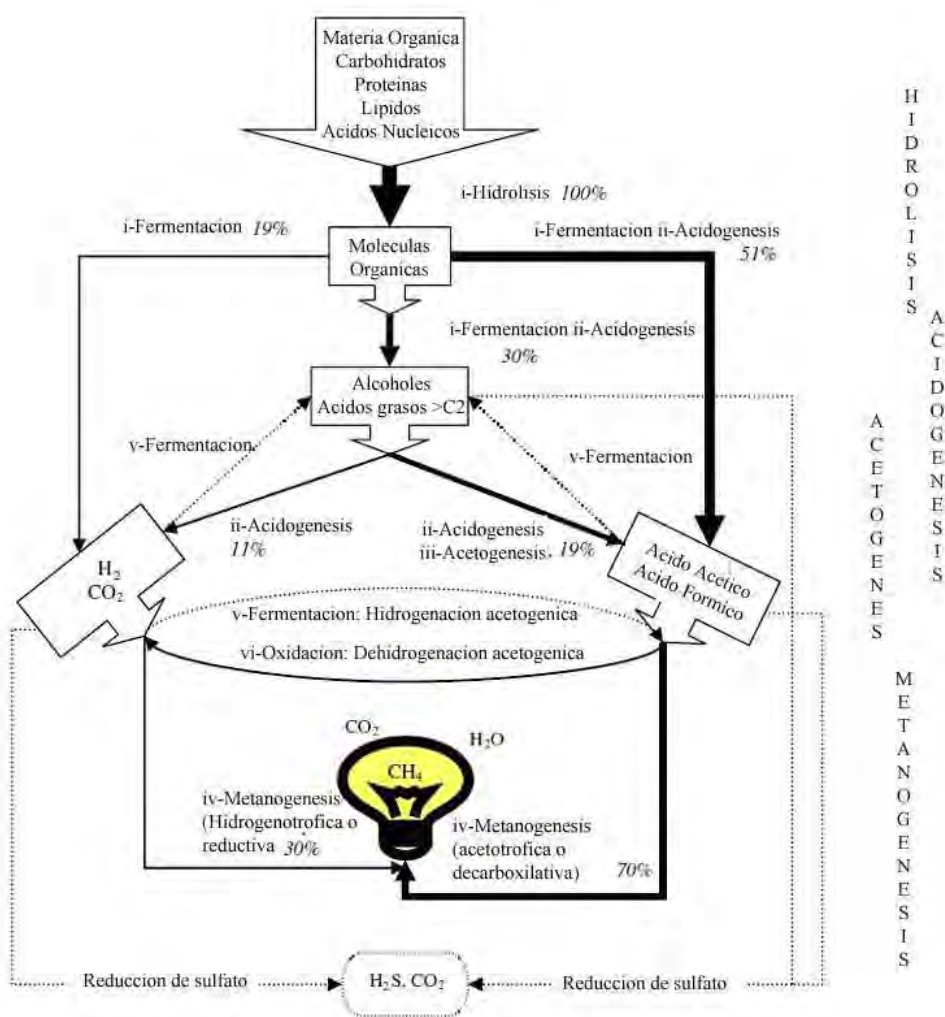
### **1.1 Principios de la digestión anaeróbica.**

En ausencia de oxígeno molecular, polímeros naturales como polisacáridos y proteínas son convertidos a una variedad de productos finales cuyos principales componentes son metano (65-70%) y dióxido de carbono (Olthof y Oleszkiewick, 1982; Aiyuk *et al.*, 2006). Este proceso es realizado por una comunidad bacteriana compleja, compuesta por especies microbianas anaeróbicas facultativas y anaeróbicas estrictas que interactúan entre sí (Gerardi, 2003). Este proceso es llamado digestión anaeróbica.

Para que los compuestos orgánicos complejos puedan ser degradados, estos deben ser convertidos a compuestos orgánicos e inorgánicos más sencillos. Estos compuestos incluyen formato, acetato, metanol, metilamina, hidrógeno y dióxido de carbono. Es por esto que el proceso de digestión anaeróbica y producción de metano suele ser estudiado en etapas. Algunos investigadores han propuesto desde dos hasta nueve etapas para que este proceso se lleve a cabo (Ramalho, 1977; García-Ochoa *et al.*, 1999; Batstone *et al.*, 2000). Sin embargo, la mayoría de los autores han considerado el esquema de tres etapas principales (Speece, 1983; Gerardi, 2003; Aiyuk *et al.*, 2006; Siles *et al.*, 2008; Sosnowski *et al.*, 2008; Vavilin *et al.*, 2008): (1) Hidrólisis, (2) acidogénesis (incluida la acetogénesis), y finalmente, (3) metanogénesis. Estas etapas son resumidas en la figura 1.1.

El proceso de digestión anaeróbica procederá eficientemente si las velocidades de las tres etapas principales están balanceadas. Si la primera etapa es inhibida entonces los sustratos para la segunda y tercera etapa estarán limitados y la producción de metano se verá reducida. Si la tercera etapa se inhibiera, los ácidos producidos en la acidogénesis se acumularían, inhibiendo la metanogénesis debido al aumento en la

acidez y la disminución del pH. Esta es la principal causa de colapso de los digestores anaeróbicos (Mösche y Jördening, 1999; Sentürk *et al.*, 2009). Los diferentes grupos de bacterias trabajan en serie, donde los productos de una etapa son los substratos de la siguiente, formando una cadena. El eslabón mas débil de esta cadena es la producción de acetato y su degradación para formar metano (Gerardi, 2003).

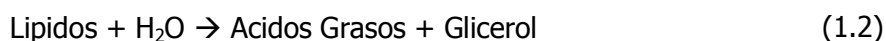


**Figura 1.1:** Esquema de los diferentes pasos metabólicos y grupos microbianos involucrados en la conversión completa de la materia orgánica compleja a metano y dióxido de carbono (El grosor de las flechas es relativo a la importancia del camino de degradación con los porcentajes asociados) (Aiyuk *et al.*, 2006).



### 1.1.1 Hidrólisis:

La hidrólisis es el primer paso de la degradación anaeróbica. En esta etapa los compuestos insolubles tales como residuos particulados y coloidales son solubilizados a compuestos más simples (Boon, 1994; Vavilin *et al.*, 2008; Aldin, 2010). Los residuos particulados y coloidales consisten en carbohidratos, grasas y proteínas. Estas son sustancias poliméricas, es decir, moléculas de gran tamaño e insolubles compuestas por una gran cantidad de otras moléculas unidas por un único tipo de enlace químico. Estas macromoléculas son hidrolizadas en presencia de agua a monosacáridos, aminoácidos, ácidos grasos y glicerol por medio de enzimas hidrolíticas exocelulares (Ecuaciones 1.1 a 1.3). Dichas enzimas son producidas por los microorganismos que se ven beneficiados (bacterias anaeróbicas facultativas y anaeróbicas estrictas).



Según Batstone *et al.* (2002) la hidrólisis puede ser representada por dos modelos conceptuales: (a) Los organismos secretan enzimas al seno del líquido donde son adsorbidas sobre una partícula o reaccionan con un sustrato soluble (Jain *et al.*, 1992). (b) Los organismos se adhieren a las partículas, producen enzimas en su proximidad y se ven beneficiados de los productos liberados por la reacción enzimática (Vavilin *et al.*, 1996).

Sin embargo, algunos autores no sólo contemplan la hidrólisis enzimática en este término sino que incluyen una serie de procesos físico-químicos como desintegración, desagregación, solubilización y/o cualquier proceso presente que resulte en productos solubles a partir de sustratos sólidos (Mata-Alvarez *et al.*, 2000; Batstone *et al.*, 2002; Vavilin *et al.*, 2008). Incluso en algunos estudios se ha incluido la acetogénesis en este primer paso reportando acetato como producto de la degradación de sólidos (Vavilin *et al.*, 2008).

En los casos en que se procesan residuos simples con compuestos orgánicos simples como azúcares u otras sustancias solubles, no se lleva a cabo esta etapa de hidrólisis.

Sin embargo ésta suele ser limitante en la mayoría de los procesos anaeróbicos (Vavilin *et al.*, 2008) principalmente en aquellos con materiales celulósicos, considerados el recurso de biomasa más abundantes (Nishio y Nakashimada, 2007). Por el contrario, la principal carga orgánica particulada de los efluentes de la industria del procesado de papa está compuesta por almidones insolubles y proteínas (Sentürk *et al.*, 2009) los cuales presentan mayores velocidades de hidrólisis que otros materiales sólidos (Boon, 1994; Neves *et al.*, 2008).

### 1.1.2 Acidogénesis y Acetogénesis:

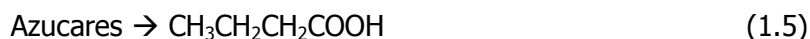
La etapa de acidogénesis, siguiente a la etapa de hidrólisis, es generalmente el paso más rápido durante la digestión anaeróbica de material complejo (Vavilin *et al.*, 2008). En esta etapa, los compuestos solubles producidos durante la hidrólisis son digeridos por una gran diversidad de microorganismos anaeróbicos facultativos y anaeróbicos estrictos a través de diferentes procesos (Gerardi, 2003). La degradación de estos compuestos resulta en la producción de dióxido de carbono, hidrógeno, alcoholes, ácidos orgánicos, algunos compuestos nitrogenados orgánicos y algunos compuestos sulfurados orgánicos. El más importante de los ácidos orgánicos volátiles (VFA, del inglés Volatile Fatty Acids) es el ácido acético, el cual es usado como sustrato por las bacterias formadoras de metano. La presencia de compuestos nitrogenados y sulfurados se debe a la degradación de aminoácidos y proteínas.

Entre los procesos fermentativos incluidos en la acidogénesis cabe destacar la fermentación alcohólica (etanol). Aunque esta fermentación está dentro de los dominios de las levaduras (principalmente *Sccharomyces*), el etanol es producido por algunas especies de bacterias del género *Erwinia*, *Sarcina* y *Zymomonas*. Estos organismos producen etanol a partir de la degradación anaeróbica de hexosas como la glucosa (Ecuación 1.4). A valores de pH relativamente bajos (<4,5), el alcohol es producido por bacterias del género *Enterobacter* y *Serratia*.

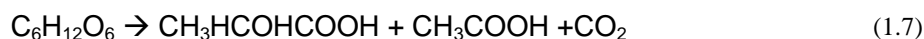
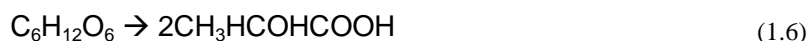


También cabe destacar la fermentación a butirato, quien es el principal producto de fermentación de muchas bacterias. Anaeróbicas estrictas del género *Clostridium* y

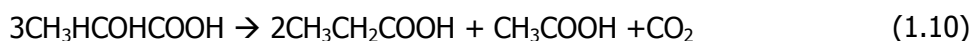
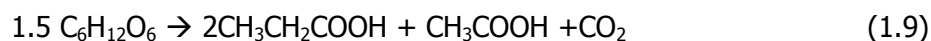
*Butyrivibrio* fermentan una variedad de azúcares para producir butirato (Ecuación 1.5). A valores de pH menores (<4,5), algunos clostridia producen pequeñas cantidades de acetona y n-butanol. El n-butanol es altamente tóxico para las bacterias por su interferencia con las funciones de la membrana celular.



Otro producto de fermentación muy común es el lactato. La producción de lactato es llevada a cabo por las bacterias formadora de lactato, aerotolerantes y fermentativas estrictas (*Bifidobacterium*, *Lactobacilus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Sporolactobacilus*, *Streptococcus*). Existen tres reacciones bioquímicas principales para la producción de lactato a partir de azúcares tales como la glucosa (Ecuaciones 1.6, 1.7 y 1.8). Además, otras azúcares fermentables como fructosa, galactosa, manosa, sacarosa, lactosa, maltosa y pentosas pueden ser fermentadas a lactato (Gerardi, 2003).

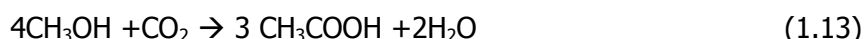
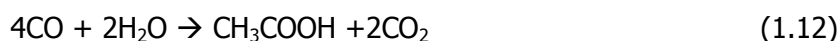


Las propionilbacterias anaeróbicas o bacterias formadoras de propionato (*Bacteroides*, *Clostridium*, *Peptostreptococcus*, *Ruminococcus*, *Selomomonas*, *Succinivibrio*, *Vellonella*) fermentan la glucosa y el lactato a propionato y acetato (Ecuación 1.9 y 1.10). El Lactato es el sustrato favorito de este tipo de bacterias. Debido a que el succianato ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) es un intermediario metabólico de este proceso, algo de este compuesto puede permanecer como producto final.



El acetato, principal sustrato para la formación de metano, puede ser formado por varias vías fermentativas. Una gran diversidad de bacterias, conocidas colectivamente como bacterias formadoras de acetato, producen acetato. Estos organismos incluyen bacterias del género *Acetobacterium*, *Clostridium* y *Sporomusa*. Algunas de estas bacterias son termofílicas (Gerardi, 2003). Varias reacciones bioquímicas son utilizadas

por las bacterias para formar acetato. La mayoría de las bacterias lo producen a partir de hidrógeno y dióxido de carbono (Ecuación 1.11), mientras que algunas lo coproducen a partir de agua y monóxido de carbono (Ecuación 1.12). Otra posible vía es la fermentación es la de metanol con dióxido de carbono (Ecuación 1.13) o a partir de dextrosas (Ecuación 1.14) (Gerardi, 2003).



El ácido acético no solo puede ser producido por fermentación sino también a través de la acetogénesis. Durante la misma, la mayoría de los ácidos y alcoholes (butirato, propionato, etanol, etc) producidos durante la etapa de acidogénesis, son degradados a acetato (Gerardi, 2003).

En esta etapa también el sulfato es reducido a sulfuro con dos propósitos: Primero, usar el sulfato como principal fuente de azufre para las bacterias. Esto se lleva a cabo por un sistema enzimático que reduce el sulfato a sulfuro. La reducción del sulfato y su incorporación como nutriente dentro del material celular es llamada reducción asimilatoria de sulfato. Segundo, usar el sulfato como aceptor final de electrones durante la fermentación del sulfuro o desulfuración, así el sulfato es reducido a sulfuro a medida que los compuestos orgánicos son oxidados. Debido a que el sulfuro producido durante la fermentación es liberado al medio ambiente y no es incorporado al material celular, la fermentación de sulfuro es también conocida como reducción de sulfato desasimilatoria. Existen dos grupos de bacterias reductoras de sulfato, las oxidadoras incompletas (*Desulfobulbus*, *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrio*) y las oxidadoras completas (*Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfotomaculum*). Las oxidadoras incompletas degradan los compuestos orgánicos a nuevas células bacterianas, dióxido de carbono y acetato, etanol, formato, lactato y/o propionato, mientras que las oxidadoras completas los degradan a nuevas células bacterianas y dióxido de carbono.

Dentro de la gran variedad de ácidos orgánicos, alcoholes y compuestos nitrogenados, algunos pueden ser usados directamente como sustrato por las bacterias formadoras de metano y otros pueden ser usados indirectamente si estos son degradados a acetato por las bacterias fermentativas o acetogénicas. Si las bacterias formadoras de metano no consumen los productos de la segunda etapa, estos se acumularán y producirán la acidificación y el colapso del reactor (Sentürk *et al.*, 2009).

### **1.1.3 Metanogénesis:**

En la etapa metanogénica, el metano se forma principalmente a partir de acetato, dióxido de carbono y gas hidrógeno, aunque puede formarse a partir de compuestos orgánicos distintos que el acetato (Butirato, metanol, metilamina, entre otros). Por lo tanto, cualquier producto fermentativo que no pueda ser convertido a metano por las bacterias metanogénicas debe ser convertido en compuestos que puedan serlo directa o indirectamente (Gerardi, 2003). Ácidos, alcoholes, y compuestos orgánicos de nitrógeno que no son convertidos a metano se acumulan en el sobrenadante del digestor siendo responsables de la relativamente alta carga orgánica remanente (Chan *et al.*, 2009).

Las bacterias formadoras de metano son de las más antiguas entre las bacterias y se agrupan en el dominio Archaeobacteria (de *archae* que significa "antiguo"). Este dominio generalmente prolifera a altas temperaturas. Archaeobacteria comprende todas las bacterias metanogénicas conocidas, las bacterias halófilas, las bacterias extremadamente termoacidófilas, y las bacterias extremadamente termófilas. Sin embargo, las bacterias formadoras de metano son diferentes de las demás. Estas son sensibles al oxígeno, es decir: anaeróbicas estrictas, aunque esto no presenta una desventaja significativa. Estas bacterias se encuentran en hábitats que son ricos en compuestos orgánicos degradables. En estos hábitats, el oxígeno se elimina rápidamente a través de la actividad microbiana. Existen como simbioses en el tracto digestivo de animales. Estas bacterias también tienen un contenido de azufre inusualmente alto: aproximadamente 2,5% del peso seco total de la célula es azufre. Las bacterias formadoras de metano están clasificadas en el dominio Archaeobacteria debido a varias características únicas que no se encuentran en las bacterias verdaderas o eubacterias. Estas características incluyen: 1) una pared celular "no rígida" y una

---

única membrana celular lipídica, 2) la degradación de sustratos que produce metano como un desecho, y 3) coenzimas específicas.

Su pared celular carece de ácido murámico, y la membrana de la célula no contiene ningún éter lípido como componente principal. Las coenzimas que son únicas en las bacterias formadoras de metano son la coenzima M y la coenzimas  $F_{420}$  y  $F_{430}$  que contienen níquel. La coenzima M se utiliza para reducir el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) a metano. Las coenzimas que contienen níquel son importantes transportadores de hidrógeno en las bacterias. Las coenzimas son ácidos orgánicos metálicos cargados que se incorporan a las enzimas y les permiten funcionar más eficientemente. Las coenzimas son componentes del sistema de transferencia de electrones y producción de energía, el cual provee energía para las necesidades metabólicas de la célula bacteriana y remueve los electrones del sustrato degradado

La composición química única de la pared celular de estas bacterias las hace "sensibles" a la toxicidad de varios ácidos grasos (Mösche y Jördening, 1999). Además, muchas bacterias formadoras de metano carecen de una envoltura protectora alrededor de su pared celular (*Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanosarcina*). Por esta razón, los tensioactivos o choques hipotónicos lisan a estas bacterias fácilmente.

Todas las bacterias formadoras de metano producen metano y ningún otro organismo lo hace. Las bacterias formadoras de metano obtienen energía mediante la oxidación de los compuestos simples como acetato ( $CH_3COO^-$ ) y algunas son capaces de fijar nitrógeno molecular ( $N_2$ ). Hay aproximadamente 50 especies de bacterias formadoras de metano, que se clasifican en tres órdenes y cuatro familias (Tabla 1.3). Crecen como consorcios microbianos, toleran altas concentraciones de sal, y son anaeróbicas estrictas. Estas bacterias crecen en un número limitado de sustratos. *Methanobacterium formicium*, por ejemplo, crece en formato, dióxido de carbono, e hidrógeno, y es uno de las más abundantes formadoras de metano en digestores anaerobios. *Methanobacterium formicium* desarrolla un papel importante en la digestión de lodos y producción de metano. *Methanobacterium formicium* y *Arboriphilus Methanobrevibacter* son dos de las bacterias formadoras de metano dominantes en los digestores anaerobios. La actividad de estos organismos y la de todas las bacterias formadoras de metano se determina por medición de los cambios en la concentración de los ácidos volátiles o la producción de metano.

**TABLA 1.3: GRUPOS DE BACTERIAS FORMADORAS DE METANO**

<b>Orden</b>	<b>Familia</b>
<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobacteriaceases</i>
<i>Methanococcales</i>	<i>Methanococcaceae</i>
<i>Methanomicrobials</i>	<i>Methanomicrobiaceas</i>
	<i>Methanosarcinaceae</i>

Las bacterias formadoras de metano son organismos predominantemente terrestres y acuáticos que se encuentran de forma natural en la descomposición de materia orgánica, en aguas profundas, aberturas volcánicas, en los sedimentos, en aguas geotermales, y en el barro negro de lagos y pantanos. Estas bacterias también se encuentran en el tracto digestivo de los seres humanos y animales, en particular en el rumen de los herbívoros y en el ciego de animales no rumiantes. El rumen es un órgano especial en el tracto digestivo en el que se produce la degradación de la celulosa y polisacáridos complejos. Las bacterias, incluyendo las formadoras de metano, que crecen en el tracto digestivo de los animales rumiantes son simbioses y obtienen la mayoría de su carbono y energía a partir de la degradación de la celulosa y otros polisacáridos. Los rumiantes no pueden sobrevivir sin las bacterias. Las bacterias y los sustratos producidos por las bacterias a través de su actividad fermentativa proporcionan a los rumiantes la mayoría de su energía y carbono.

Estas bacterias obtienen su energía para la actividad celular y su reproducción de la degradación de un número relativamente pequeño de sustratos simples. Estos sustratos son hidrógeno, compuestos de 1 carbono, y acetato (como compuesto de 2 carbonos). Los compuestos de un carbono incluyen formiato, metanol, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y metilamina. Los más familiares y con frecuencia, más conocidos sustratos son el acetato y el hidrógeno (Gerardi, 2003). Cada bacteria formadora de metano tiene un sustrato específico o grupo de sustratos que puede degradar (Tabla 1.4). El hidrógeno puede servir como un sustrato universal para la formación de metano, mientras que el dióxido de carbono funciona como fuente de

carbono inorgánico en las formas de carbonato ( $\text{CO}_3^{=}$ ) o bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). El dióxido de carbono también sirve como un aceptor terminal de electrones liberados por el sustrato degradado.

**TABLA 1.4: ESPECIES DE BACTERIAS FORMADORAS DE METANO Y SUS SUSTRATOS**

<b>Especie</b>	<b>Sustrato</b>
Methanobacterium formicium	Dióxido de Carbono, formato, hidrógeno
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	Hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono
<i>Methanococcus frisius</i>	Hidrógeno, metanol, metilamina
<i>Methanococcus mazei</i>	Acetato, metanol, metilamina
<i>Methanosarcina bakerii</i>	Acetato, dióxido de carbono, hidrógeno, metanol, metilamina

La metanogénesis ocurre a través de tres reacciones bioquímicas básicas controladas por tres grupos diferentes de bacterias formadoras de metano: las metanógenas hidrogenotróficas, las metanógenas acetoclásticas y las metanógenas metiltróficas (Gerardi, 2003):

Las metanógenas hidrogenotróficas usan hidrógeno para convertir el dióxido de carbono en metano (Ecuación 1.15). Al convertir el dióxido de carbono en metano, estas bacterias ayudan a mantener la presión parcial de hidrógeno baja en el digestor, lo cual es requerido para que las bacterias acetogénicas trabajen adecuadamente.



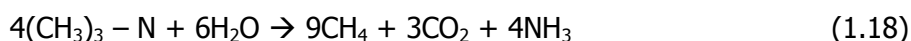
Las metanógenas acetotróficas "parten" el acetato en metano y dióxido de carbono (Ec. 1.16); el dióxido de carbono producido en esta etapa puede ser convertido a metano por las metanógenas hidrogenotróficas según la ecuación 1.15.





Las metanógenas acetoclásticas son afectadas negativamente por la acumulación de hidrógeno. Por lo tanto, el mantenimiento bajo de la presión de hidrógeno en el digestor por parte de las hidrogenotróficas es favorable no solo para la acetogenesis, sino también para la actividad acetotrófica.

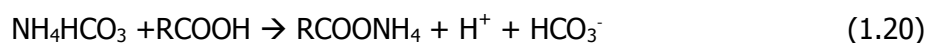
Las metanógenas metiltróficas crecen en presencia de sustratos que contengan grupos metilos (-CH<sub>3</sub>), como por ejemplo metanol (Ecuación 1.17) o metil aminas (Ecuación 1.18). Este grupo de bacterias produce metano a partir de remover este radical del sustrato y en la mayoría de los casos no produce dióxido de carbono durante el proceso a diferencia de los otros.



En los digestores anaeróbicos, las bacterias acetoclásticas producen la mayoría del metano, mientras que las metanógenas hidrogenotróficas producen aproximadamente un 30%. El último grupo produce una cantidad de metano relativamente menor que puede ser despreciada (Gerardi, 2006).

En la medida que la velocidad de trabajo de bacterias productoras de ácido y bacterias formadoras de metano sean aproximadamente las mismas, la actividad metabólica de la etapa metanogénica está salvaguardada. Si la etapa metanogénica está salvaguardada, los ácidos se degradan y la liberación de grupos amino (-NH<sub>2</sub>) a partir de la degradación de proteínas y aminoácidos para formar amoníaco (NH<sub>3</sub>) provee un medio ligeramente alcalino.

El amoníaco liberado reacciona con el dióxido de carbono y el agua, resultando en la producción de carbonato de amonio que proporciona alcalinidad al sistema (Ecuación 1.19). El carbonato de amonio está disponible para reaccionar con los ácidos volátiles presentes en el medio. Esta reacción resulta en la producción de sales de ácidos volátiles (Ecuación 1.20).



La descomposición de compuestos orgánicos complejos a metano procede rápidamente en la medida que los compuestos se puedan convertir a sustratos capaces de ser utilizados por las bacterias formadoras de metano. Dentro de las conversiones anaeróbicas y degradaciones de compuestos orgánicos, la producción de acetato es la etapa de velocidad limitante o "cuello de botella" en el proceso de degradación anaeróbica de compuestos orgánicos complejos. Sin embargo, como ya se dijo, para compuestos particulados poco biodegradables, la etapa de hidrólisis puede convertirse en la etapa limitante (Gerardi, 2003).

#### **1.1.4 Factores que afectan a la degradación anaeróbica**

En un medio ambiente anaeróbico, existen varios factores que pueden afectar a la degradación del material orgánico, entre ellos pueden mencionarse, pH, alcalinidad, temperatura, disponibilidad de nutrientes entre otros.

##### **1.1.4.1 pH, alcalinidad y relación ácidos volátiles / alcalinidad**

Para el control de pH en un medio ambiente anaeróbico es esencial una alcalinidad suficiente. Dicha alcalinidad sirve como amortiguador para evitar un cambio abrupto en el valor de pH. Cada grupo de microorganismos tiene un rango diferente de pH óptimo. Las bacterias metanogénicas son extremadamente sensibles con un pH óptimo entre 6,5 y 7,2 (Gerardi, 2003). Los microorganismos fermentativos son algo menos sensible y puede funcionar en una gama más amplia de pH entre 4,0 y 8,5 (Hwang *et al.*, 2004): a un pH bajo los productos principales son ácido acético y butírico, mientras que a un pH de 8,0 se producen principalmente ácido acético y propiónico (Appels *et al.*, 2008). Los VFA producidos durante la degradación anaeróbica tienden a reducir el pH. Esta reducción es normalmente contrarrestada por la actividad de las bacterias metanogénicas, que también producen alcalinidad en la forma de dióxido de carbono, amoníaco y bicarbonato (Gerardi, 2003; Hwang *et al.*, 2004; Appels *et al.*, 2008). El pH del sistema se controla por la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa y la alcalinidad

( $\text{HCO}_3^-$ ) de la fase líquida. Si la concentración de  $\text{CO}_2$  en la fase gas se mantiene constante, la posible adición de  $\text{HCO}_3^-$  puede aumentar el pH del digestor (Hwang *et al.*, 2004). Una capacidad de amortiguación de 70 meq  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$  o una relación molar de al menos 1,4:1 de bicarbonato / VFA debe mantenerse durante una digestión estable y bien amortiguada, aunque se ha demostrado que especialmente la estabilidad de la relación es de importancia primordial, y no tanto su nivel (Appels *et al.*, 2008).

El pH en un digestor anaeróbico disminuirá inicialmente con la producción de ácidos volátiles. Sin embargo, como las bacterias formadoras de metano consumen los ácidos volátiles y producen alcalinidad, el pH del digestor aumentará y luego se estabilizará. En tiempos de residencia mayores a cinco días, las bacterias metanogénicas consumen rápidamente los ácidos volátiles.

#### **1.1.4.2. Temperatura**

La temperatura influye en la tasa de crecimiento y el metabolismo de los microorganismos y, por lo tanto, en la dinámica de la población microbiana dentro del reactor anaeróbico. Los metanógenos acetotróficos son uno de los grupos más sensibles a los aumentos de temperatura. La degradación de propionato y butirato también es sensible a temperaturas superiores 70°C. La temperatura tiene además un efecto significativo en la presión parcial de  $\text{H}_2$  dentro de los digestores que influye en la cinética del metabolismo microbiano. La termodinámica muestra que las reacciones endergónicas (en condiciones estándar), por ejemplo, la degradación de propionato en acetato,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , serían energéticamente más favorables a altas temperatura, mientras que las reacciones exergónicas (por ejemplo la metanogénesis hidrogenotróficas) están menos favorecidas a altas temperaturas (Appels *et al.*, 2008).

Un aumento de la temperatura tiene varios beneficios (Hwang *et al.*, 2004; Appels *et al.*, 2008; Sentürk *et al.*, 2009), incluyendo un aumento de la solubilidad de los compuestos orgánicos y un aumento de la tasa de muerte de patógenos. Las velocidades de reacciones químicas y biológicas aumentan con el aumento de temperatura por la ecuación de Arrhenius. El aumento de las velocidades de reacción permite el uso de tiempos de retención más bajos, disminuyendo así los costes de capital, y al aumentar la destrucción de sólidos orgánicos disminuirá el lodo residual produciendo más biogás (Buhr y Andrews, 1977).

Sin embargo, la aplicación de condiciones termófilas tiene efectos contrapuestos: provocan un aumento de la fracción de amoníaco libre, que juega un papel inhibitorio para los microorganismos (Chen *et al.*, 2008); y además el aumento en los pKa de los VFA hace que el proceso sea más susceptible a inhibición (Appels *et al.*, 2008). El control es por lo tanto una cuestión muy sensible durante la digestión termófila en comparación con la digestión mesófila. Es importante mantener una temperatura de funcionamiento estable en el digestor, ya que las fuertes y / o frecuentes fluctuaciones de temperatura afectan a las bacterias, especialmente a los metanógenos. Cambios de temperatura superiores a 1°C/día pueden provocar el colapso del proceso y cambios de más de 0,6°C/día deben evitarse (Appels *et al.*, 2008).

#### **1.1.4.3 Nutrientes**

La fermentación anaeróbica y el crecimiento microbiano depende de la disponibilidad y/o suministro óptimo de nutrientes. Es muy probable encontrar deficiencias de nutrientes, de modo que cualquier administración de suplementos nutricionales podría afectar a la cinética de degradación de los contaminantes (Kumar *et al.*, 2006). Aunque las necesidades de nutrientes para las bacterias en los procesos de tratamiento biológico tanto aeróbico como anaeróbico, se pueden agrupar en macronutrientes y micronutrientes, existen importantes diferencias entre los requerimientos de ambos procesos. Los macronutrientes, por ejemplo, nitrógeno y fósforo, son nutrientes que están en cantidades relativamente grandes necesarios para todas las bacterias. Los micronutrientes, por ejemplo, cobalto y níquel, son nutrientes que se requieren en cantidades relativamente pequeñas por la mayoría de las bacterias.

Las diferencias se deben a las necesidades específicas de las bacterias formadoras de metano y al rendimiento de las bacterias fermentativas en los fangos en comparación con las bacterias aeróbicas (Gerardi, 2003). Los efectos beneficiosos e inhibitorios / tóxicos de elementos traza en los procesos de tratamiento anaeróbico siempre han sido un tema de interés para los investigadores. El papel de los elementos traza en los procesos anaeróbicos es realmente muy importante (Demirel y Scherer, 2011). La libre disponibilidad de iones metálicos es otro parámetro que debe tenerse en cuenta.

Los nutrientes inorgánicos críticos en la conversión de acetato a metano son los macronutrientes nitrógeno fósforo y micronutrientes cobalto, hierro, níquel y azufre

(Gerardi, 2003). Han sido reportados requisitos de hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdeno (Mo), selenio (Se) y tungsteno (W) para diferentes metanógenos incluyendo: *Methanosarcina barkeri*; *hungatii* *Methanospirillum*; *parvum* *Methanocorpusculum*; *thermoautotrophicum* *Methanobacterium*, y *Methanobacterium wolfei*; *Methanococcus voltae*, y *Methanococcus vanielli*, (Sowers y Ferry, 1985; Demirel y Scherer, 2011). Además, los efectos de metales traza como Fe, Ni, Co, Zn, Mo y Cu se han investigado en detalle en tratamientos anaeróbicos de varios tipos de efluentes industriales tales como: residuos que contienen metanol, aguas residuales de la industria alimentaria, efluentes cerveceros, efluentes de fábrica de quesos, aguas residuales de destilerías, aguas residuales con alto contenido graso, caña de vinaza, aguas residuales de productos farmacéuticos, efluentes de petroquímicas, entre otros (Demirel y Scherer, 2011).

## **1.2 Modelado cinético en sistemas anaeróbicos.**

Como puede observarse, la digestión anaeróbica es un proceso biológico complejo, donde se involucran cientos de poblaciones de microorganismos, y cuya puesta en marcha y operación son cuestiones delicadas. Con el fin de entender mejor la dinámica del proceso y para optimizar las condiciones de operación, la disponibilidad de modelos cinéticos dinámicos es de suma importancia. Tales modelos deben ser inferidos a partir de los conocimientos previos y datos experimentales obtenidos de plantas reales. El modelado e identificación de parámetros son temas amplios, ofreciendo un amplio espectro de enfoques y métodos (Donoso-Bravo *et al.*, 2011).

Los modelos matemáticos permiten la representación de los principales aspectos de un sistema biológico. Permiten una mejor comprensión del sistema, la formulación y validación de alguna hipótesis y la predicción del comportamiento del sistema en diferentes condiciones. Esto reduce requisitos de información experimental, costos, riesgos y tiempo. La correcta evaluación y aplicación de modelos matemáticos en bio-procesos debe seguir varias etapas, para generar herramientas útiles que mejoren la comprensión del proceso o predigan el comportamiento del sistema. Esta cuestión ha sido abordada en un contexto más general de modelos ambientales por Jakeman *et al.* (2006), desde un punto de vista teórico en profundidad por Walter y Pronzato (1997) y,

específicamente, para los procesos de tratamiento de aguas residuales por Dochain y Vanrolleghem (2001).

El modelado matemático del proceso de digestión anaeróbica fue motivado por la necesidad de un funcionamiento eficiente de dichos sistemas en la década del 70. Los primeros modelos eran relativamente simples debido a los limitados conocimientos sobre el proceso. El análisis experimental, análisis de sistemas y el mayor aumento de la capacidad informática permitió el desarrollo de modelos mucho más detallados en los últimos años.

Los primeros métodos de modelado se centraron en la descripción de la etapa limitante del proceso, teniendo en cuenta que la digestión anaeróbica es un proceso de múltiples etapas donde existe un paso más lento que controla la velocidad global (Hill y Barth, 1977). Sin embargo, este paso limitante puede ser diferente en diferentes condiciones de funcionamiento (Speece, 1996). Algunos autores consideraron la metanogénesis o la hidrólisis de sólidos en suspensión como el paso limitante (Eastman y Ferguson, 1981). Esta serie de modelos eran simples y fáciles de usar, pero fueron incapaces de describir adecuadamente el comportamiento del proceso, especialmente bajo condiciones transitorias.

Una segunda generación de modelos consideró la concentración de ácidos grasos volátiles como el parámetro clave, incorporando acidogénesis y acetogénesis separadamente (Hill, 1982). La presión parcial de hidrógeno influye en el potencial redox en la fase líquida, convirtiéndose en un parámetro regulador clave. Además se incluyeron en varios modelos diversos grupos de bacterias, diferenciando metanógenos acetoclásticos e hidrogenotróficos (Costello *et al.*, 1991; Ruzicka, 1996). El potencial redox (como relación  $\text{NADH}/\text{NAD}^+$ ) es una función de la presión parcial de hidrógeno y determina la producción de VFA en esta familia de modelos.

Estudios microbiológicos mas avanzados llevaron a otra generación de modelos (Angelidaki *et al.*, 1993; Vavilin *et al.*, 1994; Vavilin *et al.*, 1995; Kalyuzhnyi, 1997; Kalyuzhnyi y Davlyatshina, 1997; Kalyuzhnyi y Fedorovich, 1998; Angelidaki *et al.*, 1999; Batstone *et al.*, 2000; Tartakovsky *et al.*, 2002; Haag *et al.*, 2003; Keshtkar *et al.*, 2003). Estos modelos incorporaron procesos y especies adicionales, cinéticas más detalladas con inhibición y consideraron diferentes sustratos.

Como respuesta a la necesidad de un modelo genérico de la digestión anaerobia, el Grupo de Trabajo de Modelado Matemático de procesos de digestión anaeróbica de la IWA desarrolló el Modelo genérico de la Digestión Anaerobia N ° 1 (ADM1) (Batstone *et al.*, 2002) con el fin de llegar a un base común para el desarrollo de modelos posteriores y estudios de validación con resultados comparables. El modelo ADM1 describe la dinámica de 24 especies e incluye 19 procesos de bio-conversión. Esto hace que el ADM1 posea un gran número de parámetros. En vista de su objetivo general, el ADM1 descuida algunos procesos y especies, que están relacionados con aplicaciones más específicas, con el fin de evitar la complejidad extrema. Sin embargo, el gran número de parámetros y las dificultades de identificabilidad son los principales inconvenientes del ADM1, así como, algunas debilidades estructurales (Kleerebezem y van Loosdrecht, 2006a).

En los últimos años se han publicado muchas aplicaciones basadas en el ADM1. Algunos autores han aplicado el modelo en sistemas de tanque agitado y combinaciones de reactores. En estos trabajos se han desarrollado extensiones para incorporar procesos que estaban ausentes en el modelo original. Además, se han publicado informes de las aplicaciones de la ADM1 a determinados tipos de aguas residuales (Batstone y Keller, 2003; Fedorovich *et al.*, 2003; Fezzani y Cheikh, 2008; Derbal *et al.*, 2009; Fezzani y Cheikh, 2009; Ozkan-Yucel y Gokcay, 2010). El marco establecido por el ADM1 es especialmente útil para el diseño y simulación de procesos dinámicos. Sin embargo, debido a su enfoque estequiométrico fijo, su aplicabilidad para algunos procesos requiere importantes modificaciones estructurales. La implicancia de estos cambios estructurales hacia una estructura de estequiometría variable se han analizado recientemente (Rodríguez *et al.*, 2006).

La aplicación de este tipo de modelos a casos reales resulta engorrosa y requiere un conocimiento exhaustivo de las concentraciones de algunos intermediarios, lo cual, hace imposible su aplicación en aquellas ocasiones donde se desconocen algunos parámetros. Por esta razón se han dirigido esfuerzos para simplificar el ADM1 (Siegrist *et al.*, 2002; Rodríguez *et al.*, 2008). Con el fin de facilitar la aplicación de este modelo se han desarrollado algunas metodologías (Kleerebezem y Van Loosdrecht, 2006b), así como, algunas simplificaciones estructurales del modelo en ciertas condiciones (Bernard *et al.*, 2006).

Entre los modelos simplificados del proceso de digestión anaeróbica, el desarrollado por Bernard *et al.* (2001) se ha utilizado en diferentes aplicaciones. Este modelo considera dos reacciones (acidogénesis y metanogénesis) y ha sido ampliamente aplicado con fines de control, para la optimización del proceso (Dalmau *et al.*, 2010) y para el análisis matemático (Sbarciog *et al.*; Dimitrova y Krastanov, 2009; Rincon *et al.*, 2009). Sin embargo, sólo se han reportado unas pocas aplicaciones con datos procedentes de plantas, ya sean, de laboratorio o de escala completa (Donoso-Bravo *et al.*, 2009; López y Borzacconi, 2009).

A la hora de plantear o seleccionar un modelo se deben tener en cuenta algunas consideraciones (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). La estructura adecuada de un modelo debe ser elegida de acuerdo con cuatro principios: (i) la simplicidad: el modelo debe ser lo más simple posible, (ii) la causalidad: el modelo debe representar las relaciones causa-efecto más relevantes, (iii) identificabilidad: los valores de los parámetros desconocidos deben ser identificables a partir de los datos disponibles, y (iv) la capacidad de predicción: el modelo debe seguir siendo válido en condiciones razonables futuras o alternativas (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Además, es muy importante definir el propósito del ejercicio de modelado. Un modelo explicativo (mecanicista) destinado a investigaciones de procesos y análisis hidráulico, químicos y/o biológicos probablemente incluirá una descripción detallada de los mecanismos y fenómenos, lo que probablemente sería irrelevante para un análisis global dinámico o el diseño y control de reactores (Jakeman *et al.*, 2006). Por lo tanto, el nivel de detalle de la descripción se tiene que seleccionar con cuidado dependiendo de la aplicación específica del modelo.

### **1.3 Alternativas no-convencionales al tratamiento anaeróbico con recuperación de energía.**

Es sabido que la materia orgánica disuelta es portadora de una cierta cantidad de energía potencialmente utilizable y que el desarrollo de tecnologías que permitan el tratamiento de estos efluentes, a la vez que posibiliten la utilización de dicha energía, resulta de suma importancia en aplicaciones industriales (Rodrigo *et al.*, 2007). El tratamiento anaeróbico para la conversión en metano representa en la actualidad la opción de primera instancia y es energéticamente rentable. Sin embargo, existen otras



formas de energía recuperable a partir de estos residuos como la producción de bio-etanol por vía fermentativa (Sun *et al.*, 2009; Limayem y Ricke, 2012) o la generación anaeróbica de bio-hidrógeno para alimentar celdas de combustible (Kaparaju *et al.*, 2009; Wei *et al.*, 2010). Otra alternativa, más actual son las llamadas celdas de combustible microbianas (MFC's, del inglés *Microbial Fuel Cells*) (Aelterman *et al.*, 2006a; Pham *et al.*, 2006). Estas celdas son similares a las celdas de combustible convencionales pero incluyen microorganismos electrogénicos (MOE) como catalizadores para las reacciones de oxidación y/o reducción para la producción directa de energía eléctrica. A partir de la oxidación de la materia orgánica (reacción anódica), los MOE obtienen muchos de sus nutrientes esenciales y también electrones, que luego de utilizar en la producción de energía metabólica canalizan hacia el electrodo. Los electrones producidos por las bacterias en el ánodo fluyen hacia el cátodo a través de un circuito externo que permite la utilización o el almacenamiento de la corriente (Logan *et al.*, 2006), para luego abastecer la reducción electroquímica del oxígeno (reacción catódica). En los últimos años, el uso de esta tecnología ha sido intensamente estudiado para el tratamiento diferentes tipos de efluentes bajo diferentes condiciones operativas, con grado de éxito variable (Liu *et al.*, 2004; He *et al.*, 2005; Min *et al.*, 2005; Aelterman *et al.*, 2006b; Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Pham *et al.*, 2006; Du *et al.*, 2007; Rodrigo *et al.*, 2007; Venkata Mohan *et al.*, 2007; Venkata Mohan *et al.*, 2008a; Venkata Mohan *et al.*, 2008b; Thygesen *et al.*, 2009; Venkata Mohan *et al.*, 2009; Lasik *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2011). Esto destaca la importancia de continuar los estudios en este sentido, para los diferentes residuos en particular.

## **Objetivos**

El principal objetivo de la presente tesis es estudiar, comprender y modelar de la biodegradación anaeróbica de contaminantes de la industria del procesado de papa y sus alternativas de tratamiento.

### **Objetivos particulares:**

1) Estudiar la cinética de degradación anaeróbica de la carga contaminante presente en efluentes de la industria del procesado de papa y desarrollar un modelo cinético capaz de representar dicha degradación. La carga contaminante de efluentes industriales está compuesta en la mayoría de los casos de fracciones soluble y particulada, las que son asimiladas por los microorganismos a diferentes velocidades.

En esta Tesis se estudiará la degradación de ambas fracciones a fin de obtener valores que permitan realizar un modelado del proceso de descontaminación que tenga en cuenta el sistema de reacciones serie paralelo involucrado y la distribución de los diferentes componentes. Los parámetros cinéticos se evaluarán a partir de balances de masa para sustrato y biomasa, basados en una correcta caracterización del efluente que permita identificar fracciones inertes y biodegradables en el material tanto particulado como soluble.

2) Realizar la validación cruzada del modelo desarrollado para una aplicación real. Se obtendrán para ello los parámetros cinéticos para un efluente real y se realizará la predicción del comportamiento de un reactor industrial modelado como combinación de reactores ideales. Se utilizará la información obtenida con el fin de estudiar y optimizar el proceso en aplicaciones reales.

3) Estudiar el efecto de las diferentes fracciones orgánicas sobre el proceso de degradación anaeróbica y la producción de metano. Las diferentes fracciones orgánicas serán caracterizadas en diferentes condiciones y se estudiará su influencia sobre los parámetros cinéticos. Se modificará el modelo cinético para incluir estos efectos y hacerlo aplicable a un rango más amplio de variables. Además un modelo que tenga en cuenta la variación del comportamiento en función de la alimentación será capaz de

predecir el comportamiento del sistema frente a una fluctuación en la corriente de alimentación.

4) Analizar el efecto de macro y micro nutrientes sobre la degradación anaeróbica. Se estudiarán para esto los efectos de fuentes alternativas de nutrientes sobre el desempeño del proceso. Se escogerán fuentes de nutrientes de bajo costo disponibles y se estudiará la deficiencia de micronutrientes.

5) Estudiar el tratamiento del efluente en celdas de combustible microbianas (MFC). Se estudiará la degradación del efluente por medio de una MFC. Se hará crecer un biofilm capaz de generar corriente a partir de un inóculo anaeróbico convencional. Se estudiará la aclimatación de estos microorganismos a la producción de corriente. Se evaluará el tratamiento en dicho sistema. Finalmente se estudiará críticamente dicha técnica como alternativa al tratamiento convencional y/o como complemento al proceso anaeróbico convencional estudiado.

## Referencias del capítulo

- Aelterman, P., K. Rabaey, P. Clauwaert y W. Verstraete (2006a). "Microbial fuel cells for wastewater treatment." *Water Science and Technology* 54(8): 9-15.
- Aelterman, P., K. Rabaey, P. Clauwaert y W. Verstraete (2006b). "Microbial fuel cells for wastewater treatment." *Water Science & Technology* 54(8): 9-15.
- Agriculture et Agroalimentaire, C. (2007). *Canadian Potato Situation and Trends 2006-2007*.
- Aiyuk, S., I. Forrez, D. K. Lieven, A. v. Haandel y W. Verstraete (2006). "Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates—A review." *Bioresource Technology* 97: 2225–2241.
- Aldin, S. (2010). *The effect of particle size on hydrolysis and modeling of anaerobic digestion*. School of Graduate and Postdoctoral Studies. London, Ontario, Canada, The University of Western Ontario. PhD: 248.
- Angelidaki, I., L. Ellegaard y B. K. Ahring (1993). "A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition." *Biotechnology and Bioengineering* 42(2): 159-166.
- Angelidaki, I., L. Ellegaard y B. K. Ahring (1999). "A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas." *Biotechnology and Bioengineering* 63(3): 363-372.
- Angulo, A. B. (2008). "Recolección, conservación y caracterización de las papas silvestres de Costa Rica." *Boletín de Ciencia y tecnología* (67).
- Appels, L., J. Baeyens, J. Degraeve y R. Dewil (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge." *Progress in Energy and Combustion Science* 34(6): 755-781.
- Atlow, S. C., L. Bonnadonna-Aparo y A. M. Klivanov (1984). "Dephenolization of industrial wastewaters catalyzed by polyphenol oxidase." *Biotechnol. Bioeng.* 26: 599-603.
- Autoridad del Agua, P. d. B. A. (2003). Resolución 336/03. M. A. A. y. P.
- Barampouti, E. M. P., S. T. Mai y A. G. Vlyssides (2005). "Dynamic modeling of biogas production in an UASB reactor for potato processing wastewater treatment." *Chemical Engineering Journal (Lausanne)* 106(1): 53-58.
- Batstone, D. J. y J. Keller (2003). "Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)." *Water Science and Technology* 47(12): 199-206.
- Batstone, D. J., J. Keller, I. Angelidaki, S. V. Kalyuzhnyi, S. G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. T. M. Sanders, H. Siegrist y V. A. Vavilin (2002). "The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)." *Water Science and Technology* 45(10): 65-73.
- Batstone, D. J., J. Keller, R. B. Newell y M. Newland (2000). "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development." *Bioresource Technology* 75(1): 67-74.
- Bernard, O., B. Chachuat, A. Helias y J. Rodriguez (2006). "Can we assess the model complexity for a bioprocess: theory and example of the anaerobic digestion process." *Water Science and Technology* 53(1): 85-92.
- Bernard, O., Z. Hadj-Sadok, D. Dochain, A. Genovesi y J.-P. Steyer (2001). "Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process." *Biotechnology and Bioengineering* 75(4): 424-438.
- Bertola, N., L. Palladino, A. Bevilacqua y N. Zaritzky (1999). "Optimisation of the design parameters in an activated sludge system for the wastewater treatment of a potato processing plant." *Journal of Food Engineering* 40: 27-33.
- Boon, F. (1994). *Influence of pH, high volatile fatty acids concentrations and partial hydrogen pressure on hydrolysis*, Wageningen University. MSc.: 186.
- Buhr, H. O. y J. F. Andrews (1977). "The thermophilic anaerobic digestion process." *Water Research* 11(2): 129-143.
- Costello, D. J., P. F. Greenfield y P. L. Lee (1991). "Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor—I. Model derivation." *Water Research* 25(7): 847-858.
- Chan, Y. J., M. F. Chong, C. L. Law y D. G. Hassell (2009). "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater." *Chemical Engineering Journal* 155(1-2): 1-18.
- Chen, Y., J. J. Cheng y K. S. Creamer (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: A review." *Bioresource Technology* 99(10): 4044-4064.

- Dalmau, J., J. Comas, I. Rodríguez-Roda, K. Pagilla y J.-P. Steyer (2010). "Model development and simulation for predicting risk of foaming in anaerobic digestion systems." *Bioresource Technology* 101(12): 4306-4314.
- Demirel, B. y P. Scherer (2011). "Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane." *Biomass and Bioenergy* 35(3): 992-998.
- Derbal, K., M. Bencheikh-lehocine, F. Cecchi, A. H. Meniai y P. Pavan (2009). "Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition." *Bioresource Technology* 100(4): 1539-1543.
- Dimitrova, N. y M. Krastanov (2009). "Nonlinear stabilizing control of an uncertain bioprocess model." *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science* 19(3): 441-454.
- Dochain, D. y P. Vanrolleghem (2001). *Dynamical Modelling & Estimation in Wastewater Treatment Processes*. London, IWA Publishing.
- Donoso-Bravo, A., M. Carballa, G. Ruiz-Filippi y R. Chamy. (2009). "Treatment of low strength sewage with high suspended organic matter content in an anaerobic sequencing batch reactor and modelling application." *Electronic Journal of Biotechnology* 12(3): 13-14.
- Donoso-Bravo, A., J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, C. s. A. Aceves-Lara y A. V. Wouwer (2011). "Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review." *Water Research* 45(17): 5347-5364.
- Du, Z., H. Li y T. Gu (2007). "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy." *Biotechnology Advances* 25(5): 464-482.
- Eastman, J. A. y J. F. Ferguson (1981). "Solubilization of particulate organic-carbon during the acid phase of anaerobic digestion." *Journal of Water Pollution Control Federation* 53(3): 352-366.
- Estrada, R. N. (2000). *La biodiversidad en el mejoramiento genético de la Papa*. La paz, Bolivia, PROINPA.
- Fang, C., K. Boe y I. Angelidaki (2011). "Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors." *Bioresource Technology* 102(10): 5734-5741.
- Fedorovich, V., P. Lens y S. Kalyuzhnyi (2003). "Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109(1): 33-45.
- Fezzani, B. y R. B. Cheikh (2008). "Implementation of IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester." *Chemical Engineering Journal (Lausanne)* 141(3): 75-88.
- Fezzani, B. y R. B. Cheikh (2009). "Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature." *Journal of Hazardous Materials* 162(3): 1563-1570.
- Gabriel, J., F. Forquedá, G. Plata y E. Fernández-Northcote (2007). "Caracterización de genotipos de papa de Europa y Latinoamérica por resistencia a tizón y propiedades culinarias." *Revista Latinoamericana de la Papa* 14(1): 10-23.
- García-Ochoa, F., V. E. Santos, L. Naval, E. Guardiola y B. López (1999). "Kinetic Model for Anaerobic Digestion of Livestock Manure." *Enzyme and Microbial Technology* 25(1-2): 55-60.
- Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. New Jersey, John Wiley and sons.
- Gerardi, M. H. (2006). *Wastewater Bacteria*. New York.
- Haag, J. E., A. Vande Wouwer y I. Queinnec (2003). "Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process." *Chemical Engineering Science* 58(19): 4307-4316.
- He, Z., S. D. Minter y L. T. Angenent (2005). "Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell." *Environmental Science and Technology* 39(14): 5262-5267.
- Hill, D. T. (1982). "A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis." *Transactions of the ASAE* 25 (5): 1374-1380.
- Hill, D. T. y C. L. Barth (1977). "A Dynamic Model for Simulation of Animal Waste Digestion." *Journal (Water Pollution Control Federation)* 49(10): 2129-2143.
- Huang, J., P. Yang, Y. Guo y K. Zhang (2011). "Electricity generation during wastewater treatment: An approach using an AFB-MFC for alcohol distillery wastewater." *Desalination In Press, Corrected Proof*.

- Hwang, M. H., N. J. Jang, S. H. Hyun y I. S. Kim (2004). "Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH." *Journal of Biotechnology* 111(3): 297-309.
- Jain, S., A. K. Lala, S. K. Bhatia y A. P. Kudchadker (1992). "Modelling of hydrolysis controlled anaerobic digestion." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 53(4): 337-344.
- Jakeman, A. J., R. A. Letcher y J. P. Norton (2006). "Ten iterative steps in development and evaluation of environmental models." *Environmental Modelling & Software* 21(5): 602-614.
- Kalyuzhnyi, S. V. (1997). "Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. II. Description, verification and application of model." *Bioresource Technology* 59(3): 249-258.
- Kalyuzhnyi, S. V. y M. A. Davlyatshina (1997). "Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. I. Kinetic investigations." *Bioresource Technology* 59(1): 73-80.
- Kalyuzhnyi, S. V. y V. V. Fedorovich (1998). "Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors." *Bioresource Technology* 65(3): 227-242.
- Kaparaju, P., M. a. Serrano, A. B. Thomsen, P. Kongjan y I. Angelidaki (2009). "Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept." *Bioresource Technology* 100(9): 2562-2568.
- Keshtkar, A., B. Meyssami, G. Abolhamd, H. Ghaforian y M. Khalagi Asadi (2003). "Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure." *Bioresource Technology* 87(1): 113-124.
- Kleerebezem, R. y M. C. M. van Loosdrecht (2006a). "Critical analysis of some concepts proposed in ADM1." *Water Science and Technology* 54(4): 51-57.
- Kleerebezem, R. y M. C. M. Van Loosdrecht (2006b). "Waste characterization for implementabon in ADM1." *Water Science and Technology* 54(4): 167-174.
- Kumar, A., P. Miglani, R.K.Gupta y T. K. Bhattacharya (2006). "Impact of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) on biogassification of potato waste." *Journal of Environmental Biology* 27(1): 61-66.
- Lasik, M., J. Nowak, M. Krzywonos y E. Cibis (2010). "Impact of batch, repeated-batch (with cell recycle and medium replacement) and continuous processes on the course and efficiency of aerobic thermophilic biodegradation of potato processing wastewater." *Bioresource Technology* 101(10): 3444-3451.
- Leslie Grady, C. P., G. T. Daigger y H. C. Lim (1999). *Biological Wastewater Treatment*, CRC Press.
- Limayem, A. y S. C. Ricke (2012). "Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects." *Progress in Energy and Combustion Science* 38(4): 449-467.
- Linke, B. (2006). "Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing." *Biomass and Bioenergy* 30(10): 892-896.
- Liu, H., R. Ramnarayanan y B. E. Logan (2004). "Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell." *Environ. Sci. Technol.* 38(7): 2281-2285.
- Logan, B. E., B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schöder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete y K. Rabaey (2006). "**Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology.**" *Environmental Science & Technology* 40(17): 5181-5192.
- López, I. y L. Borzacconi (2009). "Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers." *Chemical Engineering Journal (Lausanne)* 146(1): 1-5.
- Lucier, G. y R. Dettmann. (2008). Retrieved april 17, from Vegetables and melons outlook/NGS-326.
- Ma, J., M. Van Wambeke, M. Carballa y W. Verstraete (2008). "Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol." *Biotechnology Letters* 30(5): 861-867.
- Manahan, S. E. (2000). *Environmental Chemistry*. Boca Raton, CRC Press LLC.
- Martinez-Huitle, C. A. y S. Ferro (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes." *Chemical Society Reviews* 35(12): 1324-1340.
- Mata-Alvarez, J., S. MacÃ© y P. LabrÃ©s (2000). "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives." *Bioresource Technology* 74(1): 3-16.
- Metcalf y Eddy (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, McGraw Hill.
- Min, B., J. Kim, S. Oh, J. M. Regan y B. E. Logan (2005). "Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells." *Water Research* 39(20): 4961-4968.

- Monou, M., N. Pafitis, N. Kythreotou, S. R. Smith, D. Mantzavinos y D. Kassinos (2008). "Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(12): 1658-1663.
- Mösche, M. y H.-J. Jördening (1999). "Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion." *Water Research* 33(11): 2545-2554.
- Neves, L., E. Gonçalves, R. Oliveira y M. M. Alves (2008). "Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures." *Waste Management* 28: 965-972.
- Nishio, N. y Y. Nakashimada (2007). "Recent Development of Anaerobic Digestion Processes for Energy Recovery from Wastes." *The Society for Biotechnology* 103(2): 105-112.
- Olthof, M. y J. Oleszkiewick (1982). "Anaerobic treatment of industrial wastewater." *Chem. Eng.* 15: 1321-1326.
- Ozkan-Yucel, U. G. y C. F. Gokcay (2010). "Application of ADM1 model to a full-scale anaerobic digester under dynamic organic loading conditions." *Environmental Technology* 31(6): 633-640.
- Parawira, W., M. Murto, R. Zvauya y B. Mattiasson (2004). "Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves." *Renewable Energy* 29: 1811-1823.
- Pham, T. H., K. Rabaey, P. Aelterman, P. Clauwaert, L. D. Schampelaire, N. Boon y W. Verstraete (2006). "Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology." *Engineering in Life Sciences* 6(3): 285-292.
- Ramalho, R. S. (1977). *Introduction to wastewater treatment processes*. New York, Academic Press Inc.: 282-293.
- Riaño, B., B. Molinuevo y M. C. García-González (2011). "Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater." *Bioresource Technology* 102(5): 4131-4136.
- Rincon, A., F. Angulo y G. Olivar (2009). "Control of an anaerobic digester through normal form of fold bifurcation." *Journal of Process Control* 19(8): 1355-1367.
- Rodrigo, M. A., P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, C. Sáez y J. J. Linares (2007). "Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell." *Journal of Power Sources* 169(1): 198-204.
- Rodríguez, J., J. M. Lema, M. C. M. Van Loosdrecht y R. Kleerebezem (2006). "Variable stoichiometry with thermodynamic control in ADM1. ." *Water Science and Technology* 54(4): 101-110.
- Rodríguez, J., E. Roca, J. M. Lema y O. Bernard (2008). "Determination of the adequate minimum model complexity required in anaerobic bioprocesses using experimental data." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(12): 1694-1702.
- Rutgers, M., A. M. Breure, J. G. v. Andel y W. A. Duetz (1997). "Growth yield coefficients of *Sphingomonas* sp. strain P5 on various chlorophenols in chemostat culture " *Applied Microbiology and Biotechnology* 48(5): 656-661.
- Ruzicka, M. (1996). "The effect of hydrogen on acidogenic glucose cleavage." *Water Research* 30(10): 2447-2451.
- Sbarciog, M., M. Loccufier y E. Noldus "Determination of appropriate operating strategies for anaerobic digestion systems." *Biochemical Engineering Journal* 51(3): 180-188.
- Seghezze, L., G. Zeeman, J. B. v. Lier, H. V. M. Hamelers y G. Lettinga (1998). "A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors." *Bioresource Technology Reports of the Osaka University* 65 175-190.
- Sentürk, E., M. Ince y G. Onkal Engin (2009). "Treatment efficiency and VFA composition of a thermophilic anaerobic contact reactor treating food industry wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 176(1-3): 843-848.
- Siegrist, H., D. Vogt, J. L. Garcia-Heras y W. Gujer (2002). "Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion." *Environmental Science and Technology* 36(5): 1113-1123.
- Siles, J. A., M. A. Martin, A. Chica y R. Borja (2008). "Kinetic modelling of the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange rind produced in orange juice manufacturing." *Chemical Engineering Journal (Lausanne)* 140(1-3): 145-156.
- Sosnowski, P., A. Klepacz-Smolka, K. Kaczorek y S. Ledakowicz (2008). "Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes." *Bioresource Technology* 99(13): 5731-5737.

- Sowers, K. R. y J. G. Ferry (1985). "Trace metal and vitamin requirements of *Methanococcus methylutens* grown with trimethylamine." *Arch. Microbiol.* 142: 148-151.
- Speece, R. E. (1983). "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment." *Environ. Sci. Technol* 17: 416-427.
- Speece, R. E. (1996). *Anaerobic Biotechnology: For Industrial Wastewater*, Archae Press.
- Sponza, D. T. y A. Uluköy (2005). "Treatment of 2,4-dichlorophenol (DCP) in a sequential anaerobic (upflow anaerobic sludge blanket) aerobic (completely stirred tank) reactor system." *Process Biochemistry* (Amsterdam, Netherlands) 40: 3419-3428.
- Sun, F., Z. Mao, J. Zhang, H. Zhang, L. Tang, C. Zhang, J. Zhang y F. Zhai (2009). "Water-recycled Cassava Bioethanol Production Integrated with Two-stage UASB Treatment." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18(5): 837-842.
- Tartakovsky, B., E. Morel, J. P. Steyer y S. R. Guiot (2002). "Application of a Variable Structure Model in Observation and Control of an Anaerobic Digester." *Biotechnology Progress* 18(4): 898-903.
- Thygesen, A., F. W. Poulsen, B. Min, I. Angelidaki y A. B. Thomsen (2009). "The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation." *Bioresource Technology* 100(3): 1186-1191.
- Van Lier, J. B. (2008). "High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resourceoriented conversion techniques." *Water Science and Technology* 57(8): 1137-1148.
- Vavilin, V. A., B. Fernandez, J. Palatsi y X. Flotats (2008). "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview." *Waste Management* 28(6): 939-951.
- Vavilin, V. A., S. V. Rytov y L. Y. Lokshina (1996). "A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter." *Bioresource Technology* 56(2): 229-237.
- Vavilin, V. A., S. V. Rytow y L. Y. Lokshina (1995). "Modelling hydrogen partial pressure change as a result of competition between the butyric and propionic groups of acidogenic bacteria." *Bioresource Technology* 54(2): 171-177.
- Vavilin, V. A., V. B. Vasiliev, A. V. Ponomarev y S. V. Rytow (1994). "Simulation model methane as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter." *Bioresource Technology* 48(1): 1-8.
- Venkata Mohan, S., G. Mohanakrishna, B. P. Reddy, R. Saravanan y P. N. Sarma (2008a). "Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment." *Biochemical Engineering Journal* 39(1): 121-130.
- Venkata Mohan, S., S. V. Raghavulu, D. Peri y P. N. Sarma (2009). "Integrated function of microbial fuel cell (MFC) as bio-electrochemical treatment system associated with bioelectricity generation under higher substrate load." *Biosensors and Bioelectronics* 24(7): 2021-2027.
- Venkata Mohan, S., S. V. Raghuvulu, S. Srikanth y P. N. Sarma (2007). "Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell under acidophilic condition using wastewater as substrate: influence of substrate loading rate." *Curr. Sci.* 92(12): 1720-1726.
- Venkata Mohan, S., R. Saravanan, S. Veer Raghuvulu, G. Mohanakrishna y P. N. Sarma (2008b). "Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microflora: effect of catholyte." *Bioresour. Technol.* 99: 596-603.
- Walter, E. y L. Pronzato (1997). *Identification of Parametric Models from Experimental Data*. Berlin, Springer-Verla.
- Wei, J., Z.-T. Liu y X. Zhang (2010). "Biohydrogen production from starch wastewater and application in fuel cell." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(7): 2949-2952.



## 2. Caracterización y estudio cinético

*En este capítulo se describe la caracterización del efluente de la industria de la papa y el modelado de su degradación anaeróbica por parte de un consorcio microbiano mixto. Una correcta caracterización que discrimine entre las diferentes fracciones orgánicas de DQO es un importante pre-requisito para un correcto modelado. Estos efluentes contienen cargas orgánicas tanto solubles ( $S$ ) como particuladas ( $X$ ) que son asimiladas por los microorganismos a diferentes velocidades. Además, estos efluentes generalmente contienen una fracción inerte tanto sólida ( $X_I$ ) como soluble ( $S_I$ ). Aquí, se desarrolla un procedimiento para determinar las fracciones orgánicas expresadas como DQO y un modelo con un sistema de reacciones serie-paralelo de primer orden específico ajustando los parámetros a los datos experimentales. El modelo desarrollado ha demostrado su capacidad de predecir el comportamiento del sistema y puede ser utilizado en futuras investigaciones y en el diseño de reactores complejos.*

## 2.1. Introducción

La necesidad de un adecuado modelado de la degradación anaeróbica de residuos complejos es cada vez más importante para un mejor entendimiento del comportamiento de los mismos (García-Ochoa *et al.*, 1999; Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Por ello, una caracterización confiable de las diferentes fracciones orgánicas de DQO es un importante prerequisite para un correcto modelado. De esta manera las fracciones con diferentes propiedades biodegradables pueden ser identificadas para proveer al modelo el soporte experimental necesario (Orhon *et al.*, 1999).

Los efluentes industriales de la industria del procesado de papa contienen una alta carga orgánica tanto soluble como particulada (Sentürk *et al.*, 2009), principalmente almidones, proteínas y carbohidratos solubles (Fang *et al.*, 2011), que son asimilados por los organismos a diferentes velocidades. Más aún, las aguas residuales generalmente contienen una fracción inerte sólida o soluble (Orhon *et al.*, 1999). Además, las diferentes etapas en el proceso tienen asociadas diferentes coeficientes de rendimiento.

En la literatura se menciona el desarrollo de varios modelos cinéticos estructurados para procesos anaeróbicos (Batstone *et al.*, 2000a; Batstone *et al.*, 2002) que han sido validados en aplicaciones prácticas (Batstone *et al.*, 2000b; Batstone y Keller, 2003; Shang *et al.*, 2005). A costa de una creciente complejidad, estos modelos son muy completos y tienen en cuenta un conjunto de ecuaciones físico-químicas que incluyen reacciones de transferencia entre fases y reacciones iónicas, además de ecuaciones bioquímicas estructuradas. Esto hace preciso un profundo conocimiento del sistema y de las concentraciones de los intermediarios para permitir su aplicación.

Los modelos más simples que estudian variación de sustratos complejos usando parámetros globales tales como DQO, DBO o SSV han demostrado ser más útiles en aplicaciones industriales donde usualmente no se dispone de instrumentos para medir todos los intermediarios. Algunos autores han aplicado modelos cinéticos complejos no estructurados durante la degradación anaeróbica (Beltran *et al.*, 2008; Bhunia y Ghangrekar, 2008; Sosnowski *et al.*, 2008; Vavilin *et al.*, 2008). Sin embargo el modelo más simple de sistemas de reacciones serie-paralelo de primer orden según ley de la potencia es aplicado en la mayoría de los casos (García-Ochoa *et al.*, 1999; Siles *et al.*, 2008; Tomei *et al.*, 2008; Ponsá *et al.*, 2011).

En este capítulo se plantea el modelado cinético de la degradación de un efluente con contenido de material particulado. Particularmente se propone: a) Desarrollar un procedimiento para estimar las fracciones de DQO que son refractarias al tratamiento anaeróbico basados en el conocimiento de métodos de caracterización de efluentes domésticos e industriales. b) Caracterizar las fracciones de DQO del efluente de la industria de la papa en estudio. c) Evaluar la evolución de las fracciones de DQO biodegradables solubles y particuladas durante el proceso de degradación anaeróbica. d) Desarrollar un modelo cinético no estructurado para la degradación anaeróbica por medio de un consorcio bacteriano mixto del efluente de estudio que sea capaz de describir los cambios en las diferentes fracciones de DQO y la producción de metano. e) Estimar los parámetros cinéticos ajustando a los datos experimentales de fracciones biodegradables de DQO.

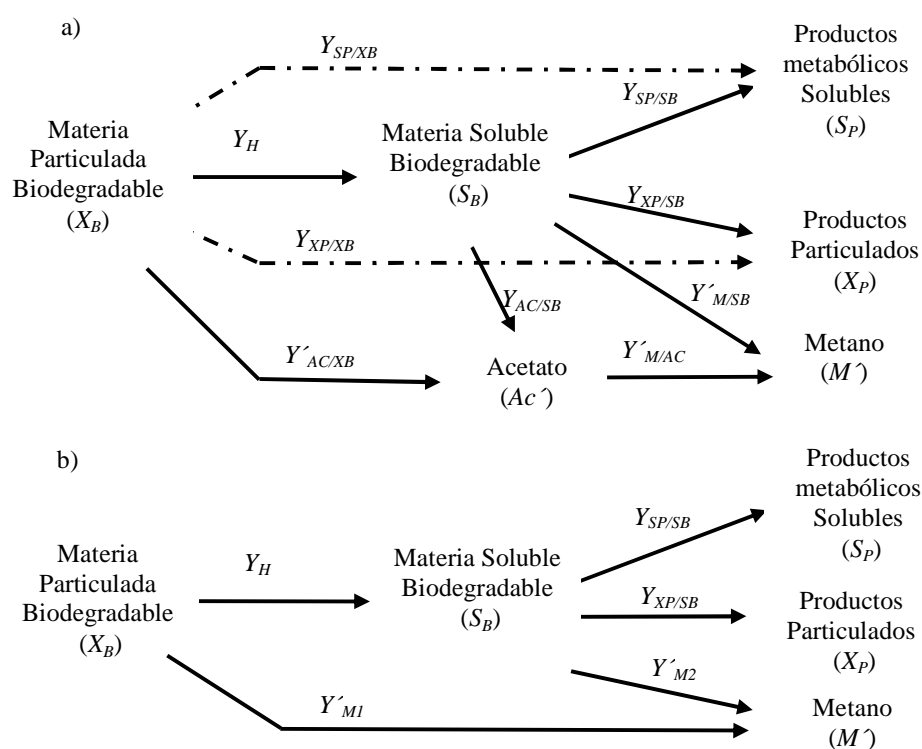
## 2.2. Descripción del modelo.

La DQO total (TDQO) del efluente puede ser dividida en una fracción orgánica inerte o refractaria (I) y una fracción orgánica biodegradable (B). Solo esta última fracción será capaz de transformarse durante el proceso, mientras que la fracción inerte no será afectada por el tratamiento anaeróbico. Ambas fracciones, B e I, pueden a su vez ser divididas en fracción soluble ( $S$ ) y sólida ( $X$ ) por separación física (centrifugación, filtrado). La ecuación 2.1 resume este fraccionamiento de la TDQO. La principal razón para determinar las fracciones I es poder evaluar adecuadamente la producción de productos residuales, tanto en forma soluble,  $S_p$ , como particulada,  $X_p$  (Boursier *et al.*, 2005).

$$TDQO = S_I + X_I + S_B + X_B \quad (2.1)$$

Basado en esta discriminación, la figura 2.1 muestra el modelo propuesto. Se supone que en la primer etapa la materia biodegradable particulada ( $X_B$ ) es degradada a materia biodegradable soluble ( $S_B$ ) y acetato ( $Ac^-$ ) que no es detectable por el método de medición de DQO (APHA, 1998). Los conceptos de desintegración, disolución e hidrólisis enzimática son usualmente expresados por este término cinético de hidrólisis en la mayoría de los casos presentes en la bibliografía (Batstone *et al.*, 2002; Vavilin *et al.*, 2008). En la siguiente etapa del modelo, la materia biodegradable soluble ( $S_B$ ) es convertida a productos metabólicos solubles ( $S_p$ ), productos particulados ( $X_p$ ), principalmente biomasa

y metano ( $M$ ). Como ya se discutió en la introducción, la producción de este último ocurre según tres reacciones bioquímicas básicas que son mediadas por diferentes grupos de bacterias formadoras de metano (metanógenas acetoclásticas, metanógenas hidrogenotróficas y metanógenas metiltróficas) (Gerardi, 2003). En el modelo propuesto el acetato producido durante la hidrólisis es directamente convertido a metano ( $M$ ) por las bacterias metanógenas acetoclásticas. Por otro lado parte del  $S_B$  es convertida a acetato y luego a metano ( $M$ ) por las metanógenas acetoclásticas mientras otra parte es transformada a metano por las metanógenas hidrogenotróficas y las metanógenas metiltróficas (Figura 2.1.a)



**Figura 2.1.** Modelo propuesto a) Modelo extendido con los diferentes componentes y sus respectivos coeficientes de rendimiento. b) Modelo simplificado donde se considera una contribución de la degradación de material particulado a la producción de metano a través de la vía acetoclástica ( $Y'_{M1} = Y'_{AC/XB} \cdot Y'_{M/AC}$ ) y otra contribución de la degradación de material soluble a través de la vía acetoclástica e hidrogenotrófica ( $Y'_{M2} = Y'_{AC/SB} \cdot Y'_{M/AC} + Y'_{M/SB}$ ).

**TABLA 2.1. MATRIZ DE PETERSEN PARA EL MODELO PROPUESTO.**

Componente (Proceso)	XB	SB	XP	SP	Ac'(1)	M'(1)	Velocidad de reacción
Degradación de carga orgánica particulada	-1	$Y_H$	-	-	$Y'_{AC/XB}$	-	$k_1 \cdot X_P \cdot X_B$
Degradación de carga orgánica soluble	-	-1	$Y_{XP/SB}$	$Y_{SP/SB}$	$Y'_{AC/SB}$	$Y'_{M/SB}$	$k_2 \cdot X_P \cdot S_B$
Acetato a Metano	-	-	-	-	-1	$Y'_{M/AC}$	$k_M \cdot X_P \cdot Ac'$

(1) El metano por unidad de volumen de reactor y la concentración de acetato fueron definidas como la cantidad de O<sub>2</sub> necesario para oxidarlos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (DQO equivalente) para permitir el uso de los coeficientes adimensionales.

La matriz de Pettersen (Tabla 2.1) resume la estequiometría del sistema de reacciones y sus correspondientes coeficientes de rendimiento. Una forma alternativa de expresar el metano por volumen de reactor ( $M'$ ) y la concentración de acetato ( $Ac'$ ) es definirlos como DQO equivalente (es decir, la cantidad de O<sub>2</sub> necesario para oxidarlos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). De esta forma pueden ser definidos los coeficientes de rendimiento adimensionales  $Y'_{M/AC}$ ,  $Y'_{AC/SB}$ ,  $Y'_{M/SB}$  and  $Y'_{AC/XB}$ .

### 2.2.1 Modelo Cinético

Basado en el modelo descrito anteriormente (figura 2.1), se propone una cinética de primer orden para el sistema de reacciones serie-paralelo (ecuaciones 2.2-2.5). La constante de primer orden  $k_i^{app}$  puede ser reemplazada para introducir la concentración de biomasa ( $X_P$ ) como  $k_i \cdot X_P$  (Vavilin *et al.*, 2008). Luego,  $k_1$  y  $k_2$  son constantes cinéticas de primer orden específicas y  $k_1^{app}$  y  $k_2^{app}$  son constantes cinéticas de primer orden aparentes. Resolviendo los balances de masa dinámicos para  $X_B$ ,  $S_B$ ,  $X_P$  and  $S_P$  y usando los coeficientes de rendimiento detallados en la matriz de Pettersen resulta:

$$\frac{dX_B}{dt} = -k_1^{app} \cdot X_B = -k_1 \cdot X_P \cdot X_B \quad (2.2)$$

$$\frac{dS_B}{dt} = Y_H \cdot k_1^{app} \cdot X_B - k_2^{app} \cdot S_B = Y_H \cdot k_1 \cdot X_P \cdot X_B - k_2 \cdot X_P \cdot S_B \quad (2.3)$$

$$\frac{dX_P}{dt} = Y_{XP/SB} k_2^{app} \cdot S_B = Y_{XP/SB} k_2 \cdot X_P \cdot S_B \quad (2.4)$$

$$\frac{dS_P}{dt} = Y_{SP/SB} k_2^{app} \cdot S_B = Y_{SP/SB} k_2 \cdot X_P \cdot S_B \quad (2.5)$$

El balance de masa para el metano ( $M$ ) también se resuelve para predecir la producción de metano como:

$$\frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = Y_{M/AC} \cdot k_M \cdot X_P \cdot AC^- + Y_{M/SB} k_2 \cdot X_P \cdot S_B \quad (2.6)$$

donde  $M$  esta expresado en  $\text{ml}_{\text{CH}_4}$  y  $V$  es el volumen de reacción. De acuerdo con los coeficientes de rendimiento adimensionales utilizados en la matriz de Pettersen puede escribirse como:

$$\frac{dM'}{dt} = Y'_{M/AC} \cdot k_M \cdot X_P \cdot AC' + Y'_{M/SB} k_2 \cdot X_P \cdot S_B \quad (2.7)$$

donde  $M'$  es expresada como  $\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  y representa el metano como DQO equivalente por unidad de volumen de reactor. Dado que la producción de metano a partir de acetato es mucho mayor que la etapa acetogénica previa (Gerardi, 2003; Vavilin *et al.*, 2008) se puede suponer que el acetato desaparece a medida que va apareciendo (Ecuación 2.8)

$$k_M \cdot X_P \cdot AC' = Y'_{AC/XB} \cdot k_1 \cdot X_P \cdot X_B + Y'_{AC/SB} \cdot k_2 \cdot X_P \cdot S_B \quad (2.8)$$

Reemplazando 2.8 en 2.7, resulta:

$$\begin{aligned}
 \frac{dM'}{dt} &= Y'_{M/AC} \cdot (Y'_{AC/XB} \cdot k_1 \cdot X_P \cdot X_B + Y'_{AC/SB} \cdot k_2 \cdot X_P \cdot S_B) + Y'_{M/SB} \cdot k_2 \cdot X_P \cdot S_B \\
 &= Y'_{M/AC} \cdot Y'_{AC/XB} \cdot k_1 \cdot X_P \cdot X_B + (Y'_{AC/SB} \cdot Y'_{M/AC} + Y'_{M/SB}) \cdot k_2 \cdot X_P \cdot S_B \\
 &= Y'_{M1} \cdot k_1 \cdot X_P \cdot X_B + Y'_{M2} \cdot k_2 \cdot X_P \cdot S_B
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

donde  $Y'_{MI}$  es un coeficiente de rendimiento global que representa el rendimiento de  $M'$  a partir de  $X_B$  por medio de la vía acetoclástica ( $Y'_{MI} = Y'_{AC/XB} \cdot Y'_{M/AC}$ ).  $Y'_{M2}$  es un coeficiente de rendimiento global que representa la contribución a la producción de metano de la degradación de  $S_B$  por medio de la vía acetoclástica y la vía hidrogenotrófica y metiltrófica ( $Y'_{M2} = Y'_{AC/SB} \cdot Y'_{M/AC} + Y'_{M/SB}$ ). La figura 2.1.b esquematiza este modelo simplificado con los coeficientes de rendimiento globales.

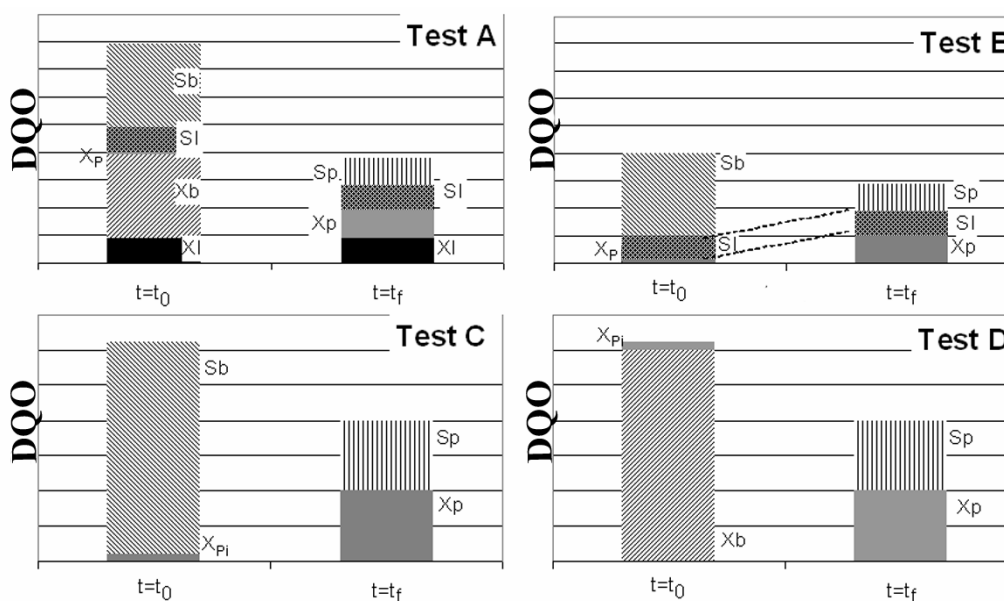
### 2.2.2 Coeficientes de rendimiento y determinación de fracciones inertes.

En trabajos previos, la fracción refractaria al tratamiento anaeróbico (I) ha sido estimada como la porción de materia orgánica que permanece remanente al final del tratamiento, sin discriminar entre los productos de degradación y la materia orgánica inerte original (Borja *et al.*, 1995; Vavilin *et al.*, 2008; Ponsá *et al.*, 2011). Aquí se muestra la adaptación a condiciones anaeróbicas de un método originalmente desarrollado por Orhon et al (1994) para estimar la fracción de DQO inerte al tratamiento aeróbico. El método original involucra tres experimentos en reactores discontinuos aireados. Dos de ellos son llevados a cabo con el efluente de estudio y el tercero con glucosa. Otros autores (Boursier *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2006) han propuesto modificaciones a este método para efluentes alimenticios y municipales, pero siempre en condiciones aeróbicas. Por lo tanto este capítulo de tesis es la primera contribución que adapta el método de Orhon para poder aplicarlo a sistemas anaeróbicos.

En el método modificado la caracterización de las fracciones de DQO fue llevado a cabo usando reactores discontinuos anaeróbicos en lugar de los aeróbicos utilizados por Orhon et al (1994). Otra modificación importante es que bajo condiciones aeróbicas los autores distinguían las fracciones biodegradables entre fácilmente y débilmente biodegradable basados en ensayos respirométricos y obtenían un coeficiente de rendimiento heterotrófico del mismo ensayo. En este trabajo la fracción biodegradable fue dividida en soluble y particulada al igual que la inerte. También debió ser llevado a cabo un ensayo

adicional con almidón de papa para determinar el coeficiente de rendimiento de la hidrólisis anaeróbica. Finalmente en el método modificado se utilizaron coeficientes de rendimiento anaeróbicos en lugar de los aeróbicos reportados por Orhon et al (1994).

En resumen, fueron necesarios cuatro ensayos discontinuos para realizar una correcta caracterización de las fracciones de DQO bajo condiciones anaeróbicas. El primer reactor (A) es alimentado con efluente sin filtrar (TDQO) y el segundo (B) es alimentado con efluente filtrado (SDQO). El tercer reactor (C) es iniciado con glucosa (DQO soluble biodegradable) y el cuarto (D) con almidón de papa (DQO sólida biodegradable). Todos los reactores se alimentan con la misma cantidad de inóculo ( $X_{p0}$ ) al comienzo de la degradación. La DQO total y soluble debe ser medida a tiempo inicial ( $t_0$ ) y a tiempo final ( $t_f$ ) en cada uno de los reactores. La figura 2.2 representa el destino de las diferentes fracciones orgánicas en los diferentes reactores durante los experimentos de caracterización.



**Figura 2.2.** Cambios en las fracciones orgánicas en los diferentes tests discontinuos durante los ensayos de caracterización.



Las fracciones de DQO en el reactor C se calculan basados en la TDQO y la SDQO medidas al principio ( $t_0$ ) y al final ( $t_f$ ) del ensayo.  $X_{P0}$  es un valor conocido medido antes de inocular.

$$S_{BC} = \text{TDQO}_C(t_0) - X_{P0} \quad (2.10)$$

$$S_{PC} = \text{SDQO}_C(t_f) \quad (2.11)$$

$$X_{PC} = \text{TDQO}_C(t_f) - \text{SDQO}_C(t_f) \quad (2.12)$$

Con estas fracciones el coeficiente de rendimiento de material soluble biodegradable a producto metabólico soluble ( $Y_{SP/SB}$ ) y el coeficiente de rendimiento de material soluble biodegradable a producto particulado ( $Y_{XP/SB}$ ) puede calcularse según:

$$Y_{SP/SB} = \frac{S_{PC}}{S_{BC}} \quad (1.13)$$

$$Y_{XP/SB} = \frac{X_{PC} - X_{Pi}}{S_{BC}} \quad (1.14)$$

De manera similar los coeficientes de rendimiento globales de material particulado biodegradable a producto metabólico soluble ( $Y_{SP/XP}$ ) y de material particulado biodegradable a producto particulado ( $Y_{XP/XB}$ ) pueden ser estimados del ensayo D. Estos coeficientes involucran tanto la hidrólisis de  $X_B$  a  $S_B$  como la conversión de este a  $S_p$  y  $X_p$  respectivamente.

Luego las mediciones en el test D dan las respectivas fracciones:

$$X_{BD} = \text{TDQO}_D(t_0) - X_{P0} \quad (2.15)$$

$$S_{PD} = \text{SDQO}_D(t_f) \quad (2.16)$$

$$X_{PD} = \text{TDQO}_D(t_f) - \text{SDQO}_D(t_f) \quad (2.17)$$

Luego

$$Y_{S_p/X_B} = \frac{S_{PD}}{X_{BD}} \quad (2.18)$$

$$Y_{X_p/X_B} = \frac{X_{PD} - X_{Pi}}{X_{BD}} \quad (2.19)$$

Así, asumiendo que el almidón es hidrolizado a glucosa,  $Y_H$  puede ser estimada usando los coeficientes obtenidos con 2.13 y 2.14

$$Y_H = \frac{S}{X_{BD}} = \frac{1}{2} \left( \frac{X_{PD}}{Y_{X_p/S_B}} + \frac{S_{PD}}{Y_{S_p/S_B}} \right) \quad (2.20)$$

Donde  $S$  representa la materia soluble obtenida a partir de  $X_{BD}$  por hidrólisis, la cual es luego degradada a  $X_{PD}$  y  $S_{PD}$  con sus respectivos coeficientes de rendimiento. El valor de  $S$  es calculado como el promedio entre los valores obtenidos de ambas vías de degradación posibles.

Las fracciones inertes se deben estimar a partir de los ensayos A y B de una manera similar al procedimiento utilizado por Orhon et al (1994). Las mediciones de DQO al principio y al final de cada ensayo conducen a:

$$TDQO_A(t_0) - SDQO_A(t_0) = X_{IA} + X_{BA} + X_{P0} \quad (2.21)$$

$$SDQO_A(t_0) = S_{IA} + S_{BA} \quad (2.22)$$

$$TDQO_A(t_f) - SDQO_A(t_f) = X_{IA} + X_{PA} \quad (2.23)$$

$$SDQO_A(t_f) = S_{IA} + S_{PA} \quad (2.24)$$

$$TDQO_B(t_0) - X_{P0} = SDQO_B(t_0) = S_{IB} + S_{BB} \quad (2.25)$$

$$TDQO_B(t_f) - SDQO_B(t_f) = X_{PB} \quad (2.26)$$

$$SDQO_B(t_f) = S_{IB} + S_{PB} \quad (2.27)$$

Los balances de masa para las cargas orgánicas solubles y particuladas para cada reactor usando los coeficientes de rendimiento antes definidos resultan los siguientes:

Test A

$$\text{Soluble: } S_{PA} = Y_{SP/SB} \cdot S_{BA} + Y_{SP/XB} \cdot X_{BA} \quad (2.28)$$

$$\text{Particulada: } X_{PA} = Y_{XP/SB} \cdot S_{BA} + Y_{XP/XB} \cdot X_{BA} + X_{PO} \quad (2.29)$$

Test B

$$\text{Soluble: } S_{PB} = Y_{SP/SB} \cdot S_{BB} \quad (2.30)$$

$$\text{Particulada: } X_{PB} = Y_{XP/SB} \cdot S_{BB} + X_{PO} \quad (2.31)$$

Se han tomado los coeficientes de rendimiento como los mismos para el efluente que para los casos previos de almidón y glucosa. El sistema de ecuaciones 2.21 a 2.24 y 2.28 a 2.29 puede ser resuelto y las seis incógnitas:  $X_{IAr}$ ,  $X_{BAr}$ ,  $S_{IAr}$ ,  $S_{BAr}$ ,  $X_{PAr}$ ,  $S_{PA}$  pueden ser evaluadas.

Por otro lado el sistema de ecuaciones 2.25, 2.26 y 2.30 puede ser resuelto para hallar  $S_{IB}$ ,  $S_{BB}$  y  $S_{PB}$  las cuales pueden ser utilizadas para validar las suposiciones realizadas. Además las ecuaciones 2.27 y 2.31 pueden ser resueltas para verificar el valor de  $Y_{XP/SB}$  para el efluente.

Las relaciones entre cada fracción y la carga orgánica total pueden expresarse para el efluente en estudio como:

$$x_{XI} = 100 \cdot X_I / \text{TDQO} \quad (2.32)$$

$$x_{SI} = 100 \cdot S_I / \text{TDQO} \quad (2.33)$$

$$x_{XB} = 100 \cdot X_B(t_0) / \text{TDQO} \quad (2.34)$$

$$x_{SB} = 100 \cdot S_B(t_0) / \text{TDQO} \quad (2.35)$$

### 2.2.3 Evolución temporal de las fracciones orgánicas.

Con los datos obtenidos de los ensayos de caracterización descritos en la sección previa es posible calcular la evolución temporal de las diferentes fracciones orgánicas:  $X_B$ ,  $X_P$ ,  $S_B$  y

$S_p$  durante el ensayo discontinuo para ajustar adecuadamente el modelo propuesto. Al resolver el balance de masa entre el tiempo inicial y un tiempo  $i$  ( $t_i$ ) (Ecuaciones 2.36 a 2.41) se obtienen los valores de  $X_{Bi}$ ,  $X_{Pi}$ ,  $S_{Bi}$ ,  $S_{Pi}$ ,  $X_{degraded}$  y  $S_{degraded}$  conociendo solo los valores de TDQO y SDQO para dicho punto.

$$TDQO(t_i) - SDQO(t_i) = X_I + X_{Bi} + X_{Pi} \quad (2.36)$$

$$SCOD(t_i) = S_I + S_{Bi} + S_{Pi} \quad (2.37)$$

$$X_{Bi} = X_{B0} - X_{degraded} \quad (2.38)$$

$$S_{Bi} = S_{B0} + Y_H \cdot X_{degraded} - S_{degraded} \quad (2.39)$$

$$X_{Pi} = Y_{XP/SB} \cdot S_{degraded} + X_{P0} \quad (2.40)$$

$$S_{Pi} = Y_{SP/SB} \cdot S_{degraded} \quad (2.41)$$

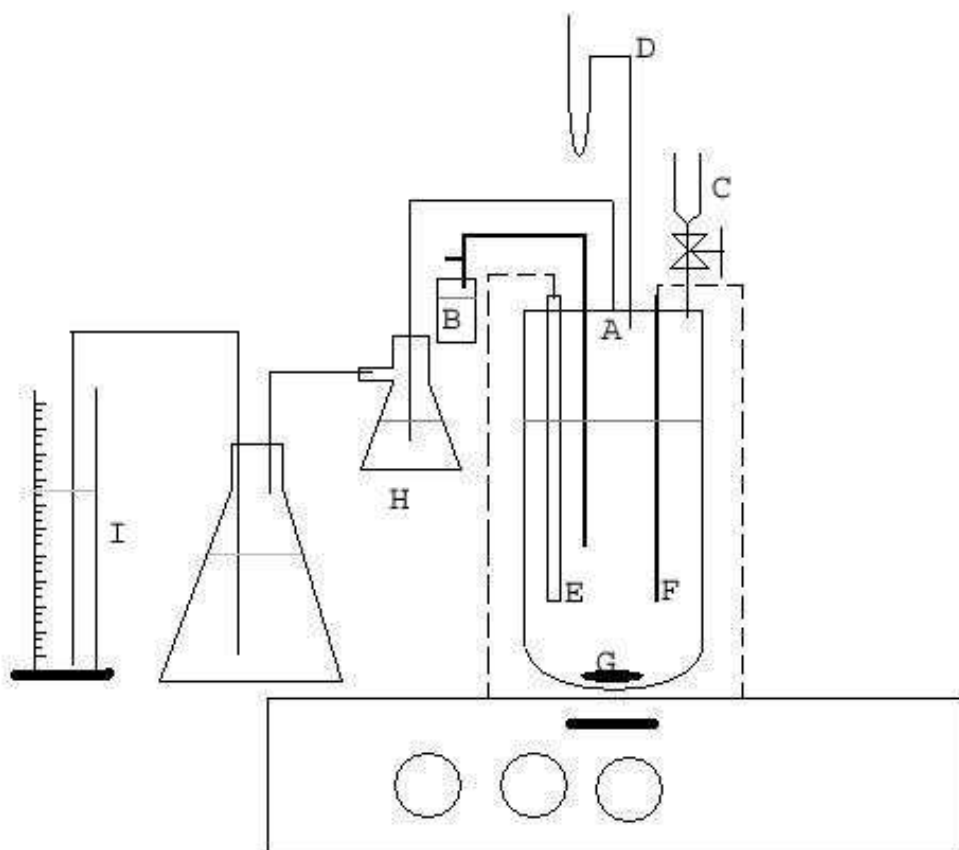
## 2.3. Materiales y Metodos

### 2.3.1 Preparación del efluente simulado.

Para la preparación del sustrato simulado se desmenuzó en licuadora papa fresca con su cáscara y se agregó agua destilada en una relación de 1 litro de agua por cada 100 gramos de papa fresca. La emulsión resultante se filtró al vacío en una criba de 20 micras. El agregado de agua se realizó en sucesivas etapas de lixiviación y lavado de torta. Finalmente se agregó peptona con el objetivo de asegurar el requerimiento de nutrientes DQO/N/P (200/5/1) (Krishnan *et al.*, 2008).

### 2.3.2 Inóculo

Un lodo anaeróbico de un digester anaeróbico industrial fue utilizado como inóculo. Este fue gentilmente provisto por McCain SA desde su planta de tratamiento de efluentes situada en la localidad de Balcarce, Provincia de Buenos Aires.



**Figura. 2.3:** Esquema del reactor anaeróbico a escala laboratorio

### 2.3.3 Reactores discontinuos.

Los ensayos de caracterización (A, B, C y D) fueron llevados a cabo en erlenmeyers de 250ml con agitación constante a 35°C, las muestras fueron tomadas al comienzo y a los 50 días de degradación. Simultáneamente el efluente fue degradado en un sistema cuyo esquema se representa en la Figura 2.3. Dicho reactor es un recipiente de vidrio de 1,5 L de fondo torisférico, con tapa de Grilon®. El equipo está dotado de una salida para gases (A), un toma muestra(B), un dosificador (C), una salida para manómetro de rama abierta (D), resistencia calefactora (E) y un sensor de temperatura (F). Todas las conexiones se encuentran debidamente selladas para asegurar la hermeticidad del sistema. La temperatura de trabajo es de 35°C y su control se realiza por medio de un equipo MultiGen, (New Brunswick Scientific Co, Edison, N.J. USA). La agitación se lleva a cabo por medio de un agitador magnético (G). Los gases liberados durante la reacción se hacen

burbujear en un recipiente con hidróxido de sodio 1 mol/l (H), con el objetivo de capturar el CO<sub>2</sub> y los restos de ácidos orgánicos de cadena corta. Los gases no ácidos, principalmente metano, se miden por desplazamiento de líquido en una probeta (I). Las muestras fueron tomadas a intervalos regulares y analizadas para determinar la DQO, y la cantidad de metano producida. El pH fue mantenido cercano a 7 mediante el agregado de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (APHA, 1998), al comienzo del experimento. Cuando el pH descendió por debajo de 6,5, se añadió NaOH 1M.

### **2.3.4 Métodos Analíticos**

La DQO se determinó según el método 5520 (Closed Refluxed Method) (APHA, 1998). Se tomaron 10 ml por muestra de los cuales 5 ml fueron centrifugados durante 10 min. a 14000 RPM (IEC micro-MB). Del sobrenadante se tomaron 2 ml para determinación de la DQO soluble. Con los restantes 5 ml se determinó la DQO total. Para ello se homogeneizó la muestra en un homogeneizador Wheaton.

### **2.3.5 Estimación de parámetros.**

Las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  fueron obtenidas ajustando a los datos de las fracciones orgánicas calculadas como se describe en la sección 2.2.3 por el método de cuadrados mínimos (OriginPro, v 8.0724; OriginLab Corporation, Northampton, MA 01060, USA). Los coeficientes de rendimiento globales  $Y'_{M1}$  y  $Y'_{M2}$  fueron calculados de los datos experimentales de producción de metano. Una vez que los parámetros cinéticos se obtuvieron, los perfiles de concentración fueron modelados resolviendo las ecuaciones 2.2 a 2.5 y la ecuación 2.9 usando un algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden acoplado para integrar las ecuaciones simultáneamente (Mathcad, version 14.0.0.163; Parametric Technology Corporation, Needham, MA 02494, USA). Las predicciones del modelo fueron verificadas utilizando un test de ANOVA (análisis de varianza) con un nivel de significación del 0.05 (OriginPro, v 8.0724; OriginLab Corporation, Northampton, MA 01060, USA).

## 2.4 Resultados y Discusión.

La tabla 2.2 muestra los coeficientes de rendimiento obtenidos de los ensayos C y D aplicando las ecuaciones 2.13 a 2.20. Los coeficientes de rendimiento  $Y_{SP/XB}$  y  $Y_{XP/XB}$  resultaron menores que los coeficientes de rendimiento globales  $Y_{SP/SB}$  y  $Y_{XP/SB}$  debido a que estos últimos incluyen el coeficiente de rendimiento  $Y_H$ . Boursier et al (2005) estimaron un valor teórico para la fracción de DQO biodegradable que es convertida a productos particulados,  $Y_{XP} = 0.134$  basados en datos bibliográficos (Henze *et al.*, 2000). Este parámetro comprende ambos  $Y_{XP/SB}$  e  $Y_{XP/XB}$  mostrados en la tabla 2.2. El valor de  $Y_{XP/SB}$  obtenido en este trabajo fue muy similar al teórico, mientras que el valor de  $Y_{XP/XB}$  fue del mismo orden de magnitud.

**TABLA 2.2. LISTA DE PARAMETROS.**

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$X_{IO}$	1,52% ± 0,71	$Y'_{AC/XB}$	0,170 ± 0,021
$S_{IO}$	4,27% ± 0,97	$Y'_{AC/SB}$	N/D
$X_{POI}$	6,95% ± 0,20	$Y'_{M/AC}$	0,667
$X_{BO}$	23,70% ± 0,40	$Y'_{M/SB}$	N/D
$S_{BO}$	63,55% ± 3,15	$Y_{SP/SB}$	0,034 ± 0,007
$k_1$	1,770x10 <sup>-3</sup> l mg O <sub>2</sub> <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$Y_{XP/SB}$	0,133 ± 0,009
$k_2$	1,008x10 <sup>-4</sup> l mg O <sub>2</sub> <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$Y'_{M1}$	0,109 ± 0,014
$k_1^{app} (t=0)$	0,548 d <sup>-1</sup>	$Y'_{M2}$	0,125 ± 0,017
$k_2^{app} (t=0)$	0,031 d <sup>-1</sup>	$Y_{SP/XB}$	0,021 ± 0,009
$Y_H$	0,616 ± 0,023	$Y_{XP/XB}$	0,082 ± 0,012

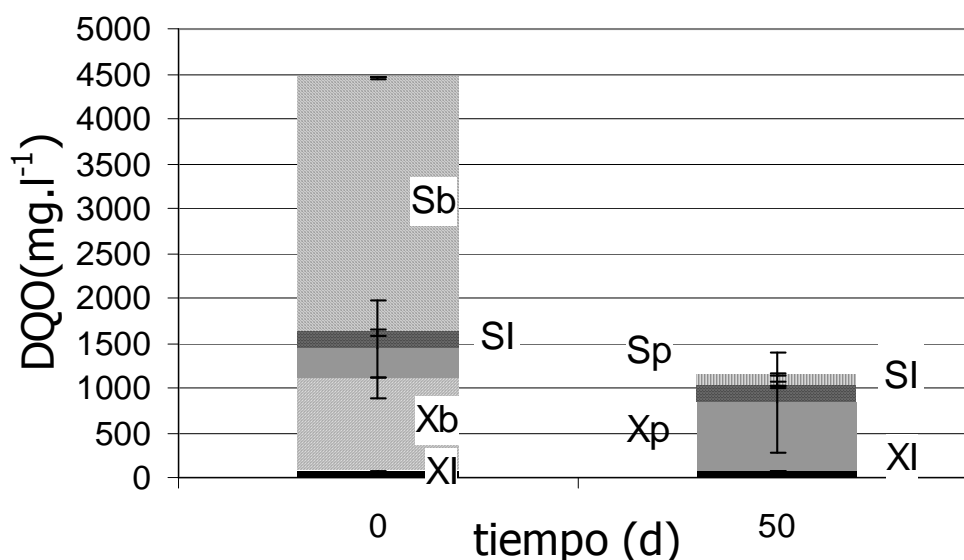
En este trabajo se obtuvo un valor de 0,62 para  $Y_H$ . Dado que el modelo no considera producción de biomasa o producto durante la hidrólisis, era de esperar que toda la DQO particulada se convirtiera en DQO soluble. Sin embargo, dado que el término general de hidrólisis es un término complejo que involucra una serie de conceptos de desintegración (Batstone *et al.*, 2002; Vavilin *et al.*, 2008) podrían esperarse menores coeficientes de rendimiento. Además, debido a una limitación del método de determinación de DQO (APHA, 1998), el acetato producido durante la degradación del material particulado no es medido como  $S_B$ . Por esta razón el coeficiente de rendimiento de material particulado biodegradable a acetato,  $Y'_{AC/XB}$  fue determinado de manera independiente como 0.17 (véase discusión sobre formación de metano, más abajo). Por otro lado, no todo el material particulado es necesariamente convertido a DQO soluble extracelular. Las bacterias hidrolíticas podrían usar parte de la materia orgánica como combustible para sus requerimientos metabólicos (Bailey y Ollis, 1986). En este caso, la hidrólisis y el consumo de los productos hidrolizados serían intracelulares, por lo tanto el intermediario soluble no sería medido como DQO soluble en el seno del fluido. Valores de rendimiento de hidrólisis en procesos anaeróbicos pueden ser hallados en la bibliografía (Vavilin *et al.*, 2008), Sin embargo este parámetro es usualmente expresado como VFA por DQO consumido (Sentürk, et al., 2009; Sosnowski, et al., 2008) u otros intermediarios (Batstone *et al.*, 2002; Aldin, 2010).

La tabla 2.2 muestra los porcentajes iniciales de cada fracción orgánica del efluente de la industria de la papa, calculados con las ecuaciones 2.32 a 2.35 luego de resolver el sistema de ecuaciones 2.21 a 2.31. Los valores obtenidos en los reactores A y B difieren en menos de un 5% (en promedio). El valor del coeficiente de rendimiento  $Y_{XP/SB}$  para el efluente obtenido del ensayo B fue muy cercano al obtenido con la glucosa como sustrato. Este resultado valida las suposiciones detalladas en la sección 2.2.2.

Vavilin et al (2008) recopilaron valores de fracciones inertes durante los procesos anaeróbicos que van desde un 18% para efluentes de la industria alimenticia hasta un 78% para efluentes celulósicos. Ponsá et al (2011) encontraron que la fracción inerte de un efluente municipal variaba entre un 37 y un 56%. Por otro lado, Orhon et al (1997) mencionaron que el valor promedio de  $x_{SI}$  fue de un 3,6 % para efluentes domésticos bajo condiciones aeróbicas y Xu et al (2006) encontraron un  $x_{SI}$  de 3,3% para efluentes de la



industria del tomate calculados como en este trabajo. El valor que se obtuvo aquí para el porcentaje inicial de  $S_I$  ( $x_{SI}$ ) para el proceso anaeróbico fue cercano al 5%, el cual es menor al reportado por Vavilin et al. (2008) y que aquellos reportados por Ponsá et al. (2011). Sin embargo, en este último estudio, los productos metabólicos fueron incluidos en el cálculo como fracción inerte. Los valores reportados en este trabajo son levemente mayores que aquellos reportados para tratamientos aeróbicos. Esto concuerda con lo postulado por Chan et al (2009) quien reportó que la calidad del efluente de un proceso aeróbico es generalmente mayor que la de un proceso anaeróbico. El porcentaje inicial de  $X_I$  ( $x_{XI}$ ) obtenido fue de 1,6 % y puede ser considerado despreciable. Este valor es mucho menor a los reportados por Orhon et al (1997), que oscilaban entre un 10% y un 29% para efluentes municipales, y entre 37 y 72% para efluentes de pocilga (Boursier *et al.*, 2005). Los datos presentados por Orhon et al (1997) evidencian que estas fracciones orgánicas, son específicas de cada sitio y deben ser experimentalmente verificadas para cada sistema en estudio.

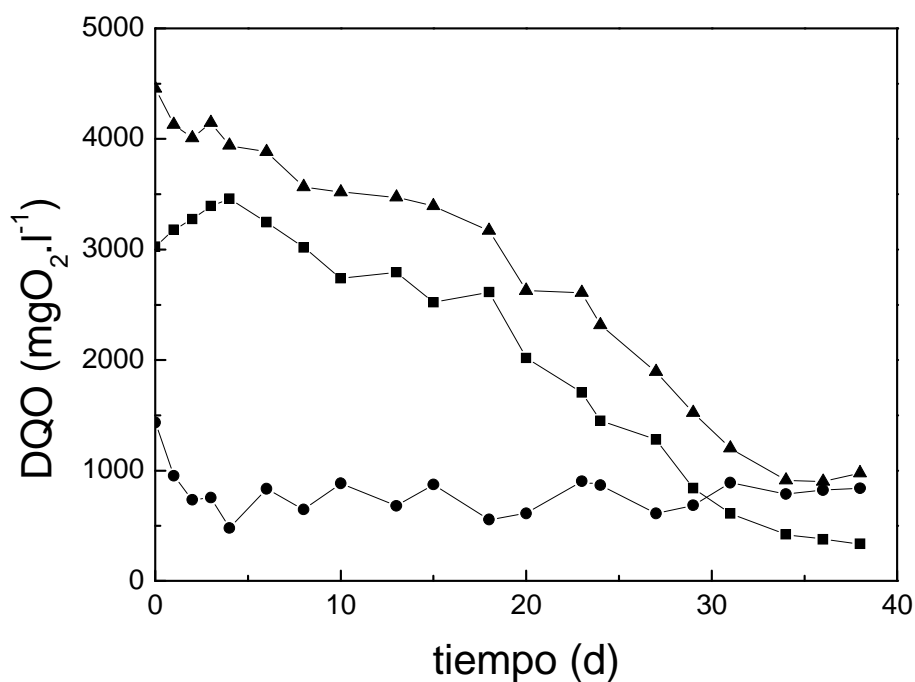


**Figura 2.4:** Evolución de las diferentes fracciones orgánicas al comienzo y al final del ensayo A

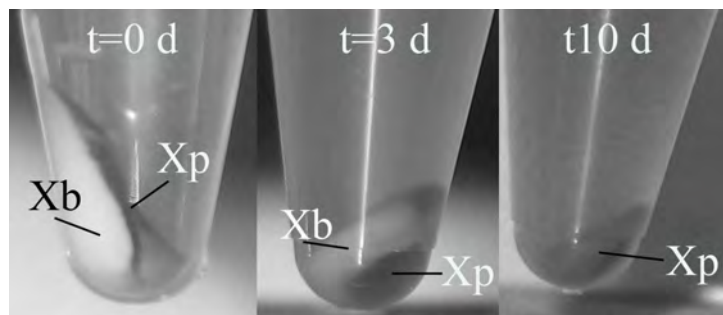
La figura 2.4 muestra la evolución de las diferentes cargas orgánicas al comienzo y al final del ensayo A. Allí se ve que aunque un 26% de la carga orgánica inicial permanece al final del ensayo, solo un 6% corresponde a la fracción inerte, mientras que el resto es

debido a la generación de productos metabólicos. Un 67% de la carga orgánica final correspondió a biomasa generada y un 10% a los productos metabólicos solubles. El 23% restante corresponde a carga inerte: 17% soluble y 6% particulada.

La evolución de la DQO total, sólida y soluble, se muestra en la figura 2.5. Se observa una marcada disminución en la DQO sólida, acompañada por un aumento de la DQO soluble durante los primeros 5 días de la reacción y un aumento sutil de la DQO sólida al final del ensayo. Estos resultados están relacionados con la descomposición de la materia particulada biodegradable (almidón) a compuestos orgánicos más simples y la posterior formación de biomasa. La composición de la fracción sólida también cambió a medida que la degradación avanzaba. Al comienzo de la prueba ( $t = 0$  d) el sólido precipitado en la muestra era blanco (almidón), con una pequeña capa de color negro ( $X_{PO}$ ). Después de tres días, el sólido blanco se redujo y el sólido negro fue más notorio. Finalmente después de 10 días, el sólido blanco desapareció (Figura 2.6).

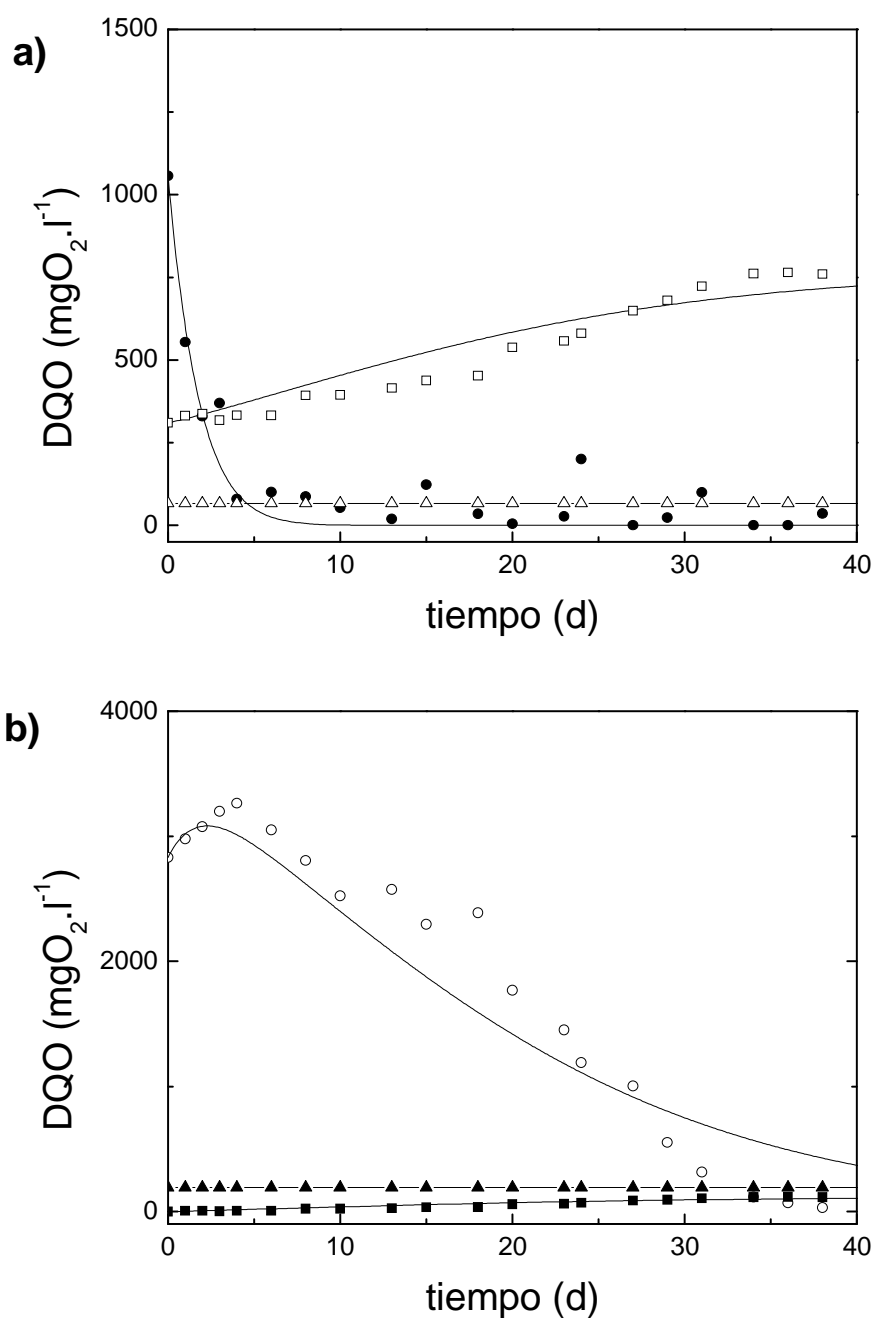


**Figura 2.5:** Evolución de DQO total (triángulos), DQO soluble (cuadrados) y DQO sólida (círculos)



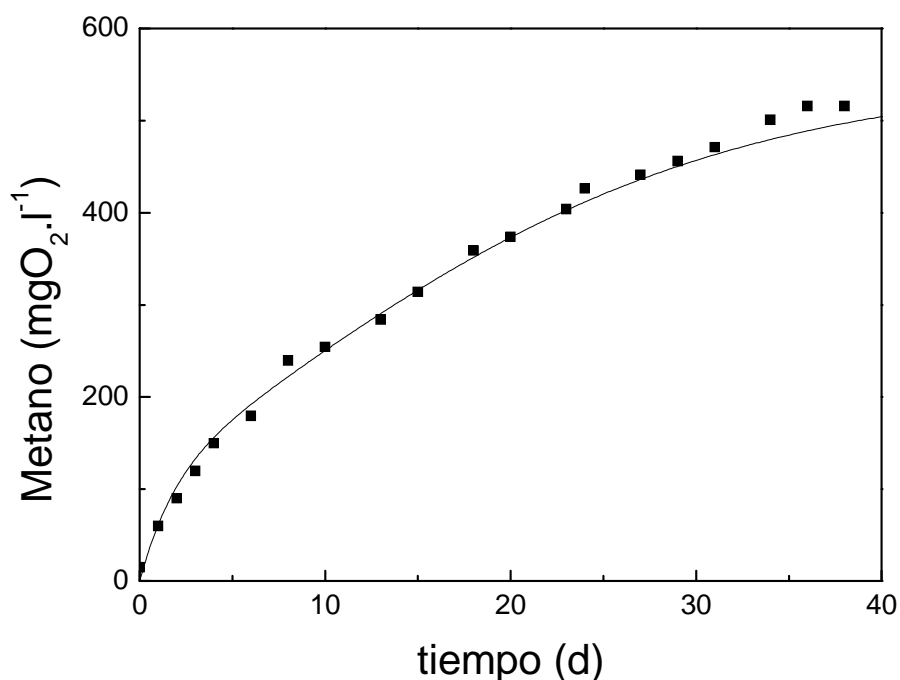
**Figura 2.6:** Evolución de composición de la fracción sólida para diferentes tiempos.

La figura 2.7 muestra la evolución temporal de las diferentes cargas orgánicas ( $X_B$ ,  $X_p$ ,  $S_B$ ,  $S_p$ ,  $X_I$ ,  $S_I$ ) calculada como se describe en la sección 2.2.3 usando las ecuaciones 2.36 a 2.41. La fracción  $X_B$  disminuye durante los primeros 5 días y  $X_p$  aumenta de acuerdo con las observaciones experimentales. Junto con la disminución de  $X_B$ , se observa un incremento de la  $S_B$  debido a la hidrólisis de material particulado en material soluble biodegradable, seguida de un descenso debido a su propia degradación. La acumulación de  $S_B$  demuestra que la degradación de materia orgánica soluble es más lenta que la degradación de la carga orgánica particulada. Este efecto se refleja en los valores obtenidos para  $k_1$  y  $k_2$ , que se muestran en la tabla 2.2,  $k_1 = 1,770 \times 10^{-3} \text{ l.mgO}_2^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  es un orden de magnitud superior a  $k_2 = 1,008 \times 10^{-4} \text{ l.mgO}_2^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Aunque el paso limitante de la degradación anaeróbica con presencia de materia orgánica suspendida generalmente se encuentra en la etapa de hidrólisis (García-Ochoa *et al.*, 1999; Vavilin *et al.*, 2008), en este trabajo la hidrólisis no es la etapa limitante al igual que en los trabajos desarrollados por Siles *et al.* (2008) y Neves *et al.* (2006). Es difícil comparar los valores obtenidos con los reportados en la literatura, ya que existe poca evidencia de modelos que tengan en cuenta la concentración de biomasa en la cinética. Tomei *et al.* (2008) reportaron valores entre  $3,65 \times 10^{-6}$  y  $1,99 \times 10^{-5} \text{ l.mg.O}_2^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  para la constante cinética de primer orden específica en la hidrólisis anaeróbica de efluente de la industria de la papa. Estos valores son bastante inferiores que los observados en este trabajo, por lo que podría deducirse que el consorcio bacteriano hidrolítico utilizado aquí es más eficiente.



**Figure 2.7:** Evolución de las diferentes cargas orgánicas (puntos) versus valores teóricos predichos por el modelo (lineas sólidas) a) Carga orgánica biodegradable particulada,  $X_B$  (círculos llenos); carga orgánica Inerte particulada,  $X_I$  (triángulos vacíos); Biomasa,  $X_P$  (Cuadrados vacíos) en el eje derecho. b) Carga orgánica biodegradable soluble,  $S_B$  (círculos vacíos); carga orgánica Inerte soluble,  $S_I$  (triángulos rellenos); y carga orgánica producto soluble,  $S_P$  (cuadrados rellenos).

Por otro lado, la constante de primer orden aparente se encuentra dentro del intervalo reportado por Siles et al (2008) para diferentes cargas orgánicas y son menores que los presentados por Orhon (1998) para la degradación aeróbica de diferentes de efluentes municipales. El valor de  $k_1^{app}$  presentado en este trabajo está ubicado dentro del rango reportado por Boon et al (1994), el cual oscila entre 0,2 y 1,08  $d^{-1}$  para la constante cinética durante la hidrólisis anaeróbica de almidón. Un amplio rango de valores que oscila entre 0,005 y 2  $d^{-1}$  ha sido reportado para aguas residuales compuestas y materiales orgánicos simples incluidos carbohidratos, lípidos y proteínas (Neves *et al.*, 2008; Tomei *et al.*, 2008; Vavilin *et al.*, 2008). Este amplio rango de valores puede ser explicado por las diferentes condiciones experimentales, diferentes relaciones substrato - biomasa hidrolítica y la combinación de efectos de desintegración e hidrólisis (Vavilin *et al.*, 2008). Con la intención de distinguir entre estos efectos el modelo ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) propone considerar la desintegración como un proceso independiente de la hidrólisis.



**Figura 2.8:** Evolución del metano acumulado a CNTP. Valores experimentales (puntos) versus valores predichos por el modelo (línea sólida).

Los valores teóricos predichos por el modelo para las diferentes fracciones orgánicas también son mostrados en la figura 2.7 como líneas sólidas. La acumulación experimental de metano y los valores predichos por el modelo son mostrados en la figura 2.8. El coeficientes de rendimiento adimensional global  $Y'_{MI}$  fue 0,109 (equivalente a  $Y_{MI} = 0,043 \text{ l}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{O}_2}^{-1}$ ). En cambio, el coeficiente de rendimiento adimensional global  $Y'_{M2}$  fue 0,125 (equivalente a  $Y_{M2} = 0,049 \text{ l}_{\text{CH}_4} \text{ g}_{\text{O}_2}^{-1}$ ). Estos valores están dentro del rango reportado para rendimientos de producción de metano (Beltran, et al., 2008; Borja, et al., 1995; Michaud, Bernet, Buffière, & Delgenès, 2005). Se asumió el valor de  $Y_{MAC}$  como un mol  $\text{CH}_4$  por mol de acetato de acuerdo a la ecuación 1.16. El  $Y'_{M/AC}$  adimensional resultó 0,67 ya que 3 moles de  $\text{O}_2$  son requeridos para oxidar acetato a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  mientras que solo 2 son necesarios para hacerlo con el metano. Basados en la definición de  $Y'_{MI}$  (Ecuación 2.9)  $Y'_{AC/XB}$  resultó 0,17 este valor esta dentro del rango de los valores previamente reportados (Sosnowski, et al., 2008; Vavilin, et al., 2008). Los valores de  $Y'_{AC/SB}$  y  $Y'_{M/SB}$  no fueron determinados aquí. La estimación apropiada de estos parámetros requiere de un conocimiento completo de las concentraciones de intermediarios que involucre ambas, la vía acetoclástica y la vía hidrogenotrófica.

La figura 2.7 y 2.8 muestran como el modelo ajusta apropiadamente a los valores experimentales. El test de ANOVA en ningún caso mostró diferencias significativas en la media de las poblaciones con un intervalo de confianza del 95%. Este modelo junto con una apropiada caracterización puede ser aplicado al diseño y optimización de reactores anaeróbicos industriales a gran escala. Este trabajo provee una herramienta útil en aplicaciones industriales ya que una degradación anaeróbica compleja de un efluente de la industria de la papa puede ser modelada basada en una variable fácilmente medible, como lo es la DQO.

## 2.5 Conclusiones del capítulo.

En este capítulo se ha desarrollado un método de discriminación entre las fracciones inertes y biodegradables de la DQO presentes en un efluente de la industria de la papa durante su tratamiento anaeróbico. Cada una de ellas fue estimada, tanto en su forma sólida como soluble. Los parámetros cinéticos y los coeficientes de rendimiento fueron calculados basados en este fraccionamiento para el modelo propuesto. Los datos de caracterización y los coeficientes de rendimiento obtenidos aquí, junto con los parámetros

cinéticos son útiles para modelar el proceso de degradación anaeróbica basándose en variables globales que son fáciles de medir. Este modelo ha demostrado su capacidad para predecir el comportamiento del sistema y puede ser usado en futuras investigaciones y en aplicaciones de diseño de reactores industriales.

---

## Referencias del capítulo

- Aldin, S. (2010). The effect of particle size on hydrolysis and modeling of anaerobic digestion. School of Graduate and Postdoctoral Studies. London, Ontario, Canada, The University of Western Ontario. PhD: 248.
- APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA, American Public Health Association/American water works Association/Water environment federation.
- Bailey, J. y D. Ollis (1986). Biochemical Engineering Fundamentals, {McGraw-Hill Education}.
- Batstone, D. J. y J. Keller (2003). "Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)." *Water Science and Technology* 47(12): 199-206.
- Batstone, D. J., J. Keller, I. Angelidaki, S. V. Kalyuzhnyi, S. G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. T. M. Sanders, H. Siegrist y V. A. Vavilin (2002). "The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)." *Water Science and Technology* 45(10): 65-73.
- Batstone, D. J., J. Keller, R. B. Newell y M. Newland (2000a). "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development." *Bioresource Technology* 75(1): 67-74.
- Batstone, D. J., J. Keller, R. B. Newell y M. Newland (2000b). "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent." *Bioresource Technology* 75(1): 75-85.
- Beltran, J., T. Gonzalez y J. Garcia (2008). "Kinetics of the biodegradation of green table olive wastewaters by aerobic and anaerobic treatments." *Journal of Hazardous Materials* 154(1-3): 839-845.
- Bhunia, P. y M. M. Ghangrekar (2008). "Analysis, evaluation, and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors." *Bioresource Technology* 99(7): 2132-2140.
- Boon, F. (1994). Influence of pH, high volatile fatty acids concentrations and partial hydrogen pressure on hydrolysis, Wageningen University. MSc.: 186.
- Borja, R., A. Martín, C. J. Banks, V. Alonso y A. Chica (1995). "A kinetic study of anaerobic digestion of olive mill wastewater at mesophilic and thermophilic temperatures." *Environmental Pollution* 88(1): 13-18.
- Boursier, H., F. Béline y E. Paul (2005). "Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design." *Bioresource Technology* 96(3): 351-358.
- Chan, Y. J., M. F. Chong, C. L. Law y D. G. Hassell (2009). "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater." *Chemical Engineering Journal* 155(1-2): 1-18.
- Donoso-Bravo, A., J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, C. s. A. Aceves-Lara y A. V. Wouwer (2011). "Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review." *Water Research* 45(17): 5347-5364.
- Fang, C., K. Boe y I. Angelidaki (2011). "Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors." *Bioresource Technology* 102(10): 5734-5741.
- García-Ochoa, F., V. E. Santos, L. Naval, E. Guardiola y B. López (1999). "Kinetic Model for Anaerobic Digestion of Livestock Manure." *Enzyme and Microbial Technology* 25(1-2): 55-60.
- Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. New Jersey, John Wiley and sons.
- Henze, M., W. Gujer, T. Mino y M. C. M. Van Loosdrecht (2000). Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. London, IWA Scientific and Technical Report.
- Krishnan, V., D. Ahmad y J. B. Jeru (2008). "Influence of COD:N:P ratio on dark greywater treatment using a sequencing batch reactor." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(5): 756-762.
- Neves, L., E. Gonçalves, R. Oliveira y M. M. Alves (2008). "Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures." *Waste Management* 28: 965-972.
- Neves, L., R. Oliveira y M. M. Alves (2006). "Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge." *Waste Management* 26(2): 176-181.
- Orhon, D. (1998). "Evaluation of industrial biological treatment design on the basis of process modelling." *Water Science and Technology* 38(4-5): 1-8.
- Orhon, D., N. Artan y E. Ate (1994). "A description of three methods for the determination of the initial inert particulate chemical oxygen demand of wastewater." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 61(1): 73-80.
- Orhon, D., E. Ates, S. Sözen y E. U. Çokgör (1997). "Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters." *Environmental Pollution* 95(2): 191-204.



- Orhon, D., Ö. Karahan y S. Sözen (1999). "The effect of residual microbial products on the experimental assessment of the particulate inert COD in wastewaters." *Water Research* 33(14): 3191-3203.
- Ponsá, S., T. Gea y A. Sánchez (2011). "Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates." *Biosystems Engineering* 108(4): 352-360.
- Sentürk, E., M. Ince y G. Onkal Engin (2009). "Treatment efficiency and VFA composition of a thermophilic anaerobic contact reactor treating food industry wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 176(1-3): 843-848.
- Shang, Y., B. R. Johnson y R. Sieger (2005). "Application of the IWA anaerobic digestion model (ADM1) for simulating full-scale anaerobic sewage sludge digestion." *Water Science and Technology* 52(1-2): 487-492.
- Siles, J. A., M. A. Martín, A. Chica y R. Borja (2008). "Kinetic modelling of the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange rind produced in orange juice manufacturing." *Chemical Engineering Journal* 140(1-3): 145-156.
- Sosnowski, P., A. Klepacz-Smolka, K. Kaczorek y S. Ledakowicz (2008). "Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes." *Bioresource Technology* 99(13): 5731-5737.
- Tomei, M. C., C. M. Braguglia y G. Mininni (2008). "Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter in untreated and sonicated sewage sludge: Role of the inoculum." *Bioresource Technology* 99: 6119-6126.
- Vavilin, V. A., B. Fernandez, J. Palatsi y X. Flotats (2008). "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview." *Waste Management* 28(6): 939-951.
- Xu, Z., G. Nakhla y J. Patel (2006). "Characterization and modeling of nutrient-deficient tomato-processing wastewater treatment using an anaerobic/aerobic system." *Chemosphere* 65(7): 1171-1181.

# 3- Validación del modelo y optimización de proceso.

*En este capítulo se describe la validación del modelo cinético desarrollado en el capítulo anterior en una aplicación real. Un digestor anaeróbico real de 156 mil metros cúbicos fue modelado como una combinación de reactores ideales. Se obtuvieron los parámetros cinéticos a partir del efluente industrial en experiencias de laboratorio y luego se comparó el comportamiento predicho por el modelo versus los datos observados en planta. Con esta información se analizó el proceso y se estudiaron los modelos de combinación de reactores ideales en sistemas biológicos de reacciones múltiples con el fin de optimizar el proceso.*

### 3.1. Introducción

Cuando un modelo cinético ha sido desarrollado y se ha obtenido un conjunto de parámetros, es necesario verificar la calidad de predicción del mismo y evaluar la exactitud de los parámetros. Esto determinará la confianza detrás del modelo, y si es necesaria su revisión (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Existen dos métodos de validación: La validación directa y la validación cruzada. En el primer método los valores predichos por el modelo se comparan con los datos originales a los cuales los parámetros fueron ajustados. En el segundo se evalúa la capacidad del modelo cinético de predecir nuevos datos. En este caso se evalúa la capacidad de extrapolación del modelo a otras condiciones o a aplicaciones reales.

Los modelos cinéticos pueden ser utilizados para optimizar, diseñar o predecir el comportamiento de reactores ideales. En algunas ocasiones los reactores pueden presentar desviaciones de la idealidad como dispersión, volúmenes muertos, canalizaciones, segregación, entre otras (Smith, 1991). En estos casos de reactores reales que se alejan de las hipótesis de flujo ideal, se pueden aplicar modelos que los representen o modelar el comportamiento de un único reactor real como una combinación de reactores ideales (Levenspiel, 1999). Luego, el comportamiento de este sistema de reactores ideales puede ser predicho y optimizado utilizando el modelo cinético, teniendo en cuenta las hipótesis de flujo ideal.

Tradicionalmente, el diseño y optimización de sistemas de reactores se limitó a casos particulares que puedan ser resueltos por métodos analíticos (Levenspiel, 1999). El desarrollo de la computación y el incremento en su uso ha provisto las herramientas necesarias para resolver sistemas de ecuaciones múltiples que permiten tener un conocimiento más profundo de los fundamentos de la ingeniería resolviendo sistemas complejos (Harb *et al.*, 1997; Batstone *et al.*, 2000). Las reacciones con cinéticas autocatalíticas o inhibitorias han sido generalmente utilizadas como modelo para evaluar sistemas de combinación de reactores, debido a que generalmente presentan una combinación óptima reactor Tanque Agitado Continuo (TAC)-reactor Tubular (TUB) o una relación de reciclo (R) óptima (Levenspiel, 1999; Missen *et al.*, 1999). El estudio de una única reacción tiene la ventaja de presentar una resolución gráfica y un análisis sencillo. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones industriales (síntesis orgánicas, sistemas

biológicos, etc.) presentan sistemas de reacciones múltiples serie paralelo (Blanch y Clark, 1996; Batstone *et al.*, 2002).

El sistema de reacciones estudiado en esta tesis se presenta como un excelente ejemplo de un sistema de ecuaciones múltiples serie paralelo de cinética autocatalítica y con posibilidad de diferentes inhibiciones (Chen *et al.*, 2008), el cual no puede ser analizado de forma convencional. Por esta razón se desarrolla un nuevo enfoque en el estudio de sistemas de reactores. Con esta intención se realiza la validación cruzada del modelo desarrollado anteriormente versus un reactor real que puede modelarse como una combinación de reactores ideales. Luego se desarrolla y discute un análisis de proceso con el fin de mejorar el sistema y obtener herramientas necesarias para analizar sistemas reales.

En este capítulo se muestran los resultados del trabajo realizado con el fin de: 1) Obtener parámetros cinéticos para un efluente real y validar el modelo cinético de forma directa. 2) Realizar la validación cruzada del modelo cinético evaluando su capacidad de predecir el comportamiento de un reactor industrial real modelado como una combinación de reactores ideales. 3) Realizar un análisis de proceso del sistema en estudio y contrastarlo con el sistema de reacción única. 4) Evaluar las herramientas para el análisis de proceso en este tipo de sistemas biológicos.

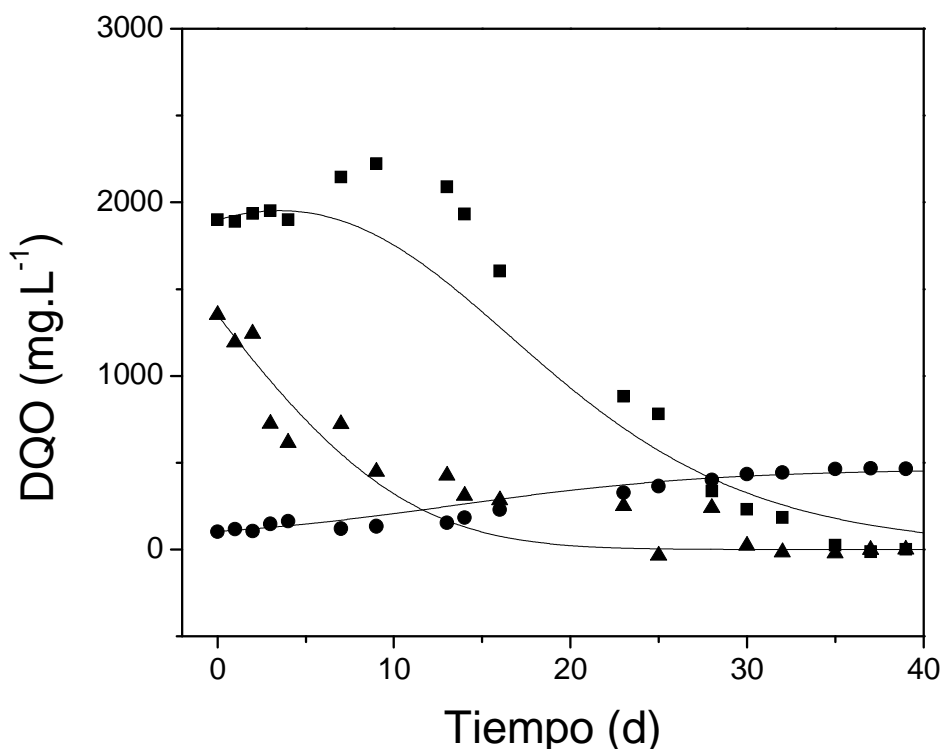
## 3.2 Desarrollo

### 3.2.1 Estimación de parámetros

Con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos, se realizó una experiencia discontinua por duplicado en el reactor anaeróbico de 1,5 litros mostrado en la figura 2.1 utilizando el efluente real que alimenta el reactor industrial. Las diferentes fracciones orgánicas iniciales ( $X_{I0}$ ,  $X_{B0}$ ,  $X_{P0}$ ,  $S_{I0}$ ,  $S_{B0}$ ) y sus respectivos porcentajes ( $X_{XI}$ ,  $X_{XB}$ ,  $X_{XP}$ ,  $X_{SI}$ ,  $X_{SB}$ ) se calcularon con el método desarrollado en la sección 2.2 y se muestran en la Tabla 3.1. Finalmente los parámetros cinéticos ( $k_1$ ,  $k_2$ ) y los coeficientes de rendimiento ( $Y'_{M1}$ ,  $Y'_{M2}$ ) se ajustaron de acuerdo con la sección 2.3.5. Con estos valores la validación directa del modelo puede verse en la figura 3.1. La evolución de  $S_B$  y  $X_B$  calculadas según la sección 2.2.3 en función del tiempo se muestran en dicha figura, junto con los valores predichos por el modelo. Allí se observa como el modelo ajusta adecuadamente a los

valores experimentales, en particular a tiempos cortos y con cierta incertidumbre alrededor de los 10 días de degradación.

La DQO y el volumen de metano fueron medidos como se detalló anteriormente en el Capítulo 2. También se realizaron experiencias de precipitación con el producto agotado del reactor con el fin de determinar la velocidad de sedimentación.



**Figura 3.1:** Evolución de DQO biodegradable sólida (triángulos), DQO biodegradable soluble (cuadrados) y Biomasa (círculos) durante la experiencia de laboratorio con el efluente real. Las líneas representan el ajuste al modelo.

### 3.2.2 Validación del modelo cinético en un reactor real.

El reactor industrial sobre el cual se realizó la validación cruzada consiste en una pileta rectangular cubierta de 130 m de largo, 15 de altura y 80 de ancho con corriente de reciclo ( $Q_R=R.Q_0$ ). La relación de reciclo (R) está fijada en 0.0077. Para la longitud total del reactor industrial ( $L=120$  m) la conversión total observada es 0.958. La alimentación al reactor tiene la misma composición que la utilizada en las experiencias discontinuas de laboratorio (sección 3.2.1).

**TABLA 3.1.** LISTA DE PARAMETROS.

Parámetro	Valor	Referencia
$X_{XI}$	8.58 % $\pm$ 0.20	Laboratorio
$X_{SI}$	3.81 % $\pm$ 1.65	Laboratorio
$X_{XP}^{(1)}$	2.69 % $\pm$ 0.20	Laboratorio
$X_{XB}$	35.32 % $\pm$ 0.40	Laboratorio
$X_{SB}$	49.59% $\pm$ 3.15	Laboratorio
$k_1$	$9.611 \times 10^{-4}$ l mg <sup>-1</sup> [O <sub>2</sub> ] d <sup>-1</sup>	Laboratorio
$k_2$	$2.757 \times 10^{-4}$ l mg <sup>-1</sup> [O <sub>2</sub> ] d <sup>-1</sup>	Laboratorio
$Y_H$	0.616 $\pm$ 0.023	Capítulo 2
$Y_{SP/SB}$	0.034 $\pm$ 0.007	Capítulo 2
$Y_{XP/SB}$	0.133 $\pm$ 0.009	Capítulo 2
$Y'_{M1}$	0.377 $\pm$ 0.014	Laboratorio
$Y'_{M2}$	0.143 $\pm$ 0.017	Laboratorio

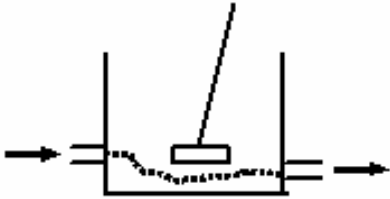
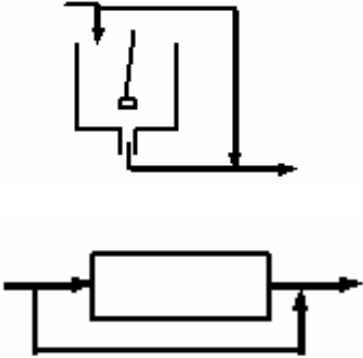
(1) para los ensayos de laboratorio el reactor discontinuo debió ser inoculado. El efluente original no contenía  $X_p$ .

En la ingeniería de reacciones químicas existen dos casos extremos de mezclado: el reactor ideal de tanque agitado (TAC), que equivale a un mezclado completo, y el reactor ideal tubular de flujo piston (TUB), que corresponde a una situación en la que no hay mezclado axial y el líquido circula a una velocidad uniforme en la dirección de flujo. Sin embargo los reactores reales presentan desviaciones con respecto a este comportamiento ideal (volúmenes muertos, canalizaciones, zonas con diferente grado de mezclado, entre otras). El efecto de las desviaciones sobre la conversión puede ser evaluado cuantitativamente. Incluso es posible obtener una solución exacta si se conoce la velocidad de reacción y la velocidad local de mezclado (micromezclado) y se puede integrar el balance diferencial de masa. Sin embargo, en la mayoría de los reactores reales no se dispone de una información tan completa. Para estos casos se han desarrollado métodos aproximados que usan datos fácilmente obtenibles y modelos de mezclado (Smith, 1991).

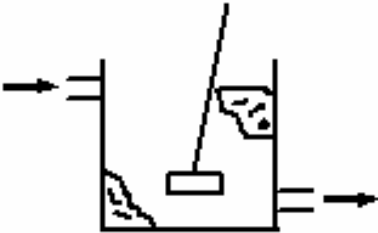
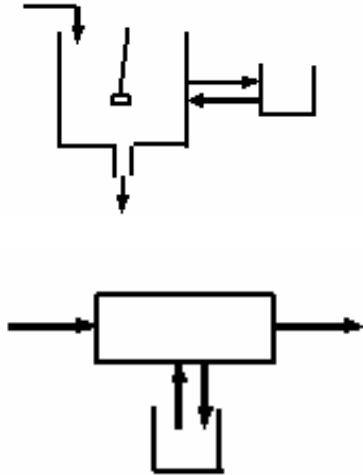

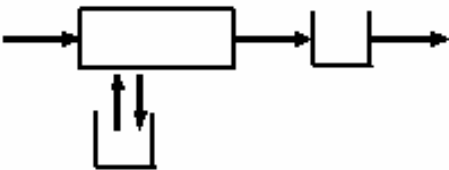


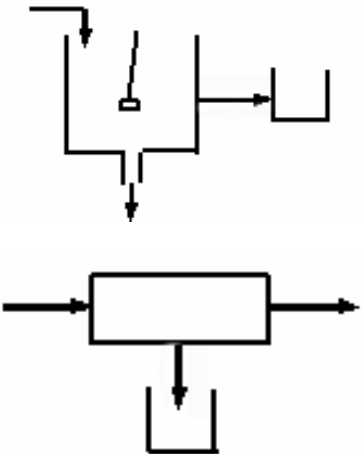
Las desviaciones con respecto al comportamiento ideal de un reactor pueden clasificarse en dos tipos. En el primero, los elementos del fluido pueden moverse a través del reactor

a diferentes velocidades causando canalizaciones y "zonas muertas". Para que ocurra este comportamiento, los elementos del fluido no deben mezclarse por completo localmente, sino que tienen que permanecer *segregados*, por lo menos en forma parcial, a medida que se mueven en el reactor. El otro tipo de desviación se refiere al grado de mezclado local o micromezclado. Por ejemplo, puede haber algo de mezclado o difusión en la dirección del flujo en un reactor tubular. Un caso particular del primer caso son aquellos reactores que presentan zonas con distintos tipos y grados de agitación que interactúan entre si. Estos sistemas pueden modelarse como una combinación de reactores con patrones de flujo ideales TAC o TUB. La tabla 3.2 muestra algunos ejemplos de reactores reales que presentan este tipo de desviaciones de la idealidad y sus respectivos modelos como combinación de reactores ideales.

**TABLA 3.2.** DESVIACIONES DE LA IDEALIDAD EN REACTORES REALES Y SUS RESPECTIVOS MODELOS COMO COMBINACIÓN DE REACTORES IDEALES.

Reactor Real	Modelo
<p data-bbox="341 1238 655 1267">Canalizaciones (by-pass)</p> 	

**TABLA 3.2.** (CONT.) DESVIACIONES DE LA IDEALIDAD EN REACTORES REALES Y SUS RESPECTIVOS MODELOS COMO COMBINACIÓN DE REACTORES IDEALES.

Reactor Real	Modelo
<p>Zonas con diferente grado de mezclado en reactor tanque agitado</p> 	
<p>Zonas agitadas en reactor tubular</p> 	
<p>Volúmenes muertos</p>  	



El digestor real utilizado para realizar la validación cruzada del modelo cinético presenta tres zonas con diferentes características de mezclado que pueden ser modeladas como una combinación de tres equipos ideales en serie. La primera zona consiste en un mezclado intensivo que se asemeja a la hipótesis de flujo de mezclado perfecto y puede fácilmente ser asimilado a un TAC ideal con generación de gas. Esta zona está estipulada como los primeros 20 m de longitud ( $L_{TAC}$ ) y esta fijada por la distancia en que los tubos de alimentación se introducen dentro del reactor y la turbulencia generada. En la segunda zona el flujo se desarrolla en sentido longitudinal, la generación de gas asegura la mezcla en sentido transversal y la gran longitud en comparación con el área transversal permite despreciar la dispersión axial. Esto permite aplicar la hipótesis de flujo pistón y modelar esta zona como un TUB ideal. En la tercera zona la reacción ha finalizado y el material particulado se deposita debido a que ya no se genera gas. Esta zona puede modelarse como un sedimentador. La figura 3.2 representa el modelado del digestor industrial representada con esta combinación de equipos ideales y considerando el caudal de reciclo.

En este modelo el primer TAC se alimenta con una corriente "E" compuesta por la mezcla de la corriente de alimentación al reactor "0" y la corriente de reciclo "R". Planteando los balances correspondientes para cada componente en el nodo resulta:

$$Q_E = Q_0 + Q_R = Q_0(1 + R) \quad (3.1)$$

$$X_{B,E} = \frac{Q_0 \cdot X_{B,0} + Q_R \cdot X_{B,SI}}{Q_0 \cdot (1 + R)} = \frac{Q_0 \cdot X_{B,0} + R \cdot Q_0 \cdot X_{B,SI}}{Q_0 \cdot (1 + R)} \quad (3.2)$$

$$S_{B,E} = \frac{Q_0 \cdot S_{B,0} + R \cdot Q_0 \cdot S_{B,SI}}{Q_0 \cdot (1 + R)} \quad (3.3)$$

$$X_{P,E} = \frac{Q_0 \cdot X_{P,0} + R \cdot Q_0 \cdot X_{P,SI}}{Q_0 \cdot (1 + R)} = \frac{R \cdot X_{P,SI}}{(1 + R)} \quad (3.4)$$

Luego con esta alimentación y resolviendo los balances en el TAC para cada componente se obtienen las siguientes ecuaciones de diseño para  $X_{B,r}$ ,  $S_B$ ,  $X_P$  y  $M'$  (metano acumulado por unidad de reactor):

$$\tau_{TAC} = \frac{A_T \cdot L_{TAC}}{Q_E} = \frac{X_{BE} - X_{B,TAC}}{(-r_1)} = \frac{X_{B,E} - X_{B,TAC}}{k_1 \cdot X_{B,TAC} \cdot X_{P,TAC}} \quad (3.5)$$

$$\tau_{TAC} = \frac{A_T \cdot L_{TAC}}{Q_E} = \frac{S_{B,E} - S_{B,TAC}}{(-r_2)} = \frac{S_{B,E} - S_{B,TAC}}{-Y_H \cdot k_1 \cdot X_{B,TAC} \cdot X_{P,TAC} + k_2 \cdot S_{B,TAC} \cdot X_{P,TAC}} \quad (3.6)$$

$$\tau_{TAC} = \frac{A_T \cdot L_{TAC}}{Q_E} = \frac{X_{P,TAC} - X_{P,E}}{(r_p)} = \frac{X_{P,TAC} - X_{P,E}}{k_2 \cdot S_{B,TAC} \cdot X_{P,TAC}} \quad (3.7)$$

$$\tau_{TAC} = \frac{A_T \cdot L_{TAC}}{Q_E} = \frac{M'_{TAC}}{(r_M)} = \frac{M'_{TAC}}{Y'_{M1} \cdot k_1 \cdot X_{B,TAC} \cdot X_{P,TAC} - Y'_{M2} \cdot k_2 \cdot S_{B,TAC} \cdot X_{P,TAC}} \quad (3.8)$$

Donde el subíndice TAC representa la posición correspondiente a la salida de dicho reactor ( $L_{TAC}$ ),  $\tau$  es el tiempo espacial (equivalente al tiempo de residencia en sistemas de reacción con densidad constante) y  $A_T$  es el área transversal al flujo del reactor industrial.

La corriente de salida del reactor TAC entra sin modificaciones al reactor TUB. Por lo tanto planteando los balances de masa resultan:

$$-\frac{dX_B}{d\tau} = -\frac{Q_E}{A_T} \frac{dX_B}{dL} = (-r_1) = k_1 \cdot X_B \cdot X_P \quad (3.9)$$

$$-\frac{dS_B}{d\tau} = -\frac{Q_E}{A_T} \frac{dS_B}{dL} = (-r_2) = -Y_H \cdot k_1 \cdot X_B \cdot X_P + k_2 \cdot S_B \cdot X_P \quad (3.10)$$

$$\frac{dX_P}{d\tau} = \frac{Q_E}{A_T} \frac{dX_P}{dL} = (r_p) = Y_{XP/SB} \cdot k_2 \cdot S_B \cdot X_P \quad (3.11)$$

$$\frac{dM'}{d\tau} = \frac{Q_E}{A_T} \frac{dM'}{dL} = (r_M) = Y'_{M1} \cdot k_1 \cdot X_B \cdot X_P + Y'_{M2} \cdot k_2 \cdot S_B \cdot X_P \quad (3.12)$$

Para obtener los perfiles de los distintos componentes dentro del reactor tubular se deben resolver estos balances simultáneamente utilizando las siguientes condiciones de contorno:

Para $L=L_{TAC}$	$X_B = X_{B,TAC}$	$S_B = S_{B,TAC}$
	$X_P = X_{P,TAC}$	$M' = M'_{TAC}$

Luego, para  $L = L_{TUB}$  se obtienen las concentraciones de salida de dicho reactor  $X_{B,TUB}$ ,  $S_{B,TUB}$ ,  $X_{P,TUB}$  y  $M'_{TUB}$  donde el subíndice TUB representa la posición correspondiente a la salida de dicho reactor.

Para modelar el decantador final se dividió el mismo en una zona superior de clarificación y una zona de sedimentación en el fondo.

Para la zona de clarificación, se obtuvo a partir de datos experimentales la expresión:

$$\frac{(TDQO - SDQO)}{(TDQO - SDQO)_{t=0}} = 0,041 + 0,958 \cdot e^{-2,279 \cdot (\Delta t)} \quad (3.13)$$

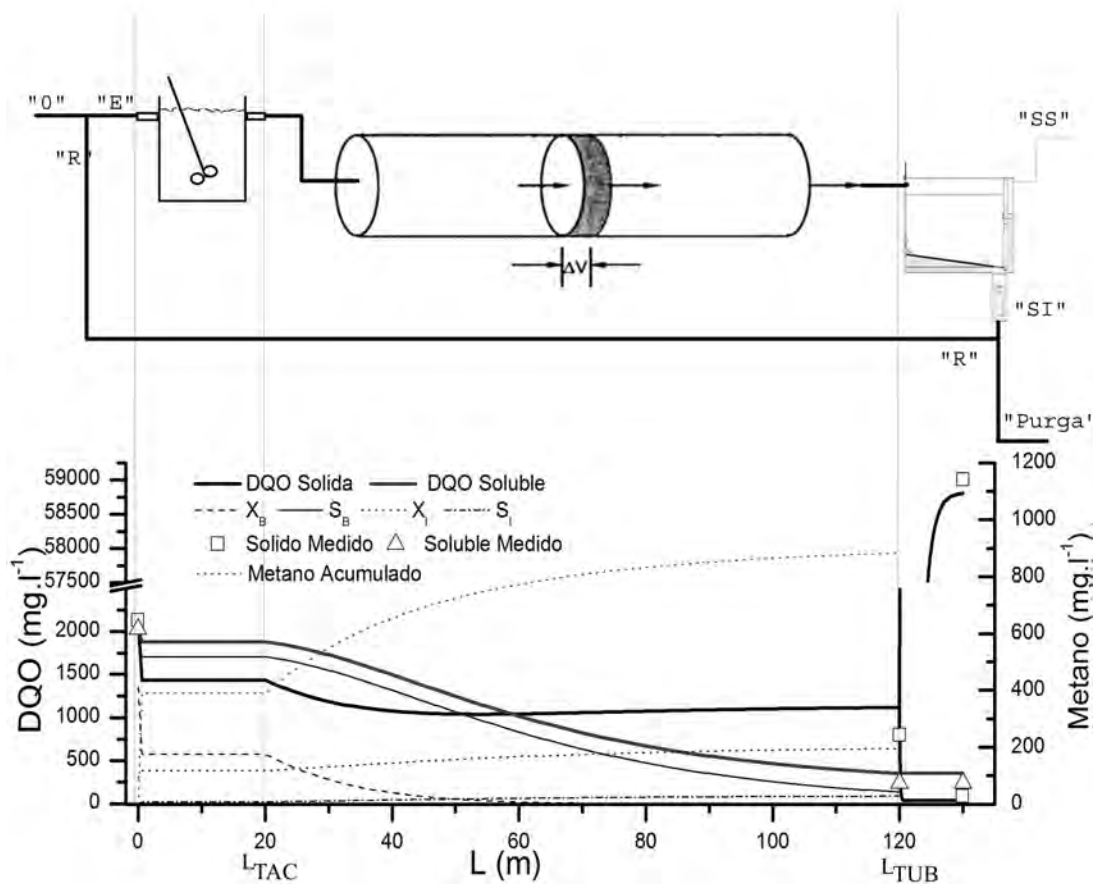
Y para el fondo:

$$\frac{(TDQO - SDQO)}{(TDQO - SDQO)_{t=0}} = 60,679 - 60,199 \cdot e^{-0,195 \cdot (\Delta t)} \quad (3.14)$$

Donde  $\Delta t$  es el tiempo de residencia expresado en días.

Luego, la cantidad de sólidos en ambas zonas para cualquier longitud puede ser hallado reemplazando las condiciones iniciales ( $t=0$ ) por las correspondientes a  $\tau_{TUB}$  y  $\Delta t$  por  $(\tau - \tau_{TUB})$ . Finalmente en el caso extremo al final del reactor se obtendrá el valor de  $TDQO_{SS}$  en la parte superior y  $TDQO_{SI}$  en la parte inferior donde los subíndices SS y SI representa salida superior y salida inferior respectivamente. El caudal de la salida inferior a su vez se divide en dos, una fracción se purga, mientras que la restante se recicla para inocular la alimentación en el nodo previo a la alimentación (ver ecuaciones 3.1 a 3.4). Esto hace que el modelado de este sistema en estado estacionario deba ser resuelto de forma iterativa.

La figura 3.2 muestra el modelo de combinación de reactores reales que representa al digestor real en estudio y los perfiles de concentración modelados luego de resolver el sistema desarrollado para una alimentación inicial de:  $X_I = 328 \text{ mgO}_2/\text{l}$ ,  $S_I = 146 \text{ mgO}_2/\text{l}$ ,  $X_B = 1352 \text{ mgO}_2/\text{l}$  y  $S_B = 1899 \text{ mgO}_2/\text{l}$ , con  $L_{TAC} = 20 \text{ m}$  y  $L_{TUB} = 120 \text{ m}$ . Los valores reales medidos del reactor industrial fueron contrastados con los valores predichos por el modelo y son mostrados como puntos en la figura 3.2. En dicha figura se observa como el modelo predice el comportamiento del reactor industrial satisfactoriamente con los parámetros mostrados en la tabla 3.1.



**Figura 3.2:** Modelo del digester anaeróbico industrial y perfiles de DQO sólida y soluble predichos por el modelo y sus respectivas fracciones.

Debido a la naturaleza autocatalítica del proceso, el caudal de reciclo es esencial como fuente de microorganismos para que el proceso comience. Por otro lado la zona de mezclado inicial provee una zona que se comporta como un reactor ideal TAC, es decir que toda la zona se encuentra en las condiciones de salida de la misma. Por lo tanto la concentraciones de células es mayor y esto favorece a todas las velocidades de reacción.

Además al comportarse como un reactor TAC, la zona de mezclado inicial evita las altas concentraciones de algunos intermediarios que pueden causar inhibiciones (Mösche y Jördening, 1999; Chen *et al.*, 2008) y la caída en el valor de pH debida al aumento de ácidos grasos durante la hidrólisis y posterior acetogénesis (Hwang *et al.*, 2004; Appels *et al.*, 2008). Cuando la degradación anaeróbica se realiza sin controlar la variación de pH, la inhibición ácida puede ser un factor importante. Los ácidos acético y propiónico producidos como intermediarios durante el proceso pueden provocar tanto inhibiciones por

sustrato como por producto en diferentes etapas del proceso (Kus y Wiesmann, 1995; Mösche y Jördening, 1999). Esta inhibición por intermediario hace que su la alta concentración deba ser evitada. La combinación de los efectos de inhibición y autocatálisis pueden conducir a un comportamiento dinámico que va más allá que los efectos bien conocidos de la autocatálisis por si misma (Shen y Larter, 1994). En este caso tres factores deben ser tenidos en cuenta a medida que  $L_{TAC}$  aumenta: a) la fracción particulada biodegradable decrece, lo cual disminuye la velocidad de degradación. b) la biomasa aumenta, lo que incrementa todas las velocidades. c) los intermediarios inhibidores aumentan y después disminuyen provocando un máximo de inhibición que induce a un mínimo en la velocidad de degradación. Luego la  $L_{TAC}$  debe ser determinada, junto con la relación de reciclo, como aquella que optimice el sistema en función de las concentraciones de estos tres componentes simultáneamente.

### 3.3 Análisis de proceso.

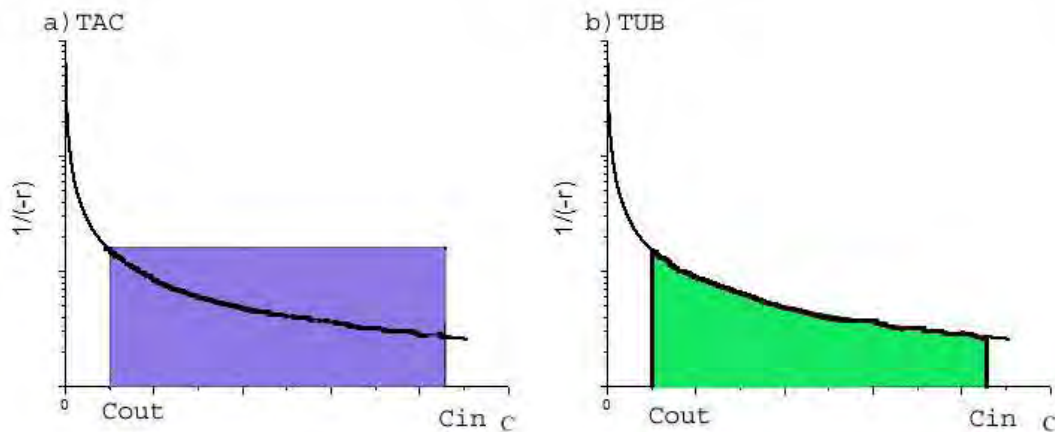
Una vez planteado el modelo, ajustados los parámetros y validado el mismo de manera directa y cruzada, el modelo puede ser utilizado con fines de estudio y optimización del proceso o para el diseño del sistema de reactores.

En un caso genérico con una única reacción, el tiempo espacial de un reactor continuo puede ser estimado gráficamente. A partir de los balances de masa se obtienen las ecuaciones de diseño para un TAC (Ecuación 3.15) y para un TUB (Ecuación 3.16).

$$\tau_{TAC} = \frac{C_{in} - C_{out}}{(-r)_{out}} \quad (3.15)$$

$$\tau_{TUB} = -\int_{C_{in}}^{C_{out}} \frac{dC}{(-r)} \quad (3.16)$$

Luego, si se gráfica la inversa de la velocidad de reacción versus la concentración (Figura 3.3) se observa que el área bajo la curva entre los límites de integración  $C_{in}$  y  $C_{out}$  representa el tiempo espacial ( $\tau$ ) del reactor TUB. Mientras que el rectángulo conformado entre la diferencia de concentración y la inversa de la velocidad de reacción expresada en las condiciones de salida representa el  $\tau$  del reactor TAC.



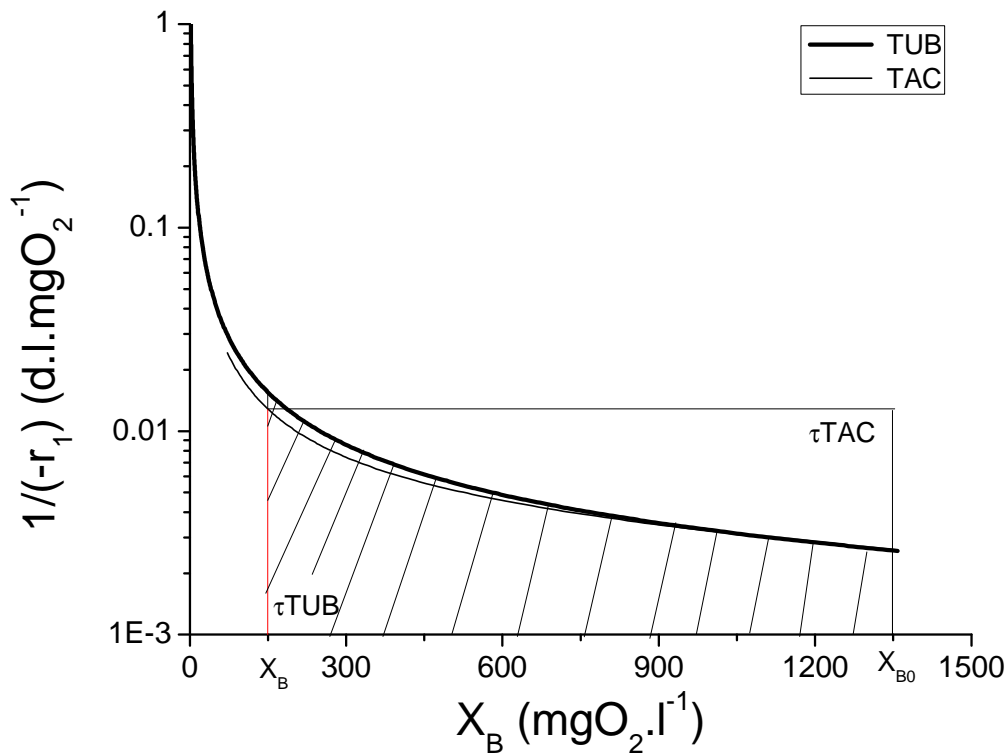
**Figura 3.3:** Resolución grafica del tiempo espacial para a) un reactor TAC y b) un reactor TUB.

En sistemas de reacciones múltiples este análisis puede ser utilizado aplicándolo a la reacción principal y el criterio de minimización de volúmenes de reactores puede ser utilizado (MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY DEPARTMENT OF TECHNICAL AND VOCATIONAL EDUCATION). Por ejemplo si se considera la reacción de hidrólisis como la etapa limitante, la cual suele ser cierto en la mayoría de los casos (Vavilin *et al.*, 2008), se obtienen las siguientes ecuaciones de diseño para un TAC y un TUB respectivamente:

$$\tau_{TAC} = \frac{X_{B0} - X_B}{(-r_1)} = \frac{X_{B0} - X_B}{k_1 \cdot X_B \cdot X_P} \quad 3.17$$

$$\tau_{TUB} = -\int_{X_{B0}}^{X_B} \frac{dX_B}{(-r_1)} = \int_{X_B}^{X_{B0}} \frac{dX_B}{k_1 \cdot X_B \cdot X_P} \quad 3.18$$

La figura 3.4 representa la inversa de la velocidad de degradación de material particulado en función de la concentración para el caso de estudio. En la misma puede verse como para cualquier concentración de salida es más favorable usar un TUB que un TAC ya que este disminuye el volumen de reactor, a pesar de que las velocidades sean mayores en un TAC para cualquier concentración.

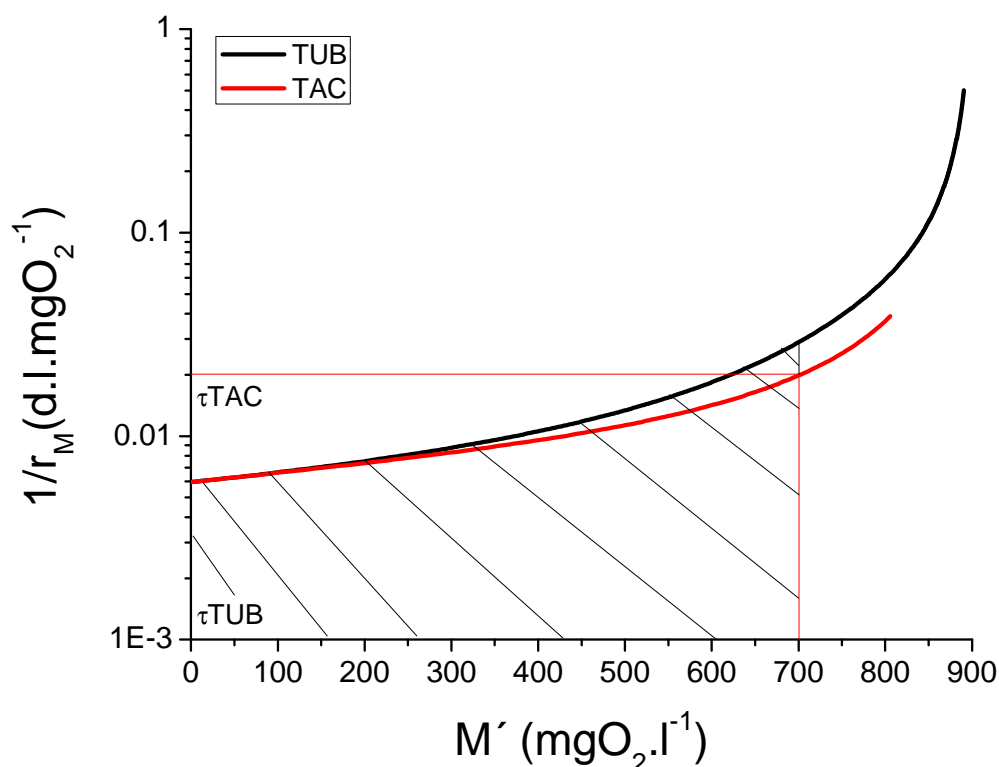


**Figura 3.4:** Inversa de la velocidad de degradación de material particulado en función de la concentración en cada punto para un reactor TUB (negro) y en función de la concentración de salida para un reactor TAC (rojo) y las representaciones gráficas de sus respectivos tiempos espaciales.

Para este sistema se arriba a las mismas conclusiones si se toma como reacción principal la producción de metano, el cual es el producto de interés:

$$\tau_{TAC} = \frac{M'}{(r_M)} = \frac{M'}{Y'_{M1} \cdot k_1 \cdot X_B \cdot X_P - Y'_{M2} \cdot k_2 \cdot S_B \cdot X_P} \quad 3.19$$

$$\tau_{TUB} = \int_0^{M'} \frac{dM'}{(r_M)} = \int_0^{M'} \frac{dM'}{Y'_{M1} \cdot k_1 \cdot X_B \cdot X_P - Y'_{M2} \cdot k_2 \cdot S_B \cdot X_P} \quad 3.20$$



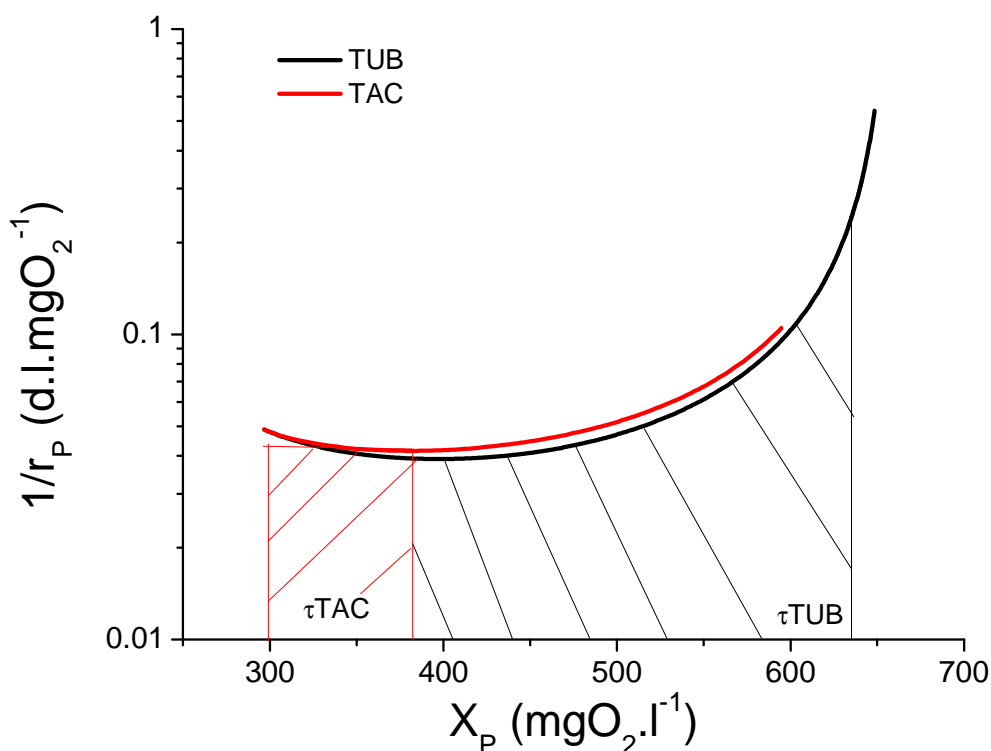
**Figura 3.5:** Inversa de la velocidad de producción de metano en función del metano acumulado en cada punto para un reactor TUB (negro) y en función de la concentración de salida para un reactor TAC (rojo) y las representaciones graficas de sus respectivos tiempos espaciales

Por otro lado la inversa de la velocidad de producción de biomasa en función de la concentración de la misma (Figura 3.6) presenta un mínimo. Por lo tanto, se considera a esta como la reacción principal debido a la naturaleza autocatalítica del sistema, sería conveniente operar un TAC de  $\tau=3,5$  días ( $L=19$  m) en primera instancia y terminar la reacción en un TUB para obtener el menor volumen de reactor o la mayor producción para un volumen final fijo.

$$\tau_{TAC} = \frac{X_P - X_{P0}}{(r_p)} = \frac{X_P - X_{P0}}{k_2 \cdot S_B \cdot X_P} \quad 3.21$$

$$\tau_{TUB} = \int_{X_{P0}}^{X_P} \frac{dX_P}{(r_p)} = \int_{X_{P0}}^{X_P} \frac{dX_P}{k_2 \cdot S_B \cdot X_P} \quad 3.22$$



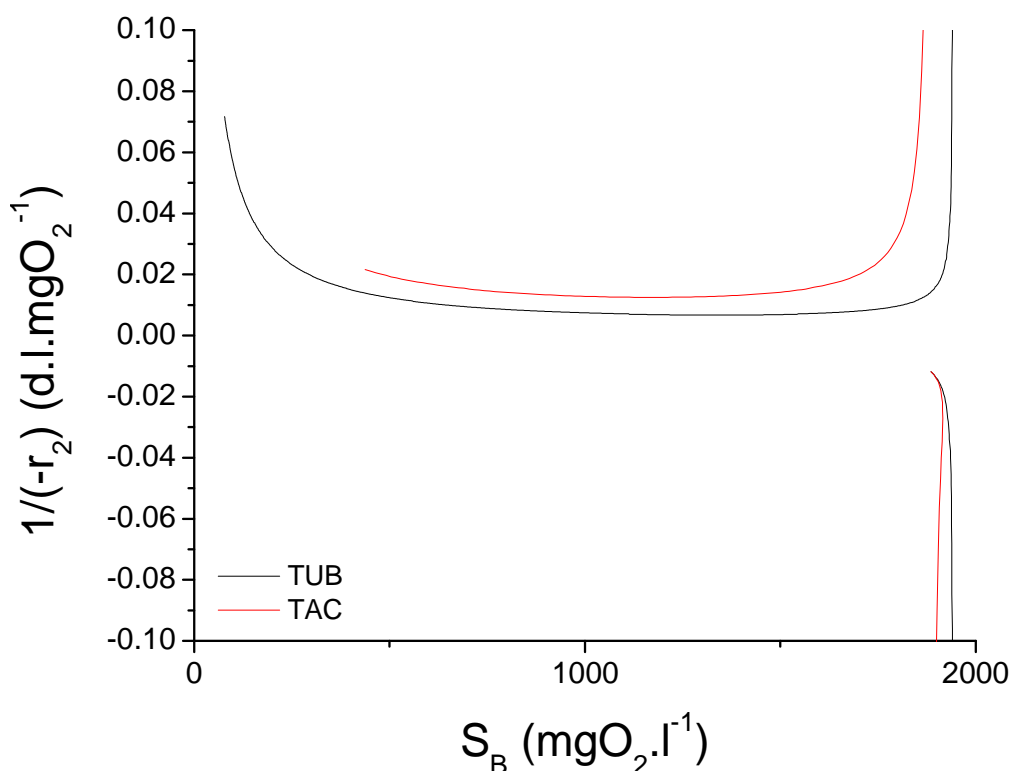


**Figura 3.6:** Inversa de la velocidad de producción de biomasa en función de la concentración de Biomasa en cada punto para un reactor TUB (negro) y en función de la concentración de salida para un reactor TAC (rojo) y las representaciones graficas de sus respectivos tiempos espaciales

La diferencia en los criterios de diseño considerando las diferentes reacciones como principales plantea un dilema operacional, ya que todas las reacciones se llevan a cabo en un mismo único reactor y lo que beneficia a unas etapas, parecería perjudicar a otras. El caso extremo se presenta en el análisis del intermediario  $S_B$ . Dado que como ya se ha discutido esta etapa es la limitante en el caso de estudio y por lo tanto debería ser considerada la etapa principal para el diseño. Debido a que el material soluble biodegradable se produce y se degrada simultáneamente, presenta velocidades netas de desaparición ( $-r_2$ ) negativas cuando la producción es mayor que la degradación y viceversa. En el punto en que ambas son iguales ( $-r_2$ ) resulta cero y por lo tanto su inversa es infinita. Ello se traduce en un  $\tau$  del TUB infinito cuando se pretende realizar la resolución gráfica (Figura 3.7).

$$\tau_{TAC} = \frac{S_{B0} - S_B}{(-r_2)} = \frac{S_{B0} - S_B}{-Y_H \cdot k_1 \cdot X_B \cdot X_P + k_2 \cdot S_B \cdot X_P} \quad 3.23$$

$$\tau_{TUB} = -\int_{S_{B0}}^{S_B} \frac{dS_B}{(-r_2)} = \int_{S_B}^{S_{B0}} \frac{dS_B}{-Y_H \cdot k_1 \cdot X_B \cdot X_P + k_2 \cdot S_B \cdot X_P} \quad 3.24$$



**Figura 3.7:** Inversa de la velocidad neta de degradación de material soluble biodegradable en función de la concentración del mismo en cada punto para un reactor TUB (negro) y en función de la concentración de salida para un reactor TAC (rojo) y las representaciones graficas de sus respectivos tiempos espaciales

Dado que en el sistema bajo estudio no existe una reacción que pueda ser considerada principal y el análisis gráfico no puede hacerse sobre la etapa limitante por ser esta una etapa intermedia, el análisis individual de los gráficos y los balances de masa resulta insuficiente. Por lo tanto se requiere de otra herramienta de análisis que considere los efectos de las diferentes etapas de reacción y variables operativas sobre el proceso en su conjunto.

### 3.3.1. Estudio paramétrico

Un estudio paramétrico provee un amplio espectro de alternativas y permite una evaluación más abarcativa debido a que tiene todas las variables en cuenta simultáneamente. La figura 3.4 muestra la producción de metano y biomasa, así como el volumen de reactor ( $V_R$ ) necesarios para alcanzar la conversión actual ( $x=0.958$ ) los cuales se consideraron representativos del desempeño del sistema. Estos resultados son presentados en función la relación de reciclo ( $R$ ) y el límite de la zona agitada ( $L_{TAC}$ ), seleccionadas como variables claves debido a la naturaleza autocatalítica del sistema. El caso extremo donde  $L_{TAC}$  es cero representa un único reactor TUB mientras que el caso opuesto donde  $L_{TAC} = 120$  m representa un único reactor TAC.

Este estudio demuestra que para una dada  $L_{TAC}$ , la producción de metano y biomasa aumenta medida que  $R$  aumenta. Simultáneamente el volumen necesario para alcanzar  $x=0.958$  ( $L$ ) se reduce. Esto contrasta con la conclusión convencional de la existencia de una relación de reciclo óptimo para minimizar el volumen de un arreglo de reactores (Levenspiel, 1999). Sin embargo, una relación de reciclo que minimice el costo operativo es posible debido al alto costo de bombeo que implica el reciclar grandes cantidades de lodo con alta densidad y viscosidad.

Además, la figura 3.4 muestra como para todo  $R$ ,  $V_R$  aumenta conforme aumenta  $L_{TAC}$ , demostrando que la implementación de un TAC no es necesaria para mejorar la degradación. Aunque, en aplicaciones reales esta zona puede ser necesaria con propósitos de mezclado. La relación inversa entre  $R$  y  $L$  se debe sin lugar a dudas a la baja velocidad de crecimiento de biomasa. El uso de un caudal de reciclo permite mayores concentraciones de biomasa en la entrada y por lo tanto mayores velocidades de degradación. Mientras que la implementación de un TAC conduce a una baja concentración de material particulado biodegradable que no es compensado con el crecimiento de la biomasa (menor y más lenta) y resulta en una velocidad de degradación de material particulado muy lenta. Por el contrario, la aplicación del TAC favorece a la degradación del material soluble biodegradable, ya que este aumenta la concentración de  $S_B$  junto con la de  $X_P$ . La producción de metano presenta un máximo respecto a  $L_{TAC}$  para relaciones de reciclo menores a 0.01. La producción de biomasa, la

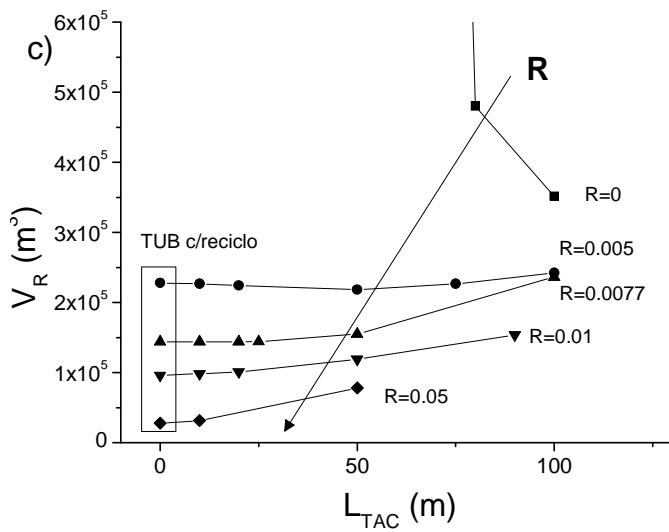
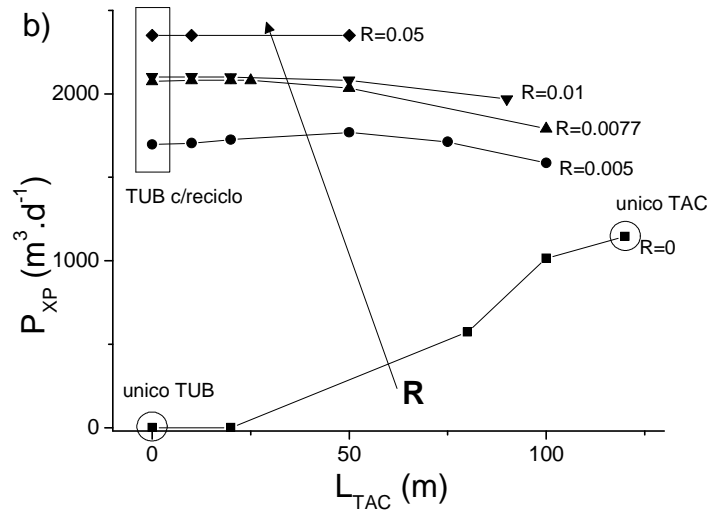
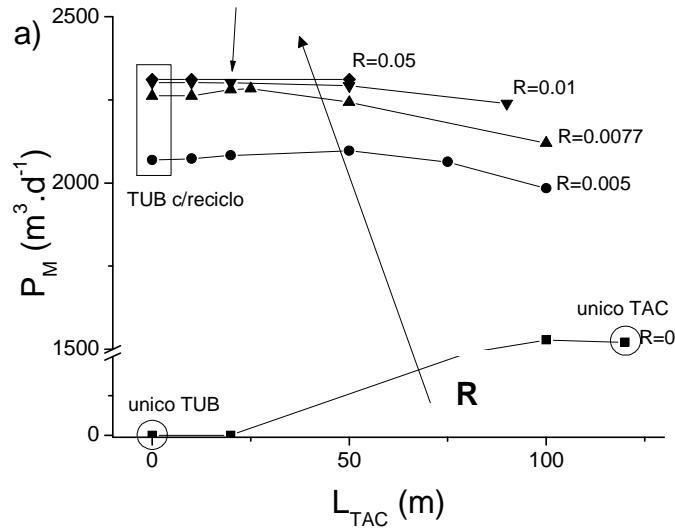


Figura 3.4 a) producción de metano ( $P_M$ ), b) biomasa ( $P_{XP}$ ) y c) Longitud total para alcanzar  $x=0.958$  (L) en función de  $L_{TAC}$  usando R como parámetro.

cual depende exclusivamente de la degradación de material soluble presenta un  $L_{TAC}$  óptimo, pero debido a su bajo coeficiente de rendimiento, éste solo es evidente a relaciones de reciclo muy baja ( $R=0,005$ ).

En este sentido el uso de un único reactor TUB con reciclo parece ser la mejor opción para mejorar el desempeño del reactor, utilizando la mayor relación de reciclo posible. La única excepción se encuentra cuando  $R=0$ , en cuyo caso la implementación de un único reactor TUB es imposible de llevar a cabo debido a la ausencia de biomasa en la alimentación. Finalmente, el uso de un único TAC es el que presenta el mejor rendimiento en ausencia de reciclo.

### **3.3 Conclusiones del capítulo.**

En este capítulo el modelo desarrollado anteriormente demostró ser capaz de ser aplicado a un efluente real y predijo satisfactoriamente la operación de un reactor industrial. Luego se analizó el proceso y se observó que un aumento en el reciclo favorece al proceso en su conjunto por lo que es conveniente operar al mayor reciclo operativamente posible. En caso de trabajar con un reciclo menor por cuestiones operativas, existen combinaciones en los volúmenes TAC-TUB que maximizan la producción de metano. El análisis paramétrico demostró ser la herramienta más adecuada para analizar sistemas de ecuaciones múltiples.

### **Bibliografía del capítulo.**

- Appels, L., J. Baeyens, J. Degrève y R. Dewil (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge." *Progress in Energy and Combustion Science* 34(6): 755-781.
- Batstone, D. J., J. Keller, I. Angelidaki, S. V. Kalyuzhnyi, S. G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. T. M. Sanders, H. Siegrist y V. A. Vavilin (2002). "The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)." *Water Science and Technology* 45(10): 65-73.
- Batstone, D. J., J. Keller, R. B. Newell y M. Newland (2000). "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development." *Bioresource Technology* 75(1): 67-74.
- Blanch, H. W. y D. S. Clark (1996). *Biochemical Engineering*. New York, Marcel Dekker Inc.
- Chen, Y., J. J. Cheng y K. S. Creamer (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: A review." *Bioresource Technology* 99(10): 4044-4064.
- Donoso-Bravo, A., J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, C. s. A. Aceves-Lara y A. V. Wouwer (2011). "Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review." *Water Research* 45(17): 5347-5364.
- Harb, J. N., A. Jones, R. L. Rowley y W. V. Wilding (1997). "Use of computational tools in engineering education." *Chemical engineering education* 31(3): 180-187.
- Hwang, M. H., N. J. Jang, S. H. Hyun y I. S. Kim (2004). "Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH." *Journal of Biotechnology* 111(3): 297-309.
- Kus, F. y U. Wiesmann (1995). "Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures." *Water Research* 29(6): 1437-1443.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. New York, John Wiley and Son.
- MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY DEPARTMENT OF TECHNICAL AND VOCATIONAL EDUCATION, C. "04016 CHEMICAL PROCESS Design." from [http://www.most.gov.mm/techuni/media/ChT\\_04016\\_3.pdf](http://www.most.gov.mm/techuni/media/ChT_04016_3.pdf).
- Missen, R. W., C. A. Mims y B. A. Saville (1999). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. New York, John Wiley & Sons.
- Mösche, M. y H.-J. Jördening (1999). "Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion." *Water Research* 33(11): 2545-2554.
- Shen, P. y R. Larter (1994). "Role of substrate inhibition kinetics in enzymatic chemical oscillations." *Biophysical Journal* 67(4): 1414-1428.
- Smith, J. M. (1991). *Ingeniería de la cinética Química*. México, Compañía Editorial Continental.
- Vavilin, V. A., B. Fernandez, J. Palatsi y X. Flotats (2008). "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview." *Waste Management* 28(6): 939-951.

## 4 Efecto de las fracciones orgánicas

*En este capítulo se detalla el efecto de las diferentes fracciones orgánicas del efluente de la industria de la papa en la cinética de degradación anaeróbica. La variable que más afecta a la degradación en su conjunto es la carga orgánica total. La fracción orgánica particulada biodegradable afecta negativamente a la etapa de hidrólisis. La etapa de degradación soluble se ve principalmente afectada por la relación inóculo-carga orgánica total de manera positiva y en segundo grado inhibida por la carga orgánica total. Finalmente el coeficiente de rendimiento en metano demostró tener una fuerte dependencia lineal con la carga total orgánica y con la cantidad de inóculo inicial. Con esta información se desarrolló un modelo generalizado que considera inhibición por sustrato y el efecto de la concentración de biomasa en la etapa de hidrólisis e inhibición no competitiva por carga orgánica total en la etapa de degradación de material soluble biodegradable y en el rendimiento de metano. Dicho modelo generalizado ha sido capaz de predecir satisfactoriamente la evolución de las diferentes especies en todo el rango estudiado con único conjunto de parámetros.*

#### 4.1. Introducción

La bibliografía presenta diferentes estudios sobre inhibición o mejoramiento de la degradación anaeróbica debido a diversos compuestos (Johnson y Young, 1983; Mösche y Jördening, 1999; Lalman y Bagley, 2001; Chen *et al.*, 2008; Neves *et al.*, 2008; Aldin, 2010; Qiang *et al.*, 2012). Existe una tendencia a utilizar otros residuos o compuestos de bajo valor comercial como co-sustratos para lograr una mejora en la degradación y la producción de metano (Mata-Alvarez *et al.*, 2000; Neves *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2008; Monou *et al.*, 2008; Sosnowski *et al.*, 2008; Ponsá *et al.*, 2011; Riaño *et al.*, 2011). Sin embargo, un adecuado conocimiento del efecto de la carga orgánica (Fang y Yu, 2002; Parawira *et al.*, 2004; Linke, 2006; Neves *et al.*, 2006; Siles *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2009; Raposo *et al.*, 2011) o de la relación inóculo-carga orgánica (Fernandez *et al.*, 2001; Parawira *et al.*, 2004; Tomei *et al.*, 2008; Raposo *et al.*, 2011) ha demostrado ser una herramienta eficiente para mejorar el proceso sin necesidad de agregado de una fuente de carbono fácilmente degradable. Además el conocimiento del efecto de la carga orgánica sobre el tratamiento permite desarrollar y ajustar modelos cinéticos que predigan el comportamiento frente a una fluctuación en el flujo de alimentación. Esto es importante, ya que la estabilidad del reactor frente a cambios en la alimentación es una de las consideraciones más importantes durante el diseño y la operación de un sistema de tratamientos de efluentes (Angenent *et al.*, 2002).

El potencial de bioconversión en metano, no solo depende de la concentración de materia orgánica, sino también de las cantidades relativas de sus componentes (Neves *et al.*, 2008). La discriminación entre las diferentes cargas orgánicas desarrollada en el Capítulo 2, permite evaluar el efecto de cada una de ellas sobre la cinética de degradación. La presencia de material particulado y su concentración han demostrado tener influencia en la cinética del proceso (López Torres y Espinosa Lloréns, 2008), en particular sobre la hidrólisis (Neves *et al.*, 2008). Siles *et al.* (2008) observó una inhibición apreciable en todas las etapas cinéticas debido a la concentración total de materia orgánica. Sin embargo Parawira *et al.* (2004) resaltaron la falta de información sobre la influencia de los diferentes parámetros operacionales como sólidos totales y relación inóculo sustrato sobre este tipo de procesos, para determinados sustratos, entre los que se incluyen los efluentes de la industria del procesado de papa.



Por lo antes expuesto, en este capítulo se estudió el efecto de las distintas variables determinables por el método de caracterización desarrollado en el Capítulo 2 sobre los diferentes parámetros cinéticos. De esta forma es posible evaluar el efecto de las distintas fracciones sobre el comportamiento del proceso y determinar cuáles son las más significativas en cada etapa. La información recabada permitió desarrollar un modelo generalizado que modifica al anterior y lo hace aplicable a un mayor rango de operación.

#### 4.2 Procedimiento experimental

Se llevaron a cabo cinco experiencias discontinuas, por duplicado en el reactor anaeróbico de 1,5 litros mostrado en la figura 2.3. En las experiencias C10, C11, C13 y C14 se variaron las cantidades de carga orgánica total (TDQO) y/o soluble (SDQO) como se muestra en la tabla 4.1. La experiencia C12 corresponde al efluente real del Capítulo 3. Las diferentes fracciones orgánicas iniciales ( $X_{I0}$ ,  $X_{B0}$ ,  $X_{P0}$ ,  $S_{I0}$ ,  $S_{B0}$ ) y sus respectivos porcentajes ( $X_{XI}$ ,  $X_{XB}$ ,  $X_{XP}$ ,  $X_{SI}$ ,  $X_{SB}$ ) se calcularon con el método desarrollado en la sección 2.2 y también se muestran en la Tabla 4.1.

**TABLA 4.1. CARACTERÍSTICAS DEL EFLUENTE EN LAS DIFERENTES EXPERIENCIAS.**

Exp	TDQO	SDQO	$X_{B0}$	$X_{I0}$	$S_{B0}$	$S_{I0}$	$X_{P0}$	$\text{mg.l}^{-1}$				
								$X_{XB}$	$X_{XI}$	$X_{SB}$	$X_{SI}$	$X_{XP}$
C10	2636	2220	18	33	1958	262	364	0,7	1,2	74,3	10,0	14,0
C11	4457	3023	1056	68	2832	190	310	23,7	1,6	63,5	4,3	7
C13	6517	4473	1502	0	4335	138	542	25,1	0,0	72,6	2,2	8,3
C14	6810	2876	3427	47	2569	307	460	50,3	0,6	37,7	4,5	6,8
C12	3829	2045	1352	328	1899	146	103	35,3	8,6	49,6	3,8	2,7

Finalmente los parámetros cinéticos y los coeficientes de rendimiento en metano mostrados en la tabla 4.2 ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $Y_{M1}$ ,  $Y_{M2}$ ) se ajustaron de acuerdo con lo detallado en la sección 2.3.5. Por otra parte se calculó a Y como el metano producido en función de la disminución de DQO total. La DQO y el volumen de metano fueron medidos como se detalló anteriormente en el Capítulo 2. Las correlaciones lineales y los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa R (v2.12.2) para los datos obtenidos de C10, C11, C13,

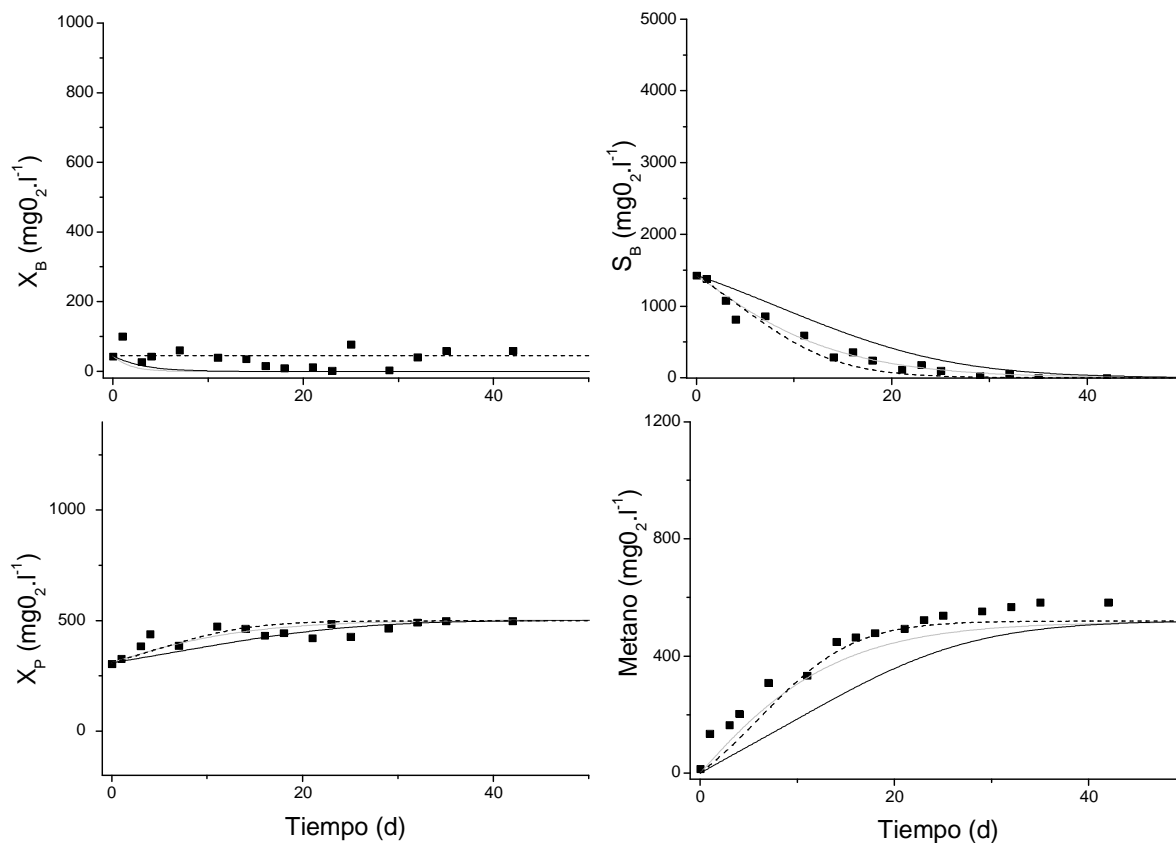
C14 y sus duplicados. Las regresiones no lineales se ajustaron con Origin<sup>®</sup> (v8.0, OriginLab Corporation). Las ecuaciones diferenciales fueron resueltas según el Método de Runge-Kutta de cuarto orden utilizando las rutinas pre-programadas disponibles en MathCad 14 (v 14.0.0.163, Parametric Technology Corporation).

**TABLA 4.2. PARÁMETROS CINÉTICOS Y COEFICIENTES DE RENDIMIENTO EN METANO PARA LAS DIFERENTES EXPERIENCIAS.**

Exp	$K_1$	$K_2$	$Y_{M1}$	$Y_{M2}$	$Y$
	$l.mgO_2^{-1}d^{-1}$				$lCH_4.gO_2^{-1}$
C10	-	$2,395 \times 10^{-4}$	-	0,305	0,140
C11	$1,77 \times 10^{-3}$	$1,008 \times 10^{-4}$	0,109	0,125	0,061
C13	$1,01 \times 10^{-3}$	$0,9456 \times 10^{-4}$	0,096	0,085	0,052
C14	$0,29 \times 10^{-3}$	$0,6785 \times 10^{-4}$	0,125	0,015	0,043
C12	$0,96 \times 10^{-3}$	$2,757 \times 10^{-4}$	0,321	0,377	0,126

### 4.3 Resultados y Discusión.

La tabla 4.2 muestra los parámetros cinéticos  $k_1$  y  $k_2$  junto a los coeficientes de rendimiento  $Y_{M1}$ ,  $Y_{M2}$  e  $Y$  obtenidos al ajustar las experiencias C10, C11, C13 y C14 al modelo desarrollado en el Capítulo 2 de forma independiente. Observando los datos, parecería existir una relación inversa entre la carga orgánica y las constantes cinéticas, de acuerdo a lo observado por Siles *et al.* (2008). Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  están dentro del rango reportado en bibliografía (Borja *et al.*, 2005; Neves *et al.*, 2008; Tomei *et al.*, 2008; Vavilin *et al.*, 2008). Similarmente, los valores de rendimiento en metano obtenidos (Borja *et al.*, 1995; Eiroa *et al.*, 2012) están por debajo del máximo teórico reportado por McCarty (1964). Los valores experimentales y los valores predichos por el modelo se muestran como líneas grises en las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 para los ensayos C10, C11, C13 y C14 respectivamente. En estas figuras se observa como en todos los casos el modelo predice satisfactoriamente los valores experimentales. Sin embargo presenta mejores predicciones a tiempos cortos, cuando las concentraciones son mayores. Este fenómeno es más evidente en los experimentos de mayor carga orgánica inicial (C13, C14) en los cuales los valores predichos para  $S_B$  a tiempos finales sobreestiman los valores experimentales y presentan mayor incertidumbre a tiempos intermedios.



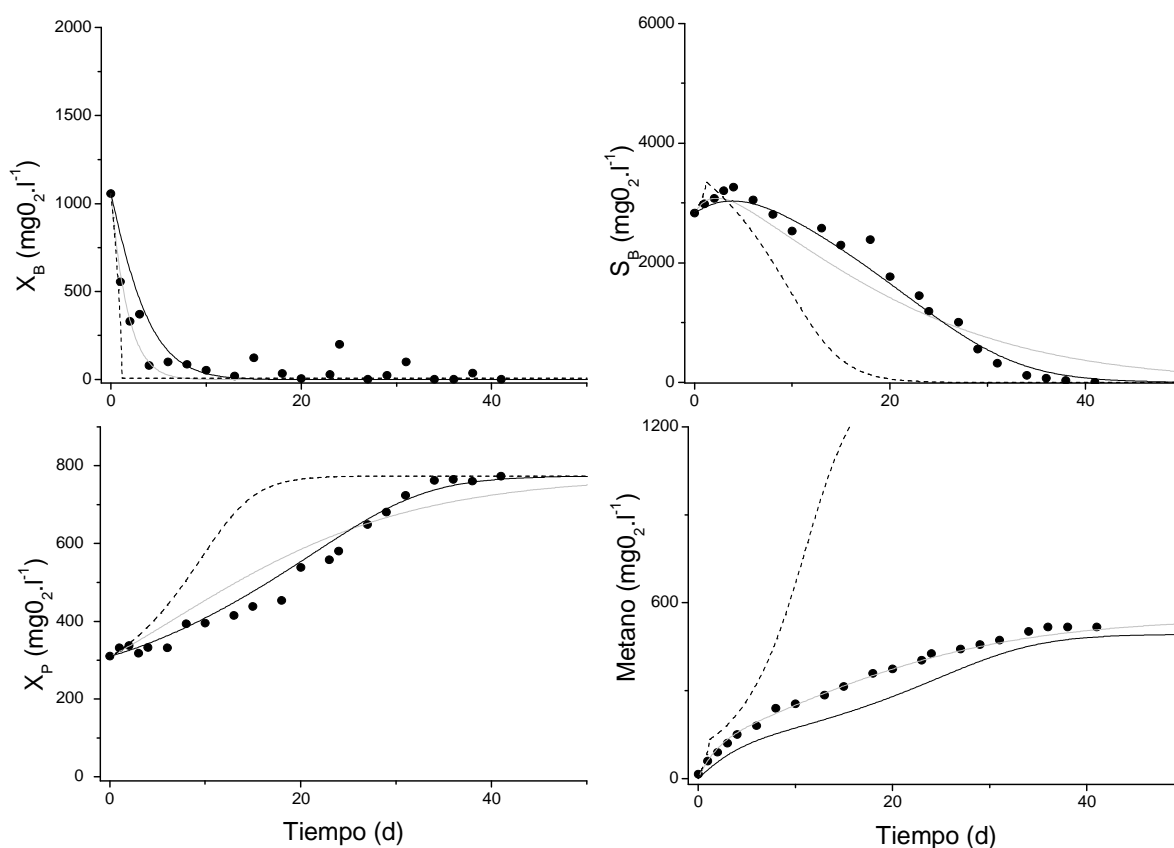
**Figura 4.1:** Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C10. Las líneas grises representan los valores predichos por el modelo original. Las líneas punteadas representan los valores predichos por los parámetros correlacionados. Las líneas negras representan los valores predichos por el modelo generalizado.

#### 4.3.1. Correlaciones lineales

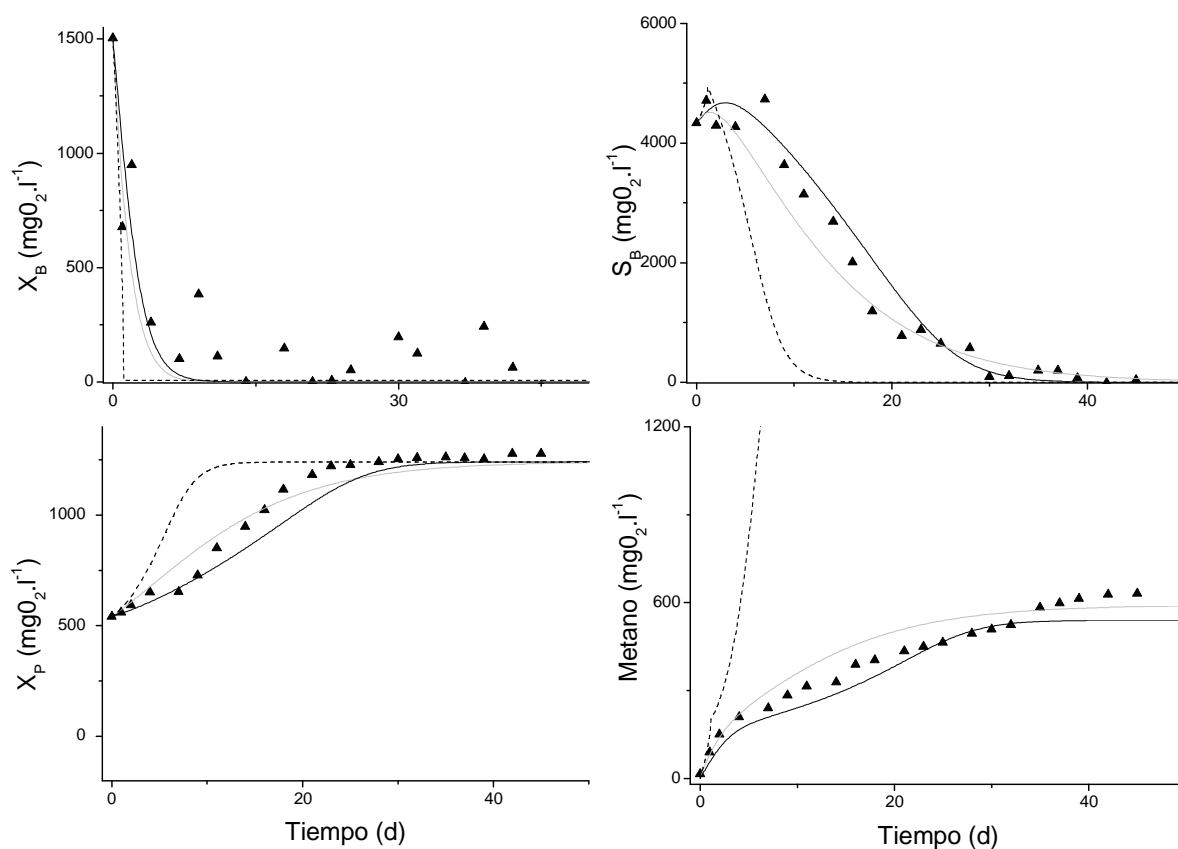
La Tabla 4.3 muestra las correlaciones lineales entre las fracciones orgánicas determinadas (co-variables o variables independientes). Se observa que el muestreo presenta una fuerte correlación entre TDQO,  $X_{B0}$  y  $S_{I0}$ , y entre  $X_{P0}$  y  $X_{I0}$ . Por otro lado presenta una correlación muy baja entre  $S_{B0}$  y TDQO y entre SDQO,  $X_{P0}$  y  $X_{I0}$ .

La tabla 4.4 muestra las correlaciones lineales entre las fracciones orgánicas determinadas y los parámetros obtenidos. Se puede observar una correlación lineal mayor

a 0,9 para las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  versus la TDQO con signo negativo. Esto significa que a medida que aumenta la carga orgánica total las constantes cinéticas disminuyen indicando una inhibición en la cinética a cargas orgánicas totales mayores a 2500 mg.l<sup>-1</sup>. Esto coincide con lo reportado previamente por Siles *et al* (2008) quienes observaron una inhibición por carga orgánica total en la cinética anaeróbica de degradación de residuos de la industria de la naranja para DQO superiores a 2000 mg.l<sup>-1</sup> en todas las etapas de degradación. También Fang y Yu (2002) observaron que la degradación anaeróbica de efluentes de gelatina se veía perjudicada por el aumento de la concentración del efluente a concentraciones mayores a 2000 mg.l<sup>-1</sup>.



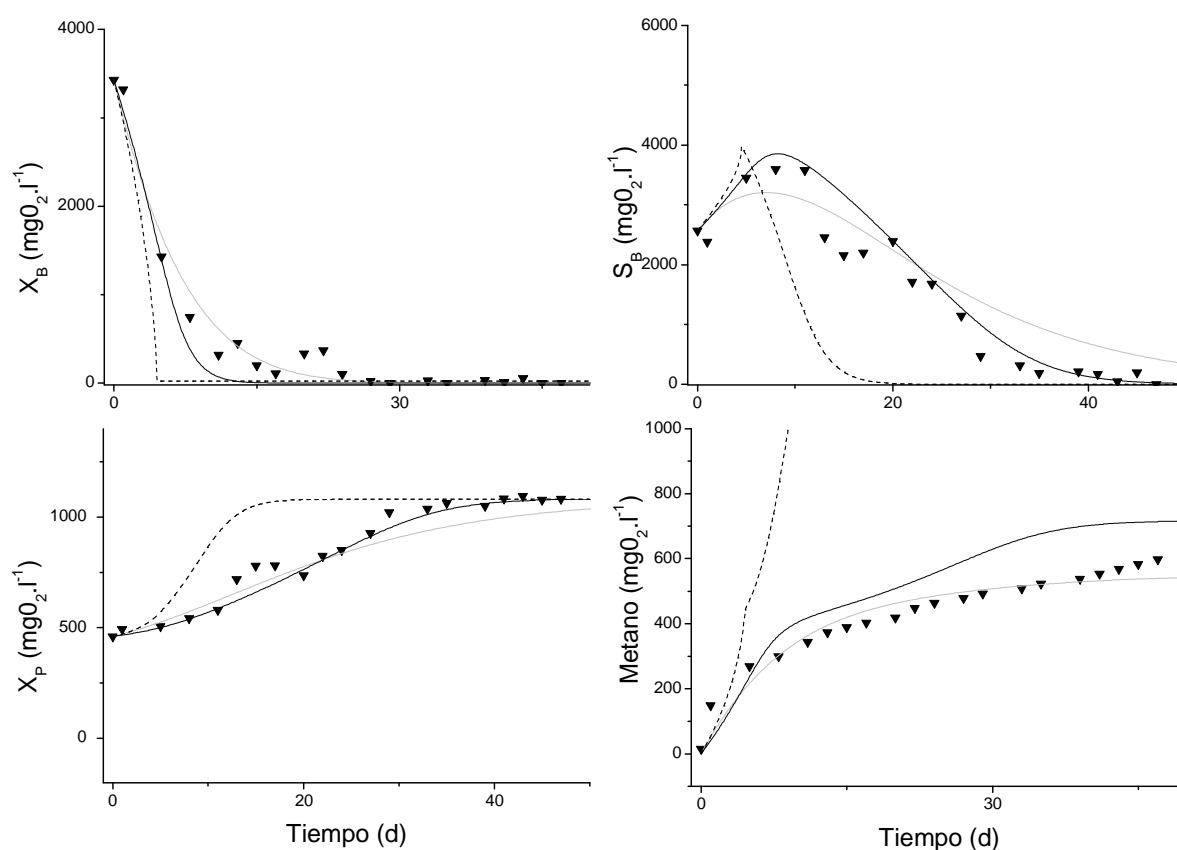
**Figura 4.2:** Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C11. Las líneas grises representan los valores predichos por el modelo original. Las líneas punteadas representan los valores predichos por los parámetros correlacionados. Las líneas negras representan los valores predichos por el modelo generalizado.



**Figura 4.3:** Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C13. Las líneas grises representan los valores predichos por el modelo original. Las líneas punteadas representan los valores predichos por los parámetros correlacionados. Las líneas negras representan los valores predichos por el modelo generalizado.

Los valores observados de  $Y'_{M1}$  permanecieron prácticamente constantes alrededor de 0,1 para todos los ensayos, por lo que su relación lineal con las co-variables, no reviste importancia, ya que aunque presenten relación esta será poco influyente y no aportará información estadística. Dado que  $Y$  incluye a  $Y'_{M1}$  y  $Y'_{M2}$  y que la primera puede considerarse constante no es sorprendente la alta correlación existente entre  $Y'_{M2}$  e  $Y$  ( $R < 0,98$ ). Luego, cuando se analizan las correlaciones entre estos rendimientos y la TDQO se observa un buen ajuste con ambos aunque  $Y'_{M2}$  ajusta mejor debido a que  $Y$  está enmascarado por la contribución constante de  $Y'_{M1}$ . Esto parecería indicar que el efecto

de la TDQO se expresa en  $Y'_{M2}$  y se traduce en  $Y$  debido a la alta correlación existente entre ellos. El signo de la correlación indica un efecto negativo en el rendimiento en metano a medida que aumenta la concentración total. Esto coincide con lo reportado en bibliografía para efluentes de la industria de la papa para altas cargas orgánicas (Parawira *et al.*, 2004; Linke, 2006).



**Figura 4.4:** Valores experimentales en función del tiempo para el ensayo C14. Las líneas grises representan los valores predichos por el modelo original. Las líneas punteadas representan los valores predichos por los parámetros correlacionados. Las líneas negras representan los valores predichos por el modelo generalizado.

**TABLA 4.3. MATRIZ DE CORRELACIONES LINEALES PARA LAS CO-VARIABLES QUE REPRESENTAN LAS DIFERENTES FRACCIONES ORGÁNICAS.**

	TDQO	SDQO	X <sub>B0</sub>	X <sub>I0</sub>	S <sub>B0</sub>	S <sub>I0</sub>	X <sub>P0</sub>
TDQO	1						
SDQO	0,88673	1					
X <sub>B0</sub>	<b>0,98445</b>	0,79237	1				
X <sub>I0</sub>	0,50503	0,17999	0,59859	1			
S <sub>B0</sub>	<b>-0,10141</b>	0,31624	-0,24360	-0,67173	1		
S <sub>I0</sub>	<b>0,94016</b>	0,77146	<b>0,94272</b>	0,62740	-0,35966	1	
X <sub>P0</sub>	-0,23462	<b>0,01183</b>	-0,30547	-0,86984	0,74748	-0,48956	1

**TABLA 4.4. MATRIZ DE CORRELACIONES LINEALES ENTRE LAS CO-VARIABLES Y LOS PARAMETROS CINÉTICOS (VARIABLES INDEPENDIENTES).**

	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	Y	Y' <sub>M1</sub>	Y' <sub>M2</sub>
TCOD	<b>-0,9233</b>	<b>-0,9016</b>	<b>-0,9116</b>	0,1733	<b>-0,9513</b>
SCOD	<b>0,0683</b>	-0,5819	-0,6283	-0,8776	-0,5396
X <sub>B0</sub>	<b>-0,9357</b>	-0,8143	-0,7954	0,8010	-0,9047
X <sub>I0</sub>	0,3184	<b>-0,0972</b>	<b>-0,0467</b>	0,6276	<b>-0,0301</b>
S <sub>B0</sub>	0,1231	-0,5603	-0,6076	-0,9027	-0,5106
S <sub>I0</sub>	-0,6647	0,1754	0,2235	<b>0,9874</b>	0,04105
X <sub>P0</sub>	-0,6490	-0,4092	-0,4451	-0,2920	-0,5068
X <sub>XB</sub>	-0,8815	-0,8944	-0,8757	0,8724	-0,9521
X <sub>XI</sub>	0,6303	0,3829	0,4200	0,3151	0,4794
X <sub>SB</sub>	0,7019	0,6229	0,5827	<b>-0,9781</b>	0,7119
X <sub>SI</sub>	<b>-0,0754</b>	0,9086	<b>0,9305</b>	0,8810	0,8548
X <sub>XP</sub>	0,0758	<b>0,9786</b>	<b>0,9709</b>	-0,8812	<b>0,9293</b>

La Tabla 4.4 muestra como  $k_1$  tiene una alta correlación lineal con  $X_B$  con signo negativo, lo que indicaría una inhibición por sustrato para la etapa de hidrólisis. Sin embargo, la alta correlación entre  $X_B$  y TDQO, presenta como incógnita si la constante cinética correlaciona con ambas o solo tiene dependencia con una de las variables y la otra depende de la correlación entre ellas. Por esta razón se debe evaluar si ambas variables son significativas en un modelo de regresión lineal múltiple. Estos modelos son ampliamente utilizados para el análisis paramétrico de conjuntos de datos (Moral-Arce *et al.*, 2011; Hong y Chen, 2012), en sistemas biológicos (Yang *et al.*, 2012) e incluso en sistemas de digestión anaeróbica (Gunaseelan, 2007).

Para determinar el grado de significancia mutua de las diferentes co-variables en el modelo de regresión lineal múltiple se procedió según un proceso "forward". Este método va adicionando una a una las variables independientes al modelo lineal múltiple, comenzando por la más significativa y evaluando la contribución en presencia de las otras de cada variable a adicionar. La variable más influyente sobre  $k_1$ , resulto ser  $X_B$  y la siguiente TDQO, aunque con un nivel de significancia bajo ( $P(F) > 0,23$  en ambos casos); las demás variables presentaron niveles de significancia mucho menores. Una vez que  $X_B$  fue incluida en el modelo la siguiente variable más significativa fue TDQO, sin embargo todas las demás variables ganaron significancia, lo cual indicaría que la gran significancia original se debe a su alta correlación con  $X_B$  y no a su relación directa con  $k_1$ . Luego, considerando solo a  $X_B$  como variable significativa, el modelo lineal resulta (p-value: 0,2296 Rajustado: 0.7509):

$$k_1 = 2,119 \times 10^{-3} - 5,487 \times 10^{-7} \cdot X_B \quad (4.1)$$

Cuando se estudian las variables que son significativas para la regresión lineal de  $k_2$  se observa que la variable más significativa ( $P(F)=0,02138$ ) resulta ser el porcentaje de inóculo inicial ( $X_{\chi p}$ ), análogo a la relación inóculo sustrato (ISR) reportada en bibliografía (Parawira *et al.*, 2004; Tomei *et al.*, 2008). El correspondiente signo en la Tabla 4.4 muestra como a medida que aumenta la relación inóculo-sustrato inicial mejora la degradación del material soluble ( $k_2$ ) y la respectiva producción de biomasa ( $X_p$ ) (ver figura 2.1). Tomei *et al.* (2008) observaron el efecto contrario en la hidrólisis de lodo activado, sin embargo en dicho trabajo se utilizaron porcentajes de inóculo mayores al 20%. Parawira *et al.* (2004) hallaron que el porcentaje de inóculo inicial que más favorecía



la degradación anaeróbica de efluentes de la industria de la papa era de un 60%. Los valores estudiados en este trabajo están muy por debajo de ese porcentaje, por lo que es esperable que un aumento en el mismo se traduzca en una mejora en el desenvolvimiento del proceso, mientras que para los valores presentados por Tomei *et al* (2008) se encuentran en la zona inhibitoria para su proceso. Existe en la bibliografía evidencia de que la inhibición de un proceso biológico no sólo depende de la concentración de sustrato inhibidor sino también de la relación inóculo sustrato (Moreno-Andrade y Buitrón, 2003; Durruty *et al.*, 2011). Una vez incluida la variable  $x_{XP}$  en el modelo la siguiente variable más significativa resulta TDQO ( $P(F)=0.2464$ ). Esto refleja la inhibición ya discutida. Luego, el modelo lineal teniendo en cuenta ambas variables resulta ( $p$ -value: 0.0079 Rajustado:0.9998):

$$k_2=4,816 \times 10^{-5} + 1,617 \times 10^{-5} \cdot x_{XP} - 1,337 \times 10^{-8} \cdot \text{TDQO} \quad (4.2)$$

Es de esperarse que la cantidad de inóculo afecte a la cinética de degradación, debido a su naturaleza catalítica, y no al rendimiento en metano. Sin embargo mayor cantidad de biomasa genera mayores requerimientos de sustrato para su mantenimiento que generalmente reducen los coeficientes de rendimiento, tanto de los productos como del crecimiento microbiano (van Bodegom, 2007). En el caso particular de la degradación anaeróbica datos experimentales han demostrado que la relación inóculo sustrato influye tanto en la velocidad como en el rendimiento (Raposo *et al.*, 2011). En este trabajo, el rendimiento en metano tiene una alta correlación con la cantidad de inóculo inicial.  $X_P$  es la variable más significativa, luego de agregar TDQO al modelo de regresión versus  $Y'_{M2}$ . La variable  $x_{XB}$  es linealmente significativa por sí sola en este modelo, pero al introducir TDQO, pierde significancia, lo que demuestra que no son mutuamente significativas. El mejoramiento en el rendimiento en metano debido al incremento en el inóculo concuerda con lo reportado por Parawira *et al* (2004) para porcentajes bajos y se contradice con lo esperable según las observaciones de van Bodegom (2007). Luego la dependencia de  $Y'_{M2}$  con estas variables resulta ( $p$ -value: 0.0003 Rajustado:0.9999):

$$Y'_{M2} = 3,187 \times 10^{-1} - 8,232 \times 10^{-5} \cdot \text{TDQO} + 5,585 \times 10^{-4} \cdot X_P \quad (4.3)$$

#### 4.3.2. Correlaciones no lineales

Las correlaciones lineales presentan buenos ajustes para  $k_2$  y  $Y'_{M2t}$  pero no lo hacen para  $k_1$ . Por otro lado los modelos cinéticos inhibitorios generalmente poseen órdenes globales diferentes que uno y negativos como los modelos de Andrews-Haldane, Yano, Webbs, etc (Blanch y Clark, 1996) o presentan relaciones exponenciales como los modelos de Aiba o Teissier (Wolski *et al.*, 2012). Ejemplos de estos modelos aplicados a sistemas anaeróbicos se encuentran en bibliografía para inhibiciones por sustrato (Mösche y Jördening, 1999; Bhunia y Ghangrekar, 2008), por inhibidores externos (Kus y Wiesmann, 1995; Mösche y Jördening, 1999) o en relación a la Biomasa (Saravanane *et al.*, 2001). La tabla 4.5 muestra los parámetros y la correlación ( $R^2$ ) a orden n de los diferentes parámetros cinéticos versus las variables que mostraron ser más significativas en las correlaciones lineales según la ecuación:

$$P=A.x^n \quad (4.4)$$

donde P es el parámetro cinético y x la variable en cuestión.

La Tabla 4.5 muestra como  $k_1$  tiene un ajuste mucho mejor versus  $X_B$  y presenta un orden de -1,5, el cual es similar al orden global de la ecuación de Haldane, la cual es una de las cinéticas más utilizadas en inhibiciones por sustrato (Kus y Wiesmann, 1995; Sgountzos *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2007; Agarry *et al.*, 2008; Bajaj *et al.*, 2009). Por otro lado la correlación respecto de TDQO es aun inferior a la lineal y respecto de  $S_B$  y  $X_{XP}$  también presenta una pobre correlación no lineal.  $k_2$  presenta una correlación muy baja con  $S_B$  indicando ausencia de inhibición por sustrato en esta etapa. Por otro lado la correlación individual versus  $X_B$ , TDQO y  $X_{XP}$  es mejor que las correlaciones lineales individuales. El orden respecto a TDQO cercano a -1 indica una inhibición por esta variable. La cercanía a 0 del orden respecto de  $X_B$  demuestra independencia de este parámetro con dicha variable, mientras que el alto orden respecto de  $X_{XP}$  demuestra una alta dependencia con esta variable.

$Y'_{M1}$  no presentó buena correlación con ninguna de las diferentes variables. Más aun presentó órdenes cercanos a 0 para las variables  $X_B$  y TDQO indicando que permanece constante conforme estas variables varían. Análogamente,  $Y'_{M2}$  no muestra una buena correlación con ninguna de las variables a pesar de tener una buena correlación lineal. Sin

embargo en contraste con  $Y'_{M1}$  los órdenes de las correlaciones de  $Y'_{M2}$  son altos indicando una gran dependencia de este parámetro con la variación de TDQO y  $X_{XP}$ .

**TABLA 4.5. REGRESIÓN NO LINEAL DE LOS DIFERENTES PARAMETROS CINÉTICOS SEGÚN LA ECUACIÓN 4.4.**

x	P	$k_1$			$k_2$		
		A	n	$R^2$	A	n	$R^2$
TDQO		$6,00 \times 10^8$	-3,1606	0.639	2,113	-1,1626	0,903
$X_B$		71,756	-1,5252	0.999	$5,00 \times 10^5$	-0,2279	0,985
$S_B$		$6,00 \times 10^8$	2,3325	0.768	0,180	-0,9603	0,326
$X_{XP}$		$4,00 \times 10^6$	2,6148	0.092	$4,00 \times 10^6$	1,5226	0,905
x	P	$Y'_{M1}$			$Y'_{M2}$		
		A	n	$R^2$	A	n	$R^2$
TDQO		0,062	0,0657	0,0135	$6,00 \times 10^7$	-2,4141	0,706
$X_B$		0,035	0,1526	0,4877	1,373	-0,4425	0,674
$S_B$		3,867	-0,4425	0,8697	132,7	-0,9285	0,059
$X_{XP}$		0,960	-1,0896	0,8144	$2,00 \times 10^4$	2,7941	0,553

#### 4.3.3. Experiencias con efluente real.

Los datos obtenidos a partir del efluente real (C12) fueron comparados con estas correlaciones. El valor obtenido para  $k_1$  con la ecuación 4.1 difirió en un 43% del real, mientras que cuando el mismo parámetro fue calculado en función de la potencia de  $X_B$  la diferencia fue sólo del 25%. Por otro lado la predicción de  $k_2$  con la ecuación 4.2 difirió del valor experimental en un 85% y la predicción del mismo parámetro como potencia de TDQO difirió en un 47%. El valor predicho para  $Y'_{M2}$  por la correlación lineal (Ec. 4.3) fue un 96 % mayor al experimental. El valor predicho como potencia de TDQO estuvo muy cercano al experimental con un error del 6%, pero el predicho como potencia de  $X_{XP}$  difirió casi en un 100%. Finalmente el valor de  $Y'_{M1}$  hallado experimentalmente para el efluente real fue muy diferente del promedio de las demás experiencias. La imposibilidad de estas correlaciones de predecir el comportamiento del efluente real se adjudica principalmente a las diferencias entre los substratos y la biodegradabilidad de cada fracción orgánica. Esto

respalda el postulado de que los parámetros cinéticos deben ser determinados para cada efluente en particular (Orhon *et al.*, 1997).

#### 4.3.4. Generalización del modelo cinético.

Los modelos cuyos parámetros deben ser ajustados para cada condición inicial como los presentados por Siles *et al* (2008), por Stanchev *et al* (2008) o el desarrollado en el Capítulo 2, son de utilidad para estudiar y comparar el desempeño del proceso en función de la composición. Sin embargo no son útiles en aplicaciones reales de tratamiento de efluentes donde las condiciones de alimentación pueden variar considerablemente en función de las variaciones operativas de la planta industrial. En estos casos es de vital importancia el desarrollo de modelos globales que tengan en cuenta el efecto de la alimentación sobre el desempeño del proceso, sin caer en una complejidad extrema como el modelo ADM1, ya que permiten no solo predecir el comportamiento frente a una fluctuación en la alimentación, sino que posibilitan el diseño a priori y la optimización del proceso.

Una vez obtenidas las correlaciones que mejor ajustan los diferentes parámetros en función de las variables iniciales es necesario examinar críticamente la capacidad de las mismas para predecir el comportamiento del sistema en función del tiempo (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Con este fin se reemplazaron los parámetros cinéticos por sus correlaciones y se resolvieron los balances de masa dinámicos para cada componente. Así reemplazando en las ecuaciones 2.2, 2.3, 2.4 y 2.9 al parámetro  $k_I$  por su correlación no lineal cuyos valores se muestran en la tabla 4.4, a  $k_2$  e  $Y_{M2}$  por sus correlaciones lineales representadas por las ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente y a  $Y_{M1}$  por su valor promedio resulta:

$$\frac{dX_B}{dt} = -k_1(X_B) \cdot X_P \cdot X_B = -(71,756 \cdot X_B^{-1.5252}) \cdot X_P \cdot X_B \quad (4.5)$$

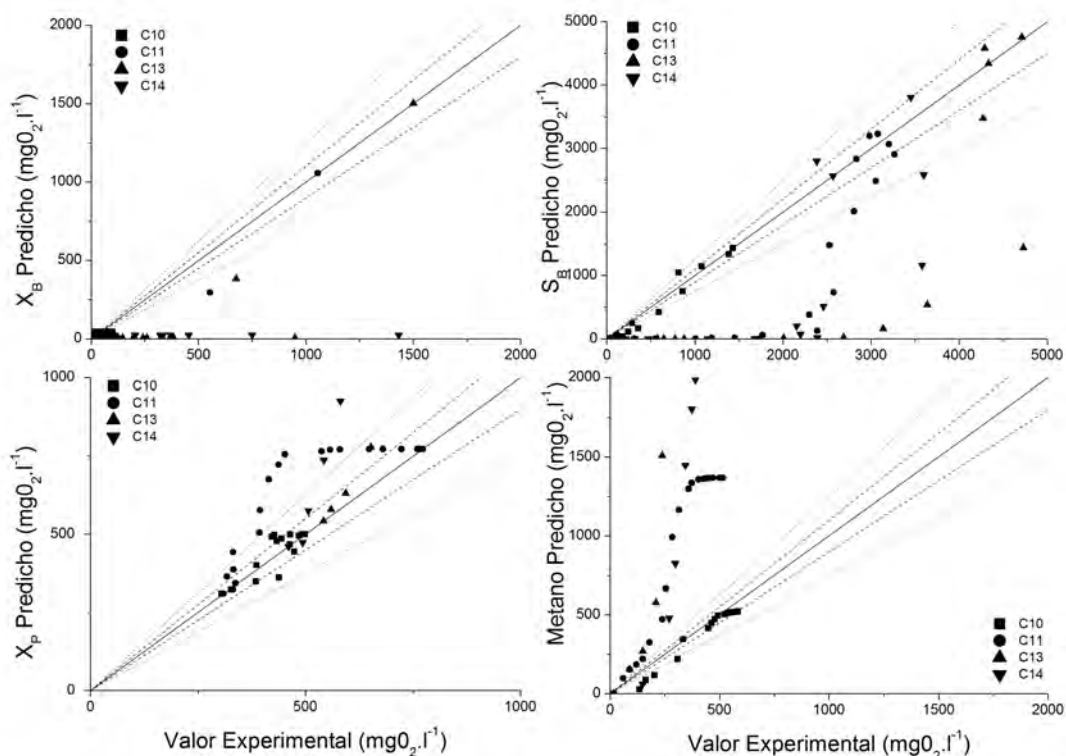
$$\begin{aligned} \frac{dS_B}{dt} &= Y_H \cdot k_1(X_B) \cdot X_P \cdot X_B - k_2(x_{XP}, TDQO) \cdot X_P \cdot S_B \\ &= Y_H \cdot (71,756 \cdot X_B^{-1.5252}) \cdot X_P \cdot X_B - (4,816 \cdot 10^{-5} + 1,617 \cdot 10^{-5} \cdot x_{XP} - 1,337 \cdot 10^{-8} \cdot TDQO) \cdot X_P \cdot S_B \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dX_p}{dt} &= Y_{XP/SB} k_2(x_{XP}, TDQO) \cdot X_p \cdot S_B \\ &= Y_{XP/SB} (4,816 \cdot 10^{-5} + 1,617 \cdot 10^{-5} \cdot x_{XP} - 1,337 \cdot 10^{-8} \cdot TDQO) \cdot X_p \cdot S_B \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM'}{dt} &= \overline{Y}_{M1} k_1(X_B) \cdot X_p \cdot X_B + Y'_{M2}(TDQO, X_p) \cdot k_2(TDQO, x_{XP}) \cdot X_p \cdot S_B \\ &= 0,11 \cdot (71,756 \cdot X_B^{-1,5252}) \cdot X_p \cdot X_B + (3,187 \cdot 10^{-1} - 8,232 \cdot 10^{-5} \cdot TDQO + 5,585 \cdot 10^{-4} \cdot X_p) \\ &\quad \cdot (4,816 \cdot 10^{-5} + 1,617 \cdot 10^{-5} \cdot x_{XP} - 1,337 \cdot 10^{-8} \cdot TDQO) \cdot X_p \cdot S_B \end{aligned} \quad (4.8)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias 4.5 a 4.8 fue resuelto utilizando una rutina Runge-Kutta de 4º Orden. Los valores predichos se muestran como líneas punteadas junto con los experimentales en las figuras 4.1- 4.4. Allí puede verse que si bien el modelo predice satisfactoriamente a tiempos cortos, se desvía de los valores experimentales a medida que pasa el tiempo. Esto se atribuye a los parámetros han sido correlacionados con los valores iniciales. Las velocidades predichas a tiempos tardíos son mayores que las observadas experimentalmente, debido a que las correlaciones no contemplan los efectos inhibitorios y las interacciones en su conjunto. La figura 4.5 muestra en un gráfico de paridad como los valores predichos por el modelo son muy menores a los observados experimentalmente para  $X_B$  y  $S_B$ , mientras que sobreestima los valores de  $X_p$  y Metano superando ampliamente el 25% de error en la mayoría de los casos. El menor ajuste se observó en el metano generado, donde el metano producido se dispara a medida que aumenta la concentración de biomasa debido al fuerte término positivo de su correlación lineal.

Las correlaciones realizadas sobre condiciones iniciales han demostrado su falta de capacidad para predecir el comportamiento del proceso a medida que la degradación avanza. Esto se debe a que al comenzar las degradaciones las concentraciones de material sólido son altas en comparación con las demás y se degradan rápidamente. Por lo tanto tienen un alto peso en las correlaciones y le quitan peso a otras variables como  $S_B$  o  $X_p$ , las cuales predominan en etapas tardías de la degradación. Por esta razón es imprescindible obtener un modelo que considere el peso adecuado de cada variable durante todo el proceso. Teniendo esto en cuenta, se plantea un modelo generalizado capaz de predecir el comportamiento de la degradación para un amplio rango de variables de alimentación.



**Figura 4.5:** Gráfico de paridad evaluando las predicciones obtenidas al utilizar los parámetros cinéticos correlacionados según las ecuaciones 4.5 a 4.8. Las líneas de trazo discontinuo representan un error del 10% y las punteadas errores del 25%.

Como ya se discutió la degradación anaeróbica de material biodegradable particulado está inhibida por su propio substrato. La ecuación de Andrews-Haldane ha sido aplicada en la mayoría de los casos de inhibición por substrato, ya sean reacciones enzimáticas (Blanch y Clark, 1996), crecimiento microbiano (Bhunia y Ghangrekar, 2008; Bajaj *et al.*, 2009) o degradación microbiana (Agarry *et al.*, 2008). Por lo que aquí se propone aplicarla en la degradación de material biodegradable particulado según:

$$r_1 = -\frac{k \max_1 \cdot X_B}{K_{S1} + X_B + \frac{X_B^2}{K_{I1}}} \cdot X_P \quad (4.9)$$

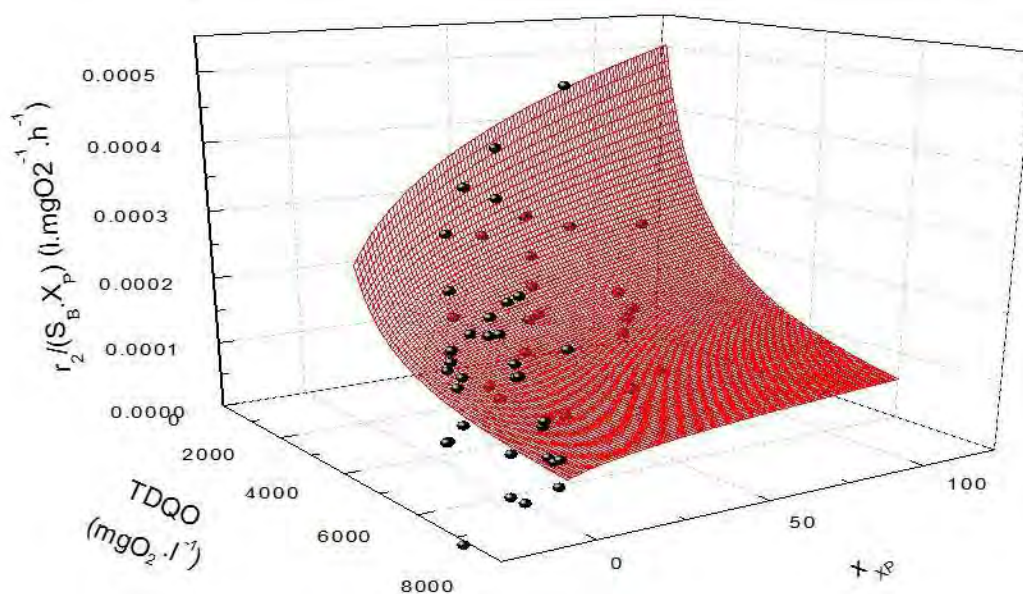
donde  $k \max_1$  es la constante de velocidad máxima específica de degradación,  $K_{S1}$  es la constante de vida media y  $K_{I1}$  es la constante de inhibición. La ecuación 4.9 fue ajustada a

los datos experimentales utilizando el método de cuadrados mínimos (Origin 8.0®). El valor obtenido de  $k_{max_1}$  fue  $8762,87 \text{ l.mgO}_2^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ,  $K_{SI}$  resultó  $8,637 \cdot 10^6 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  y  $K_{II}$   $0,369 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  ( $R^2_{ajustado}=0,59$ ). El alto valor en la constante de vida media indica una baja afinidad sustrato-microorganismo y el bajo valor en la constante de inhibición indica una fuerte inhibición a causa del sustrato  $X_B$ .

Con respecto a la degradación de material soluble biodegradable, el análisis previo demostró que las variables que más afectaban a la degradación de material soluble biodegradable eran la TDQO de forma inhibitoria y la relación inóculo sustrato de forma positiva en el intervalo estudiado. Por esta razón se afectó dicha etapa de reacción con una inhibición no-competitiva por TDQO (Blanch y Clark, 1996; Mösche y Jördening, 1999) y por  $x_{XP}$  según una ley de la potencia positiva, manteniendo su dependencia respecto a  $S_B$  y su especificidad respecto a la cantidad de biomasa  $X_P$ :

$$r_2 = -\frac{k_{max_2} \cdot (x_{XP})^n}{K_{I2} + TDQO} \cdot S_B \cdot X_P \quad (4.10)$$

donde  $k_{max_2}$  es la velocidad máxima específica de degradación,  $K_{I2}$  es la constante de inhibición y  $n$  es el orden que afecta a  $x_{XP}$ . La Figura 4.6 muestra el ajuste superficial de los valores experimentales versus TDQO y  $x_{XP}$  (Origin 8.0®  $R^2_{ajustado}=0,93$ ). En dicha figura se observa como a medida que aumenta la relación inóculo-sustrato aumenta la velocidad específica predicha por la superficie, mientras que mayores valores de TDQO se traducen en menores velocidades. Los valores obtenidos para los parámetros resultaron:  $n=0,304$ ;  $k_{max_2}=0,1458 \text{ l.mgO}_2^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  y  $K_{I2}=32,15 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . El pequeño valor de la constante de inhibición indica una inhibición moderada, mientras que el bajo orden respecto de la fracción de inóculo indica una suavización del efecto a medida que la misma aumenta. Este valor en el orden respecto a la biomasa es esperado, ya que varios autores han hallado un buen ajuste utilizando el modelo de orden un medio respecto a la biomasa (Münch *et al.*, 1999; Saravanane *et al.*, 2001). El modelo propuesto no considera un máximo para dicha relación debido a que los datos experimentales no lo presentan.



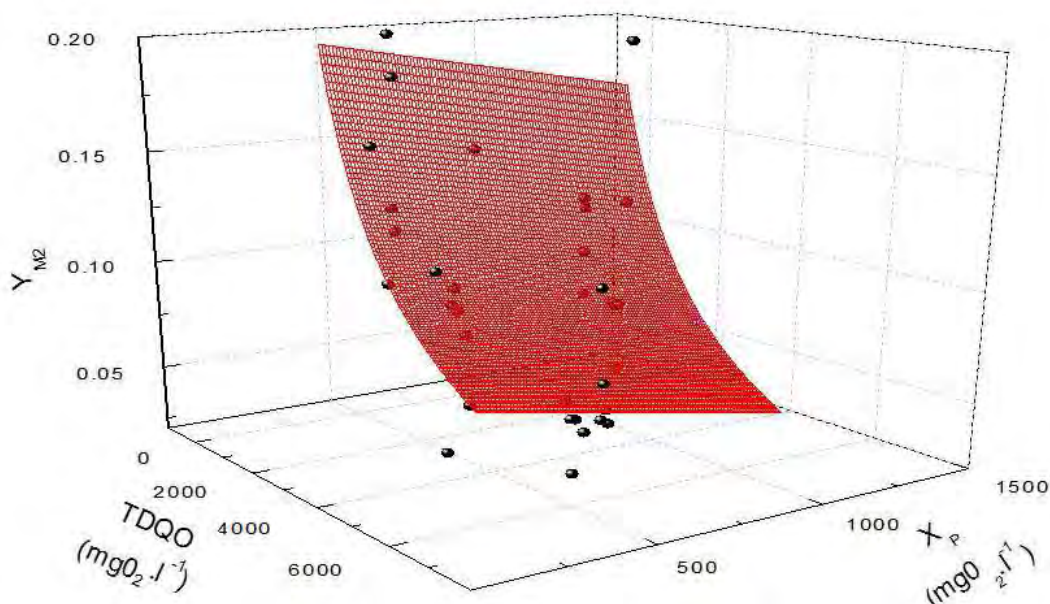
**Figura 4.6:** Ajuste superficial de la ecuación 4.10 a los datos experimentales.

Para el modelo generalizado se mantuvo la consideración de modelar la producción de metano como una contribución de ambas degradaciones.  $Y_{M1}$  se consideró constante e igual al promedio de los datos observados mientras que  $Y_{M2}$  fue afectada por la concentración de biomasa ( $X_p$ ) y la TDQO. El efecto inhibitorio de la carga orgánica total fue tenido en cuenta mediante una cinética de inhibición no competitiva respecto a TDQO (Blanch y Clark, 1996) al igual que en el caso anterior. El efecto de la concentración de biomasa ( $X_p$ ), en cambio, fue considerado mediante un coeficiente de mantenimiento (Pirt, 1975). A medida que aumenta y envejece la población bacteriana aumenta también la cantidad de substrato que requieren para su mantenimiento, esto reduce la disponibilidad del nutrientes para el crecimiento y generación de productos, reflejándose en sus coeficientes de rendimiento (van Bodegom, 2007). Luego, la ecuación que representa la evolución del coeficiente de rendimiento en metano debido a la degradación de material soluble biodegradable ( $Y_{M2}$ ) resulta:

$$Y_{M2} = \frac{Y_{\max M}}{K_{IM} + TDQO} - m \cdot X_p \quad (4.11)$$

donde  $Y_{\max 2}$  es el coeficiente de rendimiento máximo,  $K_{IM}$  es la constante de inhibición y  $m$  es el coeficiente de mantenimiento de Biomasa.





**Figura 4.7:** Ajuste superficial de la ecuación 4.11 a los datos experimentales.

La Figura 4.7 muestra el ajuste superficial de los valores experimentales versus TDQO y  $X_P$  (Origin 8.0®  $R^2_{ajustado}=0,97$ ). En dicha figura se observa como a medida que aumenta la concentración de biomasa el rendimiento predicho por la superficie disminuye acorde con lo observado experimentalmente debido al mantenimiento. Además mayores valores de TDQO se traducen en menores coeficientes de rendimiento a causa de la inhibición. Los valores obtenidos para los parámetros resultaron:  $Y_{maxM}=441,586 \text{ l.mgO}_2^{-1}$ ;  $K_{IM}=914,12 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$  y  $m=2,79.10^{-5} \text{ l.mgO}_2^{-1}$ . El valor de la constante de inhibición indica una inhibición al rendimiento en metano por carga orgánica total considerable. Mientras que el bajo valor del coeficiente de mantenimiento indica una leve dependencia entre el coeficiente de rendimiento y el mantenimiento celular.

Con el fin de resolver el modelo generalizado se reemplazaron las ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11 en las ecuaciones 2.2, 2.3, 2.4 y 2.9, resultando

$$\frac{dX_B}{dt} = r_1 = -\frac{k_{max1} \cdot X_B}{K_{S1} + X_B + \frac{X_B^2}{K_{I1}}} \cdot X_P \quad (4.12)$$

$$\frac{dS_B}{dt} = Y_H \cdot (-r_1) + r_2 = Y_H \cdot \frac{k_{max1} \cdot X_B}{K_{S1} + X_B + \frac{X_B^2}{K_{I1}}} \cdot X_P - \frac{k_{max2} \cdot (X_{XP})^n}{K_{I2} + TDQO} \cdot S_B \cdot X_P \quad (4.13)$$

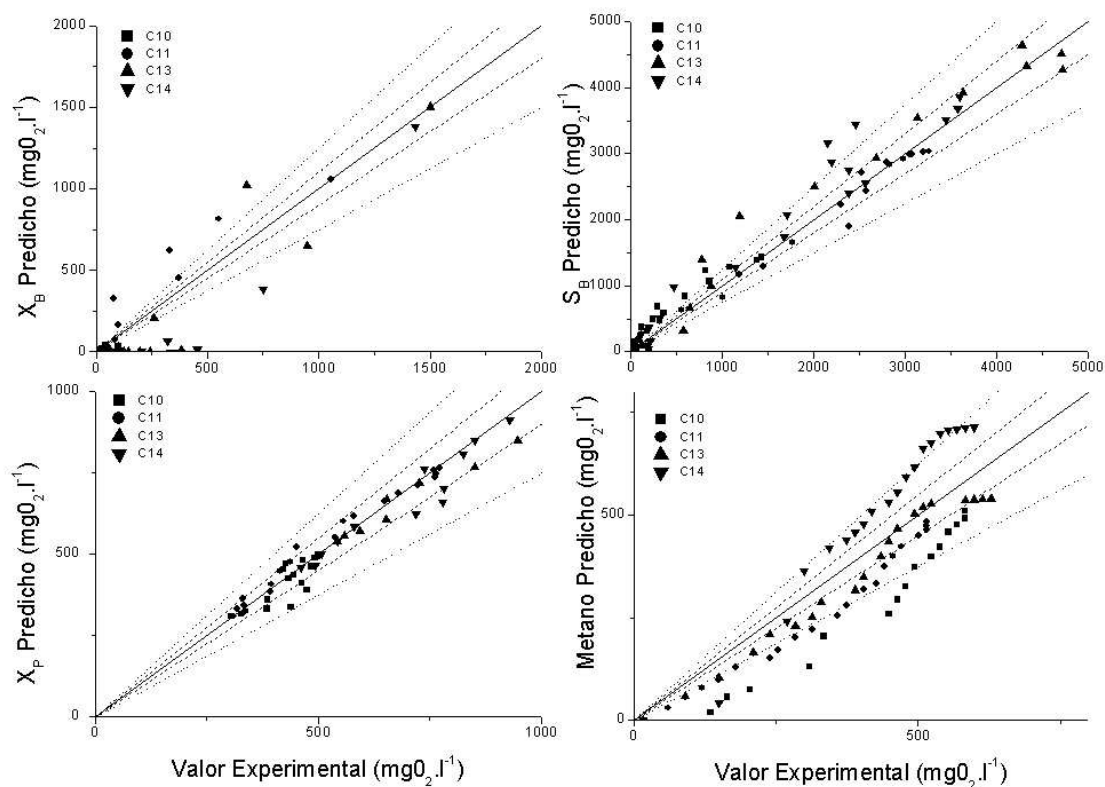
$$\frac{dX_P}{dt} = Y_{XP/SB} \cdot (r_2) = Y_{XP/SB} \frac{k \max_2 \cdot (x_{XP})^n}{K_{I2} + TDQO} \cdot S_B \cdot X_P \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM'}{dt} &= Y'_{M1} \cdot (-r_1) + Y'_{M2}(TDQO, X_P) \cdot (-r_2) \\ &= 0,11 \cdot \frac{k \max_1 \cdot X_B}{K_{S1} + X_B + \frac{X_B^2}{K_{I1}}} \cdot X_P + \left( \frac{Y \max_M}{K_{IM} + TDQO} - m \cdot X_P \right) \frac{k \max_2 \cdot (x_{XP})^n}{K_{I2} + TDQO} \cdot S_B \cdot X_P \end{aligned} \quad (4.15)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias 4.12 a 4.15 fue resuelto utilizando una rutina Runge-Kutta de 4º Orden. Los valores predichos se muestran como líneas negras en las figuras 4.1-4.4. Allí puede verse como el modelo predice satisfactoriamente el comportamiento de los distintos componentes a lo largo de toda la degradación. Y en particular a tiempos largos donde el modelo original presentaba flaquezas y aquel con los parámetros correlacionados era incapaz de predecir.

La figura 4.8 muestra en un gráfico de paridad, como el modelo predice satisfactoriamente los valores experimentales en todo el rango estudiado, y en particular para la degradación de material soluble biodegradable que es la etapa crítica de este proceso. La producción de metano esta subestimada en los ensayos C10 y C11, mientras que se la sobreestima en los ensayos de mayor carga orgánica C13 y C14. Sin embargo es capaz de predecir satisfactoriamente el comportamiento de los diferentes compuestos en un amplio rango de valores de alimentación.

Este modelo generalizado representa una mejora considerable del modelo original propuesto. Desde el punto de vista fenomenológico, considera la inhibición por sustrato en la etapa de hidrólisis y la inhibición no competitiva por carga orgánica total en la etapa de degradación de material soluble biodegradable y en el rendimiento de metano. Además considera el efecto de la concentración de biomasa en dichas etapas. Desde el punto de vista operativo, ha sido capaz de predecir satisfactoriamente la evolución de las diferentes especies en todo el rango de concentraciones estudiado con único conjunto de parámetros. Esto es de vital importancia en sistemas de aplicación real donde las posibles fluctuaciones en la alimentación afectan el desempeño del proceso en su conjunto y permite su uso en el diseño de nuevas plantas de tratamiento y en la optimización del proceso.



**Figura 4.8:** Gráfico de paridad evaluando las predicciones obtenidas al utilizar modelo generalizado resolviendo las ecuaciones 4.12 a 4.15. Las líneas de trazo discontinuo representan un error del 10% y las punteadas un error del 25%.

#### 4.4 Conclusiones del capítulo.

En este capítulo se concluye que la variable que más afecta a la degradación en su conjunto es la carga orgánica total, mientras que la fracción orgánica particulada biodegradable afecta negativamente a la etapa de hidrólisis. La etapa de degradación soluble se ve principalmente afectada por la relación inóculo-carga orgánica total de manera positiva y en segundo grado inhibida por la carga orgánica total. El coeficiente de rendimiento en metano debido a la degradación de material particulado demostró no tener dependencia con ninguna de las variables y permanece constante en todas las experiencias. Por el contrario el coeficiente de rendimiento en metano debido a la degradación de material soluble mostró una fuerte dependencia lineal con la carga orgánica total y con la cantidad de inóculo inicial.

Aunque los parámetros correlacionados demostraron no ser capaces de predecir el comportamiento de las diferentes especies, la información recabada permitió desarrollar un modelo generalizado que considera inhibición por sustrato en la etapa de hidrólisis e inhibición no competitiva por carga orgánica total en la etapa de degradación de material soluble biodegradable y en el rendimiento de metano. Además considera el efecto de la concentración de biomasa en dichas etapas. Dicho modelo generalizado ha sido capaz de predecir satisfactoriamente la evolución de las diferentes especies en todo el rango estudiado con único conjunto de parámetros. Esto es de vital importancia en sistemas de aplicación real donde las posibles fluctuaciones en la alimentación afectan el desempeño del proceso en su conjunto y representa una mejora considerable del modelo original propuesto.

## Bibliografía del capítulo.

- Agarry, S. E., B. O. Solomon y S. K. Layokun (2008). "Kinetics of batch microbial degradation of phenols by indigenous binary mixed culture of *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas fluorescense*." *African Journal of Biotechnology* 7(14): 2417-2423.
- Aldin, S. (2010). The effect of particle size on hydrolysis and modeling of anaerobic digestion. School of Graduate and Postdoctoral Studies. London, Ontario, Canada, The University of Western Ontario. PhD: 248.
- Angeant, L. T., S. J. Abel y S. Sung (2002). "Effect of an organic shock load on the stability of an anaerobic migrating blanket reactor." *Journal of Environmental Engineering* 128: 1109-1120.
- Bajaj, M., C. Gallert y J. Winter (2009). "Phenol degradation kinetics of an aerobic mixed culture." *Biochemical Engineering Journal* 46(2): 205-209.
- Bhunia, P. y M. M. Ghangrekar (2008). "Analysis, evaluation, and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors." *Bioresource Technology* 99(7): 2132-2140.
- Blanch, H. W. y D. S. Clark (1996). *Biochemical Engineering*. New York, Marcel Dekker Inc.
- Borja, R., A. Martín, C. J. Banks, V. Alonso y A. Chica (1995). "A kinetic study of anaerobic digestion of olive mill wastewater at mesophilic and thermophilic temperatures." *Environmental Pollution* 88(1): 13-18.
- Borja, R., A. Martín, E. Sánchez, B. Rincón y F. Raposo (2005). "Kinetic modelling of the hydrolysis, acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace (TPOP)." *Process Biochemistry (Amsterdam, Netherlands)* 40(5): 1841-1847.
- Chen, Y., J. J. Cheng y K. S. Creamer (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: A review." *Bioresource Technology* 99(10): 4044-4064.
- Donoso-Bravo, A., J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, C. s. A. Aceves-Lara y A. V. Wouwer (2011). "Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review." *Water Research* 45(17): 5347-5364.
- Durruty, I., E. Okada, J. F. González y S. Murialdo (2011). "Degradation of chlorophenol mixtures in a fed-batch system by two soil bacteria." *Water SA* 37(4): 547-552.
- Eiroa, M., J. C. Costa, M. M. Alves, C. Kennes y M. C. Veiga (2012). "Evaluation of the biomethane potential of solid fish waste." *Waste Management*(0): in press.
- Fang, H. H. P. y H. Yu (2002). "Mesophilic acidification of gelatinaceous wastewater." *Journal of Biotechnology* 93(2): 99-108.
- Feng, H., L. Hu, Q. Mahmood, C. Fang, C. Qiu y D. Shen (2009). "Effects of temperature and feed strength on a carrier anaerobic baffled reactor treating dilute wastewater." *Desalination* 239(1-3): 111-121.
- Fernandez, B., P. Porrier y R. Chamy (2001). "Effect of inoculum-substrate ratio on the start-up of solid waste anaerobic digesters." *Water Science Technology* 44(4): 103-108.
- Gunaseelan, V. N. (2007). "Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition." *Bioresource Technology* 98(6): 1270-1277.
- Hong, A. y A. Chen (2012). "Piecewise regression model construction with sample efficient regression tree (SERT) and applications to semiconductor yield analysis." *Journal of Process Control* 22(7): 1307-1317.
- Jiang, Y., J. Wen, J. Bai, X. Jia y Z. Hu (2007). "Biodegradation of phenol at high initial concentration by *Alcaligenes faecalis*." *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2): 672-676.
- Johnson, L. D. y J. C. Young (1983). "Inhibition of Anaerobic Digestion by Organic Priority Pollutants." *Journal (Water Pollution Control Federation)* 55(12): 1441-1449.
- Kus, F. y U. Wiesmann (1995). "Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures." *Water Research* 29(6): 1437-1443.
- Lalman, J. A. y D. M. Bagley (2001). "Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic and stearic acids." *Water Research* 35(12): 2975-2983.
- Linke, B. (2006). "Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing." *Biomass and Bioenergy* 30(10): 892-896.
- López Torres, M. y M. d. C. Espinosa Lloréns (2008). "Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes." *Waste Management* 28(11): 2229-2234.

- Ma, J., M. Van Wambeke, M. Carballa y W. Verstraete (2008). "Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol." *Biotechnology Letters* 30(5): 861-867.
- Mata-Alvarez, J., S. MacÃ© y P. LlabrÃ©s (2000). "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives." *Bioresource Technology* 74(1): 3-16.
- McCarty, P. L. (1964). "Anaerobic waste treatment fundamentals – chemistry and microbiology." *Public Works* 95: 107.
- Monou, M., N. Pafitis, N. Kythreotou, S. R. Smith, D. Mantzavinos y D. Kassinos (2008). "Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(12): 1658-1663.
- Moral-Arce, I., J. M. RodrÃ­guez-PÃ©o y S. Sperlich (2011). "Low dimensional semiparametric estimation in a censored regression model." *Journal of Multivariate Analysis* 102(1): 118-129.
- Moreno-Andrade, I. y G. BuitrÃ³n (2003). "Influence of the initial substrate to microorganisms concentration ratio on the methanogenic inhibition." *Water Science and Technology* 48(6): 17-22.
- MÃ¶sche, M. y H.-J. JÃ¶rdening (1999). "Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion." *Water Research* 33(11): 2545-2554.
- MÃ¼nch, E. v., J. Keller, P. Lant y R. Newell (1999). "Mathematical modelling of prefermentersâ€™I. Model development and verification." *Water Research* 33(12): 2757-2768.
- Neves, L., E. GonÃ§alo, R. Oliveira y M. M. Alves (2008). "Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures." *Waste Management* 28: 965-972.
- Neves, L., R. Oliveira y M. M. Alves (2006). "Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge." *Waste Management* 26(2): 176-181.
- Orhon, D., E. Ates, S. SÃ¶zen y E. U. ÃokgÃ¶r (1997). "Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters." *Environmental Pollution* 95(2): 191-204.
- Parawira, W., M. Murto, R. Zvaunya y B. Mattiasson (2004). "Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves." *Renewable Energy* 29: 1811-1823.
- Pirt, S. J. (1975). *Principles of Microbial and Cell Cultivation* Oxford, Blackwell Scientific, Publications.
- PonsÃ¡, S., T. Gea y A. SÃ¡nchez (2011). "Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates." *Biosystems Engineering* 108(4): 352-360.
- Qiang, H., D.-L. Lang y Y.-Y. Li (2012). "High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on Iron, Cobalt, and Nickel requirements." *Bioresource Technology* 103(1): 21-27.
- Raposo, F., M. A. De la Rubia, V. FernÃ¡ndez-CegrÃ¡ y R. Borja (2011). "Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(1): 861-877.
- RiaÃ±o, B., B. Molinuevo y M. C. GarcÃ­a-GonzÃ¡lez (2011). "Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater." *Bioresource Technology* 102(5): 4131-4136.
- Saravanane, R., D. V. S. Murthy y K. Krishnaiyah (2001). "Anaerobic Fluidized Bed Degradation and the Development of a Kinetic Model for a Particulate Organic Matter Enriched Wastewater Sludge." *Water, Air, and Soil Pollution* 127(1): 15-30.
- Sgountzos, I. N., S. Pavlou, C. A. Paraskeva y A. C. Payatakes (2006). "Growth kinetics of *Pseudomonas fluorescens* in sand beds during biodegradation of phenol." *Biochemical Engineering Journal* 30(2): 164-173.
- Siles, J. A., M. A. Martin, A. Chica y R. Borja (2008). "Kinetic modelling of the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange rind produced in orange juice manufacturing." *Chemical Engineering Journal (Lausanne)* 140(1-3): 145-156.
- Sosnowski, P., A. Klepacz-Smolka, K. Kaczorek y S. Ledakowicz (2008). "Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes." *Bioresource Technology* 99(13): 5731-5737.
- Stanchev, V., I. Stoilova y A. Krastanov (2008). "Biodegradation dynamics of high catechol concentrations by *Aspergillus awamori*." *Journal of Hazardous Materials* 154(1â€“3): 396-402.
- Tomei, M. C., C. M. Braguglia y G. Mininni (2008). "Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter in untreated and sonicated sewage sludge: Role of the inoculum." *Bioresource Technology* 99: 6119-6126.
- van Bodegom, P. (2007). "Microbial Maintenance: A Critical Review on Its Quantification." *Microbial Ecology* 53(4): 513-523.

- Vavilin, V. A., B. Fernandez, J. Palatsi y X. Flotats (2008). "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview." *Waste Management* 28(6): 939-951.
- Wolski, E., I. Durruty, P. Haure y J. González (2012). "*Penicillium chrysogenum*;; Phenol Degradation Abilities and Kinetic Model." *Water, Air, and Soil Pollution* 223(5): 2323–2332.
- Yang, X., C. B. Lauzon, C. Crainiceanu, B. Caffo, S. M. Resnick y B. A. Landman (2012). "Biological parametric mapping accounting for random regressors with regression calibration and model II regression." *NeuroImage* 62(3): 1761-1768.

## 5. Estudio de Nutrientes

*En sistemas con una elevada relación de carbono sobre otros nutrientes (típicamente N y P, como es el caso de efluentes del procesado de papa) puede llegar a ser necesario el agregado de estos nutrientes. En la mayoría de los casos, esto puede convertirse en un costo relevante en el tratamiento biológico de efluentes, por lo que el hallazgo de nuevas fuentes de nutrientes que sean eficientes y económicas, es de gran importancia en aplicaciones industriales a gran escala. En este capítulo se reportan los estudios sobre el efecto de cuatro fuentes alternativas de nutrientes durante la degradación anaeróbica de efluentes de la industria del procesado de papa: peptona, harina de soja, lodo activado de una planta de tratamiento de aguas residuales aeróbica (lodo aeróbico) y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con suplemento de micronutrientes (MS). Teniendo en cuenta las ventajas y desventajas discutidas, el lodo aeróbico parece ser la mejor fuente alternativa de nutrientes entre las ensayadas para aplicaciones industriales.*



## 5.1. Introducción

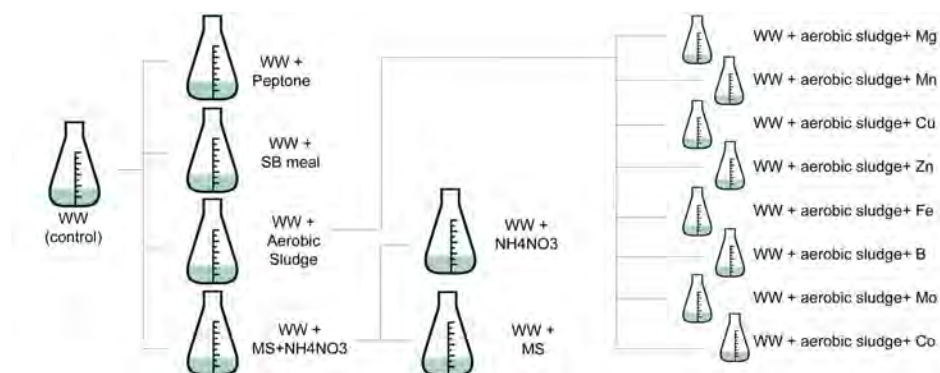
La falta de conocimiento o la subestimación de los requerimientos nutricionales de las bacterias metanógenas puede ser un problema serio en aplicaciones comerciales de la biotecnología anaeróbica (Speece, 1983). Los requerimientos de macronutrientes son un factor particularmente importante para los procesos microbianos debido a que afecta directamente al crecimiento de la biomasa (Gerardi, 2003). La ausencia de nitrógeno y fósforo puede causar el colapso del proceso, por lo que la disponibilidad de estos nutrientes es de vital importancia en los digestores anaeróbicos (Demirel y Scherer, 2008). El efecto del nitrógeno y el fósforo en la degradación aeróbica ya fue profundamente estudiado (Krishnan *et al.*, 2008). Sin embargo los estudios referidos a nutrientes en la degradación anaeróbica generalmente consideran la influencia de metales traza (Cresson *et al.*, 2006; Zandvoort *et al.*, 2006; Lo *et al.*, 2010; Munk *et al.*, 2010; Demirel y Scherer, 2011) y raramente estudian los requerimientos de nitrógeno o fósforo y sus fuentes (Britz *et al.*, 1988; Sterling *et al.*, 2001; Scherer *et al.*, 2009).

El agregado de nutrientes en el tratamiento biológico de efluentes en muchos casos puede convertirse en un costo relevante. En este sentido, el hallazgo de nuevas fuentes de nutrientes que sean eficientes y económicas, es vital para aplicaciones industriales a gran escala. En este capítulo se reporta el efecto de cuatro fuentes alternativas de nutrientes durante la degradación anaeróbica de efluentes de la industria del procesado de papa. Finalmente las deficiencias en los metales trazas son evaluadas.

## 5.2. Desarrollo experimental.

El efluente simulado fue preparado como se describe en la sección 2.3.1, con la diferencia de que en esta ocasión no se agregó peptona para poder utilizarlo como control. El inóculo anaeróbico es el mismo que se describe en la sección 2.3.2.

Se realizaron simultáneamente cinco ensayos discontinuos con un volumen de trabajo de 0,2 l con el fin de evaluar el efecto de cuatro diferentes fuentes alternativas de nutrientes sobre la degradación anaeróbica del efluente como se muestra en la figura 5.1. Todos los ensayos se realizaron por duplicado y se inocularon con 10% v/v de lodo anaeróbico. El pH se fijó a 7,2 con buffer fosfato, asegurando así el requisito de fósforo.



**Figura 5.1:** Diagrama de las experiencias realizadas. Ensayo de las cuatro fuentes alternativas de nutrientes, discriminación entre efectos debidos al  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y MS y finalmente el estudio de deficiencias de micronutrientes para el lodo aeróbico como fuente de nutrientes.

El primer reactor se llenó con 0,1 l de efluente y 0,1 l de solución buffer inoculada para ser utilizado como control.

El segundo se llenó con 0,1 l de efluente y 0,1 l de solución de peptona inoculada. El extracto de levadura y la peptona son generalmente utilizados en escala de laboratorio para asegurar los requerimientos de nutrientes durante el crecimiento biológico (Gerardi, 2003).

El tercer reactor se llenó con 0,1 l de efluente y 0,1 l de una suspensión inoculada que contiene harina de soja. La harina de soja es un subproducto de la industria de la soja, rico en nitrógeno y minerales. Es barato y se encuentra disponible en las zonas agrícolas donde las industrias de papa generalmente se localizan.

El cuarto se llenó con 0,1 l de efluente y 0,1 l de solución buffer inoculada que contenía 25 ml de lodo aeróbico, proveniente de una planta de tratamiento de efluentes (WWTP) aeróbica. Como generalmente el tratamiento anaeróbico requiere un post-tratamiento aeróbico para lograr los estándares de descarga (Chan *et al.*, 2009) y el tratamiento aeróbico genera una importante cantidad de lodos aeróbico (Nishio y Nakashimada, 2007), que contiene nitrógeno y metales traza, este lodo aeróbico constituye una opción económica para el suministro de nutrientes al mismo tiempo que es estabilizado. El lodo

aeróbico utilizado se obtuvo del post-tratamiento aeróbico de la misma planta de la que se obtuvo el inóculo anaeróbico.

El quinto se llenó con 0,1 l de efluente y 0,1 l de solución inoculada que contenía  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y un suplemento de micronutrientes (MS). Los micronutrientes se suministran mediante la adición de 0,1% v/v de una solución de metales traza disponible comercialmente compuesta por Mg ( $6,1 \text{ g.l}^{-1}$ ); Mn ( $15 \text{ g.l}^{-1}$ ); Cu ( $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ ); Zn ( $20 \text{ g.l}^{-1}$ ), Fe ( $20 \text{ g.l}^{-1}$ ), B ( $7,5 \text{ g.l}^{-1}$ ), Mo ( $0,25 \text{ g.l}^{-1}$ ) y Co ( $0,025 \text{ g.l}^{-1}$ ). La solución de elementos traza comercial se formula para cultivos y está disponible en las zonas agrícolas donde las industrias de papa generalmente están ubicadas.

En todos los ensayos la relación DQO/N/P se fijó en 200/5/1 de acuerdo con Krishnan et al (2008) para evitar deficiencias de nitrógeno. La DQO y el nitrógeno se determinaron de acuerdo a métodos estándar (APHA, 1998) por vía colorimétrica HATCH®. Los sólidos totales y volátiles también fueron determinados de acuerdo con APHA (1998). La tabla 4.1 resume las condiciones de los 5 ensayos. Las diferencias fueron evaluadas aplicando análisis de varianza (ANOVA) con un intervalo de confianza del 95%.

## 5.3 Resultados y Discusión.

### 5.3.1 Fuentes alternativas de nutrientes.

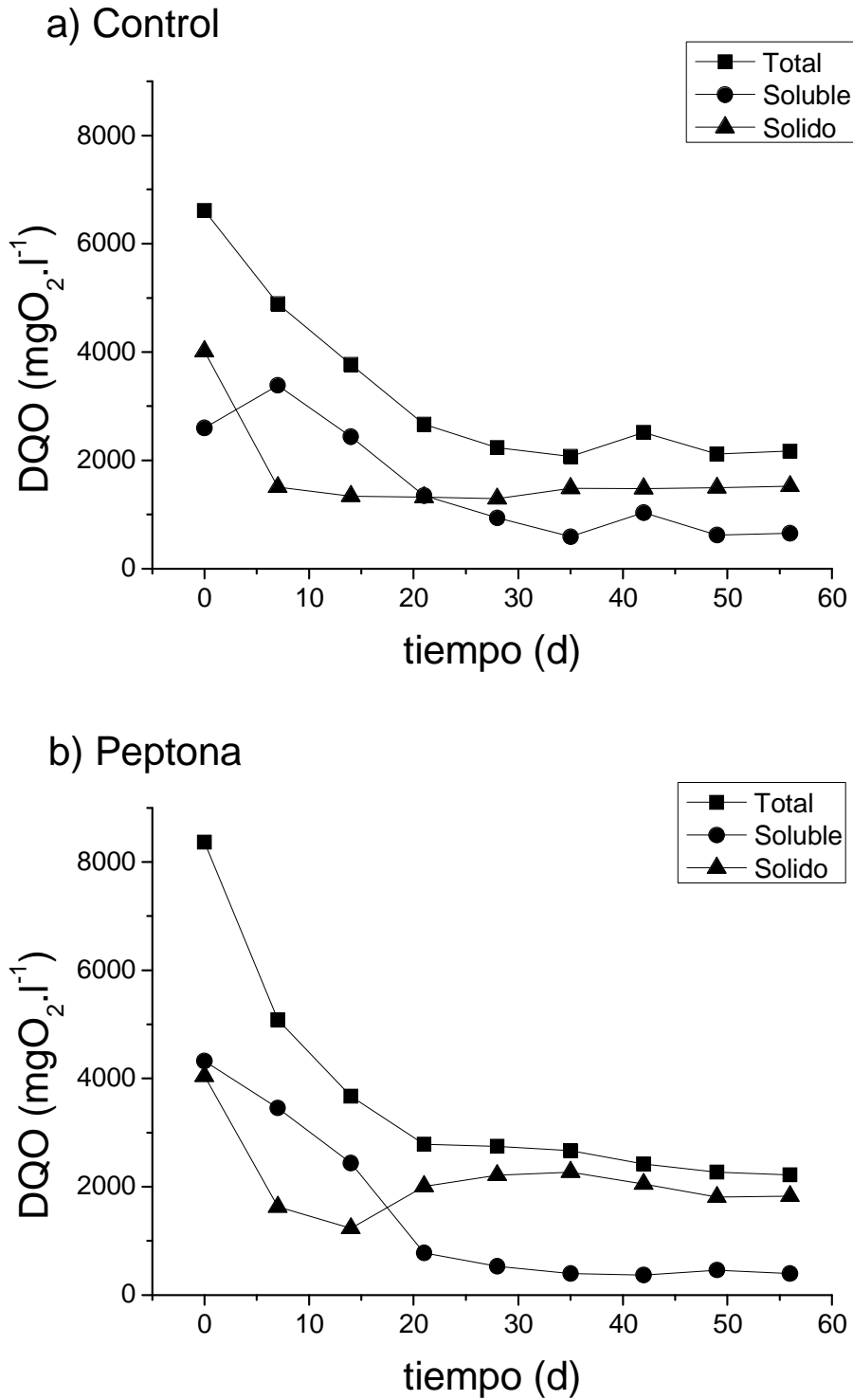
**TABLA 5.1:** CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LOS DIFERENTES ENSAYOS DISCONTINUOS.

Fuente de nutrientes	Ninguna (Control)	Peptona	Harina de Soja	Lodo aeróbico	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + MS
DQO Inicial ( $\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$ )	6613	8363	8843	7993	6493
Soluble	2598	4321	3432	2623	2595
Sólida	4015	4042	5411	5370	3898
NT inicial ( $\text{mgN.l}^{-1}$ )	16	165	166	177	169
Costo Adicional ( $\text{U\$S/m}^3_{\text{ww}}$ )	-	1600	1	0	23

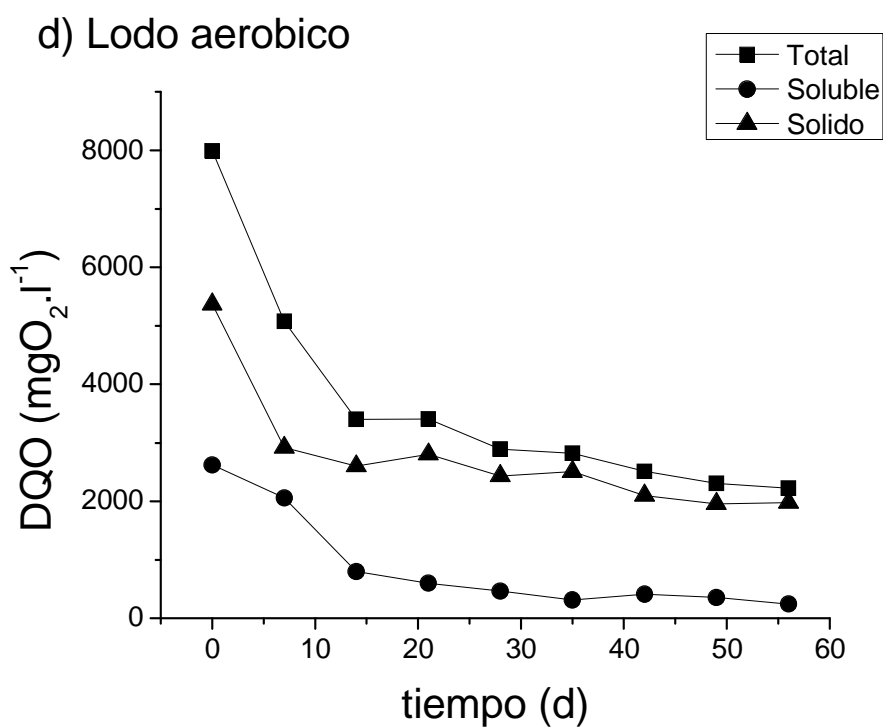
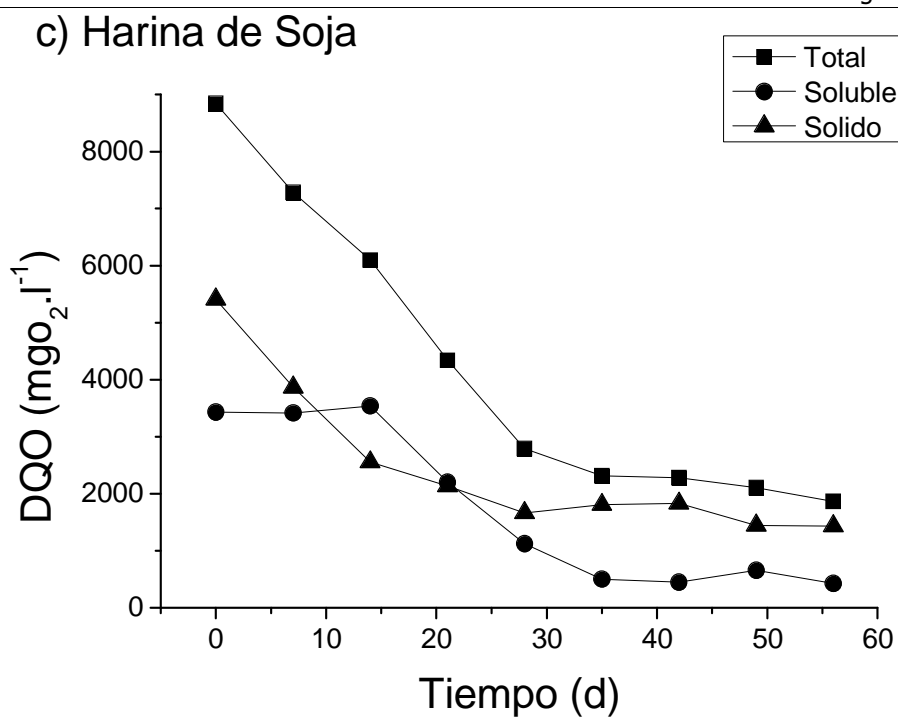
En la tabla 5.1 se puede observar que el agregado de algunas de las fuentes de nutrientes se traduce en un incremento en la carga orgánica. La peptona tiene un 5% p/p de nitrógeno y el resto es una carga orgánica soluble fácilmente degradable. La harina de

soja tiene un 10% p/p de nitrógeno, mayoritariamente dentro de una matriz particulada no soluble. El lodo aeróbico tiene un 0,2% p/v de nitrógeno y conduce a un incremento en la DQO sólida debido a que esta principalmente compuesto por biomasa. El nitrato de amonio posee un 35 % p/p de nitrógeno y no genera un aumento en la DQO, sin embargo por no poseer ningún otro nutriente, se debió agregar MS para proveer los elementos traza requeridos (Lo *et al.*, 2010). Para prevenir una reducción en la actividad bacteriana la concentración de amoníaco no debe ser menor que 40-70 mg<sub>N</sub>.l<sup>-1</sup> según lo reportado (Takashima y Speece, 1989). Más aun, las condiciones óptimas para la *Methanosaeta Concilii*, que es el metanógeno más sensible al amoníaco, se reportaron en el intervalo de 195-860 mg<sub>N</sub>.l<sup>-1</sup> (Steinhaus *et al.*, 2007). La Tabla 5.1 muestra que la concentración de nitrógeno en el efluente original se encuentra por debajo del mínimo propuesto por Takashima y Speece (1989). Esta necesidad de adicionar nitrógeno fue previamente reportado para una fuente orgánica similar (remolachas sin hojas) (Demirel y Scherer, 2008). Por otro lado, los ensayos suplementados llegan al requerimiento mínimo establecido por Takashima y Speece (1989) y caen dentro del rango propuesto por Steinhaus *et al* (2007).

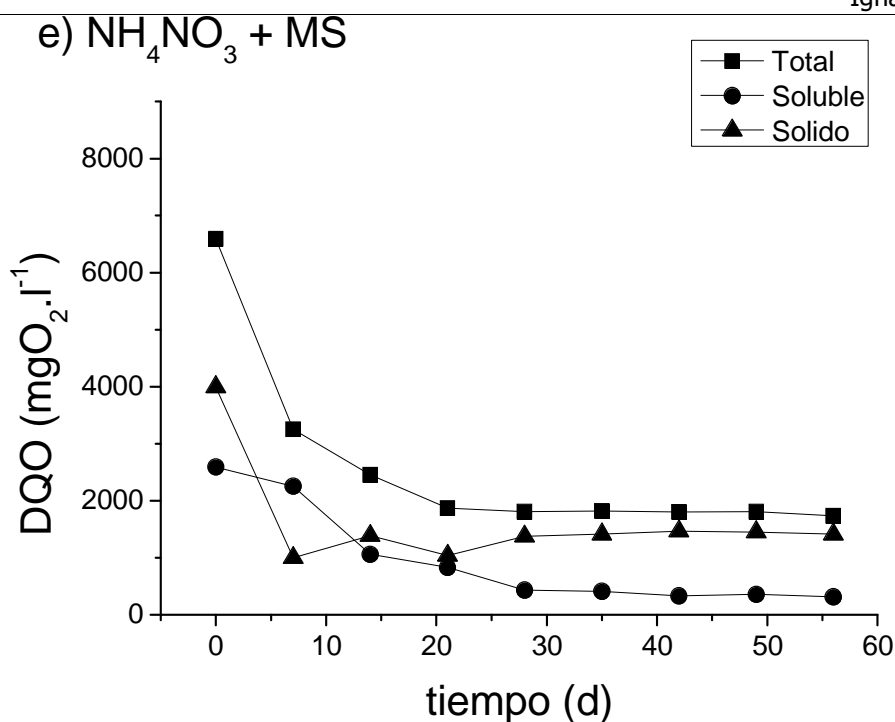
La figura 5.2 muestra la evolución de la DQO sólida y soluble para los ensayos con diferentes fuentes alternativas de nutrientes. En la mayoría de los estudios sobre degradación anaeróbica con materia orgánica en suspensión, el paso limitante es la hidrólisis de los sólidos (Vavilin *et al.*, 2008). Sin embargo, algunos autores (Neves *et al.*, 2006; Siles *et al.*, 2008) han observado lo contrario. En el caso del efluente original, la acumulación de DQO soluble durante el ensayo control (Fig 5.2-a) sugiere fuertemente que la degradación de material soluble es más lenta que la de material sólido. Por otro lado, al estudiarse el efecto de la adición de las fuentes de nutrientes (Fig 5.2-b-e) dicha acumulación no se evidencia, indicando como la hidrólisis se convierte en la etapa controlante. En el caso particular de la harina de soja (fig 5.2 c), este cambio se debe a la menor velocidad de desintegración de material sólido. Al estar capturados los nutrientes dentro de una matriz sólida, esta debe ser primero solubilizada para que se encuentren biodisponibles. Además la harina de soja agrega al sistema material particulado orgánico diferente del almidón de papa, que las bacterias hidrolíticas deben también consumir. Estos fenómenos conducen a la reducción en la degradación de material orgánico particulado biodegradable y la convierten en la etapa limitante.



**Figura 5.2:** Evolución de la DQO total, sólida y soluble versus tiempo para las diferentes fuentes alternativas de nutrientes y el control no suplementado. a )Control b)Peptona



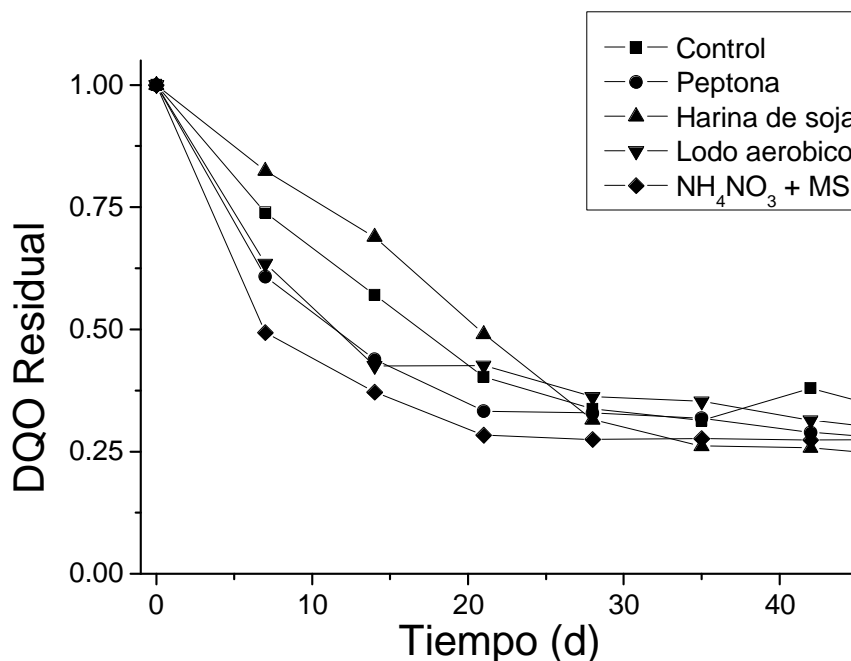
**Figura 5.2 Cont. :** Evolución de la DQO total, sólida y soluble versus tiempo para las diferentes fuentes alternativas de nutrientes y el control no suplementado. c) Harina de Soja d) Lodo aeróbico



**Figura 5.2 Cont. :** Evolución de la DQO total, sólida y soluble versus tiempo para las diferentes fuentes alternativas de nutrientes y el control no suplementado. e)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MS}$

Finalmente, en los casos de adición de peptona (Fig. 5.2-b), lodo aeróbico (Fig. 5.2-d) o  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MS}$  (Fig. 4.2-e), el cambio en la etapa limitante se debe a la mayor degradación del material soluble. En estos casos, los nutrientes fácilmente disponibles aceleran los últimos pasos de degradación anaeróbica, la generación de biomasa y la generación de metano (Gerardi, 2003).

La figura 5.3 muestra la degradación normalizada de la carga orgánica total como fracción de la DQO residual total. Esta figura muestra que la adición de  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MS}$  aceleró la degradación más que la adición de peptona o lodo aeróbico y aun más que el control no suplementado. Además, todas las pruebas completadas alcanzaron una conversión final mayor que el control.



**Figura 5.3:** DQO residual expresada como fracción de la DQO total inicial versus el tiempo para las diferentes fuentes alternativas de nutrientes y control b) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + MS, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, MS y control

La adición de harina de soja presentó un efecto negativo sobre la tasa de degradación total debido a la reducción antes discutida en la primer etapa de degradación, sin embargo, el porcentaje final de DQO fue el más bajo. Es pertinente señalar que a pesar de la adición de esta fuente dio como resultado la tasa de degradación más baja, el porcentaje de remoción fue el más alto.

El incremento en la velocidad de degradación cuando se agregó NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + MS se puede deber a dos factores: a) la fuente de nitrógeno fácilmente biodisponible, pues Bryant y Robinson (1961) han demostrado que ninguno de los compuestos de nitrógeno probados de manera individual en su estudio provocó un aumento en el crecimiento de las cepas estudiadas por encima del obtenido con la concentración limitante de amoníaco; b) la presencia de micro-nutrientes: la disponibilidad o carencia de elementos como el Fe, Co, Ni, Zn y Mo definitivamente juegan un papel crucial en el mantenimiento de un entorno estable y un proceso de conversión eficiente en digester productor de biogás (Demirel y

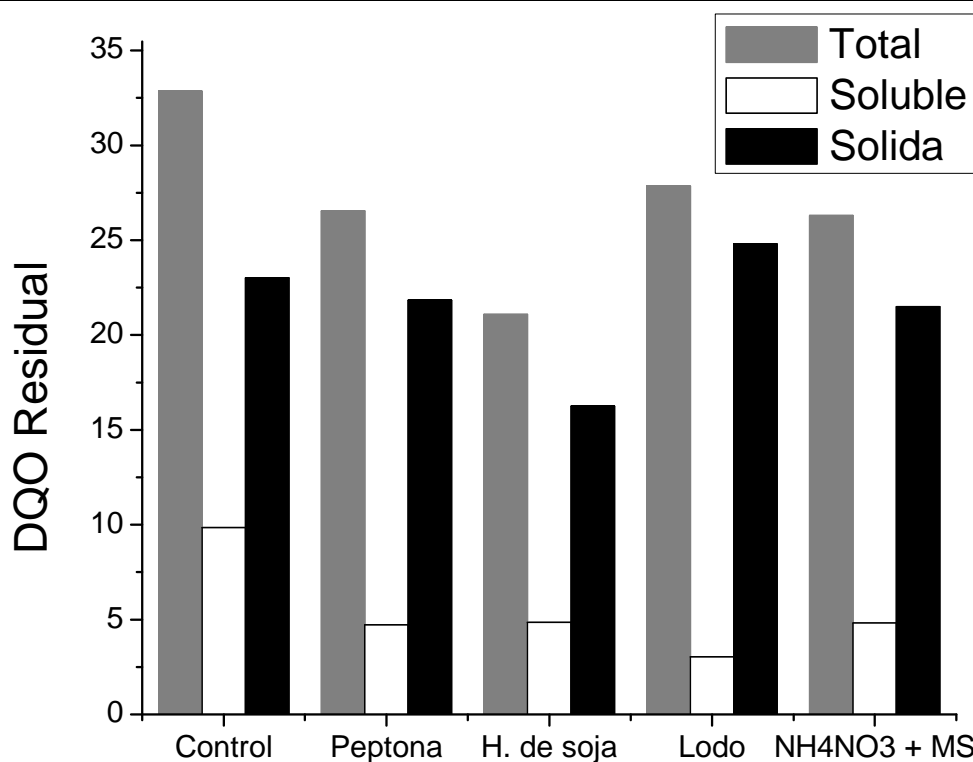


Scherer, 2011). Además de la biodisponibilidad de los metales, la escala de aplicación y el tipo de sustrato utilizado también juegan un papel importante en el suministro de elementos traza durante la digestión anaerobia (Lo *et al.*, 2010).

Con el fin de discriminar entre estas posibles causas, se realizó una serie adicional de experimentos: dos reactores similares fueron cultivados con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y sin MS, uno, y el otro sin  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pero con MS. Este ensayo demostró que la adición de nitrógeno por sí solo no representa diferencias con respecto al control, pero la adición de la MS sólo produjo una degradación más rápida que el control, pero más lento que el ensayo con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + MS. Esto demuestra claramente que la mejora en la tasa de degradación discutida anteriormente se debe a una combinación de ambos efectos, lo que demuestra que el agua residual original tiene deficiencias de nutrientes tanto macro como micro.

Dado que la carga residual sólida podría ser eliminada en una ulterior etapa de post-tratamiento, por medios mecánicos, es importante estudiar los efectos de las diferentes fuentes en las cargas residuales solubles. La Figura 5.4 muestra cómo el porcentaje de DQO soluble residual es inferior en todas las pruebas suplementadas, aunque es menor en la prueba suplementada con lodo aeróbico.

Por otro lado, la carga orgánica sólida residual está directamente relacionada con la biomasa producida durante el proceso, dado que, como se reveló en el Capítulo 2 el efluente en estudio no tiene fracción particulada inerte. El porcentaje más alto de DQO sólida residual se observe en la prueba suplementada con lodo aeróbico. Esto es debido a que una fracción de la DQO sólida proporcionada por el lodo aeróbico ha pasado por alto el tratamiento y se mantuvo en el efluente. El porcentaje de biomasa producida (% DQO residual sólida) respecto a la carga total de DQO original, análogo al coeficiente de rendimiento en biomasa convencional resultó cercano al 22%, en el ensayo con peptona y en aquel con MS mientras que para aquel suplementado con harina de soja el rendimiento final en biomasa fue del 16%. Este valor de producción de biomasa más bajo, junto con la menor tasa de hidrólisis explica la baja velocidad de degradación global. El valor más alto de la biomasa final, expresada como porcentaje de la DQO inicial se encontró en la prueba con lodo aeróbico. Esto sugiere la necesidad de tratar y estabilizar el exceso de biomasa.



**Figura 5.4:** DQO total, sólida y soluble residual expresada como fracción de la DQO total inicial para las Fuentes alternativas de nutrientes y el control.

La Tabla 5.2 resume las ventajas y desventajas antes discutidas de las fuentes alternativas de nutrientes. Entre las opciones presentadas, el lodo activado minimiza el costo, permite una buena velocidad de degradación y presenta una baja carga orgánica soluble final. Por otro lado sus desventajas están relacionadas con la alta cantidad de carga orgánica particulada tanto en la corriente de entrada como en la de salida. Sin embargo, esta alternativa se presenta como una solución (complementaria y/o alternativa) a la de tratar y estabilizar los lodos aeróbicos. La alta carga orgánica particulada es un problema preexistente, que de esta manera está parcialmente resuelto, y no implica una nueva problemática. En conclusión, el lodo aeróbico parece ser la mejor fuente de nitrógeno alternativa para aplicaciones industriales entre las ensayadas.

**TABLA 5.2: VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS FUENTES DE NUTRIENTES ALTERNATIVAS.**

Fuente	Ventajas	Desventajas
Peptona	Alta velocidad de degradación	Costo muy alto Aumento en carga orgánica soluble inicial.
Harina de soja	Menor carga orgánica final Menor carga orgánica sólida final Bajo costo Costo cero	Baja velocidad de degradación Aumento en carga orgánica sólida inicial
Lodo aeróbico	Menor carga orgánica soluble final Alta velocidad de degradación Tratamiento alternativo para estabilizar lodos aeróbicos.	Alta carga orgánica sólida final (lodo) Aumento en carga orgánica sólida inicial
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + MS	Mayor velocidad de degradación No incrementa la carga orgánica inicial.	Alto Costo Almacenamiento costoso, riesgo de explosión. Necesidad de suplementación con metales traza.

### 5.3.2 Deficiencias micronutricionales de lodo aeróbico.

Finalmente, con el objetivo de evaluar las deficiencias micronutricionales del lodo aeróbico como suplemento nutricional, fue llevado a cabo un conjunto de ensayos adicionales. Experimentos discontinuos se realizaron conteniendo el efluente inoculado (WW), lodo aeróbico y cada uno de los metales traza contenidos en MS individualmente como muestra la figura 5.1 (el control solo contiene WW más lodo aeróbico). Cuando Mg, Mn; Zn; Cu; Fe o B fueron agregados individualmente las velocidades de degradación no presentaron diferencias con el control, indicando que su suplementación no es necesaria. Estos resultados indican que estos metales se encuentran presentes en el suplemento de nutrientes (lodo aeróbico) o en el efluente de la industria de la papa ya que ellos son indispensables para que la degradación anaeróbica se lleve a cabo (Demirel y Scherer, 2011). Este fenómeno fue previamente reportado en otros trabajos (Kumar *et al.*, 2006; Sager, 2007).

Sin embargo, las adiciones de Mo y Co mejoraron individualmente la velocidad de degradación con respecto al control. Esto indica la insuficiencia de estos elementos en el lodo aeróbico junto con una alta dependencia de estos metales en la degradación anaeróbica. Varios autores han estudiado el efecto del Co sobre la degradación anaeróbica (Jarvis *et al.*, 1997; Lebuhn *et al.*, 2008; Pobeheim *et al.*, 2011; Qiang *et al.*, 2012). Más aun, Co ha sido reportado como el elemento más limitante (Lebuhn *et al.*, 2008). La gran

importancia de este metal se debe al hecho de que es el ión central de los corrinoideos (derivados de la vitamina B<sub>12</sub>), que participan en las transferencias de metilo en la metanogénesis y están presente tanto en metanógenos hidrogenotróficos y acetotróficos (Jarvis *et al.*, 1997). Además, el complejo metiltransferasa metil-H4SPT: co-enzima M contiene cobalto (Pobeheim *et al.*, 2011). Pocos trabajos muestran el efecto del Mo en la degradación anaeróbica (Lebuhn *et al.*, 2008; Worm *et al.*, 2009). Lebuhn et al (2008) reportó que el Mo fue un elemento limitante, junto con el Co y el Se en su estudio. La mayoría de las bacterias metanogénicas contienen formato dehidrogenasas. El centro catalítico de estas enzimas contiene molibdeno o tungsteno como cofactor que es esencial para su función catalítica (Worm *et al.*, 2009). Además el agotamiento de molibdeno y tungsteno fue descrito para reducir la actividad de la formatodehidrogenasa en un crecimiento sintrófico definido de *Syntrophobacter fumaroxidans* oxidante y *Methanospirillum hungatei* metanogénica (Plugge *et al.*, 2009). Luego, la ausencia de molibdeno, tungsteno o selenio durante un proceso biológico anaeróbico podría resultar en una disminución del consumo de propionato y por lo tanto en el colapso del reactor por disminución de pH.

#### **5.4 Conclusiones del capítulo.**

De acuerdo con lo discutido, este capítulo permite concluir que, el efluente original presenta una deficiencia en nitrógeno que debe ser suplementado para mejorar la velocidad de degradación. La adición de las fuentes alternativas de nutrientes cambio la etapa limitante a la hidrólisis. Aunque el ensayo suplementado con harina de soja presentó la mejor conversión final, su degradación fue más lenta que la del control no suplementado. El ensayo suplementado con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + MS mostró la mayor velocidad de degradación. Además, tanto el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como MS son necesarios para mejorar la velocidad de degradación. La fracción de DQO residual es similar en los ensayos con peptona, lodo aeróbico y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + MS. Sin embargo la fracción de DQO soluble fue menor para el ensayo con lodo aeróbico. El lodo aeróbico presentó deficiencias de Co y Mo cuando se usó como suplemento de nutrientes. Finalmente, teniendo en cuenta las ventajas y desventajas previamente discutidas, el lodo aeróbico parece ser la mejor opción entre las estudiadas para suministrar nutrientes en aplicaciones industriales.

## Referencias del capítulo

- APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA, American Public Health Association/American water works Association/Water environment federation.
- Britz, T. J., C. Noeth y P. M. Lategan (1988). "Nitrogen and phosphate requirements for the anaerobic digestion of a petrochemical effluent." *Water Research* 22(2): 163-169.
- Bryant, M. P. y I. M. Robinson (1961). "Studies on the Nitrogen Requirements of Some Ruminant Cellulolytic Bacteria." *Applied Microbiology* 9(2): 96-103.
- Cresson, R., H. Carrère, J. P. Delgenès y N. Bernet (2006). "Biofilm formation during the start-up period of an anaerobic biofilm reactor - Impact of nutrient complementation." *Biochemical Engineering Journal* 30(1): 55-62.
- Chan, Y. J., M. F. Chong, C. L. Law y D. G. Hassell (2009). "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater." *Chemical Engineering Journal* 155(1-2): 1-18.
- Demirel, B. y P. Scherer (2008). "Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process." *Biomass and Bioenergy* 32: 203-209.
- Demirel, B. y P. Scherer (2011). "Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane." *Biomass and Bioenergy* 35(3): 992-998.
- Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. New Jersey, John Wiley and sons.
- Jarvis, Å., Å. Nordberg, T. Jarlsvik, B. Mathisen y B. H. Svensson (1997). "Improvement of a grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt." *Biomass and Bioenergy* 12(6): 453-460.
- Krishnan, V., D. Ahmad y J. B. Jeru (2008). "Influence of COD:N:P ratio on dark greywater treatment using a sequencing batch reactor." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(5): 756-762.
- Kumar, A., P. Miglani, R.K.Gupta y T. K. Bhattacharya (2006). "Impact of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) on biogasification of potato waste." *Journal of Environmental Biology* 27(1): 61-66.
- Lebuhn, M., F. Liu, H. Heuwinkel y G. A. (2008). "Biogas production from mono-digestion of maize silage-long-term process stability and requirements." *Water Science and Technology* 58(8): 1645-1651.
- Lo, H. M., C. F. Chiang, H. C. Tsao, T. Y. Pai, M. H. Liu, T. A. Kurniawan, K. P. Chao, C. T. Liou, K. C. Lin, C. Y. Chang, S. C. Wang, C. J. Banks, C. Y. Lin, W. F. Liu, P. H. Chen, C. K. Chen, H. Y. Chiu, H. Y. Wu, T. W. Chao, Y. R. Chen, D. W. Liou y F. C. Lo (2010). "Effect of spiked metals on the MSW anaerobic digestion." *Waste Management & Research* September 29.
- Munk, B., C. Bauer, A. Gronauer y M. Lebuhn (2010). "Population dynamics of methanogens during acidification of biogas fermenters fed with maize silage." *Engineering in Life Sciences* 10(6): 496-508.
- Neves, L., R. Oliveira y M. M. Alves (2006). "Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge." *Waste Management* 26(2): 176-181.
- Nishio, N. y Y. Nakashimada (2007). "Recent Development of Anaerobic Digestion Processes for Energy Recovery from Wastes." *The Society for Biotechnology* 103(2): 105-112.
- Plugge, C., B. Jiang, F. de Bok, C. Tsai y A. Stams (2009). "Effect of tungsten and molybdenum on growth of a syntrophic coculture of *Syntrophobacter fumaroxidans* and *Methanospirillum hungatei*." *Archives of Microbiology* 191(1): 55-61.
- Pobeheim, H., B. Munk, H. Lindorfer y G. M. Guebitz (2011). "Impact of nickel and cobalt on biogas production and process stability during semi-continuous anaerobic fermentation of a model substrate for maize silage." *Water Research* 45(2): 781-787.
- Qiang, H., D.-L. Lang y Y.-Y. Li (2012). "High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on Iron, Cobalt, and Nickel requirements." *Bioresource Technology* 103(1): 21-27.
- Sager, M. (2007). "Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria." *Soil Biology & Biochemistry* 39(6): 1383-1390.
- Scherer, P., L. Neumann, B. Demirel, O. Schmidt y M. Unbehauen (2009). "Long term fermentation studies about the nutritional requirements for biogasification of fodder beet silage as mono-substrate." *Biomass and Bioenergy* 33(5): 873-881.
- Siles, J. A., M. A. Martín, A. Chica y R. Borja (2008). "Kinetic modelling of the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange rind produced in orange juice manufacturing." *Chemical Engineering Journal* 140(1-3): 145-156.
- Speece, R. E. (1983). "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment." *Environmental Science and Technology* 17: 416-427.

- Steinhaus, B., M. L. García, A. Q. Shen y A. L.T. (2007). "A portable anaerobic microbioreactor reveals optimum growth condition for the methanogen *Methanosaeta concilii*." *Applied and Environmental Microbiology* 73: 1653-1658.
- Sterling, M. C., R. E. Lacey, C. R. Engler y S. C. Ricke (2001). "Effects of ammonia nitrogen on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production during anaerobic digestion of dairy cattle manure." *Bioresource Technology* 77(1): 9-18.
- Takashima, M. y R. E. Speece (1989). "Mineral nutrient requirements for high rate methane fermentation of acetate at low SRT." *Journal of water pollution Control Federation* 61: 1645-50.
- Vavilin, V. A., B. Fernandez, J. Palatsi y X. Flotats (2008). "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview." *Waste Management* 28(6): 939-951.
- Worm, P., F. G. Feroso, P. N. L. Lens y C. M. Plugge (2009). "Decreased activity of a propionate degrading community in a UASB reactor fed with synthetic medium without molybdenum, tungsten and selenium." *Enzyme and Microbial Technology* 45(2): 139-145.
- Zandvoort, M. H., E. D. van Hullebusch, J. Gieteling y P. N. L. Lens (2006). "Granular sludge in full-scale anaerobic bioreactors: Trace element content and deficiencies." *Enzyme and Microbial Technology* 39(2): 337-346.

# 6-Alternativas de tratamiento en celdas de combustible microbianas.

*Este capítulo <sup>1</sup> explora la factibilidad de sustituir o complementar la metanogénesis con la nueva tecnología de celdas de combustible microbianas (MFC, del inglés microbial fuel cell). Biopelículas productoras de electricidad han sido enriquecidas a partir de un lodo anaeróbico real. Se estudió la conversión de la carga orgánica del efluente del procesado de papa directamente en electricidad en este dispositivo. Cuando se somete a una sola etapa de tratamiento, la MFC fue capaz de procesar el efluente con una alta reducción de la DQO, pero con baja eficiencia de conversión energética. Por otro lado, aplicando la MFC como paso complementario a la metanogénesis, se mejoró la eficiencia de conversión y se redujo significativamente la carga de materia orgánica en la corriente de salida final. Estos resultados muestran como la combinación del rendimiento energético de metanogénesis y la remoción de DQO de la MFC son simultáneamente aprovechadas en la producción de electricidad y el tratamiento del efluente, destacándola como una elección adecuada en aplicaciones industriales.*

---

<sup>1</sup> Para el desarrollo del presente capítulo se contó con la inestimable colaboración del Grupo de electromicrobiología, INTEMA, CONICET. Se desea destacar en particular el aporte académico del Ingeniero P. S. Bonanni durante la planificación, desarrollo y análisis de los experimentos, así como la guía y dirección del Dr. J. P. Busalmen.

## 6.1. Introducción

Las celdas de combustible microbianas (MFC, del inglés Microbial Fuel Cell) aparecen como una nueva alternativa para el tratamiento de los residuos orgánicos (Rabaey y Verstraete 2005; Logan *et al.* 2006; Logan 2007; Rodrigo *et al.* 2007; Cercado-Quezada *et al.* 2010). Estos dispositivos son similares a las celdas de combustible convencionales, pero hacen uso de microorganismos electro-activos como catalizadores en las reacciones de oxidación y / o reducción. En el caso típico, una biopelícula de estos microorganismos oxida la materia orgánica del efluente industrial. Después de consumir parte de la energía para su crecimiento, las células bacterianas transfieren los electrones a la matriz conductora del biofilm, o eventualmente a un aceptor de electrones externo. Finalmente, durante la oxidación electroquímica (reacción anódica) de moléculas redox situadas en la interfase biofilm/electrodo, los electrones son transferidos al electrodo (Busalmen *et al.* 2008; Busalmen *et al.* 2008). Después de viajar a través de un circuito externo, los electrones son consumidos en el compartimiento catódico para reducir oxígeno (en la reacción catódica típica) u otro compuesto oxidante (Venkata Mohan *et al.* 2008), cerrando así el circuito eléctrico para la producción de electricidad (Rabaey y Verstraete 2005).

Las MFC son consideradas una alternativa atractiva para el tratamiento de efluentes debido a que ellas ofrecen la posibilidad de generar energía eléctrica directamente de la oxidación de materia orgánica (Logan 2007). Han sido estudiadas como único paso en el proceso de recuperación de energía (Liu *et al.* 2004; He *et al.* 2005; Min *et al.* 2005; Du *et al.* 2007; Rodrigo *et al.* 2007; Venkata Mohan *et al.* 2007; Venkata Mohan *et al.* 2008; Venkata Mohan *et al.* 2009; Cercado-Quezada *et al.* 2010; Huang *et al.* 2011), como post-tratamiento al tratamiento anaeróbico convencional (Aelterman *et al.* 2006; Pham *et al.* 2006), o en otras combinaciones con éste (De Schampelaire y Verstraete 2009; Martin *et al.* 2010).

Algunos estudios han demostrado que la población microbiana autóctona de algunos efluentes industriales puede ser usada como fuente de inóculo de microorganismos productores de electricidad (Rabaey *et al.* 2004; Kim *et al.* 2005; Aelterman *et al.* 2006). Esta estrategia pretende aprovechar las habilidades catabólicas de la comunidad autóctona (Rabaey y Verstraete 2005; Pham *et al.* 2006; Torres *et al.* 2007) y resulta más



práctica para aplicaciones industriales que el uso de cultivos puros y organismos modelos. Este capítulo explora la posibilidad de enriquecer una biopelícula productora de electricidad a partir del lodo metanogénico utilizado en capítulos anteriores. Luego, se analiza la viabilidad de sustituir o complementar el proceso metanogénico clásico por uno electrogénico. También se examina la influencia de la generación de corriente sobre la producción de metano.

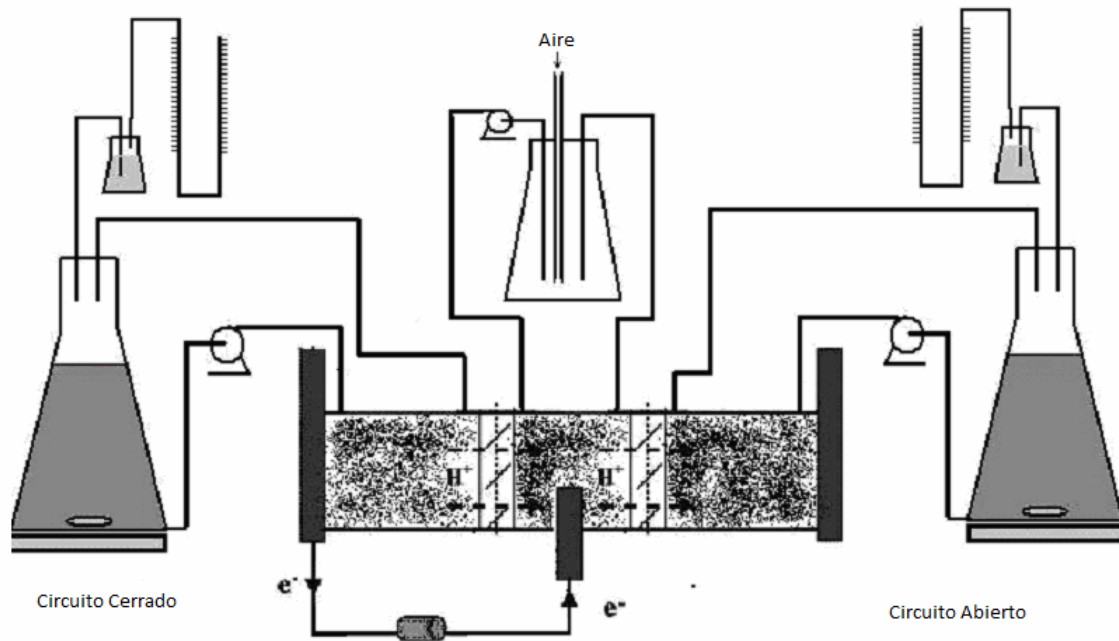
## **6.2. Desarrollo experimental.**

Todos los experimentos se realizaron por duplicado. El efluente fue preparado como se describe en la sección 2.3.1 a pH 7.2 por adición de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ . El inóculo anaeróbico utilizado para enriquecer el biofilm electrogénico y para alimentar el reactor anaeróbico es el mismo que se describe en la sección 2.3.2. La DQO se determinó como se explicó en la sección 2.3.4 y los sólidos totales fueron determinados de acuerdo a métodos estándar (APHA 1998).

El equipo experimental consiste de una celda de combustible microbiana de tres compartimientos (figura 6.1) compuesta por dos cámaras anódicas colocadas en ambos extremos y una cámara central catódica, separadas por membranas de intercambio catiónico Nafion<sup>®</sup> 117. Las cámaras anódicas fueron rellenas con partículas porosas de grafito de 3-4 mm de diámetro y un área BET de  $1,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . El lecho fijo resultante dio una superficie total mojada de  $35 \text{ m}^2$ . Uno de los ánodos fue conectado eléctricamente al cátodo (circuito cerrado) a través de una resistencia variable con un rango de 0-1  $\text{k}\Omega$ . El otro fue mantenido a circuito abierto como control para el tratamiento productor de electricidad. El cátodo fue hecho con fieltro de grafito llenando completamente el compartimiento central para minimizar las limitaciones catódicas. Los contactos eléctricos fueron realizados utilizando barras de grafito (6 mm de diámetro).

Un volumen de 0,4 l de efluente fue recirculado a través de cada una de las cámaras anódicas desde depósitos auxiliares por medio de bombas peristálticas. El catolito fue una solución buffer fosfato concentrada (pH 7,2) saturada con aire por burbujeo permanente en un depósito auxiliar. La velocidad de flujo en todos los compartimientos fue de  $10 \text{ ml min}^{-1}$ . El potencial de todos los electrodos se midió a lo largo de los experimentos contra electrodo de referencia Ag / AgCl - KCl sat situado en el centro de la cámara catódica

a)



b)



**Figura 6.1.** a) Representación esquemática del sistema experimental y b) fotografía del reactor de tres compartimentos.

La evolución de los gases no absorbibles (principalmente metano) de ambas cámaras anódicas se cuantificaron de forma independiente por diferencia de presión después de burbujeo en NaOH 1 M para eliminar el CO<sub>2</sub> y restos de otros ácidos. Todos los tratamientos se realizaron en incubadora a 36 ° C.

Se llevaron a cabo diferentes ensayos para obtener información acerca del enriquecimiento de la biopelícula y su desempeño. El **Test A** fue realizado con el objetivo de fomentar la formación de la biopelícula electrogénica a partir de los microorganismos autóctonos. Los ensayos se realizaron inoculando 0,36 l de aguas residuales con 0,04 l de lodo activado. El circuito se cerró para permitir el flujo de corriente y la evolución del sistema se controló a lo largo del tiempo. El valor de la resistencia se fijó en 1 kΩ. En algunos de los experimentos el valor de la resistencia se redujo de forma secuencial con el fin de proporcionar el potencial adecuado para el crecimiento bacteriano.

Una vez que la biopelícula fue cultivada en el test A, se realizaron varios tratamientos discontinuos en forma secuencial mediante la sustitución del efluente agotado por efluente fresco. Las condiciones operativas fueron las aplicadas en el test A, con la excepción del valor de la resistencia que en este caso se fijó en 325 Ω. Al obtener el mismo rendimiento en dos ciclos consecutivos, los resultados fueron considerados como representativos de una biopelícula madura ya adaptada para producir corriente (**Test B**).

Luego del Test B, la capacidad de la MFC para tratar la corriente de salida de un reactor anaeróbico convencional fue evaluada en el **Test C**. El reactor anaeróbico productor de metano utilizado fue el mostrado en la figura 2.1, el cual fue alimentado con el mismo efluente que la MFC y operado durante 80 días. La producción de metano y la DQO fue monitoreada con el fin de comparar las eficiencias energéticas con las obtenidas en la MFC. 0.4 l del efluente "agotado" en este reactor fueron alimentados a la MFC y circulados a través de la cámara anódica bajo las condiciones del test B.

Durante cada prueba, se tomaron muestras de las cámaras anódicas a intervalos regulares para realizar las mediciones analíticas. Las pruebas de control se llevaron a cabo simultáneamente en condiciones idénticas pero manteniendo el ánodo al potencial de circuito abierto a lo largo de los experimentos.

### 6.2.1- Microscopía de barrido electrónico (SEM) de Bacterias adsorbidas

Al final de los experimentos fueron tomadas muestras de gránulos de grafito con el fin de observar las bacterias adheridas. La biopelícula fue fijada por inmersión en una solución de glutaraldehído 2,5% durante 15 minutos, deshidratada por inmersión en una serie de soluciones alcohólicas (40, 60, 80 y 100% de etanol en agua ultrapura), secada por aire y bañada con un spray de oro para su observación en el SEM. Las muestras fueron observadas en un JEOL JSM-6460LV Scanning Electron Microscope.

### 6.2.2- Cálculo de eficiencias.

Con el fin de comparar el rendimiento de los tratamientos, la eficiencia coulombica ( $CE$ ) para el tratamiento en la MFC se calculó como propuso Logan (2007) (Ec. 6.1), donde  $F$  es la constante de Faraday,  $I$  es la corriente producida,  $V$  es el volumen de efluente tratado,  $\Delta DQO$  es la disminución de DQO y 8 son los gramos equivalentes por mol de electrones del oxígeno. La CE equivalente para el tratamiento metanogénico (Ec. 6.2) se calculó como la relación entre los moles de electrones recuperados como metano, considerando 8 moles de electrones por mol de metano ( $N_{CH_4}$ ), y los electrones consumidos durante el tratamiento anaeróbico ( $V \cdot \Delta DQO / 8$ ),

$$CE_{MFC} = \frac{8 \cdot \int_0^t I \cdot dt}{F \cdot V \cdot \Delta DQO} \quad (6.1)$$

$$CE_{CH_4} = \frac{8 \cdot N_{CH_4}}{V \cdot \Delta DQO / 8} \quad (6.2)$$

La eficiencia de tratamiento ( $TE$ ) representa la fracción de la DQO original que fue removida en el proceso. Esta fue calculada como muestra la ecuación 6.3 donde  $\bullet DQO$  es la DQO removida en el proceso y  $DQO_{t=0}$  representa la DQO inicial del efluente.

$$TE = 100 \cdot \frac{DQO_{t=0} - DQO_{t=tf}}{DQO_{t=0}} = 100 \cdot \frac{\Delta DQO}{DQO_{t=0}} \quad (6.3)$$

Finalmente, el porcentaje de energía liberada en una forma utilizable de la disponible en el efluente original ( $\%ER$ ) se calculó. Para el tratamiento en MFC se estimó como la

integral de la energía durante el tiempo del ensayo (Ec. 6.4). Para la producción de metano se consideraron los moles de metano producido ( $N_{CH_4}$ ) y el calor de combustión del metano ( $\Delta H = 890 \text{ KJ. mol}^{-1}$ ). Después de la limpieza de la corriente de gas, el  $CH_4$  se puede quemar en una central termoeléctrica con una eficiencia del 35% (eficiencia típica del ciclo de vapor Rankine), la energía eléctrica liberada se puede calcular como se muestra en la ecuación 6.5.

$$ER_{MFC} = \int_0^t E_{cell} \cdot I \cdot dt \quad (6.4)$$

$$ER_{CH_4} = 0.35 \cdot \Delta H \cdot N_{CH_4} \quad (6.5)$$

Stewart et al. (1984), determinó la energía disponible en el efluente de papa como 16,4 MJ por kilogramo de sólidos totales. El contenido de sólidos del efluente ( $TS$ ) en  $\text{kg.l}^{-1}$  fue estimado de acuerdo a métodos estandarizados (APHA 1998). Luego, la energía total disponible en el efluente ( $EA_T$ ) fue calculada como:

$$EA_T = 16.4 \cdot TS \cdot V \quad (6.6)$$

Así, el %ER resulta:

$$\% ER = \frac{ER_x}{EA_T} \quad (6.7)$$

donde  $x$  es MFC o  $CH_4$  según corresponda.

## 6.3 Resultados y Discusión.

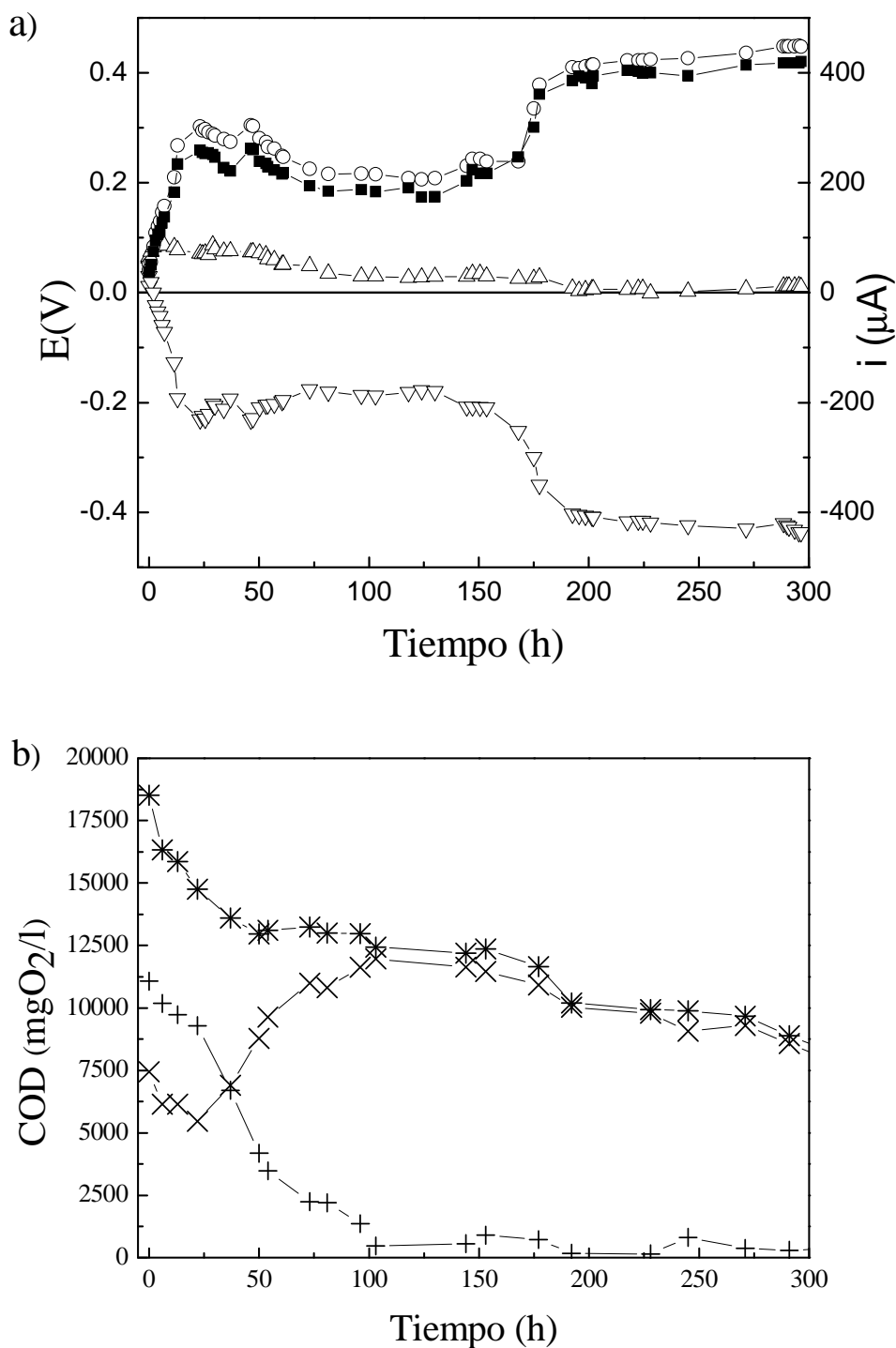
### 6.3.1- Enriquecimiento de biopelícula productora de electricidad a partir de un consorcio metanogénico.

Tras la polarización del electrodo mediante su conexión al cátodo de oxígeno se espera que se induzcan tanto el enriquecimiento como el crecimiento de la biopelícula productor de electricidad (Torres *et al.* 2009). La evolución del proceso fue seguida considerando la corriente de salida como un indicador del crecimiento del biopelícula, mientras que el

potencial de cada electrodo individual se determinó como una evidencia de la ocurrencia de las limitaciones cinéticas anódica o catódica. Los resultados se presentan en la figura 6.2. El potencial de la pila fue inicialmente muy bajo, pero aumentó constantemente durante las primeras 24 horas de tratamiento hasta aproximadamente 0,3 V. Como consecuencia, la salida de corriente aumentó de casi cero a aproximadamente 250  $\mu\text{A}$ . El potencial de la pila se mantuvo estable durante las siguientes 130 horas, pero después de 200 horas aumentó a aproximadamente 0,4 V. En consecuencia, la corriente alcanzó un valor de estado estacionario de aproximadamente 400  $\mu\text{A}$ . El potencial del cátodo se mantuvo estable alrededor de 0,0-0,1 V durante todo el experimento, evidenciando la ausencia de una limitación catódica en las condiciones experimentales seleccionadas. El potencial del ánodo conectado mostró dos períodos decrecientes, el primero a aproximadamente -0,2 V durante las primeras 30 horas y el segundo a aproximadamente -0,4 V después de 200 horas de tratamiento (Figura 6.2a).

La Figura 6.2-b muestra el progreso del proceso de tratamiento del efluente en términos de DQO soluble y sólida. Como puede verse, durante las primeras 100 horas la DQO sólida disminuye mientras que la DQO soluble aumenta, lo que parece ser el resultado de la acción de bacterias anaeróbicas hidrolíticas discutido en los capítulos anteriores (Gerardi 2003). Aunque no es una etapa directa de producción de electricidad, la acumulación típica de compuestos reducidos intermedios, incluyendo acetato y otros ácidos grasos volátiles de cadena corta (VFA) (Gerardi 2003), puede conducir al cambio potencial observado. Así, la acumulación de compuestos reducidos en la cámara anódica puede ser una de las razones para el primer incremento en el poder reductor de la misma. Además, estos compuestos pueden producir una baja corriente a través de la oxidación electroquímica directa (Martinez-Huitle y Ferro 2006). El cambio del potencial a valores negativos se observó también para el ánodo que se encontraba a circuito abierto, que alcanzó un potencial de aproximadamente -0,6 V (datos no presentados).

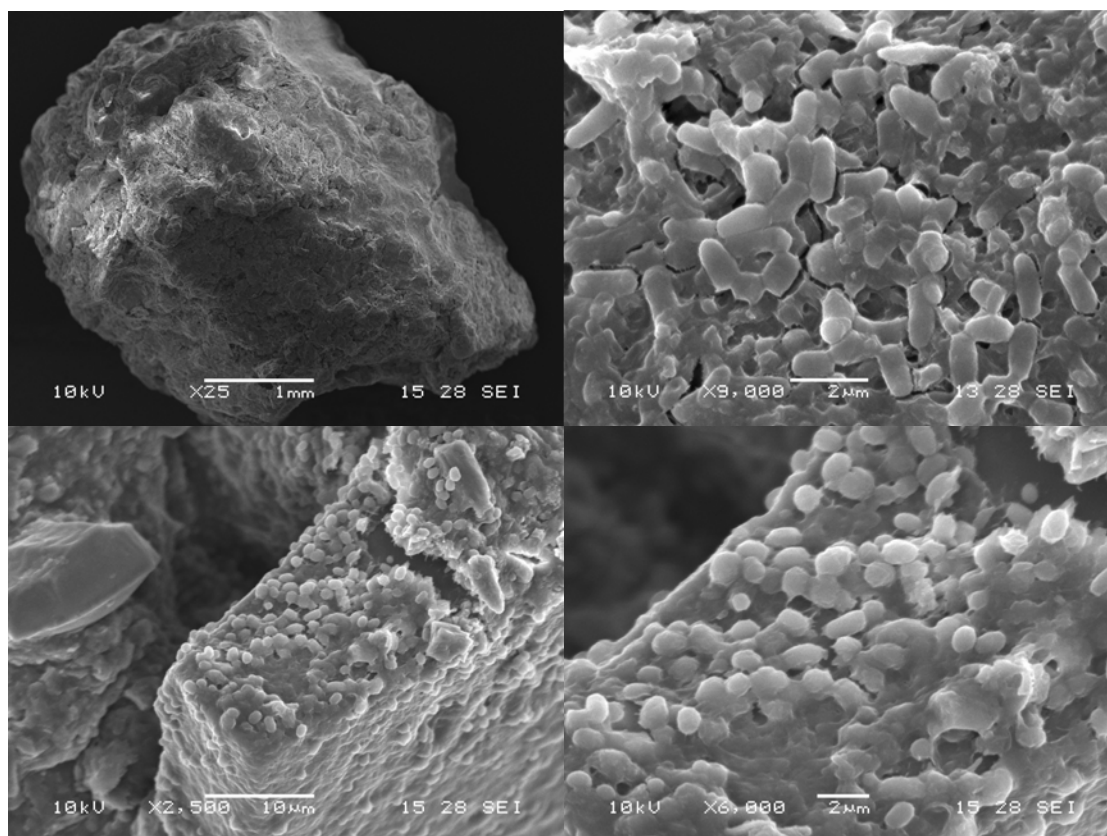
Una vez provistas las condiciones de polarización en la interfase del electrodo (Torres *et al.* 2009), los ácidos grasos volátiles (VFA), sirven como combustible para las bacterias productoras de electricidad que preferentemente crecen formando una biopelícula en el ánodo (Marsili *et al.* 2008; Schrott *et al.* 2011). El crecimiento de estas bacterias se evidencia por el aumento de la corriente de salida observada durante las primeras 200 hs



**Figura 6.2.** a) Evolución de la corriente de salida (cuadrados rellenos), diferencia de potencial (círculos vacíos) y potencial de cátodo (triángulos hacia arriba) y ánodo (triángulos hacia abajo) durante el enriquecimiento del biofilm. b) Evolución de la DQO total (\*), soluble (X) y sólida (+) durante el mismo experimento.

(Fig. 6.2). A partir de ese momento la DQO soluble disminuye a velocidad constante, lo cual se condice con una producción de corriente constante (Fig. 6.2). Esto sugiere una relación estrecha entre la disminución de la DQO y la producción de corriente a través de la actividad de los microorganismos productores de electricidad.

Para corroborar la presencia de la biopelícula sobre el ánodo de grafito granulado, se tomaron muestras de algunos gránulos del ánodo cuando la corriente de salida se estabilizó (después de 300 horas) para ser inspeccionado por microscopía electrónica de barrido. Se observó una biopelícula bien desarrollada compuesta principalmente por bacterias en forma de bastones y cocoides abarca prácticamente la totalidad de la superficie del electrodo (figura 6.3). La biopelícula parece estar estrechamente unido al electrodo que cubre ambos planos y los bordes de la superficie del grafito.



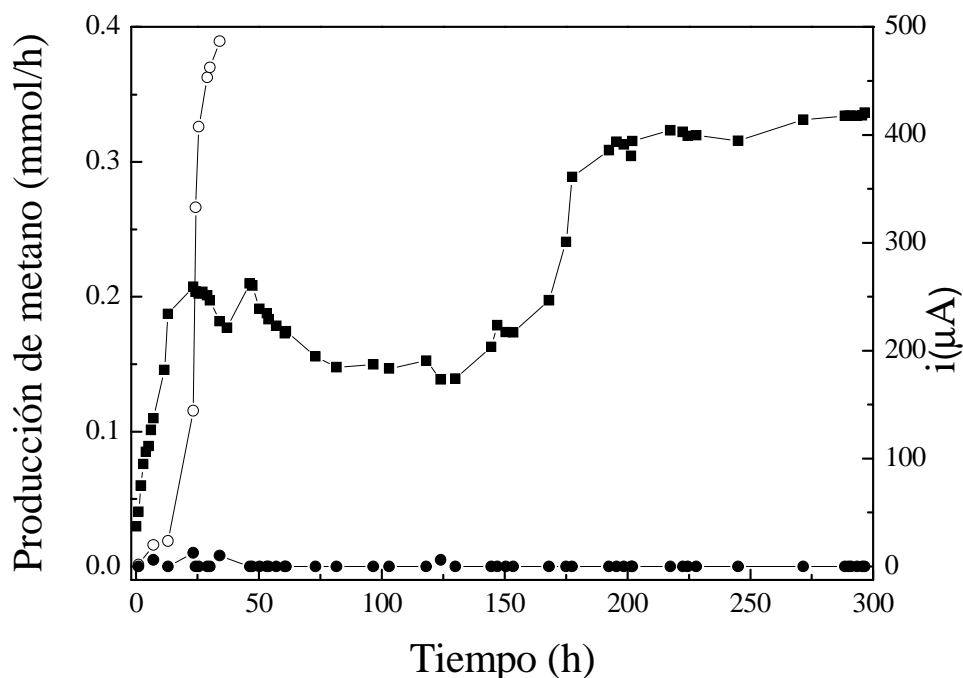
**Figura 6.3:** Imágenes de microscopía electrónica del biofilm desarrollado luego de 300 horas en un electrodo de grafito granulado durante el tratamiento del efluente. Resistencia externa: 1k(.



### **6.3.2 –Influencia de la producción de corriente en la generación de metano**

Es importante señalar que la producción de electricidad comenzó inmediatamente después de la acumulación de VFA. Como estos ácidos también sirven como combustible para las bacterias metanogénicas, su consumo bio-electroquímico se ha propuesto como inhibidor de la metanogénesis. Esta inhibición ha sido informada anteriormente por Ishii et al (2008), pero a la luz de los datos surgidos posteriormente no se ha podido generalizar. De hecho, se ha observado una generación de metano activa en varios reactores MFC que albergan comunidades microbianas mixtas (He *et al.* 2005; Kim *et al.* 2005), que sin embargo no fue sustancial en otros casos (Rabaey *et al.* 2004).

Aquí se observaron diferencias en la producción de metano entre el control y los experimentos a circuito cerrado. Después de un período de latencia de aproximadamente 10 horas se observó un rápido incremento en la evolución de metano en los experimentos de control (ánodo no conectado), llegando a superarse el límite de detección del dispositivo de medición (Fig. 6.4). Por otro lado, bajo condiciones de producción de electricidad, la producción de metano fue insignificante durante todo el experimento, lo que sugiere que la cosecha electrogénica de electrones de alguna manera inhibe este proceso (Fig. 6.4). He et al. (2005) han propuesto que el metano puede ser producido en una celda de combustible microbiana si la carga orgánica es superior a la capacidad oxidativa de los organismos productores de electricidad, permitiendo así la acumulación de compuestos reducidos que generan el ambiente fuertemente reductor requerido por los metanógenos para proliferar. En este sentido, la adquisición de los datos de potencial para cada electrodo individual abre la posibilidad de comprobar este postulado. Durante la fase de producción activa de metano, en el ánodo no conectado se midió un potencial de aproximadamente -0,6 V, evidenciándose así la ocurrencia de un ambiente reductor. Bajo las condiciones de producción de corriente por otro lado, el ánodo era fuertemente despolarizado a valores de potencial de aproximadamente -0,2 V. Para la producción de metano se requiere un potencial tan negativo como -0,3 V versus el electrodo normal de hidrógeno (SHE) (es decir -0,5 V vs Ag / AgCl) (Gerardi 2003). Así, la inhibición completa de la producción de metano que se muestra en la Figura 6.4 puede ser a consecuencia del inadecuado ambiente redox forzado por la producción de corriente.

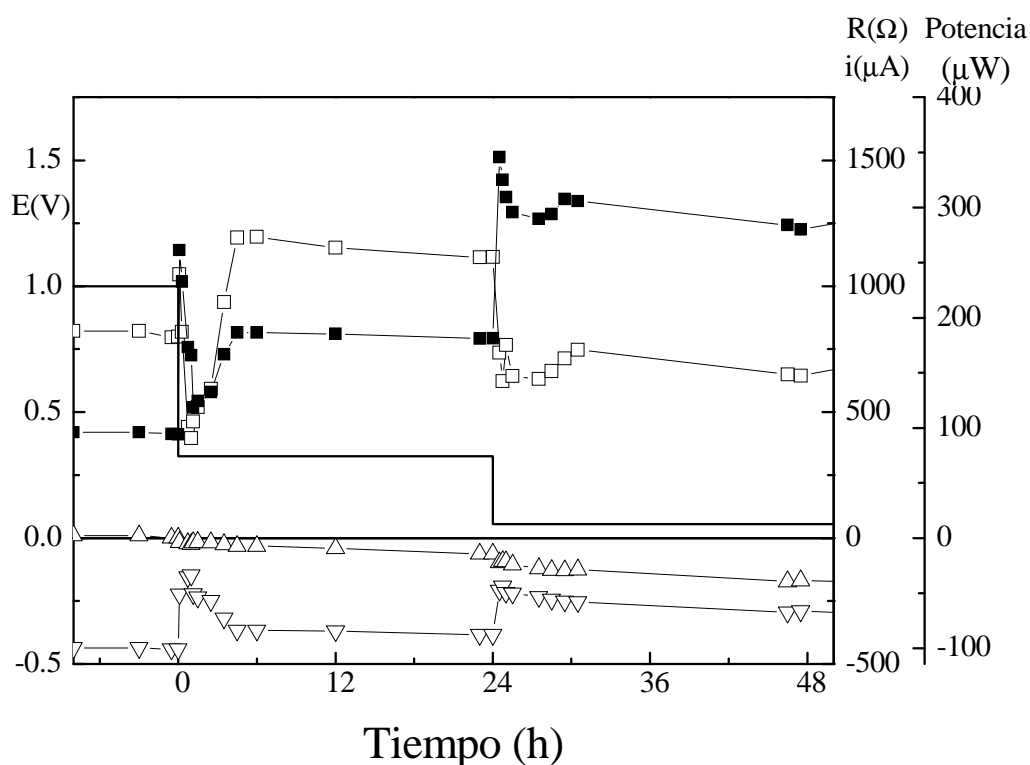


**Figura 6.4:** Comparación de la generación de corriente (cuadrados rellenos) y la tasa de producción de metano en el ánodo conectado (círculos rellenos) frente a la producción de metano en el ánodo de control no conectado (círculos vacíos) durante el enriquecimiento del biofilm producir de electricidad en una prueba típica.

### 6.3.3- Influencia de la resistencia externa.

Con el fin de favorecer el crecimiento de la biopelícula productora de electricidad una de las variables más importantes es el potencial de polarización del ánodo (Torres *et al.* 2009). Aunque todavía no se han establecido normas generales, el potencial de media onda de las moléculas que conectan el biofilm productor de electricidad con el electrodo es de  $-0,2$  V (SHE) ( $-0.4$  V (Ag /AgCl)) (Richter *et al.* 2009; Marsili *et al.* 2010; Schrott *et al.* 2011). Estudios de voltametría han demostrado claramente que la recolección de corriente está limitada por la acción de los citocromos y los resultados son máximos una vez que todos los citocromos están en el estado oxidado, a potenciales más allá de  $-0,2$  V (Ag / AgCl) (Schrott *et al.* 2011). Teniendo estos argumentos en cuenta, después del Test A la resistencia externa se redujo en dos etapas destinadas a mantener la polarización anódica en  $-0,2$  V (Figura 6.5). Los valores de resistencia resultantes en cada paso fueron de 325 y 50  $\Omega$ . Después de cada cambio en el valor de la resistencia la corriente mostró un pico

inicial, lo que evidencia la acumulación de carga en la etapa anterior. Luego, la corriente aumentó a valores de aproximadamente 750 y 1300  $\mu\text{A}$  para cada resistencia (Fig. 6.5). La estabilización de la corriente requirió entre 4 y 5 horas después de cada reducción en la resistencia externa. Se cree que esto es consecuencia de una adaptación biológica a las nuevas condiciones anódicas. Es importante observar que cada incremento en la corriente fue acompañado por el retorno del potencial del ánodo a valores más negativos. Lo cual evidencia una vez más la acumulación de carga en la interfase biofilm-electrodo (Schrott *et al.* 2011), e indica que la contraparte anódica de las celdas de combustible microbianas pueden soportar una reducción adicional de la resistencia externa para mejorar el rendimiento en corriente. Desafortunadamente, esto no pudo ser corroborado debido a la debilidad de la contraparte catódica, lo que queda demostrado por la polarización del cátodo a potenciales negativos (Figura 6.5). De acuerdo con los informes anteriores (Rismani-Yazdi *et al.* 2008), la reacción catódica se presenta aquí como la limitante de potencia bajo regímenes de alta corriente.



**Figura 6.5:** Evolución de la corriente (cuadrados rellenos), potencial de cátodo (triángulos hacia arriba), potencial de ánodo (triángulos hacia abajo) y potencia (cuadrados vacíos) a distintos valores de resistencia externa (línea).

Los valores de estabilización de corriente y potencia referidos al contenido de DQO y las tasas de degradación de DQO soluble para cada resistencia externa se presentan en la Tabla 6.1. La corriente obtenida por unidad de DQO aumenta progresivamente en cada paso, mientras que la potencia muestra un máximo a la resistencia intermedia. Esto presenta por lo menos dos opciones para la operación de la celda: a alta corriente, para acelerar el tratamiento del efluente, o a alta potencia para mejorar la producción de energía.

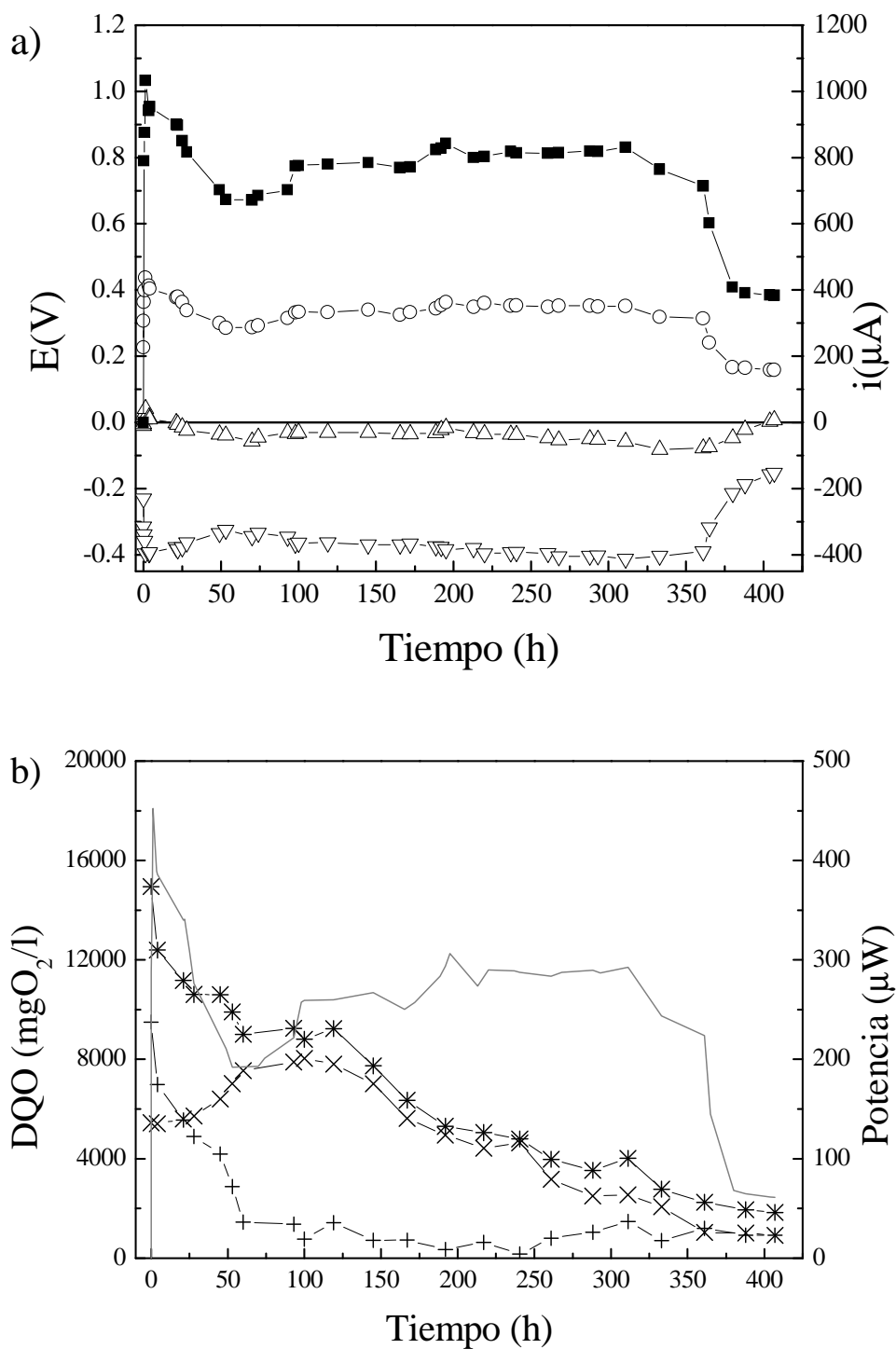
**TABLA 6.1:** VALORES DE CORRIENTE Y POTENCIA MÁXIMA ESTABLE REFERIDOS A LA CARGA ORGÁNICA (DQO) Y VELOCIDADES DE REMOCIÓN DE DQO PARA LAS DIFERENTES RESISTENCIAS EXTERNAS.

Valores de resistencia externa ( $\Omega$ )	1000·	325·	50·
Corriente/DQO ( $\mu\text{A.l.mgO}_2^{-1}$ )	0,049	0,108	<b>1,808</b>
Potencia/DQO ( $\mu\text{W.l.mgO}_2^{-1}$ )	0,022	<b>0,035</b>	0,023
Velocidad de remoción de DQO ( $\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	17,34 $\pm$ 3,42	12,66 $\pm$ 2,17	<b>22,54<math>\pm</math>1,86</b>

#### 6.3.4- Tratamiento del efluente en MFC

Luego de obtener una biopelícula bien desarrollada, el sistema fue operado discontinuamente en forma secuencial para obtener la máxima velocidad de conversión en energía adaptando la población microbiana para producir corriente (Kim *et al.* 2005; Min *et al.* 2005; Lasik *et al.* 2010). Esto típicamente requirió tres ciclos. Los resultados del último ciclo se presentan aquí (Test B) para comparar el desenvolvimiento de la MFC con una biopelícula estabilizada, con aquella previamente observada en el Test A.

El potencial de los electros, la corriente obtenida y los indicadores del tratamiento del efluente para el test B se muestran en la figura 6.6 a y b, respectivamente. El potencial de ánodo rápidamente se desplazó a valores muy negativos, provocando un potencial de celda de casi 0.4 V (figura 6.6 a). Este comportamiento es claramente diferente del observado en el test A. Junto con la gran diferencia de potencial, la corriente de salida fue alta desde un principio y duplicó los valores observados en el test A al mismo tiempo de tratamiento (Figs 6.2 a y 6.6 a). La conversión de la DQO sólida a soluble evolucionó como en el test A y de manera similar a lo observado en los capítulos anteriores, confirmando que esta etapa del proceso es independiente del proceso de generación de corriente.

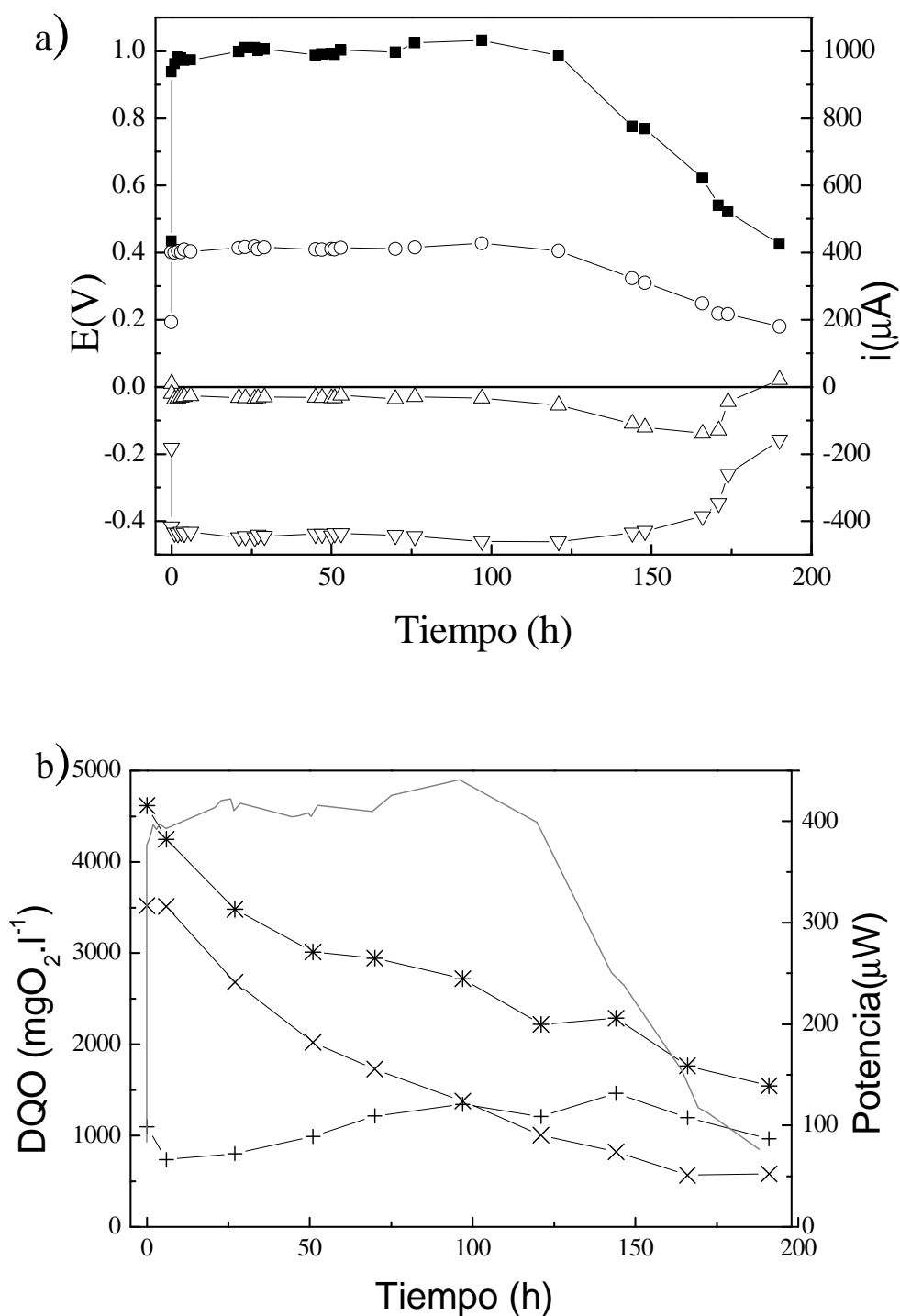


**Figura 6.6:** Evolución de la corriente de salida (cuadrados rellenos), diferencia de potencial (círculos vacíos), potencial de cátodo (triángulos hacia arriba) y ánodo (triángulos hacia abajo) durante el Test B. b) Evolución de la DQO total (\*), soluble (X) y sólida (+) y la potencia generada (línea) durante el mismo experimento

El tratamiento completo demoró apenas 400 horas (figura 6.6 b) en comparación con las casi 1000 horas requeridas durante el crecimiento del biofilm. Una vez que la DQO soluble alcanzó su máximo, el potencial de ánodo permaneció estable a  $-0.4V$  y la producción de corriente fue constante. La reducción de la DQO también fue constante a una velocidad de  $26,23 \pm 1,71 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  hasta que el efluente fue completamente agotado (figura 6.6 b). Estos resultados demuestran como el comportamiento de una biopelícula generadora de corriente puede ser optimizado en aplicaciones industriales de tratamiento de efluentes mediante la operación de ciclos secuenciales discontinuos.

### 6.3.5- Post tratamiento en MFC

Luego de la digestión anaeróbica convencional se requiere un post-tratamiento para alcanzar los estándares de descarga de efluentes (Chan *et al.* 2009). La tecnología de MFC ha sido propuesta como una buena alternativa para complementar los esquemas de tratamiento (Aelterman *et al.* 2006; Pham *et al.* 2006; Rabaey *et al.* 2010). Esta propuesta se basa principalmente en la posibilidad de operar la MFC a temperatura ambiente y a bajas concentraciones de DQO, las cuales no son condiciones favorables para el tratamiento metanogénico. El test C fue desarrollado para evaluar la aplicabilidad de un post-tratamiento en una MFC para tratar la corriente efluente de un reactor anaeróbico convencional. Los resultados de las medidas eléctricas obtenidas durante este experimento, así como los parámetros relevantes del tratamiento, son mostrados en la figura 6.7. Como previamente mostró el test B, la corriente de salida inmediatamente alcanzó un valor estable de casi  $1000 \mu A$  a un potencial de celda cercano a  $0,4V$  (figura 6.7 a). La corriente y el potencial permanecieron constantes por casi 150 horas de tratamiento antes del agotamiento del efluente. La DQO sólida fue inicialmente baja en este caso y permaneció constante cercano a los  $1000 \text{ mg.l}^{-1}$  a lo largo del proceso de producción de energía (figura 6.7 b), sugiriendo que ya no puede ser reducido más en un post-tratamiento con MFC. Las posibilidades de una reducción adicional de la carga orgánica recaen entonces en el consumo de la DQO soluble, la cual se observa como decrece a velocidad casi constante hasta un valor final por debajo de los  $700 \text{ mg l}^{-1}$  (figura 6.7 b) cumpliendo con la legislación local (Autoridad del Agua 2003). Esto representa una reducción de casi un 80% en la DQO soluble y de un 62% en la DQO total que ingresa a la MFC.



**Figura 6.7:** Evolución de la corriente de salida (cuadrados rellenos), diferencia de potencial (círculos vacíos), potencial de cátodo (triángulos hacia arriba) y ánodo (triángulos hacia abajo) durante el Test C. b) Evolución de la DQO total (\*), soluble (X) y sólida (+) y la potencia generada (línea) durante el mismo experimento

### 6.3.6 Comparación de las alternativas de tratamiento.

Con el fin de ilustrar la utilidad potencial de la tecnología de MFC en aplicaciones industriales, la Tabla 6.2 resume los resultados de los tres esquemas alternativos estudiados en este capítulo para el tratamiento de efluente del procesamiento de papa: a) la producción de electricidad en un tratamiento en MFC, b) el tratamiento convencional en un reactor metanogénico y c) un tratamiento metanogénico seguido por un post-tratamiento en MFC.

**TABLA 6.2:** EFICIENCIAS Y PARÁMETROS RELACIONADOS PARA LOS TRATAMIENTOS ESTUDIADOS.

Tratamiento	MFC	Anaeróbico convencional	Convencional + MFC
Tiempo de operación(h)	400	1800	2000
TE	87%	75%	91% (62% <sup>a</sup> )
CE	1,73%	33,6%	28.2% (4,12% <sup>a</sup> )
%ER	0,3%	7,4%	7.6% (0,2% <sup>a</sup> )

a- en la etapa de post-tratamiento en MFC.

Como se muestra en la figura 6.6 y en la tabla 6.2 el tratamiento en MFC (Test B) requiere alrededor de 400 hs para consumir un 87% de la carga orgánica inicial cayendo dentro de las conversiones previamente reportadas (Liu *et al.* 2004; Min *et al.* 2005; Aelterman *et al.* 2006; Du *et al.* 2007; Venkata Mohan *et al.* 2008). Esto claramente supera la degradación alcanzada durante la degradación metanogénica que alcanzó a convertir solo un 75% de la DQO inicial. Los valores de DQO sólida final estuvieron en el mismo rango con 930 y 1100 mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup> para el tratamiento productor de electricidad y para el productor de metano, respectivamente, mientras que la DQO soluble fue notablemente menor en el tratamiento en MFC con 950 versus 5520 mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup> en el tratamiento metanogénico. Esto claramente indica que existe carga orgánica refractaria al tratamiento anaeróbico convencional que puede ser consumida en una MFC.



---

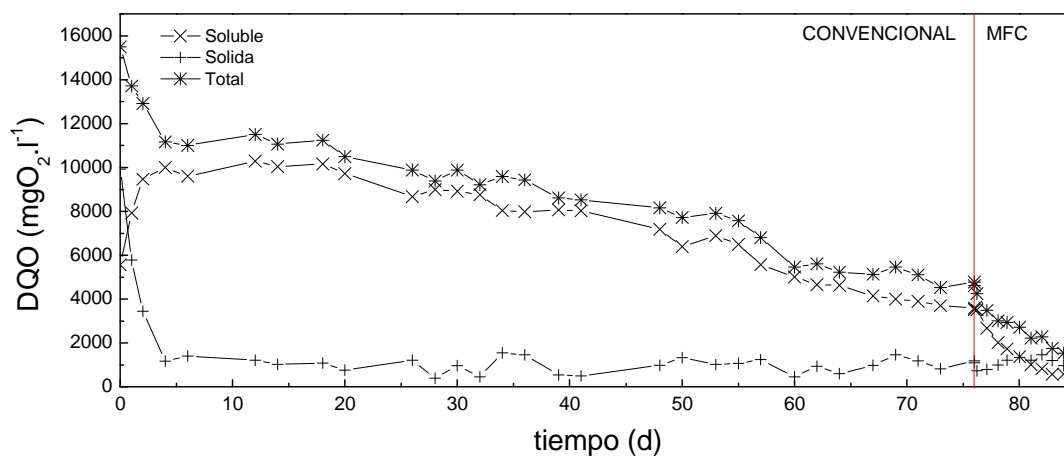
En contraposición al corto tiempo de operación y la mayor remoción de DQO, la energía recuperada en la MFC fue extremadamente baja, con solo el 0,3% de la energía química disponible en el efluente recuperada como energía eléctrica. Esto contrasta con el 7,4% recuperada en el tratamiento metanogénico.

El bajo rendimiento energético del tratamiento productor de electricidad está claramente relacionado con su baja eficiencia coulombica. Menos de un 2% de los electrones disponibles en el efluente fueron recuperados como corriente en el caso presentado (Tabla 6.2), contrastando con el 33% recuperado como metano en el proceso convencional. Mientras que valores de CE del 75% fueron reportados para moléculas no fermentables como acetato (Aelterman *et al.* 2006; Kim *et al.* 2007; Torres *et al.* 2007), ellos están en el rango de 40-70% para substratos fermentables puros como propionato o etanol (Torres *et al.* 2007; Lee *et al.* 2008; Parameswaran *et al.* 2009). Valores aun más bajos de alrededor de 25-30% se reportaron para efluentes sintéticos o químicamente simples (Min *et al.* 2005; Aelterman *et al.* 2006) para caer hasta 0,8-13% en el caso de efluentes complejos (Liu *et al.* 2004; He *et al.* 2005; Aelterman *et al.* 2006; Cercado-Quezada *et al.* 2010).

Ya que no se observó producción de metano durante el tratamiento en MFC, el pobre desenvolvimiento energético puede ser atribuido a alguno de los siguiente factores: producción de biomasa, presencia de aceptores alternativos de electrones, producción de hidrógeno molecular y presencia de oxígeno molecular que pudo permear del compartimiento catódico a través de la membrana de intercambio. Dado que se reportaron consumos de electrones alrededor de 14-16% para producción de biomasa a partir de substratos fermentables (Lee *et al.* 2008; Parameswaran *et al.* 2009) y considerando la complejidad del efluente, no puede esperarse que la biomasa en el biofilm consuma menos que ese porcentaje en este caso. Aunque se desconoce la composición química detallada del efluente, el contenido de especies nitrogenadas y azufradas, así como iones metálicos, es generalmente bajo (menor a un 5%) en este tipo de efluentes (Gerardi 2003; Liu *et al.* 2004), por lo que no representarían un fuga significativa de electrones. La producción de hidrógeno no fue medida en estos experimentos, pero estimaciones basadas en balances de masa generales para la producción de hidrogeno por fermentación indican que un máximo de casi un 30% de los electrones disponibles en el efluente pueden ser convertidos en H<sub>2</sub> (Parameswaran *et al.* 2009). Este gas puede ser perdido a través de la

corriente gaseosa de salida y retenido en la trampa de gases sin ser convertido a metano por las bacterias acetoclásticas a causa del potencial reductor desfavorable para su proliferación (He *et al.* 2005). Finalmente, considerando el coeficiente de transferencia de masa del oxígeno a través de la membrana Nafion 117 ( $1,3 \times 10^{-4}$  cm/s) (Kim *et al.* 2007) se calculó un flujo máximo de  $4,7 \times 10^{-2}$  mgO<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> desde la cámara catódica, acumulando 47,05 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> durante todo el test, lo cual representa que sólo un 0,5% de los electrones disponibles en el efluente pudieron ser directamente oxidados por el oxígeno.

Los resultados presentados refuerzan la idea de que un esquema de tratamiento combinado es la opción más conveniente para el tratamiento del efluente de la industria del procesado de papa. Como muestra la tabla 6.2 el post-tratamiento en la MFC consume un 62% de la carga orgánica que ingresa en él, lo cual sumado al consumo del paso metanogénico acumula un consumo del 91% de la carga contaminante original. La CE para la etapa de postratamiento en MFC fue del 4,12% cayendo dentro de los valores reportados para efluentes reales (Liu *et al.* 2004; Aelterman *et al.* 2006; Du *et al.* 2007). Esta mejora indica cómo la corriente de salida de un reactor anaeróbico es una mejor alimentación para la MFC que el efluente original. Esta observación es respaldada también por la estabilización del efluente a un valor de DQO soluble menor al final del tratamiento (580 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>). Es importante notar que la recuperación de energía total para el esquema combinado fue 7,6% (Tabla 6.2), lo cual no representa un gran incremento respecto de la etapa productora de metano. La figura 6.8 muestra como la mayor cantidad de la DQO total se consume durante el tratamiento metanogénico a través de diversos procesos catabólicos, entre los que se incluye la hidrólisis de la DQO sólida. Sin embargo es en la etapa de post-tratamiento donde la alta carga orgánica soluble refractaria al tratamiento original es degradada. La aplicación de una MFC aguas abajo del proceso anaeróbico convencional reduce aun más la carga orgánica contaminante en un tiempo relativamente corto. De acuerdo con Aelterman *et al.* (2006) y Pham *et al.* (Pham *et al.* 2006), aquí se demuestra que la digestión anaeróbica y la tecnología de MFC tienen más probabilidades de éxito complementándose que compitiendo.



**Figura 6.8:** Evolución de la DQO total (\*), soluble (X) y sólida (+) durante el tratamiento combinado

#### 6.4 Conclusiones del Capítulo

Se demostró que se puede enriquecer una biopelícula productora de electricidad directamente en el ánodo de una MFC a partir de un consorcio bacteriano metanogénico. Aunque el tratamiento en la MFC puede reducir la DQO del efluente relativamente rápido, su eficiencia energética aun no es lo suficientemente alta como para postularla como una alternativa directa del tratamiento convencional. Por el contrario, cuando se colocó aguas abajo del tratamiento convencional, la MFC redujo la carga orgánica del efluente aun más, convirtiéndola en una posibilidad atractiva para ser usada en esquemas de tratamiento de efluentes de múltiples etapas.

## Referencias del capítulo

- Aelterman, P., Rabaey, K., Clauwaert, P. y Verstraete, W. (2006). *Microbial fuel cells for wastewater treatment*. Water Sci. Technol. 54(8): 9-15.
- Aelterman, P., Rabaey, K., Clauwaert, P. y Verstraete, W. (2006). *Microbial fuel cells for wastewater treatment*. Water Sci. Technol. 54(8): 9-15.
- APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA, American Public Health Association/American water works Association/Water environment federation.
- Autoridad del Agua, P. d. B. A. (2003). Resolución 336/03. M. A. A. y. P.
- Busalmen, J. P., Esteve-Núñez, A., Berná, A. y Feliu, J. M. (2008). *C-Type Cytochromes Wire Electricity-Producing Bacteria to Electrodes*. Angew. Chem. Inter. Ed. 47(26): 4874-4877.
- Busalmen, J. P., Esteve-Núñez, A. y Feliu, J. M. (2008). *Whole Cell Electrochemistry of Electricity-Producing Microorganisms Evidence an Adaptation for Optimal Exocellular Electron Transport*. Environ. Sci. Technol. 42(7): 2445-2450.
- Cercado-Quezada, B., Delia, M.-L. y Bergel, A. (2010). *Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell*. Bioresour. Technol. 101(8): 2748-2754.
- Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L. y Hassell, D. G. (2009). *A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater*. Chem. Eng. J. (Lausanne) 155(1-2): 1-18.
- De Schamphelaire, L. y Verstraete, W. (2009). *Revival of the biological sunlight-to-biogas energy conversion system*. Biotechnol. Bioeng. 103(2): 296-304.
- Du, Z., Li, H. y Gu, T. (2007). *A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotechnol. Adv. 25(5): 464-482.
- Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. New Jersey, John Wiley and sons.
- He, Z., Minteer, S. D. y Angenent, L. T. (2005). *Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell*. Environ. Sci. Technol. 39(14): 5262-5267.
- Huang, J., Yang, P., Guo, Y. y Zhang, K. (2011). *Electricity generation during wastewater treatment: An approach using an AFB-MFC for alcohol distillery wastewater*. Desalination In Press, Corrected Proof.
- Ishii, S. i., Hotta, Y. y Watanabe, K. (2008). *Methanogenesis versus Electrogenesis: Morphological and Phylogenetic Comparisons of Microbial Communities*. Biosci. Biotechnol. Biochem 72(2): 286-294.
- Kim, J. R., Cheng, S., Oh, S.-e. y Logan, B. E. (2007). *Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells*. Environ. Sci. Technol. 41: 1004-1009.
- Kim, J. R., Min, B. y Logan, B. E. (2005). *Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 68(1): 23.
- Lasik, M., Nowak, J., Krzywonos, M. y Cibis, E. (2010). *Impact of batch, repeated-batch (with cell recycle and medium replacement) and continuous processes on the course and efficiency of aerobic thermophilic biodegradation of potato processing wastewater*. Bioresour. Technol. 101(10): 3444-3451.
- Lee, H.-S., Parameswaran, P., Kato-Marcus, A., Torres, C. I. y Rittmann, B. E. (2008). *Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates*. Water Res. 42(6-7): 1501-1510.
- Liu, H., Ramnarayanan, R. y Logan, B. E. (2004). *Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell*. Environ. Sci. Technol. 38(7): 2281-2285.
- Logan, B. E. (2007). Microbial Fuel Cells. New Jersey, John Wiley and Sons, Inc.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. y Rabaey, K. (2006). *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*. Environ. Sci. Technol. 40(17): 5181-5192.
- Marsili, E., Rollefson, J. B., Baron, D. B., Hozalski, R. M. y Bond, D. R. (2008). *Microbial Biofilm Voltammetry: Direct Electrochemical Characterization of Catalytic Electrode-Attached Biofilms*. Appl. Environ. Microbiol. 74(23): 7329-7337.
- Marsili, E., Sun, J. y Bond, D. R. (2010). *Voltammetry and Growth Physiology of Geobacter sulfurreducens Biofilms as a Function of Growth Stage and Imposed Electrode Potential*. Electroanalysis 22(7-8): 865-874.

- Martin, E., Savadogo, O., Guiot, S. R. y Tartakovsky, B. (2010). *The influence of operational conditions on the performance of a microbial fuel cell seeded with mesophilic anaerobic sludge*. *Biochemical Engineering Journal* 51(3): 132-139.
- Martinez-Huitle, C. A. y Ferro, S. (2006). *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*. *Chem. Soc. Rev.* 35(12): 1324-1340.
- Min, B., Kim, J., Oh, S., Regan, J. M. y Logan, B. E. (2005). *Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells*. *Water Research* 39(20): 4961-4968.
- Parameswaran, P., Torres, C. I., Lee, H. S., Krajmalnik-Brown, R. y Rittmann, B. E. (2009). *Syntrophic Interactions Among Anode Respiring Bacteria (ARB) and Non-ARB in a Biofilm Anode: Electron Balances*. *Biotechnol. Bioeng.* 103(3): 513-523.
- Pham, T. H., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schampelaire, L. D., Boon, N. y Verstraete, W. (2006). *Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology*. *Eng. Life Sci.* 6(3): 285-292.
- Rabaey, K., Angenent, L., Schroder, U. y Keller, J. (2010). *Bioelectrochemical Systems*. London, IWA.
- Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S. D., Verhaege, M. y Verstraete, W. (2004). *Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer*. *Applied Environmental Microbiology* 70(9): 5373-5382.
- Rabaey, K. y Verstraete, W. (2005). *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation*. *Trends in Biotechnology* 23(6): 291.
- Richter, H., Nevin, K. P., Jia, H., Lowy, D. A., Lovley, D. R. y Tender, L. M. (2009). *Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant Geobacter sulfurreducens on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer*. *Energy Environ. Sci.* 2(5): 506-516.
- Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy, A. D. y Tuovinen, O. H. (2008). *Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview*. *J. Power Sources* 180(2): 683-694.
- Rodrigo, M. A., Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Sáez, C. y Linares, J. J. (2007). *Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell*. *J. Power Sources* 169(1): 198-204.
- Schrott, G. D., Bonanni, P. S., Robuschi, L., Esteve-Nuñez, A. y Busalmen, J. P. (2011). *Electrochemical insight into the mechanism of electron transport in biofilms of Geobacter sulfurreducens*. in press (doi: 10.1016/j.electacta.2011.07.001).
- Stewart, D. J., Bogue, M. J. y Badger, D. M. (1984). *Biogas production from crops and organic wastes 2. Results of continuous digestion tests*. *New Zealand J. Sci.* 27(3): 285-294.
- Torres, C. I., Kato Marcus, A. y Rittmann, B. E. (2007). *Kinetics of consumption of fermentation products by anode-respiring bacteria*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 77(3): 689-697.
- Torres, C. s. I., Krajmalnik-Brown, R., Parameswaran, P., Marcus, A. K., Wanger, G., Gorby, Y. A. y Rittmann, B. E. (2009). *Selecting Anode-Respiring Bacteria Based on Anode Potential: Phylogenetic, Electrochemical, and Microscopic Characterization*. *Environ. Sci. Technol.*
- Venkata Mohan, S., Mohanakrishna, G., Reddy, B. P., Saravanan, R. y Sarma, P. N. (2008). *Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment*. *Biochemical Engineering Journal* 39(1): 121-130.
- Venkata Mohan, S., Raghavulu, S. V., Peri, D. y Sarma, P. N. (2009). *Integrated function of microbial fuel cell (MFC) as bio-electrochemical treatment system associated with bioelectricity generation under higher substrate load*. *Biosensors and Bioelectronics* 24(7): 2021-2027.
- Venkata Mohan, S., Raghuvulu, S. V., Srikanth, S. y Sarma, P. N. (2007). *Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell under acidophilic condition using wastewater as substrate: influence of substrate loading rate*. *Curr. Sci.* 92(12): 1720-1726.
- Venkata Mohan, S., Saravanan, R., Veer Raghuvulu, S., Mohanakrishna, G. y Sarma, P. N. (2008). *Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microflora: effect of catholyte*. *Bioresour. Technol.* 99: 596-603.

# Conclusiones de la tesis.

Durante el desarrollo de esta tesis se ha logrado estudiar, comprender y modelar de la biodegradación anaeróbica de contaminantes de la industria del procesado de papa y sus alternativas de tratamiento.

Se ha desarrollado un método de discriminación entre las fracciones inertes y biodegradables de la DQO presentes en un efluente de la industria de la papa durante su tratamiento anaeróbico. Cada una de ellas fue estimada, tanto en su forma sólida como soluble. Se estudió la degradación de ambas fracciones a fin de obtener valores que permitieron realizar un modelado del proceso de descontaminación que tiene en cuenta el sistema de reacciones serie paralelo involucrado y la distribución de los diferentes componentes.

Los parámetros cinéticos y los coeficientes de rendimiento se evaluaron basados en este fraccionamiento para el modelo propuesto. Los datos de caracterización y los coeficientes de rendimiento obtenidos aquí, junto con los parámetros cinéticos son útiles para modelar el proceso de degradación anaeróbica basándose en variables

globales que son fáciles de medir. Este primer modelo ha demostrado su capacidad para predecir el comportamiento del sistema

Dicho modelo fue validado de forma cruzada para una aplicación real. Se obtuvieron para ello los parámetros cinéticos de un efluente real y se realizó la predicción del comportamiento de un reactor industrial real modelado como combinación de reactores ideales. Luego se analizó el proceso y se observó que un aumento en el reciclo favorece al proceso en su conjunto por lo que es conveniente operar al mayor reciclo operativamente posible. En caso de trabajar con un reciclo menor por cuestiones operativas, existen combinaciones en los volúmenes TAC-TUB que maximizan la producción de metano. El análisis paramétrico demostró ser la herramienta más adecuada para analizar sistemas de ecuaciones múltiples.

Con el fin de adaptar el modelo desarrollado y hacerlo aplicable a un mayor rango se estudió el efecto de las diferentes fracciones orgánicas sobre el proceso de degradación anaeróbica y la producción de metano. Las diferentes fracciones orgánicas fueron caracterizadas en diferentes condiciones y se estudió su influencia sobre los parámetros cinéticos. Se llegó a la conclusión de que la variable que más afecta a la degradación en su conjunto es la carga orgánica total, mientras que la fracción orgánica particulada biodegradable afecta negativamente a la etapa de hidrólisis. La etapa de degradación soluble se ve principalmente afectada por la relación inóculo-carga orgánica total de manera positiva y en segundo grado inhibida por la carga orgánica total. El coeficiente de rendimiento en metano debido a la degradación de material particulado demostró no tener dependencia con ninguna de las variables y permanece constante en todas las experiencias. Por el contrario el coeficiente de rendimiento en metano debido a la degradación de material soluble demostró una fuerte dependencia lineal con la carga orgánica total y con la cantidad de inóculo inicial.

Aunque los parámetros correlacionados demostraron no ser capaces de predecir el comportamiento de las diferentes especies, la información recabada permitió desarrollar un modelo generalizado que considera inhibición por sustrato y el efecto de la concentración de biomasa en la etapa de hidrólisis e inhibición no competitiva por carga orgánica total en la etapa de degradación de material soluble biodegradable y en el rendimiento de metano. Dicho modelo generalizado ha sido capaz de predecir satisfactoriamente la evolución de las diferentes especies en todo el rango estudiado

con único conjunto de parámetros. Esto es de vital importancia en sistemas de aplicación real donde las posibles fluctuaciones en la alimentación afectan el desempeño del proceso en su conjunto y representa una mejora considerable del modelo original propuesto.

Otra variable que puede afectar la cinética del proceso de forma significativa es la disponibilidad o deficiencia de macro y micro-nutrientes. Por esta razón se analizó el efecto de macro y micro nutrientes sobre la degradación anaeróbica. Se estudiaron para esto los efectos de fuentes alternativas de nutrientes sobre el desempeño del proceso. De acuerdo con lo estudiado se puede concluir que: El efluente original presenta una deficiencia en nitrógeno que debe ser suplementado para mejorar la velocidad de degradación. La adición de las fuentes alternativas de nutrientes cambio la etapa limitante a la hidrólisis. Aunque el ensayo suplementado con harina de soja presentó la mejor conversión final, su degradación fue más lenta que la del control no suplementado. El ensayo suplementado con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + MS mostró la mayor velocidad de degradación. Además, tanto el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como MS son necesarios para mejorar la velocidad de degradación. La fracción de DQO residual es similar en los ensayos con peptona, lodo aeróbico y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + MS. Sin embargo la fracción de DQO soluble fue menor para el ensayo con lodo aeróbico. El lodo aeróbico presentó deficiencias de Co y Mo cuando se uso como suplemento de nutrientes. Finalmente, teniendo en cuenta las ventajas y desventajas previamente discutidas, el lodo aeróbico parece ser la mejor opción entre las estudiadas para suministrar nutrientes en aplicaciones industriales.

Finalmente se estudió el tratamiento del efluente en celdas de combustible microbianas (MFC). Se estudió la degradación del efluente por medio de una MFC. Se demostró que se puede enriquecer una biopelícula productora de electricidad directamente en el ánodo de una MFC a partir de un consorcio bacteriano metanogénico. Aunque el tratamiento en la MFC puede reducir la DQO del efluente relativamente rápido, su eficiencia energética aún no es lo suficientemente alta como para postularla como una alternativa directa del tratamiento convencional. Por el contrario, cuando se colocó aguas abajo del tratamiento convencional, la MFC redujo la carga orgánica del efluente aún más, convirtiéndola en una posibilidad atractiva para ser usada en esquemas de tratamiento de efluentes de múltiples etapas.



# Agradecimientos

Por Orden de aparición en estricto orden Cronológico

A Hera, por la Catarsis

A mis padres Mario y María Elena por recibirme de nuevo en su hogar (twice) por unos meses (50 y contando), por estar sin invadir, por bancarme en las decisiones, compartiendolas o no, entendiendolas o no.

A mis hermanos Martín y Andrea y mis cuñados Melina y Adrián, por estar que no es poco, por los domingos en familia y los domingos sin familia.

A mi Abuelo Luis. Autor de la celebre frase: "Nacho va a tener 40 años y va a seguir estudiando".

A los amigos preexistentes, el Polaco, Paco, Mati, Bernie, Gastón y al *Grupete* (con tío incluido) por sobrevivir a mi particular manera de "cuidar" a los amigos.

A Froilán, por aceptarme, por dirigirme y por guiarme. Por darme libertad de acción. Por bancarme la terquedad y la vazcada. Por ser tan buen tipo. Pero fundamentalmente por la olla de acero inoxidable.

A Noemí, por hacer posible este nexo entre universidades, por la palabra justa en el momento exacto y por el apoyo incondicional.

Al GIB, a los que estaban a los que pasaron y a los que vendrán: Silvia, Erika, Elena, Meli, Coti, Nico... Sus satélites, Jorge, Kari, Hernan..., por los eventos sociales y los academicos. Por lo escrito, lo leído y lo conversado en estos 5 años. Y principalmente a Naty, por dejarme conocerla a pesar de conocernos hace años, por compartir los ataques de ira y las frustraciones y por convertirse paulatinamente en una excelente amiga.

A la división Catálisis, en particular al Negro, a Carmiña, a Ale y a Luli. Por brindar el apoyo logístico/emocional necesario y las ideas oportunas. Por compartir momentos de ocio y de trabajo, sin terminar de definir bien las fronteras.

A Coty, por aguantarme durante la mayoría de este proceso, en las malas y en las peores. Por haber sido mi compañera en la vida. Por seguirme en las aventuras. Por enseñarme sin querer. Por compartir. A sus padres Ricardo y Gloria, por adoptarme y a sus hermanos, tíos, cuñados y sobrinos por hacerme sentir parte de su familia.

Al grupo de electromicrobiología. A su Gurú Juan Pablo y a sus secuaces Luchi, Seba, Schrott, Amor, Leo y Vicky. Por hacerme participe de su ciencia y de sus asados. Pero fundamentalmente por hacerme participe de los "fernetes" de José.

A las cátedras de Ingeniería de las reacciones químicas: A Carmen, Patricia, Ale, Luli, Naty y a todos los alumnos que pasaron por las aulas en estos años. Por permitirme desempeñar la Docencia, por hacerme disfrutarla y por dejarme transmitirles un poquito de mi subjetividad. Pero fundamentalmente quiero agradecerle a Laurita, porque a pesar de haber sido mi jefa, mi directora, mi profesora, mi compañera de tablas, mi colega, mi JTP, mi amiga y hasta por momentos mi madre, nunca dejó de tratarme como un igual, de consultarme y de aconsejarme, me dio confianza y libertad, supo delegar y supo no delegar, supo apoyarse y supo pedir ayuda. Supo formarme, supo enseñarme a ser como ella es, una persona fantástica y una profesional excelente. Y lo hizo de la única forma que puede hacerse: Con el ejemplo.

A Gladys, por llevarme y traerme.

A los co-autores, los editores, los reviewers, los chairman, los decanos, los secretarios, etc. Por mantener al sistema.

A mis jurados, por las correcciones y por "hacerlo posible". Por aceptar los apurones y los cambios de último momento.

Y respetando el estricto orden cronológico, ha quedado para el final, Patricia Haure, porque nunca dejaré de agradecerle. Por ser mi madrina académica. Por guiarme en un principio. Por soltarme la mano, por agarrarme la mano. Por ponerme los puntos cuando fue necesario. Por indicarme con el ejemplo, los estándares de excelencia, tanto en el laboratorio como en el aula. Por ser una excelente investigadora y una profesora inspiradora, pero fundamentalmente por ser mejor persona. Por actuar como madre preocupada y protectora. Por aceptarme como soy, medio renegado y medio vago. Por darme siempre un voto de confianza. Y por estar siempre.

# Apéndice A.

## Producido durante el desarrollo de la Tesis

### Publicaciones en revistas con referato con contenido de la tesis:

**DURRUTY, IGNACIO; BONANNI, PABLO SEBASTIAN; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; BUSALMEN, JUAN PABLO.** Evaluation of potato-processing wastewater treatment in a microbial fuel cell. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*; Año: 2012 vol. 105 p. 81 - 87

**DURRUTY, IGNACIO; ZARITZKY, NOEMI E.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN.** Kinetic studies on the anaerobic degradation of soluble and particulate matter in potato wastewater. *BIOSYSTEMS ENGINEERING*; Lugar: Londres; Año: 2012 vol. 111 p. 195 - 205

**DURRUTY, IGNACIO; HAURE, PATRICIA M.; ZARITZKY, NOEMI E.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN.** Tratamiento de efluentes de la industria del procesado de papa. Etapas de degradación anaeróbica. *AVANCES EN CIENCIAS E INGENIERÍA*; Lugar: La Serena; Año: 2011 vol. 2 p. 13 - 21

### Publicaciones en revistas con referato en temas relacionados:

**WOLSKI, ERIKA ALEJANDRA; DURRUTY, IGNACIO; HAURE, PATRICIA M.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN.** Penicillium chrysogenum: Phenol Degradation Abilities and Kinetic Model. *WATER AIR AND SOIL POLLUTION*; Año: 2012 vol. 223 p. 2323 - 2332

**ARANCIAGA NICOLÁS; DURRUTY, IGNACIO; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; WOLSKI, ERIKA ALEJANDRA.** Aerobic biotransformation of 2, 4, 6-Trichlorophenol by Penicillium chrysogenum in aqueous batch culture: Degradation and Residual Phytotoxicity. *WATER SA*; Lugar: Pretoria, Sud Africa ; Año: 2012 vol. 38 p. 683 - 687

**DURRUTY, IGNACIO; OKADA, ELENA; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; MURIALDO, SILVIA ELENA.** Multisubstrate Monod Kinetic Model for Simultaneous Degradation of Chlorophenol Mixtures. *BIOTECHNOLOGY AND BIOPROCESS ENGINEERING*; Año: 2011 vol. 16 p. 908 - 916

**DURRUTY, IGNACIO; OKADA, ELENA; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; MURIALDO, SILVIA ELENA.** Degradation of chlorophenol mixtures in a fed-batch system by two soil bacteria. *WATER SA*; Lugar: Johannesburgo; Año: 2011 vol. 37 p. 547 - 552

**Presentaciones en congresos y reuniones científicas:**

**DURRUTY, IGNACIO; BONANNI, PABLO SEBASTIAN; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; BUSALMEN, JUAN PABLO**  
TRATAMIENTO COMBINADO DE EFLUENTES PARA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA  
Argentina y Ambiente 2012  
Lugar: Mar del Plata; Año: 2012;

BUSALMEN, JUAN PABLO; BONANNI, PABLO SEBASTIAN; **DURRUTY, IGNACIO;** ORDOÑEZ, MARÍA VICTORIA; ROBUSCHI, LUCIANA; SCHROTT, GERMÁN  
SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS: TRATAMIENTO DE EFLUENTES Y RECUPERACIÓN DE ENERGÍA  
Argentina y Ambiente 2012  
Lugar: Mar del Plata; Año: 2012;

**DURRUTY, IGNACIO; ZARITZKY, NOEMI E.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN**  
TRATAMIENTO ANAERÓBICO DE EFLUENTES CON ALTA CARGA ORGÁNICA. ESTUDIO CINÉTICO  
Argentina y Ambiente 2012  
Lugar: Mar del Plata; Año: 2012;

**DURRUTY, IGNACIO; AYUDE, M. ALEJANDRA**  
Estudio de caso: Modelado cinético de un digestor anaeróbico industrial.  
I Congreso Argentino de Ingeniería - CADI 2012 VII Congreso Argentino de Enseñanza de la Ingeniería - CAEDI 2012  
Lugar: Mar del Plata; Año: 2012;

**DURRUTY, IGNACIO; ZARITZKY, NOEMI E.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN**  
ESTUDIO CINÉTICO DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTE DE PAPA POR CATALISIS MICROBIANA  
XVII congreso Argentino de catálisis-VI Congreso de catálisis del MERCOSUR.  
Lugar: Salta; Año: 2011;

**DURRUTY, IGNACIO; ZARITZKY, NOEMI E.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN**  
Studies on the anaerobic degradation of soluble and particulate matter  
VI CONGRESO ARGENTINO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Lugar: Mar del Plata, Argentina; Año: 2010;

**DURRUTY, IGNACIO; BONANNI, PABLO SEBASTIAN; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; BUSALMEN, JUAN PABLO**  
Biofilms electrogénicos para el tratamiento de efluentes de la industria de la papa  
II taller interdisciplinario sobre Biofilms  
Lugar: Buenos Aires; Año: 2010;

**DURRUTY, IGNACIO; BONANNI, PABLO SEBASTIAN; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; BUSALMEN, JUAN PABLO**  
GENERACIÓN DE CORRIENTE ELÉCTRICA A PARTIR DE UN EFLUENTE DEL PROCESADO DE PAPA.  
Iº Congreso Internacional de Ambiente y Energías Renovables.  
Lugar: Villa María, Cordoba, Argentina; Año: 2009;

**DURRUTY, IGNACIO; HAURE, PATRICIA M.; ZARITZKY, NOEMI E.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN**

Etapas en la degradación anaeróbica de efluentes de la industria del procesado de papa  
XVII Congreso Argentino De Bioingeniería y VI Jornadas De Ingeniería Clínica  
Lugar: Rosario, Santa Fe, Argentina; Año: 2009;

**Presentaciones en congresos y reuniones científicas en temas relacionados:**

KOTLAR, CATALINA E.; MAZZUCOTELLI, CINTIA A.; **DURRUTY**, IGNACIO; ROURA, SARA I.; JAGUS, ROSA J.  
DESARROLLO DE UN CONSORCIO MICROBIANO PARA LA BIODEGRADACIÓN DE EFLUENTES LÁCTEOS  
II Simposio Argentino de Lactología  
Lugar: Santa Fe; Año: 2012;

MAZZUCOTELLI, CINTIA A.; KOTLAR, CATALINA E.; **DURRUTY**, IGNACIO; MOREIRA, M. R.  
Screening de un cultivo mixto para la biodegradación de efluentes lácteos  
IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos.  
Lugar: Cordoba; Año: 2012;

**DURRUTY**, IGNACIO; HAURE, PATRICIA M.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; WOLSKI, ERIKA ALEJANDRA  
Biodegradation of phenol by *Penicillium chrysogenum*: degradation abilities and kinetic model  
VII Congreso argentino de microbiología general, SAMIGE del bicentenario  
Lugar: Tucuman; Año: 2011;

**DURRUTY**, IGNACIO; HAURE, PATRICIA M.; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; WOLSKI, ERIKA ALEJANDRA  
BIODEGRADACION DE FENOL: HABILIDADES CATALITICAS, MODELOS CINETICOS Y FITOTOXICIDAD RESIDUAL.  
XVII congreso Argentino de catálisis-VI Congreso de catálisis del MERCOSUR.  
Lugar: Salta; Año: 2011;

ARANCIAGA NICOLÁS; **DURRUTY**, IGNACIO; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; WOLSKI, ERIKA ALEJANDRA  
Degradación biológica de 2,4,6-triclorofenol por *Penicillium chrysogenum*  
CONGRESO DE CIENCIAS AMBIENTALES -COPIME 2011-.  
Lugar: Buenos Aires; Año: 2011;

**DURRUTY**, IGNACIO; OKADA, ELENA; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; MURIALDO, SILVIA ELENA  
Microbial degradation of a chlorophenol's mixture in a fed-batch system  
III Congreso Argentino de la sociedad de toxicología y Química ambiental (SETAC)  
Lugar: Rosario, Santa Fe Argentina; Año: 2010;

GONZALEZ, SANDRA SILVIA; **DURRUTY**, IGNACIO; GONZALEZ, JORGE FROILÁN  
Biosorción de pesticidas (clorofenoles) sobre residuos agrícolas  
VI Congreso Argentino de Ingeniería Química  
Lugar: Mar Del Plata, Argentina; Año: 2010;

PETTARIN, VALERIA; **DURRUTY**, IGNACIO; FASCE, LAURA A.; FRONTINI, PATRICIA

Experimental techniques to evaluate the mechanical response of polymeric foams under different stress states

Simposio.V Argentine-Chilean Polymer Symposium" "VIII Argentine Polymer Symposium"  
"IX Chilean Symposium of Polymer Chemistry and Physical-Chemistry. 2009

Lugar: Los Cocos, Cordoba, Argentina - Córdoba; Año: 2009;

**DURRUTY, IGNACIO; OKADA, ELENA; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; MURIALDO, SILVIA ELENA**

Microbial biodegradation kinetics of a mixture of chlorophenols

VI Congreso Argentino De Microbiología General

Lugar: Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina 21, 22 y 23 de Octubre del 2009; Año: 2009;

**OKADA, ELENA; DURRUTY, IGNACIO; GONZALEZ, JORGE FROILÁN; MURIALDO, SILVIA ELENA**

DEGRADACIÓN COMETABÓLICA DE 2,4,6 TRICLOROFENOL (2,4,6 TCF) Y PENTACLOROFENOL (PCF) POR UN CULTIVO MICROBIANO MIXTO

II Congreso Argentino de la sociedad de toxicología y Química ambiental (SETAC)

Lugar: Mar del Plata, Argentina; Año: 2008;