

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO**



**CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA DE PROCESOS**

**CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE UN REACTOR
ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE EMPACADO CON
LECHO DE LODOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA DE PROCESOS**

**P R E S E N T A
M.C. JOSÉ GUADALUPE VIAN PÉREZ**

Director de tesis:

DR. HÉCTOR FERNANDO PUEBLA NÚÑEZ

Codirector de tesis:

DR. SERGIO ESTEBAN VIGUERAS CARMONA

AGOSTO DE 2020

Agradecimientos

A lo largo de mi formación he tenido el apoyo de muchas personas que me han ayudado a salir adelante. Es por esto que quiero dar gracias:

A Dios, quien me dio a los mejores padres. En quien encuentro paz en los momentos difíciles, y motivación para enfrentar los retos que se presentan.

A mi padre Ubaldo Vian D.E.P., quien siempre me motivó a no darme por vencido, y en todo momento me apoyó. Gracias por su amor y comprensión, al día de hoy lo tengo presente como una fuerza que me impulsa a ir adelante.

A mi madre quien en todo momento me ha brindado su amor y comprensión. Y al igual que mi padre, siempre me ha apoyado sin condición. Gracias por todo.

A mi hermano, Luis Ángel, quien siempre me motiva a seguir adelante.

A mi director de tesis, el Dr. Héctor Puebla. Gracias por la guía, apoyo y paciencia que tuvo conmigo para que pudiera llevar a cabo el proyecto que presento, y de quien aprendí mucho como persona y como alumno.

A mi director de tesis, el Dr. Sergio Esteban Vigueras Carmona. Gracias por apoyarme en todo momento. Gracias por la paciencia que tuvo conmigo y todo lo que me enseñó.

A la Dra. Alejandra Velasco Pérez, quien me motivó a iniciar con mis estudios de posgrado y quien me ha enseñado mucho en el aspecto personal y académico. Gracias por todas las pláticas y consejos para lograr el objetivo.

A la Dra. Margarita González Brambila, al Dr. Hugo Oscar Méndez Acosta, al Dr. Roberto Olivares Hernández y al Dr. Alejandro Alvarado Lassman. Gracias por las observaciones y consejos para mejorar la redacción y presentación del proyecto.

Al Dr. Kelvyn Baruc Sánchez Sánchez, quien me apoyó en la parte numérica del proyecto.

A mi amiga Monserrat Montes con quien conviví durante el tiempo que estuve en el TESE y con quien compartimos muchas experiencias. Gracias por los consejos y regaños, extrañaré las tardes de café en el cubículo.

A mi buen amigo Antonio Yáñez, gracias por todo el apoyo, las pláticas motivacionales y de aprendizaje. Grandes momentos en el laboratorio de procesos acuosos de la UAM-A.

A mi amiga Mariana Rodríguez con quien conviví durante toda mi estancia en la UAM. Gracias por la motivación y consejos que siempre recibí, y por todas las veces que me apoyaste en trámites y procesos que desconocía.

Por último, pero no menos importante, a todos mis amigos y compañeros del Laboratorio de Tecnología Anaerobia del TESE. A Christian, Diana, Patricio, Paulina, Brenda, Hugo, Mariana, Fanny y Maura Selene, con quienes fue muy grato convivir y aprender.

Índice

Resumen	i
Abstract	ii
Nomenclatura	iii
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	ix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Motivación.	1
1.2 Reactores anaerobios para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos	3
1.3 Reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (RAFAELL)	5
1.4 Objetivos de la investigación doctoral	7
1.4.1 Objetivo general	7
1.4.2 Objetivos específicos	7
1.5 Estructura del Documento	7
1.6 Productos derivados de este proyecto de investigación doctoral	8
1.6.1 Artículos científicos.	8
1.6.2 Memorias en extenso.	9
1.6.3 Presentaciones en congresos.	9
Capítulo 2. Reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos.	10
2.1 Introducción	10
2.2 Materiales y métodos	11
2.2.1 Caracterización de los sustratos	11
2.2.2 Adaptación del inóculo	12
2.2.3 Descripción del RAFAELL	13
2.2.4 Operación del RAFAELL	13
2.3 Resultados y discusión	15
2.3.1 Caracterización de los residuos	15
2.3.2 Desempeño del RAFAELL	17
2.4 Conclusiones	20
Capítulo 3. Caracterización hidrodinámica del reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos	22

3.1	Introducción	22
3.1.1	Reactores ideales	22
3.1.2	Reactores no ideales	25
3.1.3	Patrón de flujo en reactores anaerobios tubulares	29
3.2	Materiales y métodos	33
3.2.1	Determinación de la distribución de tiempos de residencia	33
3.2.2	Modelos hidrodinámicos basados en la teoría de DTR	37
3.3	Resultados y discusión	42
3.3.1	Efecto inhibitorio del LiCl	42
3.3.2	Distribuciones de tiempo de residencia	43
3.3.3	Corto circuito y eficiencia hidráulica.	47
3.3.4	Simulación numérica del desempeño hidrodinámico del RAFAELL	48
3.3	Conclusiones	49
Capítulo 4.	Efecto de la composición y tamaño de partícula sobre el proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras.	51
4.1	Introducción	51
4.2	Materiales y métodos	53
4.2.1	Activación del inóculo	53
4.2.2	Sustratos utilizados y caracterización	54
4.2.2.1	Determinación de las fracciones de distinta biodegradabilidad	54
4.2.3	Reducción del tamaño de partícula	55
4.2.4	Biodegradabilidad anaerobia de los residuos	56
4.2.4	Análisis cinético y estadístico	58
4.3	Resultados y discusión	59
4.3.1	Inóculo	59
4.3.2	Caracterización de sustratos	60
4.3.3	Biodegradabilidad anaerobia de mezclas de RFV a diferente tamaño de partícula	62
4.3.4	Biodegradabilidad anaerobia de digestato anaerobio a diferentes tamaños de partícula	64
4.3.5	Cinética del proceso de digestión de RFV y digestatos	66
4.3	Conclusiones	69
Capítulo 5.	Modelado cinético del proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras.	71

5.1	Introducción	71
5.1.1	Desintegración-hidrólisis	72
5.1.2	Crecimiento microbiano	73
5.1.3	Acidogénesis y acetogénesis	75
5.1.4	Metanogénesis	76
5.1.5	Digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras	77
5.2	Material y métodos	79
5.2.1	Descripción del modelo	79
5.2.2	Estimación de parámetros	83
5.2.3	Análisis de sensibilidad	84
5.3	Resultados y discusión	85
5.3.1	Estimación de parámetros	85
5.3.2	Análisis de sensibilidad	87
5.3.3	Simulación del modelo	89
5.4	Conclusiones	92
Capítulo 6.	Conclusiones generales y recomendaciones	94
6.1	Conclusiones generales	94
6.2	Trabajo futuro	96
Capítulo 7.	Referencias	98

Resumen

La generación y deficiente disposición de residuos sólidos urbanos es una problemática ambiental y de salud pública. Ante esto es necesario generar tecnologías de valorización energética de los residuos o implementar las ya existentes. En este breve contexto, el objetivo del presente trabajo fue caracterizar una nueva configuración de reactor para el tratamiento anaerobio de residuos de frutas y verduras (RFV). El reactor consiste en un dispositivo tubular que consta de diferentes secciones que son: un lecho de lodos, una sección buffer y una sección de empaque de RFV. En este trabajo, primero se evaluó el desempeño del Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente Empacado con Lecho de Lodos (RAFAELL). El reactor presentó 67 % de remoción de sólidos y la productividad de metano fue de $3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}_R^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, que es similar a la reportada para sistemas de dos etapas que tratan RFV con velocidades de carga orgánica mayores a $5 \text{ g SV} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. El desempeño óptimo del reactor fue alcanzado operando con una velocidad superficial de $1.4 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ y un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 10 d; los valores de los parámetros de operación y control fueron: pH de 6.5 – 8, velocidad de carga orgánica de $10 \text{ g SV} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ y temperatura de 35 °C y. A estas condiciones, la productividad de metano que se obtuvo fue de $3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}_R^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Posteriormente se determinó experimentalmente la distribución de tiempos de residencia en el reactor con la finalidad de conocer su patrón de flujo. En todos los casos, el patrón de flujo se encontró en uno intermedio entre flujo pistón y mezcla completa, esta información permite confirmar que existe una separación de etapas en el reactor. Se encontró como fuente principal de retromezcla el flujo de biogás, la concentración de sólidos en el lecho de lodos y la zona de empaque de residuos, sin embargo, este efecto es minimizado al incrementar la velocidad superficial de la fase líquida. El patrón de flujo fue descrito satisfactoriamente a través de un modelo de dispersión axial considerando también la presencia de zonas de estancamiento. Por otro lado, se analizó la cinética de degradación anaerobia de RFV, encontrando efecto significativo del tamaño de partícula y composición del sustrato sobre la producción de metano. La digestión anaerobia de RFV con tamaño de partícula $< 500 \mu\text{m}$ y con una fracción de fácil biodegradación de 0.73 presentó fenómenos de inhibición. La información permitió establecer un modelo matemático en el que las principales variables son el tamaño de partícula y la proporción de la fracción fácilmente biodegradable en el residuo.

Abstract

The generation and deficient disposal of solid urban waste is an environmental and public health problem. Hence, it is necessary to develop energy recovery technologies of this kind of waste or implement existing ones. In this brief context, the objective of this work was to characterize a novel reactor for the anaerobic treatment of fruit and vegetable residues. The performance of the novel up-flow anaerobic sludge bed was first experimentally evaluated. The reactor exhibited 67% of solids removal, and the methane productivity was similar to that reported for two-stage systems treating fruit and vegetable wastes (FVW) with organic load speeds greater than $5 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Optimal reactor performance was achieved by operating at superficial velocities of $1.4 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ and a hydraulic residence time (HRT) of 10 d, with pH control and operation parameters of 6.5 – 8, temperature of 35 C and organic load velocity of $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. At these conditions, the methane productivity obtained was $3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Subsequently, the residence time distribution (RTD) in the reactor was experimentally determined in order to know its flow pattern. In all cases, the flow pattern was found in an intermediate behavior between plug flow and complete mixing. Thus, this information allows to confirm that there is a separation of sections in the reactor. It was found as the main source of back-mixing the biogas flow and solids concentration in the sludge bed and waste packing area, however, this effect is minimized by increasing the surface velocity of the liquid phase. The flow pattern was satisfactorily described through an axial dispersion mathematical model, also considering the presence of stagnation zones. Moreover, the superficial velocity of the liquid phase decreases the effect of biogas flow. The flow pattern was satisfactorily described through an axial dispersion model also considering the presence of stagnation zones. Finally, the kinetics of anaerobic degradation of FVW were analyzed, finding significant effect of particle size and substrate composition on methane production. Anaerobic digestion of FVW with a particle size $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ and a readily biodegradable fraction of 0.73 showed inhibition phenomena. The information allowed to establish a mathematical model in which the main variables are the particle size and the proportion of the readily biodegradable fraction in the residue.

Nomenclatura

Abreviaturas

AGV: ácidos grasos volátiles

CH₄: metano

CM: cuadrados medios en análisis de varianza

CO₂: dióxido de carbono

CSTR: reactor continuo de tanque agitado por sus siglas en inglés Continuous Stirred Tank Reactor

DA: digestión anaerobia

DQO: demanda química de oxígeno

DTR: distribución de tiempos de residencia

GL: grados de libertad

H₂: hidrógeno

HCl: ácido clorhídrico

H₂S: sulfuro de hidrógeno

KOH: hidróxido de potasio

LiCl: cloruro de litio

MDA: modelo de dispersión axial

meq: miliequivalentes

MMP: modelo de múltiples parámetros

NaHCO₃: bicarbonato de sodio

NH₃: amoníaco

NO₃⁻: nitrato

NO_x: óxidos de nitrógeno

O₂: oxígeno molecular

P: producto

PFR: en inglés, plug flow reactor

RAFAELL: Reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos

RAMM: medio mineral anaerobio revisado, en inglés, revised anaerobic mineral medium

RFV: residuos de frutas y verduras

RSU: residuos sólidos urbanos

S: sustrato

SC: suma de cuadrados en análisis de varianza

SO₄²⁻: sulfato

SSh: sólidos suspendidos húmedos

SST: sólidos suspendidos totales

SSV: sólidos suspendidos volátiles

ST: sólidos totales

SV: sólidos volátiles

TES: modelo de tanques en serie

UASB: en inglés, upflow anaerobic sludge blanket

X: biomasa

Variables y parámetros

a: superficie total de desintegración en el volumen de reacción ($\text{dm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$)

A: área (m^2)

a*: área específica de desintegración ($\text{dm}^2 \cdot \text{g}$)

AME: actividad metanogénica específica ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{SSV} \cdot \text{d}^{-1}$)

b: velocidad específica de decaimiento celular (d^{-1})

BD: biodegradabilidad anaerobia (%)

Bv: velocidad de carga orgánica ($\text{g SV} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, $\text{kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

C: concentración ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^3$)

C/N: relación carbono nitrógeno ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

CSN: coeficiente de sensibilidad normalizado

d_e: diámetro en la fórmula del número de Peclet (m)

d_t: diámetro de tubo en la fórmula del número de Peclet (m)

d_p : diámetro de partícula en la fórmula del número de Peclet (m)
 D : coeficiente de dispersión ($m^2 \cdot h^{-1}$)
 $E(t)$: función de distribución de tiempos de residencia
 f_r : fracción rápidamente biodegradable en el residuo sólido
 F : estadístico de prueba de la distribución de probabilidad de Fisher
 FC : factor de conversión de mL CH_4 a g DQO_{CH_4}
 F_{DQO} : factor de conversión de g de residuo a g de DQO.
 FV_v : fracción de volumen intersticial en el lodo granular (-)
 G : en experimentos de determinación de distribución de tiempos de residencia, productividad de biogás ($m^3 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$)
 I : concentración de inhibidor (g $DQO \cdot L^{-1}$)
 K_H : constante específica de velocidad de hidrólisis (d^{-1})
 KI : constante de inhibición (g $DQO \cdot L^{-1}$)
 K_s : constante de saturación (g $DQO \cdot L^{-1}$)
 $KSBK$: constante de velocidad de hidrólisis basada en la superficie ($g \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$)
 l : longitud característica (m)
 M : masa de residuo en el modelo cinético (g)
 Met : producción acumulada de metano en el modelo de Gompertz (mL)
 m : masa de trazador (g, kg)
 n : número de partículas sólidas en el medio (-)
 N : número de tanques en serie (-)
 P_m : potencial metanogénico en el modelo de Gompertz (mL)
 Pe : número de Peclet (-)
 Q : flujo volumétrico ($m^3 \cdot h^{-1}$)
 R_m : velocidad máxima específica de producción de metano en el modelo de Gompertz (d^{-1})
 STD : desviación estándar (-)
 r : velocidad de reacción (g $DQO \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$)
 t : tiempo (h, d)
 \bar{t} : tiempo medio de residencia

T: temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

TRH: tiempo de retención hidráulica (d)

TRS: tiempo de retención de sólidos (d)

u: velocidad superficial ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)

V: volumen (L, m^3)

v: volumen de un tanque en el modelo de tanques en serie (m^3)

w: coeficiente de transferencia de masa en el modelo MMP (h^{-1})

Y: coeficiente de rendimiento ($\text{g DQO}\cdot\text{g}^{-1}\text{ DQO}$)

z: distancia axial (m)

Z: distancia axial adimensional (-)

Símbolos y letras griegas

α : significancia en pruebas estadísticas

η : eficiencia hidráulica (-)

θ : tiempo normalizado (-)

λ : en el modelo de Gompertz modificado, es la duración de la fase lag (d)

μ : velocidad específica de crecimiento (d^{-1})

μ_{max} : velocidad máxima específica de crecimiento (d^{-1})

ρ : densidad ($\text{g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$)

τ : tiempo de retención hidráulica nominal Q/V (h)

ϕ : vector de parámetros de los modelos hidrodinámicos

v: vector de datos experimentales o simulados

ψ : proporción de corto circuito en el reactor (-)

ω : fracción de volumen (móvil o inmóvil) en el modelo MMP (-)

\emptyset : tamaño de partícula (μm)

Subíndices

0: condición inicial

1: parámetros referentes a microorganismos acidogénicos
2: parámetros referentes a microorganismos metanogénicos
agv: ácidos grasos volátiles o acidogénicos
c: complejo
exp: datos experimentales
hid: hidrólisis
im: región inmóvil
in: variables de entrada
l: fracción lentamente biodegradable
liq: líquido
m: región móvil
met: metano o metanogénicos
p: partícula
P: producto
r: fracción rápidamente biodegradable
R: reactor
s: soluble
S: sustrato
sim: datos de simulación
X: biomasa

Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema del reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos.	14
Figura 2.2. Productividad de metano en el reactor con respecto a la velocidad de carga orgánica.	18
Figura 2.3. Comportamiento de la concentración de AGV en función de la velocidad de carga orgánica.	19
Figura 2.4. Comportamiento de la concentración de AGV y pH en el RAFAELL.	20
Figura 3.1. Distribución de tiempos de residencia en reactores ideales.	25
Figura 3.2. Esquema del reactor, adaptado para los experimentos de determinación de la DTR.	36
Figura 3.3. Distribución de tiempo de residencia en la zona de empaque del reactor.	43
Figura 3.4. Distribuciones de tiempo de residencia en el lecho de lodos (■), sección buffer (●) y sección de estado sólido (▲) del RAFAELL.	45
Figura 3.5. Variación de Pe en cada sección del reactor (1: lecho de lodos, 2: sección buffer, 3: sección de estado sólido). Operando el reactor a 0.5 m·h ⁻¹ (■), 1.0 m·h ⁻¹ (●) y 1.5 m·h ⁻¹ (▲).	46
Figura 3.6. Corto circuito en el RAFAELL.	47
Figura 3.7. Comparación de las respuestas de los modelos de dispersión axial MDA, tanques en serie TIS y del modelo de múltiples parámetros MMP.	49
Figura 4.1. Metano generado debido al metabolismo de: a) fracción rápidamente biodegradable, y b) fracción lentamente biodegradable en los RFV.	55
Figura 4.2. Metano acumulado durante la biodegradación anaerobia de las mezclas de RFV con tamaños de partícula mayores a 1 mm de diámetro.	62
Figura 4.3. Metano acumulado para las pruebas de biodegradabilidad a distintos tiempos de digestión del RFV, A cero días, B 5 días, C 10 días, D 15 días.	66
Figura 5.1. Esquema bioquímico considerado para el modelo propuesto.	80
Figura 5.2. Cinéticas de: a) consumo de glucosa y b) producción de metano a partir de RFV. Comparación de datos experimentales y simulaciones donde: ○ CH ₄ experimental, Δ DQO _{glucosa} experimental, - DQO _{glucosa} simulada, --- CH ₄ simulado.	86
Figura 5.3. Coeficiente de sensibilidad normalizado sobre la producción de metano a las 40 horas de digestión.	87
Figura 5.4. Coeficiente de sensibilidad normalizado sobre la producción de metano a las 140 horas de digestión.	88
Figura 5.5. Dinámica de la DA de RFV con fr = 0.75, a distinto tamaño de partícula. Rojo 1 cm, azul 0.1 cm, verde 0.01 cm y violeta 0.001 cm.	90
Figura 5.6. Dinámica de la DA de RFV con fr = 0.25, a distinto tamaño de partícula. Rojo 1 cm, azul 0.1 cm, verde 0.01 cm y violeta 0.001 cm.	91

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Composición de distintas mezclas de RFV alimentadas al RAFAELL.	16
Tabla 2.2. Caracterización fisicoquímica de las mezclas de RFV alimentadas al RAFAELL.	17
Tabla 3.1. Comportamiento hidrodinámico de diferentes reactores.	31
Tabla 3.2. Disminución de la AME debido a la presencia de LiCl.	42
Tabla 3.3. Análisis de varianza, efecto de la concentración de LiCl.	42
Tabla 3.4. Resultados de las distribuciones de tiempos de residencia hidráulica.	44
Tabla 4.1. Caracterización de los RFV y digestatos.	55
Tabla 4.2. Muestras sometidas a digestión anaerobia.	56
Tabla 4.3. Actividad metanogénica inicial de los reactores utilizados para determinar la biodegradabilidad de RFV y digestatos.	60
Tabla 4.4. Análisis de Varianza para las AME iniciales de los ensayos de biodegradabilidad.	60
Tabla 4.5. Composición de las mezclas de RFV.	60
Tabla 4.6. Caracterización fisicoquímica de los RFV y digestatos.	61
Tabla 4.7. Biodegradabilidad para dos mezclas de RFV.	63
Tabla 4.8. Valores de F para los dos tratamientos (Mezcla I y II), con un $F_{0.05,1,3} = 10.13$.	63
Tabla 4.9. Comparaciones en parejas de Tukey, con una confianza de 95% para AME a diferentes tamaños de partícula.	64
Tabla 4.10. Comparaciones en parejas de Tukey, con una confianza de 95% para biodegradabilidad a diferentes tamaños de partícula.	64
Tabla 4.11. AME y biodegradabilidad de los distintos digestatos.	65
Tabla 4.12. Parámetros cinéticos del modelo de Gompertz modificado para la digestión anaerobia de RFV y digestatos.	67
Tabla 4.13. Prueba de Tukey para contrastar las medias de R_m correspondientes a cada sustrato.	68
Tabla 4.14. Prueba de Tukey para el contraste del efecto del tamaño de partícula sobre R_m , en ensayos de digestión anaerobia de RFV.	68
Tabla 4.15. Prueba de Tukey para el contraste del efecto del tamaño de partícula sobre R_m , en ensayos de digestión anaerobia de digestatos.	69
Tabla 5.1. Valores de K_H de hidrólisis.	73
Tabla 5.2. Parámetros cinéticos de la etapa de acidogénesis.	76
Tabla 5.3. Parámetros cinéticos de la etapa de acetogénesis.	76
Tabla 5.4. Parámetros cinéticos de la etapa metanogénica.	77
Tabla 5.5. Parámetros cinéticos de crecimiento microbiano.	85

Capítulo 1. Introducción

1.1 Motivación.

La deficiente disposición de los residuos sólidos urbanos (RSU) genera problemas de contaminación y salud pública. Por lo anterior actualmente se dedican esfuerzos para desarrollar tecnologías sustentables para el tratamiento de este tipo de residuos. En este contexto, son interesantes aquellas tecnologías con un balance energético positivo, es decir, capaces de generar la energía necesaria para el funcionamiento del proceso y además disponer de otra parte (al menos el 30%) para otros propósitos. Dentro de estas alternativas se encuentran los métodos térmicos de tratamiento (pirólisis, combustión y gasificación) y los métodos biológicos, siendo estos últimos más atractivos debido a que los tratamientos térmicos emiten contaminantes como H_2S , HCl y NO_x (Zaman, 2010).

Dentro de los métodos biológicos de tratamiento de residuos sólidos, el proceso de digestión anaerobia (DA) es el más aceptado debido a que mediante esta tecnología se obtienen: un producto con valor energético (CH_4), efluente líquido y un material estabilizado con propiedades de mejorador de suelos por su alto contenido de nitrógeno y fósforo (relación carbono/nitrógeno de 1.2 a 13.7 y un contenido de fósforo de 0.05%) (Albuquerque et al., 2012). En México, el 52% del total de los residuos sólidos urbanos generados son de naturaleza orgánica (INECC, 2013), por lo que la digestión anaerobia es una alternativa viable para el tratamiento de estos residuos.

La tecnología de digestión anaerobia es la intensificación de procesos que ocurren normalmente en la naturaleza cuando no hay disponibilidad de O_2 , por lo que el aceptor de electrones puede ser SO_4^{2-} o CO_2 . Este proceso requiere del metabolismo coordinado de diferentes microorganismos, los cuales son diferenciados sobre la base de los sustratos que utilizan y los productos metabólicos finales. Por lo anterior, la digestión anaerobia se ha descrito como un proceso de multi-organismos con multi-sustratos. Las etapas del proceso son: desintegración, hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. Al implementar un sistema de tratamiento anaerobio, el reto de ingeniería es lograr una eficiente digestión de la materia orgánica, que se evalúa con respecto al porcentaje de remoción de sólidos y a la productividad de metano. Para ello se requiere optimizar el metabolismo coordinado de los diferentes grupos de microorganismos, los

cuales pueden ser diferenciados sobre la base de los sustratos que utilizan y los productos metabólicos finales (Li et al., 2019; Montalvo y Guerrero, 2003).

Los RSU son complejos en estructura y composición química, además, su origen no es homogéneo, por lo tanto, el tipo de tecnología a emplear y su eficiencia, dependen de las características de cada tipo de residuo. Las principales características que se deben analizar son: el pH, la relación C/N, la proporción de las fracciones de distinta biodegradabilidad y el tamaño de partícula (Zhang et al., 2019).

Para la DA de residuos que poseen contenido de celulosa de 24 a 28% (baja biodegradabilidad) y lignina de 9.7 a 23% (recalcitrante), es necesario establecer un pretratamiento para desintegrar la estructura polimérica y aumentar la biodisponibilidad de sus monómeros (Ravindran y Jaiswal, 2016). Por el contrario, para la DA de residuos sólidos ricos en azúcares (fracción rápidamente biodegradable), se deben proponer estrategias que eviten la acumulación de intermediarios (como los ácidos grasos volátiles), que pueden inhibir el proceso de metanización (Bouallagui et al., 2009). El tamaño de partícula se relaciona con las características anteriores, y debe estudiarse para determinar el óptimo para cada tipo de residuo (Izumi et al., 2010). La relación C/N es un indicador de balance de nutrientes, de su análisis se desarrollan estrategias de codigestión con la finalidad de lograr una adecuada proporción de carbono y nitrógeno en los sistemas (Panigrahi y Dubey, 2019).

Todas las características anteriores son directrices para el diseño de reactores anaerobios y para el establecimiento de condiciones de operación como la temperatura, la velocidad de carga orgánica y el tiempo de retención hidráulica. Para lograr lo anterior, el modelado y simulación de procesos son herramientas útiles, ya que permiten mejorar el entendimiento de los sistemas y predecir su desempeño bajo distintas condiciones de operación (Donoso-Bravo et al., 2011). De forma general, un modelo matemático puede definirse como un conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento de un sistema bajo estudio. Para el modelado de reactores anaerobios, existen dos aspectos que es importante estudiar ya que ellos rigen la eficiencia de degradación y producción de metano, estos son la hidrodinámica y la velocidad de las reacciones bioquímicas que se llevan a cabo durante el proceso (Chen et al., 2015; Mu et al., 2008). El estudio de la hidrodinámica permite describir el transporte o acumulación de los sustratos, productos y biomasa dentro del reactor; y el estudio cinético permite analizar el efecto de las características del sustrato sobre la velocidad de reacción.

En esta tesis se presenta una nueva configuración de reactor anaerobio para el tratamiento de residuos sólidos urbanos, en particular residuos de frutas y verduras (RFV). Para su diseño se toman en cuenta las características del sustrato y los problemas asociados con ellas, como lo son el elevado porcentaje de materia de rápida bioedgradación (65%) y las limitaciones debidas a su estructura física. Por lo tanto, se analiza el efecto de la biodegradabilidad y el tamaño de partícula sobre la velocidad de producción de metano. También se realiza la caracterización de la hidrodinámica del reactor, identificando las condiciones hidráulicas que promuevan un adecuado transporte de materiales. El análisis de la hidrodinámica del reactor y de la cinética de degradación anaerobia de los residuos se llevó a cabo de forma experimental y se propusieron modelos para su descripción.

1.2 Reactores anaerobios para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos

Existe una gran variedad de reactores para el tratamiento anaerobio de residuos sólidos, que se clasifican de acuerdo a distintos criterios. Pueden ser sistemas de vía húmeda o seca, de acuerdo a la concentración de sólidos (< 16% o > 22%, respectivamente). Las tecnologías secas son más utilizadas debido a que se se han obtenido mayores eficiencias de remoción y es posible aplicar velocidades de carga orgánica mayores, sin embargo, existen limitaciones en los reactores debido a la resistencia a la transferencia de masa (Di Maria et al., 2017; Yebo Li et al., 2011). De acuerdo a la temperatura de operación, pueden ser sistemas mesofílicos (35 °C) o termofílicos (55 °C), estos últimos ofrecen ventajas como mayor producción de biogás y mayores velocidades de degradación, pero con sobreproducción de ácidos grasos volátiles (AGV) y amoníaco, los cuales pueden desestabilizar el proceso (Fernández-Rodríguez et al., 2013; Kim et al., 2017). Por el régimen de alimentación, los reactores pueden ser en lote o continuos. Los reactores continuos pueden ser de una sola etapa si todas las etapas bioquímicas del proceso son llevadas a cabo en una sola unidad de reacción; o en dos etapas, si la desintegración-hidrólisis y acidogénesis son separadas espacialmente de la metanogénesis, y son llevadas a cabo en distintos reactores (Khalid et al., 2011).

Actualmente, los procesos Dranco y Valorga (vía seca y de una etapa) son los mayormente implementados a escala industrial. Con ellos se han obtenido eficiencias de remoción de sólidos de 40 a 70% y productividades de 2.1 a 4.5 $L_{CH_4} \cdot L_R^{-1} \cdot d^{-1}$, con tiempos de retención de 20 a 33 días y operando con velocidades de carga orgánica de 10 a 15 $g \text{ SV} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ (Rocamora et al., 2020). Sin

embargo, su operación y diseño se ha limitado a la determinación del tiempo de retención y volumen de reactor, dedicando poca atención a los aspectos bioquímicos del proceso anaerobio y a las características de los residuos a tratar. Por lo tanto, las fluctuaciones de carga orgánica, pH, y concentración de sólidos en la alimentación alteran la estabilidad de los reactores, debido a que los microorganismos de la etapa acidogénica son más resistentes a esas variaciones en comparación con los de la etapa metanogénica. Como consecuencia de lo anterior, puede haber acumulación de los productos del primer grupo de microorganismos e inhibición de los productores de metano (Van et al., 2019).

En contraste, los sistemas de dos etapas proveen las condiciones fisicoquímicas adecuadas para cada grupo de microorganismos lo cual permite operar con mayor estabilidad los reactores, con la desventaja de que se requieren dos unidades de reacción, incrementando los costos de inversión y operación, además de un mayor consumo de energía (Nasir et al., 2012).

Tomando en cuenta la información de los párrafos anteriores, es posible señalar que el diseño de reactores de una etapa debe enfocarse en evitar la acumulación de intermediarios como AGV y amoníaco. Se deben establecer velocidades de carga orgánica y tiempos de retención hidráulica apropiados para la digestión de cada tipo de residuo; manteniendo elevados tiempos de residencia celular, es decir, evitando que el inóculo abandone el reactor. También se debe asegurar la adecuada distribución del influente u optimizar el mezclado, para facilitar la transferencia de sustratos hacia los microorganismos (Panigrahi y Dubey, 2019).

Por otro lado, en sistemas de dos etapas se deben proporcionar las condiciones adecuadas para las etapas de hidrólisis-acidogénesis en un reactor y metanogénesis en otro. Por lo tanto, el diseño del primer reactor debe contemplar la adecuada distribución o mezclado del medio de reacción, así como el control del pH en un intervalo de 5.5 a 6.5. Una forma de mantener el pH por arriba de 5.5 es mediante recirculación del efluente alcalino del reactor metanogénico. Para el segundo reactor, se debe establecer el tiempo de retención hidráulica para optimizar la producción de metano. Por último, deben generarse las estrategias para neutralizar y clarificar el efluente del reactor acidogénico que se alimentará al reactor metanogénico (Zhang et al., 2019).

1.3 Reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (RAFAELL)

El Laboratorio de Tecnología Anaerobia del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec ha propuesto un nuevo sistema para el tratamiento de RSU y en particular de residuos de frutas y verduras (RFV). Su diseño tiene sustento en la bioquímica del proceso anaerobio y en la naturaleza de los residuos a tratar. El reactor es denominado como reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (RAFAELL), y consiste en un dispositivo tubular que consta de tres secciones. En la parte baja se localiza un lecho de lodos, seguida de una zona buffer y en la parte superior una zona de empaque, formada por RFV. El lecho de lodos permite incrementar el tiempo de residencia celular. La zona de empaque permite tener separadas la etapa de desintegración de la metanogénica en una sola unidad de reacción, además de funcionar como una sección de pretratamiento en la que los RFV son sometidos a esfuerzos cortantes (debido al flujo de agua) para incrementar el número de partículas menores a $150\ \mu\text{m}$ y la concentración de sólidos disueltos (partículas menores a $1.2\ \mu\text{m}$). Los flujos hidráulicos permiten transportar la fracción más rápidamente biodegradable al lecho de lodo, lo que favorece su transformación a metano (Vian et al., 2020).

En general se han obtenido resultados aceptables en cuanto a remoción de sólidos (67% en 4 días de tiempo de retención de sólidos), y productividad de metano ($3.6\ \text{L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) (Vian et al., 2020). Sin embargo, antes de llevar a cabo la transferencia de cualquier tecnología es necesario entender la forma en que ocurren los fenómenos identificando el efecto de las distintas variables de operación. Una manera de lograrlo es a través del planteamiento de modelos matemáticos, es decir, expresiones matemáticas que describan aspectos importantes de los sistemas bajo estudio. De este modo, es posible analizar el comportamiento de los sistemas bajo distintos escenarios de operación y plantear hipótesis respecto a su desempeño (Donoso-Bravo et al., 2011). En reactores anaerobios, todo lo anterior está directamente vinculado con mejorar la eficiencia de los procesos en cuanto a la productividad de metano, además de garantizar la estabilidad operacional del proceso; lo cual es determinado por diversos factores.

El primero de esos factores es la naturaleza de los residuos sólidos a tratar. Es importante determinar el efecto de su composición química, ya que se ha demostrado que la cinética del proceso anaerobio es afectada por la proporción de las distintas fracciones (rápidamente y

lentamente biodegradables) y por la estructura del residuo (Cho et al., 1995; Vavilin et al., 2008). Cuando la proporción predominante es la de rápida biodegradación puede ocurrir el fenómeno de inhibición por acumulación de intermediarios como AGV. En contraparte, cuando la mayor fracción es la de lenta biodegradación puede existir limitación de sustrato (Zeshan et al., 2012; Zhang y Banks, 2013). Por lo anterior, antes de establecer un modelo para el proceso de metanización de residuos sólidos, es importante realizar una caracterización adecuada de los residuos sólidos a tratar, atendiendo a los aspectos antes mencionados (García-Gen et al., 2015; D. Li et al., 2016; Rajagopal y Béline, 2011).

El otro aspecto clave que determina el desempeño de los reactores es la hidrodinámica. Las condiciones hidráulicas de los reactores anaerobios afectan el grado de remoción de la carga orgánica. Esto debido a que el comportamiento hidrodinámico dirige los fenómenos de transferencia de sustrato hacia los microorganismos, la uniformidad de pH y temperatura, la acumulación de inhibidores y la formación o deformación de agregados microbianos (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Peña et al., 2006; Terashima et al., 2009; Xu et al., 2014a). Pero es interesante también el hecho de que tanto los agregados microbianos, como la presencia de los productos gaseosos del proceso influyen sobre el patrón de flujo dentro del reactor, dando lugar a distintos grados de retromezcla, zonas de estancamiento y cortos circuitos (Benbelkacem et al., 2013; Li et al., 2016; Terashima et al., 2009). Sin embargo, las condiciones de operación y específicamente la velocidad superficial para reactores tubulares pueden determinar el patrón hidrodinámico de los reactores (André et al., 2015; Hassen Benbelkacem et al., 2013; Shengnan Li et al., 2016; Méndez-Romero et al., 2011).

Por lo anterior, es necesario analizar el efecto de la composición y la estructura (tamaño de partícula) de los RFV a digerir en el RAFAELL y la dependencia del patrón de flujo en el reactor con respecto a las condiciones de operación. Con la información anterior, será posible proponer un modelo matemático que permita conocer la interacción de los dos aspectos y su influencia sobre el desempeño global del reactor.

1.4 Objetivos de la investigación doctoral

1.4.1 Objetivo general

Caracterizar experimentalmente y modelar el comportamiento hidrodinámico y cinético de un reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (RAFAELL) para el tratamiento de residuos de frutas y verduras.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Evaluar experimentalmente el desempeño del RAFAELL operando a distintas velocidades de carga orgánica.
2. Caracterizar el patrón de flujo del RAFAELL operando a diferentes velocidades superficiales y distintos flujos de biogás.
3. Determinar el efecto del tamaño de partícula y biodegradabilidad de los residuos de frutas y verduras sobre la velocidad de reacción y rendimiento de metano.
4. Identificar el modelo cinético que más se ajuste a las etapas de hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis del proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras.

1.5 Estructura del Documento

Este documento esta organizado de acuerdo a la secuencia de los objetivos que se plantearon en la investigación doctoral. Así, los capitulos se organizan como sigue:

Capítulo 2: Se describen las características del RAFAELL, incluyendo los aspectos básicos del diseño y funcionamiento, así como su evaluación experimental bajo diferentes condiciones de operación.

Capítulo 3: Se presenta la caracterización del patron de flujo en el RAFAELL utilizando la tecnica de trazadores y modelos basados en la distribución de tiempos de residencia. Con la finalidad de hacer autocontenido este capítulo, se presentan además las bases de la caracterización de patrones de flujo en reactores no-ideales.

Capítulo 4: Se presenta un estudio del efecto del tamaño de partícula y de la biodegradabilidad de los residuos de frutas y verduras en la degradación del sustrato y producción de metano.

Capítulo 5: Se describe la caracterización cinética de las etapas principales en la degradación de los residuos sólidos vegetales. Se describen los estudios cinéticos experimentales y los modelos cinéticos que se consideran.

Capítulo 6: Se presenta un resumen de las contribuciones principales de este trabajo, y se establecen líneas de investigación abiertas. Cada capítulo presenta conclusiones parciales, las cuales se complementan en el contexto global del proyecto de investigación doctoral en este capítulo.

Referencias: Por claridad en la presentación de este documento, las referencias se presentan al final del documento.

1.6 Productos derivados de este proyecto de investigación doctoral

Durante el desarrollo de este proyecto se generaron diversas aportaciones al conocimiento científico, las cuales son las siguientes:

1.6.1 Artículos científicos.

Vian, J., Viguera-Carmona, S.E., Velasco-Pérez, A., Puebla, H. (2020). A Novel Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Solid-State Reactor for the Treatment of Fruit and Vegetable Waste. *Environmental Engineering Science*. Publicado.

Vian, J., Viguera-Carmona, S.E., Velasco-Pérez, A., Sanchez-Sanchez, K.B., Puebla, H. (2020). Hydrodynamics of a Modified Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Treating Organic Fraction of Municipal Solids Waste. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. Aceptado.

Vian, J., Viguera-Carmona, S.E., Velasco-Pérez, A., Puebla, H. (2020). Kinetics and Mathematical Modeling of a Novel Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Solid-State Reactor for the Treatment of Fruit and Vegetable Waste. En preparación.

1.6.2 Memorias en extenso.

Gutiérrez-García, G.J., Velasco-Pérez, A., Viguera-Carmona, S.E., Vian, J., Puebla, H. (2019). Efecto del tamaño de partícula sobre la digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras. Memorias del Congreso Internacional de Energía 2019 Vol. 1

1.6.3 Presentaciones en congresos.

Vian, J., Viguera-Carmona, S., Velasco-Perez, A., Puebla, H. (2017). Modeling and Simulation of an Anaerobic Digester Treating Solid Organic Wastes. In The IV International AMMCS Interdisciplinary Conference Waterloo, Ontario, Canada August 20-25, 2017.

Flores-Mejía, H., Vian, J., Aguilar-López, R., Puebla, H. (2019). State Observer Designs in Bioprocesses for Biofuel Production: A review. 2nd International Conference on Renewable Energy and Environment Engineering (REEE 2019), Munich, Germany, August 19-22, 2019.

Vian, J., Caballero-Echeverría, F., Torres-Quintanilla, E., Puebla, H., Aguilar-Lopez, R. (2016). Multivariable controllers for anaerobic digestion in UASB reactors. In 22th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2016), Praga, Republica Checa, 25-29 Agosto 2016.

Capítulo 2. Reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos.

2.1 Introducción

Durante el proceso de digestión anaerobia de RSU existen algunos problemas técnicos que han tenido que resolverse. En los RFV, los carbohidratos, proteínas y lípidos se encuentran formando una matriz sólida, por lo que el tamaño de partícula tiene efecto sobre la velocidad de desintegración de la estructura física del residuo y sobre la velocidad de hidrólisis de los biopolímeros presentes (Mata-Alvarez et al., 2000; Zhang y Banks, 2013). Por ejemplo, Izumi et al. (2010), reportó 28% de solubilización de RFV con un tamaño de partícula de 0.84 mm y 40% de solubilización reduciendo el tamaño de los residuos a 0.36 mm. Entonces, la desintegración-hidrólisis es la etapa limitante del proceso de digestión anaerobia de sustratos particulados (sustratos que no han sido solubilizados). Para incrementar la velocidad de esta etapa se han propuesto estrategias de pretratamiento térmico, químico, enzimático o mecánico, sin embargo, su implementación implica la utilización de otra unidad operacional y costos extra (Y. Ren et al., 2018).

La velocidad de desintegración e hidrólisis es función, además, de otros factores, como el pH, la temperatura, la biodegradabilidad de los sólidos y de la concentración intermediarios como los AGV, el H₂, y el NH₃ (Vavilin et al., 2008; Zeshan et al., 2012; Zhang y Banks, 2013).

Una vez que los componentes de los RFV han sido solubilizados, son un excelente sustrato para el proceso anaerobio debido a que este tipo de residuo posee un elevado porcentaje de humedad (> 80%) y elevado contenido de materia orgánica (sólidos volátiles > 95% de los sólidos totales) de fácil biodegradación (56 – 75% corresponde a azúcares y hemicelulosa, 9 – 16% celulosa y 5 – 6.4% lignina) (Edwiges et al., 2018). El elevado porcentaje de azúcares de fácil biodegradación en los RFV puede causar un rápida producción y acumulación de AGV, si no se controla la velocidad de carga orgánica (representada como la concentración de sólidos volátiles que entran al reactor por unidad de tiempo), la sobre carga se manifiesta con un descenso en el pH (< 5) del medio de reacción. Este fenómeno desestabiliza el proceso anaerobio al inhibir la actividad metanogénica (Bouallagui et al., 2005). Entonces algunos trabajos se han enfocado en minimizar el efecto de la velocidad de carga orgánica sobre la productividad de metano. Una de

las soluciones que se ha propuesto es la separación física de las etapas acidogénica y metanogénica para proveer las condiciones fisicoquímicas apropiadas para el crecimiento de los consorcios microbianos involucrados en cada etapa (Grimberg et al., 2015; Nasir et al., 2012).

Los sistemas de dos etapas han mostrado mejor desempeño durante la digestión anaerobia de RFV debido a que las condiciones del reactor acidogénico ($\text{pH} < 6.5$) promueven la conversión de azúcares hacia AGV y etanol (95% de conversión); y las condiciones del reactor metanogénico permiten que de 60.9 a 89.1% de esas sustancias sean transformados a metano (Carvalho et al., 2018). Además, los sistemas de dos etapas pueden soportar velocidades de carga orgánica de $11 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor acidogénico y $5 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para el reactor metanogénico; estas velocidades de carga son mayores que las aplicadas a los sistemas de una sola etapa ($3.6 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) (Ganesh et al., 2014; Wu et al., 2016). Sin embargo, para los sistemas de dos etapas se requiere de dos unidades de reacción, lo cual incrementa los costos de inversión y operación además de que el proceso presenta una demanda energética mayor.

De acuerdo con Mata-Álvarez (2000), un reactor anaerobio debe ser diseñado para lograr altos rendimientos de metano, operando a elevadas velocidades de carga orgánica en cortos tiempos de retención. Para lograr eso, es necesario que la DA se lleve a cabo de manera equilibrada, esto es, que todos los productos de una etapa previa sean metabolizados en la siguiente etapa sin una significativa acumulación de intermediarios (Xu et al., 2018).

Con base en las anteriores consideraciones, se ha diseñado un reactor anaerobio de alta tasa que incrementara la eficiencia tanto de remoción de sólidos como de productividad de metano. El propósito de este capítulo es describir esta nueva configuración de reactor y de evaluar el desempeño de este, al tratar RFV. El diseño se basó en el mejoramiento de la etapa de desintegración, la separación de las fracciones de distinta biodegradabilidad y la separación física de las etapas de desintegración y metanogénesis usando un solo reactor.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Caracterización de los sustratos

El sustrato consistió en mezclas de RFV obtenidos de distintos hogares de la ciudad de Ecatepec, en el Estado de México. Los residuos fueron empleados después de reducir su tamaño de partícula a 1 cm. Esta reducción de partícula se llevó a cabo manualmente utilizando cuchillos. Debido a la

composición variable de las mezclas de RFV (Tabla 2.1) y la duración de 120 días de este estudio, la caracterización fisicoquímica de los sustratos fue llevada a cabo en distintos momentos (Tabla 2.2).

La conductividad y pH fueron determinados de acuerdo con Fernández (2006). El contenido de humedad, sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) fue determinado de acuerdo a los Standard Methods (Eaton et al., 1998). La densidad de empaque es aproximada pesando 100 mL de la mezcla.

La cuantificación de la demanda química de oxígeno (DQO), proteínas y carbohidratos fue llevada a cabo con los métodos reportados por Eaton et al. (1998), Lowry et al. (1951), y Goel et al. (1998), respectivamente. Para la cuantificación, los RFV fueron secados en un horno a 105 °C, luego, el tamaño de partícula fue reducido y homogenizado utilizando un mortero. Posteriormente, la muestra de RFV secos y molidos fue tamizada con un tamiz de 500 μm de abertura. Un gramo de los sólidos que pasaron a través del tamiz fue suspendido en un litro de agua destilada para tener una concentración de 1 g ST·L⁻¹.

2.2.2 Adaptación del inóculo

Para adaptar el inóculo, se utilizó un reactor UASB que fue inoculado con una mezcla de lodo activado estabilizado anaeróbicamente y estiércol de vaca fresco en una proporción volumétrica de 1:1. El reactor UASB fue alimentado con lixiviado, proveniente de una columna empacada con RFV. La relación agua: RFV en la columna fue 1:1 ($V:V$). La alimentación del reactor fue preparada ajustando la concentración de materia orgánica mediante dilución del lixiviado con agua de la red de suministro. La velocidad de carga orgánica fue incrementándose gradualmente conforme la eficiencia del reactor fue mejorando (0.1 – 1 g DQO·L⁻¹·d⁻¹).

Al inicio de la operación del reactor UASB, la actividad metanogénica específica (AME) del lodo fue de 0.12 ± 0.03 g DQO·g⁻¹SSV·d⁻¹, por lo que su calidad era semejante a la de un lodo activado digerido (0.02 – 0.20 g DQO·g⁻¹SSV·d⁻¹) (van Lier, 2013). Después de 90 días de operación, se logró una eficiencia de remoción de DQO superior a 80% y el lodo anaerobio alcanzó una actividad metanogénica de 0.43 g DQO·g⁻¹SSV·d⁻¹, con una concentración de 64.7 g SSV·L⁻¹.

La composición del biogás fue determinada utilizando un cromatógrafo (GowMAC 580 series, Gow-Mac Inc., Bethlehem, PA, USA) con un detector de conductividad térmica operando

con una polaridad de 120 mA y con una columna empacada con Carbosphere, malla 80/100. Las temperaturas de la columna, detector e inyector fueron: 140 °C, 190 °C y 170 °C respectivamente, con una rampa de 25 °C·min⁻¹, usando Helio como gas acarreador (25 mL·min⁻¹ a 40 psi).

2.2.3 Descripción del RAFAELL

El esquema del reactor es mostrado en la Figura 2.1, consiste en un dispositivo tubular de acrílico con un volumen de trabajo de 24 L y con un área de sección transversal de 0.04 m². Este es conformado por cuatro secciones. La primera sección es localizada en la parte baja del reactor, donde el lodo anaerobio fue inoculado (sección de lecho de lodos, Fig. 2.1 (d)). La segunda sección (sección buffer, Fig. 2.1 (e)) es usada para el transporte de materiales y donde la alcalinidad, que se genera en el lecho de lodos, consume la acidez producida en la tercera sección, llamada sección de empaque (Fig. 2.1 (f)), donde la mezcla de RFV es empacada. La parte superior del reactor (cuarta sección) tiene un separador sólido-líquido-gas (Fig. 2.1 (h)).

La densidad del lodo permite que este permanezca en el fondo del tanque, mientras que los RFV son retenidos entre dos placas con orificios de 3 mm de diámetro distribuidos equidistantemente en el área de cada placa (361 orificios). El flujo hidráulico del reactor es controlado por dos bombas peristálticas, una controla la velocidad superficial del agua (Fig. 2.1 (c₁)), y la otra controla el tiempo de retención hidráulica (TRH) (Fig. 2.1 (c₂)). El biogás generado es cuantificado utilizando un contador electromagnético de pulsos (Fig. 2.1 (i)). El reactor se colocó dentro de un cuarto de temperatura controlada (35 °C).

2.2.4 Operación del RAFAELL

La operación del reactor comenzó utilizando 8 L del lodo previamente adaptado (ver 2.2.2.), el cual fue inoculado en la sección de lecho del reactor. La sección de empaque del reactor fue empacada con RFV con un tamaño de partícula de 1 cm. La reducción del tamaño de partícula se realizó de forma manual. Una vez que se empacaron los RFV, se comenzó a operar el reactor, llenándolo con agua residual que es recirculada para pasar a través del lecho de lodos y de la sección buffer, para finalmente alcanzar la sección de empaque. El agua residual utilizada para operar el reactor se tomó del cárcamo de bombeo de la planta de tratamiento del Tecnológico de

Estudios Superiores de Ecatepec y contenía $0.05 \pm 0.01 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.236 \pm 0.0136 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$. En la sección de empaque los esfuerzos cortantes del agua promueven la desintegración de los RFV, incrementando el número de partículas menores a $105 \mu\text{m}$ y la concentración de sólidos disueltos (partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$) en la fase líquida. Las partículas desprendidas de los RFV son transportadas a través de la corriente de recirculación hacia el lecho de lodos donde continua su proceso de transformación a metano. El biogás generado es retirado continuamente del reactor utilizando el separador sólido-líquido-gas, y cuantificado con el contador electromagnético de pulsos. La composición del biogás es determinada mediante cromatografía de gases (ver 2.2.2).

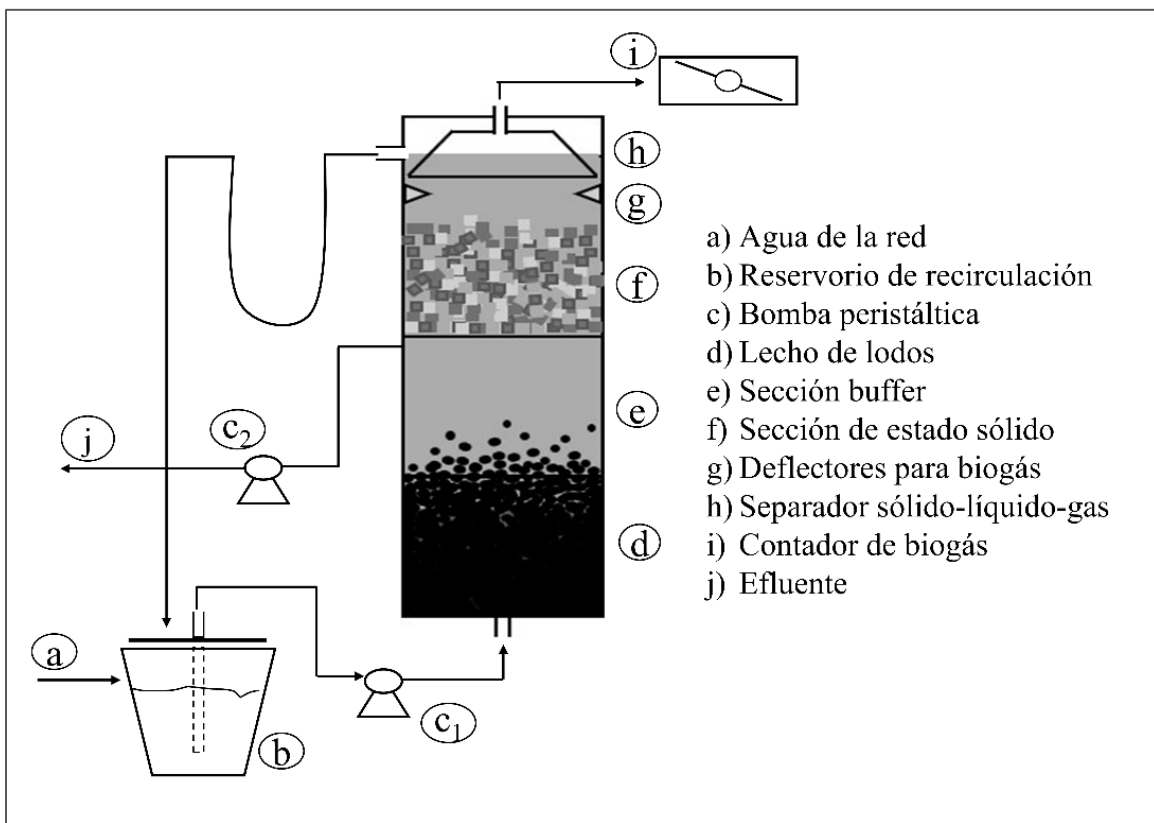


Figura 2.1. Esquema del reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos.

Para evaluar el desempeño del reactor, este fue operado con 10 días de tiempo de retención hidráulica y una velocidad superficial de $1.4 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. La velocidad superficial (u) se define como el cociente entre el flujo volumétrico y el área de sección transversal del reactor ($u = Q/A$). El flujo volumétrico al que se operó el reactor fue de $0.056 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ y como se mencionó anteriormente, el área de sección transversal es de 0.04 m^2 . La velocidad ascensional de operación de $1.4 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ se

estableció debido a que a ese valor se alcanzó una mayor calidad en el efluente de recirculación del reactor (en contraste con velocidades de 0.5, 1 y 2 m·h⁻¹) manteniendo el lecho de lodos en la sección más baja del reactor. Refiriendo como calidad del efluente a la concentración de sólidos (0.06 – 0.18 g ST·L⁻¹) y al tamaño de partícula de estos (< 20 μm). El tiempo de retención hidráulica de 10 d se estableció con base en el análisis de la producción de metano durante la DA de RFV solubles (< 2.5 μm) y suspendidos (> 2.5 μm) en reactores de 120 mL, operados por lote. Durante esos ensayos se determinó que la remoción de la DQO después de 10 días fue de 95 ± 3%, por lo tanto, se estableció ese tiempo como el de retención hidráulica.

El reactor se operó durante 118 días. La velocidad de carga orgánica aplicada al inicio de la operación fue de 0.66 g SV·L⁻¹·d⁻¹, y se fue incrementando (aumentando la cantidad de RFV empacados) hasta un valor de 10 g SV·L⁻¹·d⁻¹. Se evaluó la eficiencia del reactor determinando la productividad metanogénica (L_{CH₄}·L_R⁻¹·d⁻¹) dependiente de la velocidad de carga orgánica. Los parámetros de respuesta fueron la productividad de metano y la concentración de AGV. La concentración de AGV fue determinada mediante el método de retro titulación (van Lier, 2013). Además, durante la operación del reactor se midió el pH en la corriente de recirculación del reactor, tomando una muestra y analizándola con un potenciómetro.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Caracterización de los residuos

Las características de las mezclas (Tabla 2.1) empacadas en el reactor son presentadas en la Tabla 2.2. Los valores obtenidos están dentro del intervalo reportado en estudios previos para mezclas similares de RFV (Bouallagui et al., 2009; Fernández-Güelfo et al., 2012). Como se observa en la Tabla 2.2, las características fisicoquímicas de las mezclas difieren debido a la composición de los residuos (Tabla 2.1); estos cambios pueden resultar en la modificación de las condiciones de operación del reactor anaerobio. Por ejemplo, las mezclas ácidas (I, IV y V) implican la necesidad de modificar la alcalinidad del influente para prevenir caídas en el pH del medio de reacción. Por otro lado, relaciones C/N menores a 20 en las mezclas (I, III, IV y V) sugieren la necesidad de reducir la velocidad de carga orgánica que entra al reactor para evitar la acumulación de amoníaco, ya que la mayor parte del nitrógeno orgánico pasa a nitrógeno amoniacal (Zeshan et al., 2012).

Estos dos ejemplos ilustran la importancia de conocer las características fisicoquímicas de las mezclas durante la operación de sistemas anaerobios.

Tabla 2.1. Composición de distintas mezclas de RFV alimentadas al RAFAELL.

RFV	Fracción masa en la mezcla:				
	I	II	III	IV	V
Aguacate	0.02	0.03	0.07	0.01	0.04
Apio	0.07				
Brócoli		0.29			
Calabacitas				0.02	
Cebolla	0.06				0.01
Cilantro		0.05	0.06		0.10
Champiñón	0.01				
Chícharo					0.07
Chayote	0.08	0.07	0.04	0.04	0.07
Coliflor	0.13				
Elote				0.03	
Guayaba					0.01
Jícama			0.09	0.04	0.09
Tomate	0.01				
Lechuga	0.03	0.18		0.12	0.18
Limón		0.04	0.16		0.10
Mandarina				0.37	
Manzana	0.04			0.01	
Pimiento	0.01				
Naranja	0.05		0.03		
Papa					0.02
Papaya	0.04	0.14	0.07	0.23	0.10
Pepino	0.02	0.09	0.06	0.03	0.11
Piña				0.02	
Plátano	0.07	0.08	0.32	0.06	0.08
Toronja	0.33				
Zanahoria	0.03	0.03	0.10	0.02	0.02
Total	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Tabla 2.2. Caracterización fisicoquímica de las mezclas de RFV alimentadas al RAFAELL.

Parámetro	Unidad	Mezcla				
		I	II	III	IV	V
pH	-	3.87	7.03	7.00	5.73	4.94
Conductividad	mS/cm	4.14	7.12	6.01	4.91	5.15
Humedad	%	87	92	88	91	88
Sólidos totales (ST)	g ST·g ⁻¹ RFV	0.13	0.08	0.12	0.09	0.12
Sólidos volátiles (SV)	% de ST	92.2	86.3	88.9	92.5	95.0
DQO	g·g ⁻¹ ST	3.5	1.0	0.74	1.4	1.8
	g·g ⁻¹ SV	3.8	1.2	0.83	1.6	1.9
Proteínas	g·g ⁻¹ SV	0.24	0.15	0.24	0.26	0.21
Carbohidratos	g·g ⁻¹ SV	0.63	0.24	0.36	0.56	0.62
C/N	g C·g ⁻¹ N	13	20	13	12	15
Densidad de empaque	g·L ⁻¹	900	670	960	910	960

2.3.2 Desempeño del RAFAELL

La Figura 2.2 muestra la productividad del reactor en función de la velocidad de carga orgánica. En el intervalo ensayado (0.66 a 10 g SV·L⁻¹·d⁻¹), la productividad de metano incrementó proporcionalmente con el aumento de la carga orgánica, alcanzando un máximo valor de 3.6 L_{CH₄}·L_R⁻¹·d⁻¹. Los valores de productividad de metano reportados para sistemas de una etapa tratando RFV son 1.25 y 1.0 L_{CH₄}·L_R⁻¹·d⁻¹, operando a velocidades de carga orgánica de 2.46 y 2.1 g SV·L⁻¹·d⁻¹ respectivamente (Bouallagui et al., 2009; Mata-Alvarez et al., 1992). Por otro lado, los sistemas de dos etapas soportan velocidades de carga orgánica de 5.56 y 7 g SV·L⁻¹·d⁻¹, pero la productividad reportada se encuentra en el intervalo de 2.1 y 2.3 L_{CH₄}·L_R⁻¹·d⁻¹ (Ganesh et al., 2014; Verrier et al., 1987).

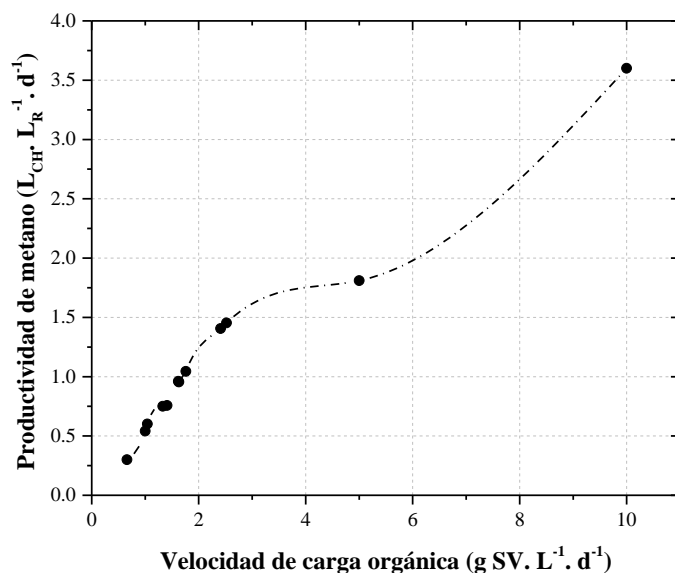


Figura 2.2. Productividad de metano en el reactor con respecto a la velocidad de carga orgánica.

Para el análisis del desempeño del reactor, el tiempo durante el cual se operó el reactor, se dividió en tres periodos. Durante el primer periodo de operación del reactor (50 días), siempre que se incrementó la velocidad de carga orgánica, se observó una elevada concentración de AGV ($> 40 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 2.3), comparada con la concentración de AGV ($10.1 - 31 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) en un reactor metanogénico estable (Bouallagui et al., 2009). Sin embargo, se llevó a cabo un eficiente consumo de esos AGV, evitando su acumulación. En el segundo periodo (50 – 100 días), la concentración de AGV, cuando se incrementó la velocidad de carga orgánica, fue menor que en el primer periodo ($30 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) a pesar de que la velocidad de carga orgánica fue 380% mayor que las condiciones iniciales. También, en el tercer periodo de operación, se observó un rápido consumo de AGV aun cuando este parámetro alcanzó un máximo valor de $66 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ cuando la carga orgánica aplicada fue de $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. En la Figura 2.3 se observa que solamente se presentó un incremento significativo de la concentración de AGV hasta el día 112, que fue cuando se aumentó en 100% la velocidad de carga orgánica respecto al valor inmediato anterior, cambiándola de 5 a $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). Este comportamiento puede atribuirse al incremento de la concentración de microorganismos metanogénicos, como resultado de la adaptación del inóculo al sustrato.

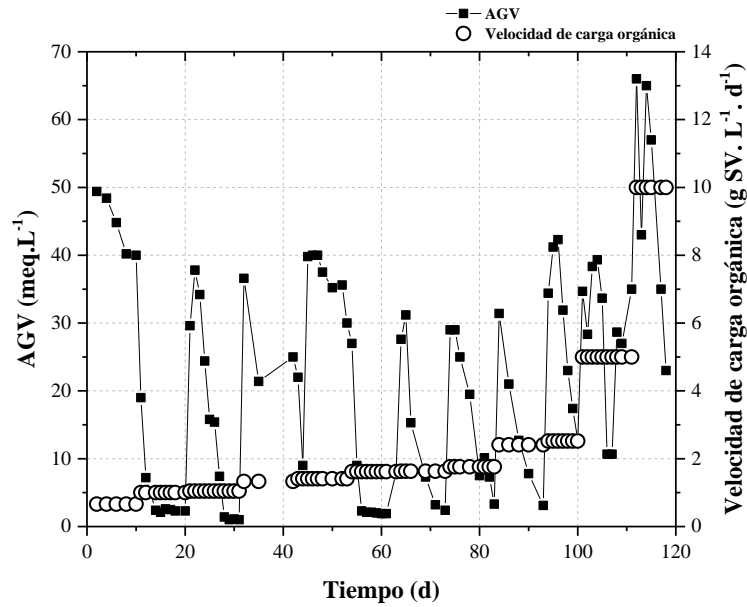


Figura 2.3. Comportamiento de la concentración de AGV en función de la velocidad de carga orgánica.

La información anterior sugiere que conforme avanza el tiempo de operación del reactor, la sección buffer contribuye mejor al control del pH. En la Figura 2.4 se observa que tan pronto se incrementa la velocidad de carga orgánica, la concentración de AGV incrementa por arriba de 30 meq·L⁻¹ y el pH desciende por debajo de 6; sin embargo, también se observa que la alcalinidad en la sección buffer, proveniente de la degradación de AGV en el lecho de lodos, logra controlar este descenso y el pH del medio se reestablece alrededor de 7. Incluso en el último periodo de operación, aunque la concentración de AGV fue de 65 meq·L⁻¹, no hubo inhibición de la actividad metanogénica ya que el pH permaneció por arriba de 7. Este resultado es consistente con trabajos similares, por ejemplo, (Yang et al., 2015), reportó un desempeño estable del proceso anaerobio a concentraciones de 66 meq·L⁻¹, teniendo como restricción mantener neutro el pH del medio, porque a esa condición los AGV se encuentran disociados y por lo tanto no son tóxicos para las arqueas metanogénicas.

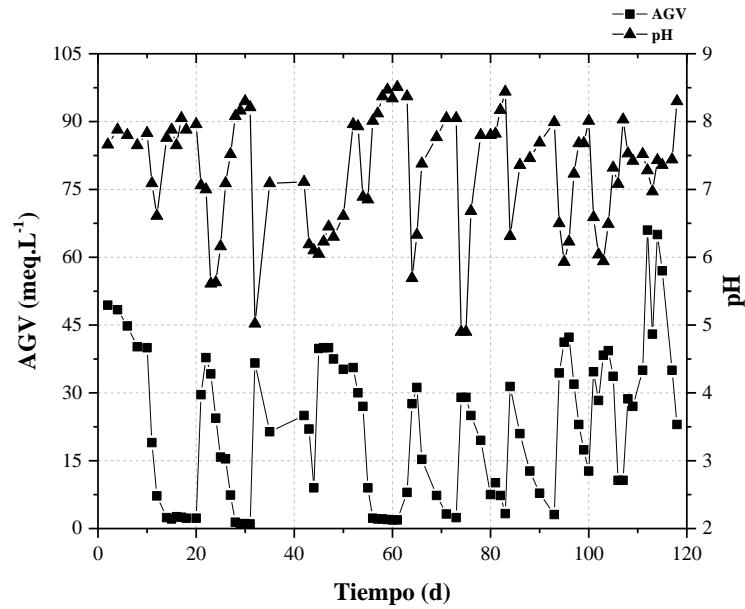


Figura 2.4. Comportamiento de la concentración de AGV y pH en el RAFAELL.

Entonces, el RAFAELL mostró un desempeño estable operando a $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, este valor es mayor que la velocidad de carga orgánica aplicada a sistemas de dos etapas usados para el tratamiento de RFV ($5.65 - 7 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) (Ganesh et al., 2014; Verrier et al., 1987). Respecto a la productividad de metano lograda con el reactor, esta fue proporcional a la velocidad de carga orgánica aplicada. Para la velocidad de carga orgánica menor ($0.66 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) se obtuvo una productividad de metano de ($0.3 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$), conforme se incrementó la velocidad de carga se obtuvieron mayores productividades, y para la carga orgánica mayor ($10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) se obtuvo la mayor productividad de metano ($3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$).

2.4 Conclusiones

Los resultados del proceso de digestión anaerobia de RFV sugieren que el RAFAELL es un proceso prometedor para tratar ese tipo de residuos con elevada eficiencia en términos de remoción (67%) y productividad de biogás ($3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). Esta eficiencia es posible integrando un pretratamiento; la sección de empaque, donde los esfuerzos cortantes del agua causan la reducción del tamaño de partícula del residuo. Esta sección también contribuye a separar las fracciones de fácil y difícil biodegradación.

Las etapas de hidrólisis y acidificación en la sección de empaque fueron reveladas por el incremento en la concentración de AGV, los cuales son removidos en la sección de lecho de lodos por los consorcios metanogénicos.

En general, al operar con una velocidad de carga orgánica de $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, el reactor presenta buenas eficiencias de remoción de sólidos volátiles (67%). La productividad de metano alcanzada fue de $3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, que es similar a la reportada para sistemas de dos etapas (2.1 y $2.3 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) que tratan RFV con velocidades de carga orgánica de 5 a $7 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

El mejor desempeño del reactor fue alcanzado operando con una velocidad superficial de $1.4 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ y un TRH de 10 d , con parámetros de operación de pH de $6.5 - 8$, temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y velocidad de carga orgánica de $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. A estas condiciones, la productividad de metano que se obtuvo fue de $3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

Capítulo 3. Caracterización hidrodinámica del reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos

3.1 Introducción

Además del metabolismo coordinado entre los distintos microorganismos del proceso anaerobio, otro aspecto que rige la eficiencia de remoción en los reactores anaerobios es su comportamiento hidrodinámico. La importancia de este último factor radica en que es quien dirige el transporte y acumulación de materiales dentro del reactor (Terashima et al., 2009). Los aspectos mencionados deben tomarse en cuenta (en conjunto) para la caracterización y modelado de los reactores (Chen et al., 2015b; Mu et al., 2008b).

En general, el análisis hidrodinámico de los reactores consiste en describir el movimiento (o reposo si se supone este estado con velocidad nula) de la fase líquida. Con esta descripción es posible identificar el patrón de flujo o en otras palabras la trayectoria del fluido, el cual es determinado principalmente por la interacción entre fases (sólido-líquido-gas) o con las fronteras del propio sistema, las características del fluido (densidad, viscosidad, temperatura, etcétera), la configuración del sistema y las propiedades de flujo (velocidad y presión) (Holland & Bragg, 1995). La información respecto al modelo de flujo es importante para estructurar modelos dinámicos de los reactores o adaptar los modelos ya existentes. Generalmente, los modelos se formulan mediante balances de masa para sustratos, productos o microorganismos (Lauwers et al., 2013), y es precisamente el patrón de flujo lo que determina la estructura de las ecuaciones de balance.

3.1.1 Reactores ideales

Existen principalmente dos configuraciones de reactores, los de tanque agitado y los tubulares, los cuales se han modelado idealmente como reactores continuos de mezcla completa CSTR (por sus acrónimos en inglés Continuous Stirred Tank Reactor) o de flujo pistón PFR (Plug Flow Reactor), respectivamente.

Con el modelo de mezcla completa se asume que no ocurre el fenómeno de transporte por difusión ya que no existen gradientes de concentración en el volumen de reacción. Por lo cual, en un tiempo determinado, la concentración de los componentes es homogénea en el reactor, y esta

composición depende solamente del tiempo, la velocidad de reacción y de los flujos de entrada y salida, por lo que el balance en estado transitorio es:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{Q}{V} (C_{i,in} - C_i) \quad (3.1)$$

Donde C_i denota la concentración de un componente i del sistema reaccionante, como la concentración de sustrato, productos o biomasa activa ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), Q es el flujo volumétrico ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), V es el volumen (m^3) y t es el tiempo (h)*. El subíndice *in* indica la concentración en la corriente de entrada al sistema.

Por su parte, en un reactor de flujo pistón las condiciones en algún punto sobre el eje axial son independientes del tiempo; y la velocidad superficial (u [=] $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) es la misma en cualquier punto de la sección transversal perpendicular a la dirección del flujo. Se asume que no ocurre mezclado en el reactor, por lo que el perfil de velocidad es plano y la concentración es uniforme en alguna sección transversal. Entonces la composición depende de la distancia (z [=] m) desde el punto de entrada al reactor, por lo que el balance de masa en estado transitorio resultante es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{Q}{A} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3.2)$$

En este caso, Q es el flujo volumétrico ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) y A es el área transversal del reactor (m^2), además existe una derivada respecto a z , ya que como se mencionó la concentración depende de la posición en el reactor.

Para determinar las características del flujo en un reactor se puede emplear información respecto al tiempo de residencia de las partículas de fluido. Uno de los métodos más utilizados para determinar la distribución de tiempos de residencia consiste en inyectar un pulso de trazador en la corriente de entrada del reactor, y monitorear su concentración en la corriente de salida como función del tiempo.

Si el pulso es inyectado en un reactor completamente mezclado, la concentración de trazador decae exponencialmente en la corriente de salida, de acuerdo con el siguiente balance (Ecuaciones 3.3 y 3.4) considerando que el trazador no reacciona.

* Para hacer homogéneas las unidades de los modelos presentados en este capítulo, la masa es expresada en kilogramos (kg), el volumen en metros cúbicos (m^3), la longitud en metros (m) y el tiempo en horas (h).

$$\frac{dC_i}{dt} = 0 - \frac{Q}{V} C_i \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{1}{\tau} C_i \quad (3.4)$$

Integrando con $C_i = C_0$ en $t = 0$:

$$C = C_0 e^{-t/\tau} \quad (3.5)$$

Donde C_i es la concentración de trazador en la salida del reactor ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), C_0 es la concentración inicial ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), y τ es el tiempo de retención hidráulica nominal ($\tau = V/Q$). Al graficar la concentración contra tiempo (Figura 3.1) se puede observar que algunas partículas de fluido (descritas por el trazador) salen del reactor tan pronto ingresan (t_0), pero otras abandonan el reactor a tiempos indefinidos, lo que da lugar a una distribución de tiempos de residencia (DTR) con media igual τ . Entonces, las partículas que permanecen en el reactor se mezclan con otras que ingresan en instantes diferentes. A la coexistencia de partículas de fluido que poseen distinto tiempo de residencia dentro del reactor se le denomina retromezcla y es proporcional a la varianza de la DTR. Para reactores con patrón de flujo de mezcla completa la retromezcla tiende a infinito.

En el otro extremo ideal, si el pulso es inyectado en un reactor de flujo tipo pistón, la totalidad de masa de trazador aparecerá en la corriente de salida al tiempo t_p :

$$t_p = t_0 + \tau \quad (3.6)$$

Donde t_0 es el tiempo inicial (inyección del pulso). En la Figura 3.1 se verifica que en reactores con patrón de flujo de tipo pistón no existe una distribución de tiempos de residencia, es decir, todas las partículas de fluido permanecen en el reactor un tiempo igual al tiempo de retención hidráulica nominal o espacio-tiempo τ (Levenspiel, 1999). En este caso la magnitud de la retromezcla tiende a cero.

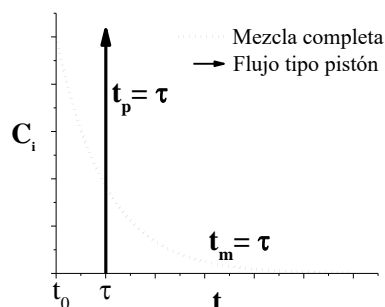


Figura 3.1. Distribución de tiempos de residencia en reactores ideales.

3.1.2 Reactores no ideales

Los dos modelos presentados hasta aquí, son supuestos ideales que no describen de forma práctica el comportamiento de la mayoría de los reactores. En reactores tubulares reales los distintos perfiles de velocidad del fluido, el mezclado turbulento, y la difusión molecular causan que las partículas de fluido (volumen de fluido que exhibe propiedades de densidad y concentración continuas) se muevan a distintas velocidades y direcciones lo que rompe el supuesto de perfiles planos de concentración y velocidad, por lo que el fenómeno de retromezcla aparece en el intervalo abierto $(0, \infty)$ (Coker, 2001). Por lo anterior, modelos como el de dispersión axial o el modelo de tanques en serie, que consideran flujo no ideal, pueden utilizarse para describir reactores reales.

El modelo de tanques en serie (TES) considera que el volumen total del reactor se encuentra dividido en una sucesión de N número de tanques perfectamente mezclados idénticos, con V y Q constantes. El número de tanques es inversamente proporcional a la varianza de la distribución de tiempos de residencia, por lo que N se calcula a partir de la DTR. En un reactor que presenta un patrón de flujo en los límites de tipo pistón N tiende a ∞ , ya que como se dijo anteriormente, para ese tipo de reactores no existe una DTR. En otro caso especial, para un reactor que tiene un patrón de flujo cercano a uno de mezcla completa, N tiende a 1. Para obtener el modelo matemático (Ecuación 3.7), se realiza el balance de materia sobre el primer reactor ideal como en la ecuación 3.3, que al integrarla dará la concentración en el efluente (Ecuación 3.4). La concentración a la salida del siguiente reactor se obtiene al integrar su ecuación de balance tomando como concentración de entrada la concentración en el efluente del primer reactor. Y así sucesivamente hasta N reactores, considerando como condición inicial $C_{i,N} = 0$ para $N = 2, 3, 4, \dots, N$.

$$C_N(t) = 1 - e^{-t/\tau_i} \left[1 + \frac{t}{\tau_i} + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^3 + \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^{N-1} \right] \quad (3.7)$$

En este caso τ_i se refiere al espacio-tiempo de cada reactor, por lo que es igual a τ/N .

El modelo de dispersión axial supone que la desviación respecto del comportamiento de flujo pistón se debe a la existencia de gradientes de concentración a lo largo del eje axial, por lo que el transporte de las partículas se lleva a cabo mediante un fenómeno análogo a la difusión descrita por la primera ley de Fick sobrepuesta al transporte convectivo del fluido. Entonces el transporte de los componentes se lleva a cabo mediante difusión y convección, por lo que el flujo másico F_M ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) queda como:

$$F_M = -DA \frac{\partial C_i}{\partial z} + uAC_i \quad (3.8)$$

Donde D es el coeficiente de dispersión ($\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$), C_i la concentración del componente i ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), u es la velocidad superficial ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) y A es la sección transversal del reactor (m^2). Un balance de moles sobre el componente i en un elemento diferencial de fluido, considerando que el flujo solo es en la dirección z , se puede expresar como:

$$A \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial F_M}{\partial z} \quad (3.9)$$

Y sustituyendo F_M en la Ecuación 3.8:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3.10)$$

Del lado izquierdo de la ecuación se encuentra el término de acumulación y del lado derecho los términos de transporte mediante difusión y convección, además se pueden incluir los términos referentes a la generación o consumo. El parámetro del modelo es el coeficiente de dispersión que es directamente proporcional a la magnitud de la retromezcla en el reactor. Si se analiza la DTR de un reactor, cuanto mayor sea su amplitud (o varianza), mayor será el valor de D . De este modo, el modelo de dispersión axial es útil puede simular todos los tipos de comportamiento entre los límites ideales de no retromezcla (D tiende a 0) y de total retromezcla (D tiende a ∞).

Cuando se requiere comparar la DTR de distintos reactores, sin importar el tamaño, se debe utilizar el modelo en forma adimensional, para lo cual, la concentración, la distancia axial y el tiempo, se expresan en forma adimensional como $C_\theta = C_i/C_{i,nom}$, $Z = z/l$ y $\theta = ut/l$. En las anteriores expresiones $C_{i,nom}$ es la concentración nominal ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) que se obtiene como el cociente entre la masa de trazador inyectada y el volumen del reactor, y l es la longitud característica del reactor (m). Por lo tanto, el modelo de dispersión axial en su forma adimensional se representa con la Ecuación 3.11:

$$\frac{\partial C_\theta}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_\theta}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_\theta}{\partial Z} \quad (3.11)$$

Donde Pe es el número de Peclet y representa la magnitud ul/D , que en sentido físico es el radio entre el transporte por convección y por difusión. Cuando el Pe tiende a ∞ , el transporte dentro del reactor es gobernado por el fenómeno de convección; y cuando el Pe tiende a 0, el transporte es gobernado por difusión. En reactores reales, se ha determinado que $Pe \leq 5$ es el criterio para clasificar el patrón de flujo como mezcla completa (Levenspiel, 1999; Sheng nan Li et al., 2015).

Antes de aplicar el modelo adimensional es importante analizar como evaluar el Pe , debido a que la longitud característica es diferente dependiendo de cada sistema. De forma general, para reactores tubulares, se tiene que $Pe = (d_e u)/D$, donde d_e es el diámetro del tubo (d_t , para tubos libres), o el diámetro de partícula (d_p , para reactores empacados). Por lo tanto, si se sustituye esta expresión en la ecuación 3.11 y se escribe de forma adimensional, se tiene la Ecuación 3.12 para reactores empacados.

$$\frac{\partial C_\theta}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{d_e}{l} \right) \frac{\partial^2 C_\theta}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_\theta}{\partial Z} \quad (3.12)$$

Para resolver el modelo de dispersión axial se requieren de dos condiciones de frontera y la condición inicial. Generalmente los reactores se clasifican como sistemas cerrado-cerrado o abierto-abierto. Para un sistema cerrado se tiene flujo pistón (solo transporte por convección) en el punto inmediato anterior de la entrada al reactor ($z = 0^-$) y en el punto inmediato posterior a la salida ($z = l^+$); pero entre $z = 0^+$ y $z = l^-$ existe dispersión, por lo cual las condiciones de frontera son las representadas en las Ecuaciones 3.13 y 3.14.

$$C_{in} = -\frac{D}{u} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=0^+} + C_i(0^+) \quad \text{en } z = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad \text{en } z = l \quad (3.14)$$

Donde C_{in} , es la concentración de entrada al sistema. Las ecuaciones anteriores también se pueden presentar en su forma adimensional como en las Ecuaciones 3.15 y 3.16.

$$1 = -\frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C_\theta}{\partial Z} \right)_{0^+} + C_\theta(0^+) \quad \text{en } Z = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial C_\theta}{\partial Z} = 0 \quad \text{en } Z = 1 \quad (3.16)$$

En el caso de los sistemas abiertos, en $(z = 0^-)$, en $(z = l^+)$, así como entre $z = 0^+$ y $z = l^-$, existe dispersión. Si el coeficiente de dispersión es el mismo en todo el dominio del reactor en las zonas precedente y posterior, no existe discontinuidades a través de los límites, por lo tanto, las condiciones de frontera se plantean de acuerdo con las Ecuaciones 3.17 – 3.20.

$$C_i(0^-, t) = C_i(0^+, t) \quad \text{en } z = 0 \quad (3.17)$$

$$C_i(l^-, t) = C_i(l^+, t) \quad \text{en } z = l \quad (3.18)$$

$$C_\theta(0^-, \theta) = C_\theta(0^+, \theta) \quad \text{en } Z = 0 \quad (3.19)$$

$$C_\theta(1^-, \theta) = C_\theta(1^+, \theta) \quad \text{en } Z = 1 \quad (3.20)$$

Estas condiciones de frontera (3.17 – 3.20), pueden diferir cuando el coeficiente de dispersión es distinto en las secciones posteriores y anteriores al dominio de reacción, en ese caso los flujos molares en $z = 0^-$, $z = 0^+$, $z = l^-$ y $z = l^+$ se escriben como la suma del efecto difusivo y convectivo. Además, también se puede dar una combinación de las condiciones en sistemas cerrado-abierto o abierto-cerrado (Danckwerts, 1995; Fogler, 2001; Levenspiel, 1999).

En el caso particular de reactores anaerobios, las características físicas del medio de reacción, como la presencia de los productos gaseosos del metabolismo (CH_4 y CO_2 principalmente), la formación de agregados celulares, la elevada concentración de sólidos ($> 30\%$), y la estratificación de esos sólidos causan que el patrón de flujo se desvíe de un comportamiento ideal (Y. Chen et al., 2015; J. Y. Ji et al., 2012; Shengnan Li et al., 2016; Terashima et al., 2009). En consecuencia, se han utilizado los modelos de dispersión axial, tanques

en serie o una combinación de reactores ideales (mezcla completa + flujo pistón), para modelar el comportamiento hidrodinámico de reactores anaerobios (Martín, 2000).

Además, en los reactores anaerobios se generan zonas de estancamiento, canalizaciones o cortos circuitos, mezclado longitudinal por vórtices o turbulencia que finalmente generan distintos grados de retromezcla. Las zonas de estancamiento son zonas en las que el fluido queda en reposo y el flujo de masa hacia su interior se da solamente mediante difusión. El corto circuito se da cuando el fluido pasa instantáneamente a través del reactor, por la existencia de trayectorias preferenciales del fluido. Estas características determinan el volumen efectivo del reactor y con ello la calidad de la distribución del flujo a través del reactor y el mezclado del líquido, es decir, la eficiencia hidráulica (η), la cual puede tener valores entre 0 y 1. En general, se puede clasificar como excelente eficiencia cuando $\eta > 0.75$, buena eficiencia cuando $0.5 < \eta \leq 0.75$, o deficiente cuando $\eta \leq 0.5$ (J. Y. Ji et al., 2012; Khalekuzzaman et al., 2018).

3.1.3 Patrón de flujo en reactores anaerobios tubulares

En reactores anaerobios, las características físicas del medio de reacción, como la presencia de los productos gaseosos del metabolismo (CH_4 y CO_2 principalmente), la formación de agregados celulares, la elevada concentración de sólidos ($> 30\%$), y la estratificación de esos sólidos causan que el patrón de flujo se desvíe de un comportamiento ideal (Chen et al., 2015b; Ji et al., 2012; Shengnan Li et al., 2016; Terashima et al., 2009).

Además de las características propias de los reactores anaerobios, existen dos parámetros de operación que modifican el comportamiento hidrodinámico de los sistemas, y con ello el desempeño bioquímico del proceso. Estos parámetros son el tiempo de retención hidráulica (τ) para reactores de tanque agitado, y la velocidad superficial (u) para reactores tubulares.

En reactores tubulares, la velocidad superficial puede modificar el patrón de flujo y el contacto eficiente entre sustrato y microorganismos, teniendo efecto final sobre la producción de biogás (Zuo et al., 2013).

Los reactores anaerobios tubulares como el UASB (Up Flow Anaerobic Sludge Blanket), reactor de lecho fijo, reactor con deflectores ABR (Anaerobic Baffled Reactor), reactor de compartimentos CAR (Compartmentalized Anaerobic Reactor) y el reactor de super-alta tasa SAB (Super-high-rate Anaerobic Bioreactor) se han descrito con el modelo de dispersión axial. En todos

los casos se ha analizado la dependencia del comportamiento hidrodinámico respecto a factores como el contenido de sólidos en el intervalo 20 – 30 % de ST (André et al., 2015; Hassen Benbelkacem et al., 2013; Zeng et al., 2005); la productividad de biogás de 0 a 192 m³·m⁻³·d⁻¹ (Ji et al., 2012; Shengnan Li et al., 2016; Ren et al., 2008); el tiempo de retención hidráulica de 1.1 a 24 h (Chen et al., 2010; Shengnan Li et al., 2016; Peña et al., 2006); y la velocidad superficial a valores del orden de magnitud de 0.007 m·h⁻¹ y 0.83 m·h⁻¹ (Méndez-Romero et al., 2011; Zeng et al., 2005).

Peña et al. (2006), analizó el comportamiento hidrodinámico de un reactor UASB industrial de geometría rectangular (275 m³) y determinó un incremento en el Pe de 2.6 a 6.5 al incrementar τ de 5 a 10 h, lo que significa que la velocidad superficial fue modificada de 0.79 a 0.39 m·h⁻¹, por lo que se identificó una transición del patrón de flujo de mezcla completa a flujo disperso, al incrementar τ y disminuir la velocidad de carga orgánica (Bv). En ese estudio, la mayor eficiencia de remoción de DQO (60.8%) se logró al tiempo de retención hidráulica de 5 h, en esa condición el nivel de retromezcla, caracterizado por el número de Peclet (Pe = 2.6), indica un patrón de mezcla completa, por lo cual la eficiencia de remoción alcanzada se relacionó con la ausencia de zonas de estancamiento y cortos circuitos.

Ren et al. (2008), describió el patrón de flujo de un reactor UASB a valores de velocidad superficial (u) en el intervalo de 0.11 a 0.01 m·h⁻¹; al disminuir u, el radio de volumen PFR/CSTR disminuye. Al disminuir el grado de retromezcla (Pe más grande) la eficiencia de remoción incrementó de 96 a 99.5%. Esta información puede contradecir la tendencia descrita por Peña et al. (2006), sin embargo, la geometría del reactor, los intervalos de velocidad superficial investigados, las velocidades de carga orgánica y la productividad de biogás son distintos en ambos estudios (Tabla 3.1).

En un reactor de super alta tasa, Chen et al. (2010), investigó el efecto de la velocidad superficial del líquido y la productividad de biogás. Al mantener fijo el flujo de biogás, el Pe se modificó de forma inversamente proporcional a la variación de u (datos en Tabla 3.1). Por otro lado, fijando la velocidad ascensional, el patrón de flujo tuvo una transición hacia mezcla completa al incrementar el flujo de biogás de 0 hasta 192 m³·m⁻³·d⁻¹, por lo que el flujo de gas y el Pe se relacionan de forma inversa.

En un reactor de compartimentos se estudió el efecto conjunto de u, Bv y la productividad de biogás G, sobre el patrón de flujo (Ji et al., 2012). Se observó un incremento en Pe (3.93 a 7.94)

como efecto únicamente de la disminución de u (0.20 a $0.10 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$). Al disminuir la productividad de biogás, consecuencia del decremento de B_v (Tabla 3.1), el patrón de flujo resultó con menor retromezcla (Pe incrementó de 3.77 a 5.66); y el porcentaje de volumen de estancamiento $\% V_d$ se redujo de 44 a 26% . Lo anterior tuvo repercusión sobre la eficiencia hidráulica del reactor y la remoción de DQO. Cuando el reactor se operó a la velocidad superficial más baja ($0.20 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) se obtuvo una excelente eficiencia hidráulica ($\eta = 0.77$), y la eficiencia de remoción de DQO fue de 98% . En contraste, la eficiencia hidráulica fue pobre ($\eta = 0.45$) cuando el reactor se operó con velocidad superficial de $0.20 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, y la eficiencia de remoción fue de 96% .

También se ha estudiado el reactor con deflectores bajo distintas velocidades de carga orgánica y diferentes tiempos de retención hidráulica. Estos reactores son de geometría rectangular de flujo ascendente y descendente. Sarathai et al. (2010), determinó que el patrón de flujo tiende a PFR al reducir B_v de 0.70 a $0.24 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, operando en ambos casos con $\tau = 48 \text{ h}$. Por su parte, Li et al. (2016), determinó que al incrementar τ de 12 a 24 h , el Pe incrementa de 9.9 a 14.2 ; además de que también incrementó $\% V_d$. En ambos casos, se registró una disminución del porcentaje de volumen de estancamiento y un incremento en el porcentaje de remoción, al incrementar la carga orgánica. Lo anterior se atribuyó a que, en esta configuración de los reactores, el flujo de gas incrementa la fluidización de los lodos y evita la presencia de corto circuito en el lecho.

Tabla 3.1. Comportamiento hidrodinámico de diferentes reactores.

Tipo de reactor	τ (h)	u ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	B_v ($\text{kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)	G ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)	Pe	Referencia
UASB	5 – 10	0.79 – 0.39	1.29 – 0.71	0.20 – 0.008	2.6 – 6.5	Peña et al., 2006
UASB	4.3 – 26.4	0.11 – 0.01	55 – 9	10.48 – 1.44	0.34 – 0.05*	Ren et al., 2008
CAR	6 – 12	0.20 – 0.10*	60 – 28	31.4 – 16	3.77 – 5.66	Ji et al., 2012
SAB	1.1 – 13	3.24 – 0.27*	-	49.69	4.13 – 5.18	Chen et al., 2010
	1.1	3.24	-	0 - 192	7.81 – 0.71	
ABR	12 – 24	0.17 – 0.08	2 – 1	-	9.9 – 14.2	Li et al., 2016
ABR	24	0.05	0.24 – 0.70	-	15.1 – 11.6	Sarathai et al., 2012
UASB**	-	0.15 – 0.83	1.9 – 9.6	-	0.34 – 0.36	Zeng et al., 2005
Lecho fijo	0.44 – 39	0.007 – 0.69	3.5 – 6.5	-	3.15 – 21.2	Méndez-Romero et al., 2011

* Valores en la sección de reacción. ** Operado con recirculación externa

El contenido de sólidos es otro factor importante. Por ejemplo, en reactores UASB existe una distribución de los agregados microbianos que depende de su densidad y su índice volumétrico, por lo que el espacio intersticial disminuye con la profundidad del reactor donde se

sitúan los agregados más densos, lo anterior supone no uniformidad de la velocidad ascensional y variaciones en los coeficientes de dispersión axial en los reactores (Zeng et al., 2005).

En el trabajo de Benbelkacem et al. (2013), se relacionó el contenido de sólidos al patrón de flujo dominante y encontró que al incrementar la concentración de sólidos por arriba de 30% el patrón de flujo se asemeja a PFR y con concentraciones de 20 % el patrón de flujo es más próximo a CSTR. En reactores secos (concentración de sólidos mayores a 20%), la variación de los coeficientes de dispersión también se asocia con el tiempo de retención, ya que la estructura, composición y concentración de los residuos varía con el tiempo de digestión (André et al., 2015).

El principal problema que se tiene al operar reactores con elevado contenido de sólidos (> 20 %) es la presencia de zonas de estancamiento o retención de partículas de fluido, lo cual indica baja eficiencia hidráulica. En reactores de lecho de lodos o de lecho fijo estas zonas de estancamiento son mayores a 60 % del volumen total del reactor, sin embargo, esa fracción de estancamiento se modifica respecto a la velocidad superficial. Méndez-Romero et al. (2011), determinó el comportamiento hidrodinámico de un reactor de lecho fijo. El patrón de flujo mostró tendencia hacia flujo tipo pistón al incrementar la velocidad superficial de 0.007 a 0.69 m·h⁻¹. La transición hacia flujo pistón mejoró la eficiencia hidráulica del sistema al reducir el porcentaje de volumen de estancamiento de 65% a 22%, esta reducción se atribuyó a la descompactación del lecho.

Otro trabajo plantea que el contenido de sólidos óptimo para la operación de reactores anaerobios es 20 %, atribuyendo este resultado a una menor acumulación de ácidos grasos cuando existe un bajo contenido de sólidos (Benbelkacem et al., 2015). La concentración de sólidos totales por arriba de 30% provoca inhibición de la etapa de hidrólisis resultando en disminución de la producción de metano hasta 0.030 m³·kg⁻¹ SV en comparación con los rendimientos de metano en sistemas operando con concentración de sólidos totales de 10 % cuyo valor es de 0.176 m³·kg⁻¹ SV (Abbassi-Guendouz et al., 2012). El fenómeno anterior se atribuye al incremento de la resistencia a la transferencia de masa al incrementar la concentración de sólidos (Xu et al., 2014b).

Por lo presentado en los párrafos anteriores, existe evidencia de que el patrón de flujo en reactores anaerobios tubulares de flujo continuo depende de las propiedades físicas de las fases presentes (sólido, líquido y gas), la velocidad superficial del líquido, la productividad de biogás y la geometría del reactor (Li et al., 2015). Sin embargo, el patrón de flujo se modifica como consecuencia de la interacción de los factores ya mencionados y no de uno solo. Además, el efecto

de las interacciones no se puede generalizar, debido a que las propiedades de fase, la retención de las fases (sólido, líquido o gas) y la geometría son distintas para cada tipo de sistema. En todos los casos, es necesario analizar las causas de variación del comportamiento hidrodinámico, para establecer las condiciones de operación que mejoren su eficiencia hidráulica. En reactores tubulares o de flujo axial es deseable un patrón de flujo de tipo PFR, ya que proporciona mejores eficiencias de remoción (> 85 %) frente a un patrón de CSTR. Lo anterior se asume dado que en el escenario de CSTR se favorece la existencia de cortos circuitos y efectos de lavado de reactores (Heertjes et al., 1982; Sarathai et al., 2010).

El reactor anaerobio de flujo ascendente es un reactor con tres regiones definidas y con características físicas distintas, además de que se encuentran presentes las tres fases. Al ser una nueva configuración de reactor, es necesario estudiar la hidrodinámica del sistema y su dependencia con respecto a los parámetros de operación. Por lo anterior, en este capítulo se presenta el análisis de la distribución de los tiempos de residencia (DTR) en el RAFAELL con el objetivo de caracterizar la hidrodinámica del reactor, determinando si la velocidad superficial del líquido y la productividad de biogás modifican su comportamiento hidrodinámico. Además, con base en la información de la DTR se plantea un modelo matemático para describir el patrón de flujo en el reactor.

3.2 Materiales y métodos

Para estudiar el patrón de flujo en el RAFAELL se analiza la distribución de tiempos de residencia a distintas condiciones de operación, las variables independientes en este análisis son la velocidad superficial de la fase líquida y el flujo de biogás (Tabla 3.2).

3.2.1 Determinación de la distribución de tiempos de residencia

3.2.1.1 Selección del trazador

El trazador seleccionado fue cloruro de litio LiCl debido a que puede ser monitoreado fácil y económicamente a través del incremento que provoca en la conductividad eléctrica del medio en el cual se disuelve. Para descartar el efecto inhibitorio del LiCl sobre la actividad de los

microorganismos anaerobios, y determinar la magnitud del pulso a inyectar al reactor, se llevaron a cabo ensayos de inhibición anaerobia conforme al protocolo descrito por Field (1986). Los ensayos se llevaron a cabo en viales de 120 mL con un volumen de reacción de 80 mL. Se empleó el medio mineral anaerobio revisado (RAMM) con acetato de sodio como fuente de carbono a una concentración de 3.5 g DQO·L⁻¹. En los ensayos se inoculó lodo granular proveniente del RAFAELL, fijando una concentración de 1.5 g SSV·L⁻¹. Se evaluó el efecto de tres concentraciones de LiCl (300, 400 y 500 mg Li⁺·L⁻¹). Cada condición se llevó a cabo por triplicado y además se montó un experimento como testigo (sin LiCl). Diariamente, durante 7 días, se monitoreó la producción de metano para calcular la actividad metanogénica específica (g DQO_{CH₄}·g⁻¹SV·d⁻¹) en cada ensayo. Se registró la AME del lodo antes y durante su exposición a LiCl, por lo que al compararse se obtuvo el porcentaje de inhibición como consecuencia de la presencia de LiCl en el medio.

3.2.1.2 Condiciones experimentales

Para el análisis de la DTR, se utilizó un reactor (RAFAELL) de 36 L (Figura 3.1), con un área de sección transversal de 400 cm². A la sección de lecho de lodos correspondió un volumen de 12.6 L, a la sección buffer 7.3 L y a la sección de empaque 7 L. En esta última sección del reactor se empacó con una mezcla de residuos de frutas y verduras RFV (7 L) con tamaño de partícula de aproximadamente 1 cm. En estas condiciones el volumen intersticial en esa zona es de 2.968 L.

En la sección de lecho de lodos se inocularon 9.2055 L de lodo granular. La proporción de volumen intersticial fue de 0.12 L·L⁻¹_{lodo}. El tamaño de partícula de los gránulos de lodo fue de 0.00178 ± 0.00041 m, este valor se determinó analizando imágenes en el software ImageJ, el cual establece un radio entre una escala en la imagen y el número de píxeles.

Para medir la proporción de volumen intersticial del lodo granular sedimentado FV_v , se coloca una muestra de lodo sobre un colador de 1 mm de abertura y se deja reposar durante 5 minutos. Se transfiere una muestra de 50 mL de lodo a una probeta de 100 mL y se agrega agua destilada (registrando el volumen añadido V_{agua} en mL) hasta completar el volumen de la probeta. La proporción de volumen intersticial se calcula con la ecuación 3.21.

$$FV_v = (V_{agua} - 50)/50 \quad (3.21)$$

Para evaluar el efecto de la fase gaseosa sobre la hidrodinámica del reactor, este fue operado en presencia y ausencia de biogás. Por otro lado, para identificar las modificaciones del patrón de flujo con respecto a la velocidad superficial de la fase líquida, el reactor se operó a tres velocidades distintas: 0.5, 1.0 y 1.5 m·h⁻¹.

La operación del reactor sin producción de biogás se logró utilizando agua de la red de suministro (con los macronutrientes del medio RAMM) como líquido de alimentación sin fuente de carbono. Por lo tanto, a pesar de que pudo producirse biogás como consecuencia del metabolismo endógeno del lodo, el volumen generado de biogás fue despreciable, en comparación con los ensayos en los que se utilizó fuente de carbono.

Para la operación del reactor con producción de biogás, la alimentación fue preparada usando lixiviado de RFV con una concentración de 20 kg DQO·m⁻³. El lixiviado fue diluido con agua de la red de suministro hasta ajustar la concentración del medio de alimentación para operar el reactor a dos velocidades de carga orgánica (72 y 108 kg DQO·m⁻³·d⁻¹). Para los experimentos llevados a cabo a la velocidad superficial de 0.5 m·h⁻¹ la carga orgánica aplicada fue la de 72 kg DQO·m⁻³·d⁻¹. La velocidad de carga orgánica de 108 kg DQO·m⁻³·d⁻¹ se aplicó cuando la velocidad superficial de operación fue de 1 y 1.5 m·h⁻¹. Para evitar descensos en el pH del medio se adicionó NaHCO₃ en una proporción 1 g NaHCO₃: 1 g DQO. El pH del medio se ajustó a 7 con una solución de KOH 5 N. La temperatura del influente se mantuvo a 35 °C utilizando un baño de temperatura controlada. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado.

3.2.1.3 Prueba de trazadores

Para llevar a cabo la prueba de trazadores, el reactor fue operado sin recirculación y se anuló la corriente de salida que controla el tiempo de retención hidráulica. La anterior modificación se realizó con la finalidad de evitar la recirculación de trazador y la pérdida del trazador en la sección media del reactor. Además, se colocaron tres tomas de muestra, una al final de cada sección del reactor (Figura 3.2).

La determinación de la DTR se llevó a cabo mediante el experimento de inyección de un pulso. El trazador utilizado fue una solución de LiCl (600 g·L⁻¹). La prueba se inició inyectando instantáneamente 20 mL del trazador en el influente del reactor. Previo a la inyección del trazador, se verificó que la conductividad del efluente del reactor permaneciera constante, monitoreándola

durante una hora y a intervalos de 5 minutos. Además, para los experimentos con producción de biogás, también se verificó que su producción fuera constante.

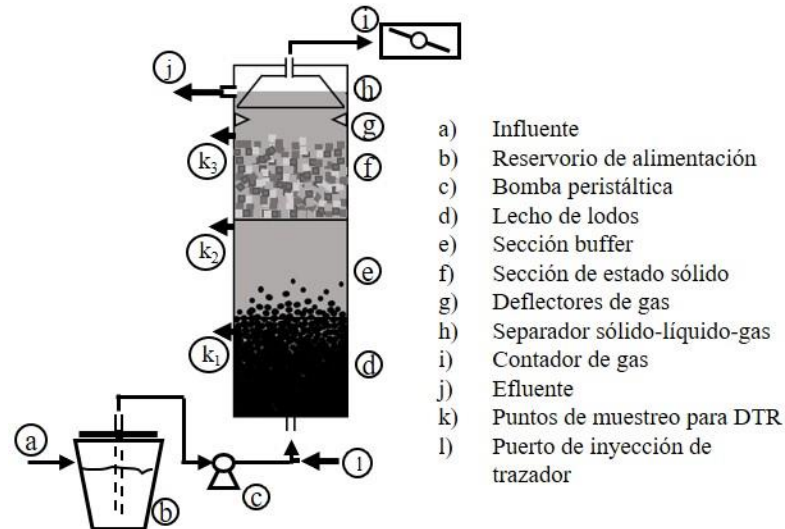


Figura 3.2. Esquema del reactor, adaptado para los experimentos de determinación de la DTR.

El trazador fue inyectado en el puerto localizado en un punto previo a la entrada del influente (Figura 3.2 (l)). Después de la inyección del trazador, se tomaron muestras de líquido (para analizar la concentración de LiCl) al final de las secciones de lecho de lodos, buffer y sección de estado sólido. Las muestras fueron tomadas a intervalos de tiempo regulares y durante un periodo de 2.5 veces el tiempo de retención hidráulica ($\tau = V/Q$).

3.2.1.3 Métodos analíticos

La determinación de la concentración de DQO de los lixiviados empleados como alimentación al sistema se lleva a cabo conforme a APHA, (1998). El volumen de biogás producido en el reactor se determina utilizando un colector de gas sumergido en agua que cambia de posición al completarse 100 mL de gas, los cambios de posición son detectados y registrados en un contador electromagnético de pulsos. El volumen de metano generado en los ensayos de inhibición metanogénica es determinado mediante el desplazamiento de una solución 3 % de KOH. La señal del trazador, es decir, la concentración de LiCl es determinada mediante la correlación entre

concentración y conductividad. La conductividad se mide utilizando un conductímetro OAKLON CON 2700.

3.2.2 Modelos hidrodinámicos basados en la teoría de DTR

Como se vio al inicio de este capítulo, las características hidrodinámicas de distintos reactores anaerobios han sido exploradas bajo distintas condiciones, y se observó que no muestran patrones de flujo ideales. En esta sección, se presentan tres enfoques para el modelado hidrodinámico del RAFAELL. Los modelos de dispersión axial (MDA), tanques en serie (TES) y el modelo de múltiples parámetros (MMP), fueron utilizados para describir las curvas experimentales de las DTR y para determinar las desviaciones (no idealidades) del patrón de flujo del reactor. Los datos experimentales de concentración contra tiempo en cada una de las secciones del reactor fueron empleados para calcular: $E(t)$ (función de distribución de tiempo de residencia), \bar{t} (tiempo medio de residencia) y σ_t^2 (varianza de la distribución).

3.2.2.1 Parámetros de la DTR

En este estudio, se lleva a cabo la inyección de un pulso de LiCl al tiempo $t = 0$ en la corriente de entrada del reactor, y la concentración del trazador $C(t)$ es medida a la salida de cada sección durante un determinado tiempo. Si inicialmente no hay trazador presente en el reactor, $E(t)$ es definida como:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (3.22)$$

Los resultados más importantes de la DTR son: el primer momento de la función de distribución de tiempo de residencia, que da el tiempo medio de residencia \bar{t} , y el segundo momento que es la varianza de la distribución.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} \quad (3.23)$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} t^2E(t)dt - (\bar{t})^2 \quad (3.24)$$

Con la finalidad de comparar todos los experimentos, el tiempo ha sido normalizado por el tiempo de retención hidráulica del reactor τ , y queda definido como $\theta = t/\tau$. Entonces, la función de distribución puede ser reescrita como $E(\theta) = \bar{t}E(t)$ (Martin, 2000).

3.2.2.2 Modelo de dispersión axial (MDA)

El modelo de dispersión axial es caracterizado por flujo pistón que se superpone con cierto grado de mezcla. El modelo se puede establecer aplicando la ley de Fick al mezclado axial (Rivera et al., 2010). La ecuación resultante ya se había presentado en la introducción de este capítulo (ecuación 3.10).

El parámetro del modelo es el coeficiente de dispersión D ($m^2 \cdot \text{min}$). Este parámetro puede ser calculado a partir de la DTR con la relación $D = (u \cdot l)/Pe$, donde Pe es el número de Peclet. De acuerdo a la condición de frontera para un dispositivo cerrado, el Pe puede ser calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\theta}^2 = 2 \left(\frac{1}{Pe} \right) - 2 \left(\frac{1}{Pe} \right)^2 (1 - \exp(-Pe)) \quad (3.25)$$

Donde σ_{θ}^2 es la varianza adimensional de la DTR, y está definida como $\sigma_{\theta}^2 = \sigma_t^2 / \bar{t}^2$.

3.2.2.3 Modelo de tanques en serie (TES)

El modelo considera N tanques completamente agitados (CSTR) de igual volumen en serie. El tiempo medio de residencia en la serie completa de tanques está dado por $\bar{t} = Nv/Q$, donde v es el volumen de un tanque y Q es el flujo volumétrico. El volumen total puede escribirse como $V = Nv$. Considerando el j -ésimo CSTR, la ecuación que describe la concentración de trazador es:

$$\frac{dC_j(t)}{dt} + \frac{N}{\bar{t}} C_j(t) = \frac{N}{\bar{t}} C_{j-1}(t) \quad (3.26)$$

Donde $C_{j-1}(t)$ y $C_j(t)$ son las concentraciones de entrada y salida del j -ésimo tanque, respectivamente. Los parámetros de la DTR para el modelo TES se calculan con las siguientes expresiones.

$$E(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} \exp(-N\theta) \quad (3.27)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\int_0^{\infty} (\theta-1)^2 E(\theta) d\theta}{\int_0^{\infty} E(\theta) d\theta} = \frac{1}{N} \quad (3.28)$$

Entonces el parámetro N puede ser calculado a partir de la varianza de la distribución.

Dos posibles desviaciones de un patrón de flujo ideal son la presencia de zonas de estancamiento y de cortos circuitos. Las zonas de estancamiento, expresadas como fracción del volumen total del reactor, pueden ser cuantificadas como:

$$\%V_d = \left(1 - \frac{\bar{t}}{\tau}\right) 100 \quad (3.29)$$

Basados en la información de la fracción de volumen estancado, la eficiencia hidráulica del reactor puede ser determinada como:

$$\eta = V_e(1 - N) \quad (3.30)$$

Donde V_e es el volumen efectivo del reactor ($V_e = 1 - V_d$). Entonces cuando la fracción de volumen estancado es más grande, la eficiencia hidráulica es menor.

Para cuantificar la presencia de corto circuito, se toma el cociente entre el tiempo que tarda en aparecer el trazador en la corriente de salida t_{trazador} y el tiempo de residencia hidráulica.

$$\psi = \frac{t_{\text{trazador}}}{\tau} \quad (3.31)$$

Si $\psi < 0.3$ la proporción de corto circuito es significativa (Sarathai et al., 2010).

3.2.2.4 Modelo de múltiples parámetros (MMP)

El RAFAELL se conforma de 3 secciones bien delimitadas con distinto grado de no idealidades en el patrón de flujo, debido a la presencia (en diferentes proporciones) de partículas de lodo y RFV. Entonces se formuló un modelo de parámetros múltiples constituido por la interconexión de tres regiones. Además, debido a que en la sección de lecho de lodos existe un elevado contenido de sólidos (45 - 75 % V/V), existe el fenómeno de retención de líquidos en la zona intersticial y en los huecos al interior de los gránulos de lodo, provocando un tiempo de residencia más elevado.

Por lo tanto, la sección de lecho de lodos se dividió en dos regiones: una región móvil descrita mediante el MDA, y una región inmóvil descrita como un CSTR con entrada y salida de trazador. La transferencia de trazador es proporcional a la diferencia de concentración entre la región móvil e inmóvil (De Andrade Lima, 2006; Ilankoon et al., 2013). Las ecuaciones del modelo propuesto son:

$$\frac{\partial C_{1,m}(t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_{1,m}(t)}{\partial z_1^2} - \frac{u_{1,m}}{\omega_m} \frac{\partial C_1(t)}{\partial z_1} - \frac{w}{\omega_m} (C_{1,m}(t) - C_{1,im}(t)) \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial C_{1,im}(t)}{\partial t} = \frac{w}{\omega_{im}} (C_{1,m}(t) - C_{1,im}(t)) \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial C_2(t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2(t)}{\partial z_2^2} - u_2 \frac{\partial C_2(t)}{\partial z_2} \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial C_3(t)}{\partial t} = D_3 \frac{\partial^2 C_3(t)}{\partial z_3^2} - u_3 \frac{\partial C_3(t)}{\partial z_3} \quad (3.35)$$

Donde w es el coeficiente de transferencia de masa (h^{-1}), los subíndices $1, 2$ y 3 se refieren a las secciones del reactor, mientras que los subíndices m e im denotan las regiones móvil e inmóvil en la sección 1, D es el coeficiente de dispersión ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), u es la velocidad superficial del líquido ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) y ω es la fracción de líquido en cada región ($\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$).

Para el modelo se utilizaron las condiciones de frontera de Dankwerts. Para la región móvil en la sección de lecho de lodos se asumieron condiciones cerrado-abierto. La sección buffer se asumió como un subsistema abierto-abierto. Finalmente, en la sección de estado sólido, se impusieron condiciones para un sistema abierto-cerrado. Las ecuaciones resultantes se presentan a continuación.

$$u_i A C_1(0^-) = -A D_1 \left(\frac{\partial C_1(t)}{\partial z} \right)_{z=0^+} + u_i A C_1(0^+) \quad (3.36)$$

$$-AD_2 \left(\frac{\partial C_2(t)}{\partial z} \right)_{z=0-} + u_2 AC_2(0^-) = -AD_1 \left(\frac{\partial C_2(t)}{\partial z} \right)_{z=0+} + u_2 AC_2(0^+) \quad (3.37)$$

$$-AD_3 \left(\frac{\partial C_3(t)}{\partial z} \right)_{z=0-} + u_3 AC_3(0^-) = u_3 AC_3(0^+) \quad (3.38)$$

Donde A es el área de sección transversal, y los superíndices +, - representan posiciones aguas abajo y arriba de la frontera.

La condición inicial fue descrita como la inyección de un pulso de trazador δ -Dirac al tiempo $t = 0$, en la entrada del reactor.

$$C_1(z, 0) = \delta(t) \quad (3.39)$$

Los modelos MDA y MMP fueron discretizados usando el método de líneas (Hamdi et al., 2007), resultando un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que fueron resueltas numéricamente con el método de Runge-Kutta de cuarto orden, utilizando una subrutina implementada en Matlab v.7.

El coeficiente de transferencia (w), las fracciones móvil (ω_m) e inmóvil (ω_{im}) y los coeficientes de dispersión (D_1, D_2, D_3), se obtuvieron minimizando el cuadrado de los residuales entre los datos experimentales, correspondientes a la concentración de trazador, y la respuesta del modelo, expresado como:

$$J(\phi) = \min \sum_{t=1}^N (v_{exp}(t) - v_{sim}(t, \phi))^2 \quad (3.40)$$

Donde $J(\phi)$ denota la función objetivo, $v_{exp}(t)$ se refiere al vector de datos experimentales, y $v_{sim}(t, \phi)$ denota el vector de datos simulados como función del tiempo y de los parámetros del modelo ϕ ($w, \omega_m, \omega_{im}, D_1, D_2, D_3$). El problema de optimización es resuelto mediante el algoritmo de punto interior en el software Matlab v.7. El valor de tolerancia fue fijado como $\leq 1.02 \times 10^{-6}$. La respuesta del modelo MMP fue comparada con la de los modelos de dispersión axial y tanques en serie.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Efecto inhibitorio del LiCl

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados experimentales de los ensayos de inhibición del LiCl sobre la AME. Y en la Tabla 3.3 se presenta el análisis de varianza (ANOVA) de los experimentos. Se puede observar que el LiCl tiene un efecto de inhibición significativo (de acuerdo con el ANOVA con 0.05 de significancia) en el intervalo de concentración de Li^+ de 200 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo, durante dos alimentaciones consecutivas (tiempo de exposición de 14 días), en todos los ensayos el porcentaje de inhibición fue menor a 20%.

En bioprocesos, se plantea como concentración límite de una sustancia, aquella a la cual se inhibe en 50% la actividad microbiana (Anderson et al., 1991). En las pruebas de trazadores, el tiempo máximo de exposición es 2.5 veces un tiempo de retención en el reactor operando a la velocidad ascensional más baja ($0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) lo cual es equivalente a 4 horas. Por ello se elige un pulso de trazador que proporcione una concentración nominal (masa de trazador/volumen total del reactor) de LiCl menor o igual $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Con esta información se decide emplear un pulso de 20 mL con una concentración de $600 \text{ g LiCl}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual es equivalente a una concentración nominal de $333 \text{ mg LiCl}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta cantidad de trazador produce un cambio en la conductividad de $2.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ en el medio, permitiendo su cuantificación en los puntos de muestreo.

Tabla 3.2. Disminución de la AME debido a la presencia de LiCl.

$\text{mg Li}^+\cdot\text{L}^{-1}$	Primera exposición	Segunda exposición
0	9.45 %	12.09 %
300	-12.96 %	-15.50 %
400	-14.13 %	-17.30 %
500	-15.22 %	-18.61 %

Tabla 3.3. Análisis de varianza, efecto de la concentración de LiCl.

Fuente	GL	SC	CM	F_{value}	P_{value}
$\text{mg Li}\cdot\text{L}^{-1}$	3	2018.5	672.83	61.02	0.000
Error	8	88.21	11.03		
Total	11	2106.7			

GL: Grados de libertad; SC: Suma de cuadrados; CM: Cuadrados medios

3.3.2 Distribuciones de tiempo de residencia

Como consecuencia del proceso de desintegración de los RFV en el reactor, el volumen y morfología del empaque varía con el tiempo, por lo cual se determinó la DTR en la zona de empaque a distintos tiempos del proceso de digestión (operando el reactor a $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$). Estas DTR se muestran en la Figura 3.3.

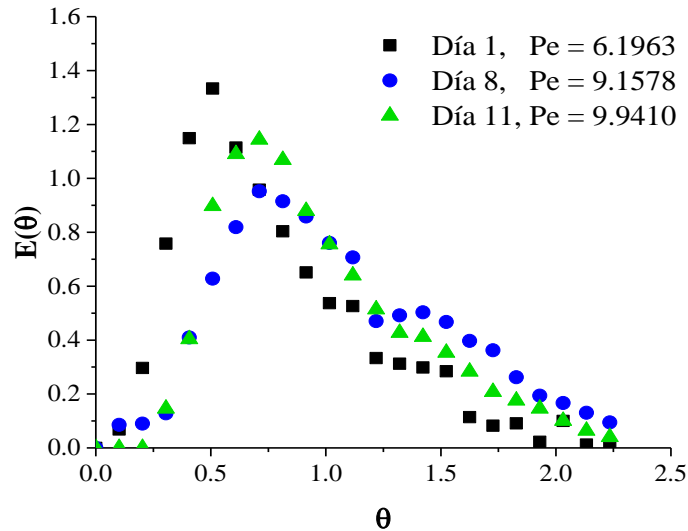


Figura 3.3. Distribución de tiempo de residencia en la sección de empaque del reactor.

Cualitativamente se pueden observar tres curvas con un punto de máxima concentración antes del tiempo adimensional 1. Lo cual sugiere un patrón de flujo intermedio entre un caso completamente mezclado y un caso de flujo pistón, sin embargo, la amplitud de las curvas indica una amplia varianza y elevado grado de retromezcla en la zona de empaque del reactor. Esta tendencia cambia con el tiempo, conforme avanza el tiempo de digestión, las curvas tienen una varianza menor. Cuantitativamente, esto se puede verificar al calcular el número de Peclet para cada caso, obteniéndose valores de 6.1963, 9.1578 y 9.9410 para las curvas correspondientes a 1, 8 y 11 días respectivamente. En cuanto al volumen del empaque, éste se redujo 50 y 72 % al día 8 y 11 respectivamente. Debido a que el Pe incrementa cuando la cantidad de RFV disminuye, se puede afirmar que el empaque en la sección de estado sólido es fuente de retromezcla.

Las DTR determinadas simultáneamente para las tres secciones del RAFAELL son presentadas en la Figura 3.4 y sus características son resumidas en la Tabla 3.4. Se puede notar

que para los ensayos sin producción de biogás (A, 0.5 m·h⁻¹; B, 1 m·h⁻¹; y C, 1.5 m·h⁻¹), el nivel de retromezcla aumenta al incrementar la velocidad superficial de operación. En particular, a la velocidad de 1.5 m·h⁻¹, se obtuvo el máximo grado de dispersión (Pe = 11.3592) en la última sección del reactor. Además, los picos de máxima concentración aparecen a tiempo cercanos a $\theta = 0$. En el otro extremo, se observa que a la velocidad de 0.5 m·h⁻¹, se obtuvo el mínimo grado de dispersión (Pe = 22.2045) en la última sección del reactor.

Tabla 3.4. Resultados de las distribuciones de tiempos de residencia hidráulica.

Experimento	u (m·h ⁻¹)	τ (min)	\bar{t} (min)	Bv (kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹)	Q _{biogás} (m ³ ·d ⁻¹)	Sección	Pe	N
A	0.5	96.6	105.5	-	-	1	10.8387	4
						2	17.8695	8
						3	22.2045	10
B	1.0	47.5	48.87	-	-	1	8.5055	3
						2	12.9214	5
						3	15.4326	6
C	1.5	32.23	39	-	-	1	5.1344	2
						2	10.4237	4
						3	11.3592	4
D	0.5	96.6	109.39	72	4.1472	1	22.6449	9
						2	8.7887	5
						3	10.6418	6
E	1.0	47.5	56.78	108	4.8384	1	8.2006	4
						2	9.4010	5
						3	14.1098	6
F	1.5	32.23	31.07	108	4.2336	1	9.0616	3
						2	6.5113	4
						3	8.1819	4

u, τ , \bar{t} y Q_{biogás} se determinaron para el volumen total del reactor.
Pe y N se determinaron para cada sección del reactor.

También en los ensayos sin producción de biogás, al analizar de forma independiente los resultados para cada velocidad ascensional, se puede observar que en los tres casos, la varianza de las curvas disminuye (Pe incrementa) conforme a la altura del reactor. Además, para las DTR de la sección de estado sólido, el pico de máxima concentración se localiza cerca de $\theta = 1$. Comportamientos similares se han observado en reactores UASB, donde se determinó que el Pe incrementa cuando el trazador pasa de la sección de lecho de lodos al manto de lodos. El nivel más elevado de retromezcla en el lecho de lodos se atribuye a la generación de vortices debido a la interacción entre las fases líquida y sólida (Li et al., 2016; Zeng et al., 2005). Además, puede observarse (Figura 3.4) que todas las curvas muestran colas largas, lo cual puede asociarse a la difusión del trazador hacia los poros del lodo, zonas estancadas, y mezclado en las zonas

intersticiales de los gránulos de lodo (Escudié et al., 2005; Méndez-Romero et al., 2011). Sin embargo, en ningún ensayo se observó un patrón de flujo de mezcla completa, ya que el Pe fue mayor a 3 (Sheng nan Li et al., 2015).

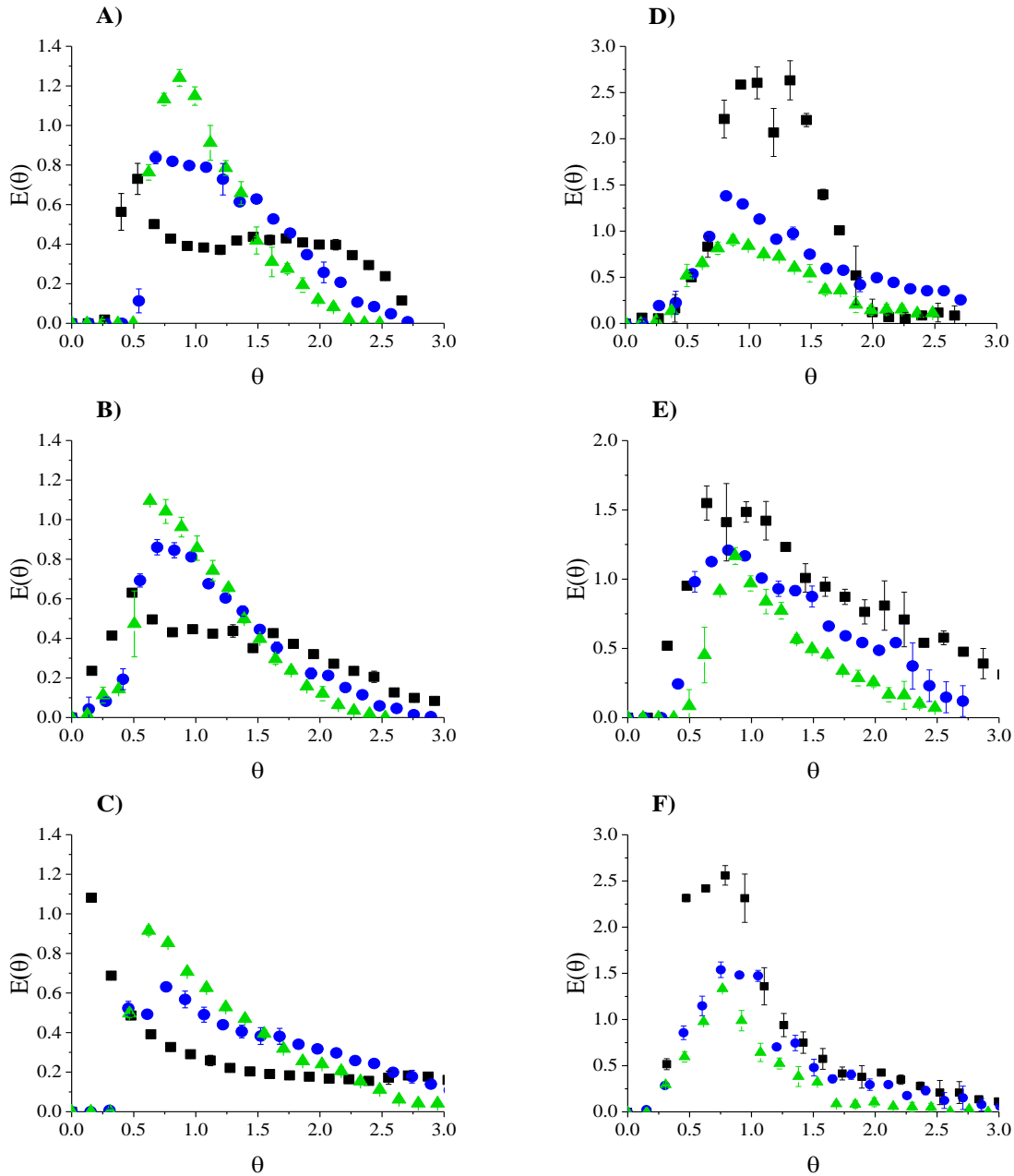


Figura 3.4. Distribuciones de tiempo de residencia en el lecho de lodos (■), sección buffer (●) y sección de estado sólido (▲) del RAFAELL. Las gráficas muestran resultados de: experimentos sin producción de gas y velocidad superficial de A) $0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, B) $1.0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ y C) $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$; y experimentos con producción de gas y velocidad superficial de D) $0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, E) $1.0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ y F) $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Para el segundo conjunto de experimentos, al operar el reactor a las velocidades de 1 y 1.5 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ con carga orgánica de $72 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, no se observó producción de biogás. Por lo tanto, la velocidad de carga orgánica se incrementó a $108 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. A esa carga orgánica, se generó más biogás a la velocidad de $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, lo cual puede atribuirse a un menor tiempo de contacto entre los microorganismos y el sustrato al operar el reactor a la velocidad más alta. Entonces, para incrementar el gradiente de concentración entre la interfase y los poros de los gránulos, se requiere una mayor concentración de sustrato en el influente.

La Figura 3.4 muestra un incremento de la varianza de las DTR al incrementar el flujo de biogás. A diferencia de los experimentos sin producción de gas, cuando la fase gaseosa está presente, el Pe no incrementa con la altura del reactor en todos los casos. Sin embargo, a estas condiciones tampoco se observó un patrón de mezcla completa.

En la sección de lecho de lodos, el porcentaje de sólidos (58% v/v) es mayor que en la sección buffer (0%) y que en la sección de estado sólido (31%). La Figura 3.5 muestra que en el lecho de lodos se da un decremento de Pe cuando la velocidad superficial se incrementa, sin embargo, el Pe es menor a $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ que a $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, lo cual se atribuye a que a $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ se generó una mayor cantidad de biogás (J. Y. Ji et al., 2012). Tal comportamiento hidrodinámico puede explicarse debido a un efecto combinado del flujo de biogás, la velocidad superficial y la concentración de sólidos. Por lo tanto, el nivel de retromezcla incrementa para mayores velocidades ascensionales y flujo de biogás en la zona de lecho de lodos.

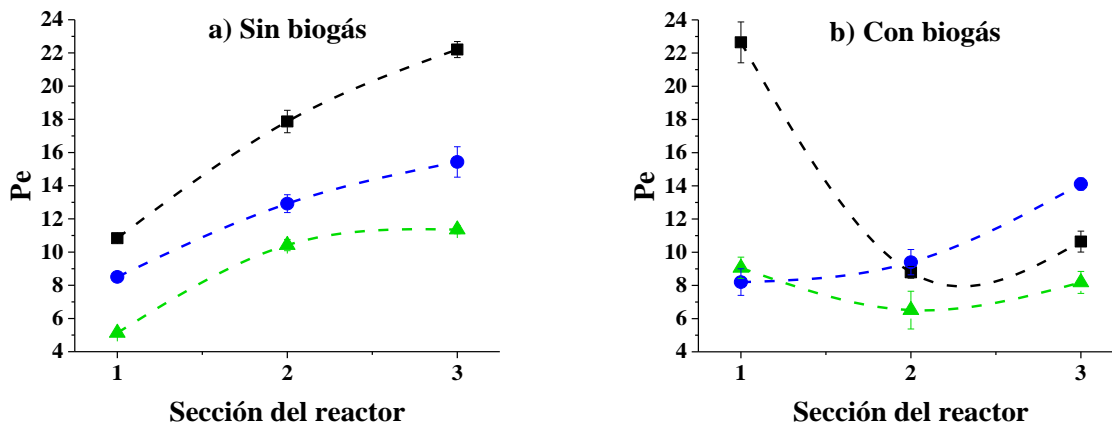


Figura 3.5. Variación de Pe en cada sección del reactor (1: lecho de lodos, 2: sección buffer, 3: sección de estado sólido). Operando el reactor a $0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (■), $1.0 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (●) y $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (▲).

En la Figura 3.5 también se presenta la variación de Pe con respecto a la altura del reactor para los experimentos con producción de biogás. A la velocidad superficial de $0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, la retromezcla incrementa con la altura del reactor (Pe desciende de 22.6449 a 10.6418). A las velocidades de 1 y $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, el nivel de retromezcla desciende con la altura del reactor. Este comportamiento se asocia con una disipación más lenta de los vórtices y de los gradientes de velocidad a bajas velocidades superficiales, con respecto a las más altas.

3.3.3 Corto circuito y eficiencia hidráulica.

En la Figura 3.6 se observa que la relación ψ fue mayor a 0.6 en todos los experimentos, que es mayor al valor límite establecido ($\psi = 0.3$) (Sarathai et al., 2010). Entonces, a pesar de que en la mayoría de los reactores empacados se propicia la formación de corto circuito, en el caso del RAFAELL este efecto es minimizado por las condiciones de operación.

Por otro lado, las colas largas presentes en las DTR (Figura 3.4) puede asociarse con la difusión y retención del trazador (LiCl) en zonas de estancamiento (Khalekuzzaman et al., 2018; Rodríguez y Peñuela, 2017). Este efecto puede comprobarse al analizar los valores de \bar{t} con respecto a τ , en todos los experimentos fue mayor el tiempo de residencia medio al tiempo de retención nominal. Lo anterior conduce a valores negativos de $\%V_d$, lo cual se explica por la difusión y retención del trazador que causan su retardo en su salida.

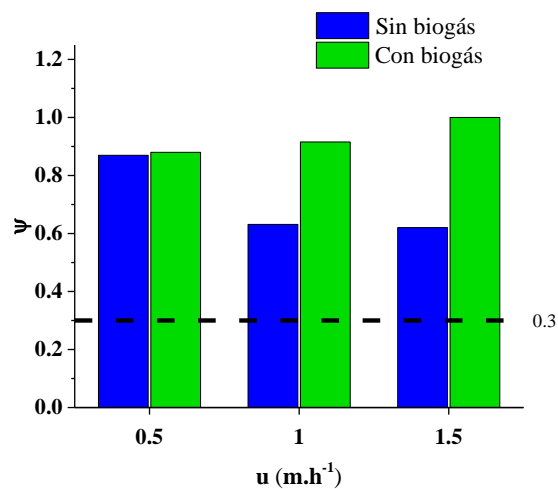


Figura 3.6. Corto circuito en el RAFAELL.

3.3.4 Simulación numérica del desempeño hidrodinámico del RAFAELL

La Figura 3.7 presenta los puntos experimentales y la simulación de la DTR en las tres secciones del reactor operado a las distintas velocidades superficiales. Los parámetros del modelo propuesto (MMP) fueron calculados utilizando el software Matlab, minimizando la diferencia entre los datos experimentales y la respuesta del modelo. La Figura 3.7 también muestra los resultados de las simulaciones numéricas utilizando el modelo de dispersión axial (MDA) y el modelo de tanques en serie (TES). Se puede notar que existe una mejor descripción de los resultados experimentales (concentración del trazador) utilizando el modelo MMP. La respuesta del modelo de dispersión axial presenta curvas estrechas y simétricas con un pico de concentración máxima cerca del tiempo adimensional $\theta = 1$. Por otro lado, la respuesta del modelo MMP muestra un patrón no simétrico que concuerda satisfactoriamente con los datos experimentales.

Se puede observar que los modelos no son capaces de describir el comportamiento de la zona del lecho de lodos cuando el reactor es operado a $0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Esto se debe a que, a esa condición, el patrón de flujo presenta dos picos de máxima concentración, lo cual indica flujos en paralelo (Martin, 2000). El mismo patrón aparece en las DTR de los experimentos sin biogás (Figura 3.4). En los experimentos sin biogás y con biogás a baja velocidad superficial ($0.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$), la altura del lecho de lodos fue 3 cm menor que los otros experimentos con producción de biogás. Entonces, el biogás incrementa el volumen intersticial en el lecho, evitando la formación de canales preferenciales.

La Figura 3.5 muestra un incremento del grado de dispersión al incrementar la velocidad superficial en el lecho de lodos. Pero ese incremento es mayor a la velocidad de $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, lo cual está vinculado a un mayor flujo de biogás a esa condición ($4.8384 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$). Entonces, los vórtices generados por el flujo de biogás son responsables de la retención del trazador. Al comparar los experimentos a 1 y $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, se observa que a $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ la fracción de agua inmóvil fue menor que a $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (para $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, $\omega_{im} = 0.017 \text{ L}\cdot\text{L}^{-1}$ y $w = 3.414 \text{ h}^{-1}$; y para $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, $\omega_{im} = 0.00282 \text{ L}\cdot\text{L}^{-1}$ y $w = 0.804 \text{ h}^{-1}$), esto significa que el transporte convectivo a $1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ contribuye a disipar los vórtices generados por el flujo de biogás. Entonces, al incrementar la velocidad superficial, se reducen las no idealidades en el reactor.

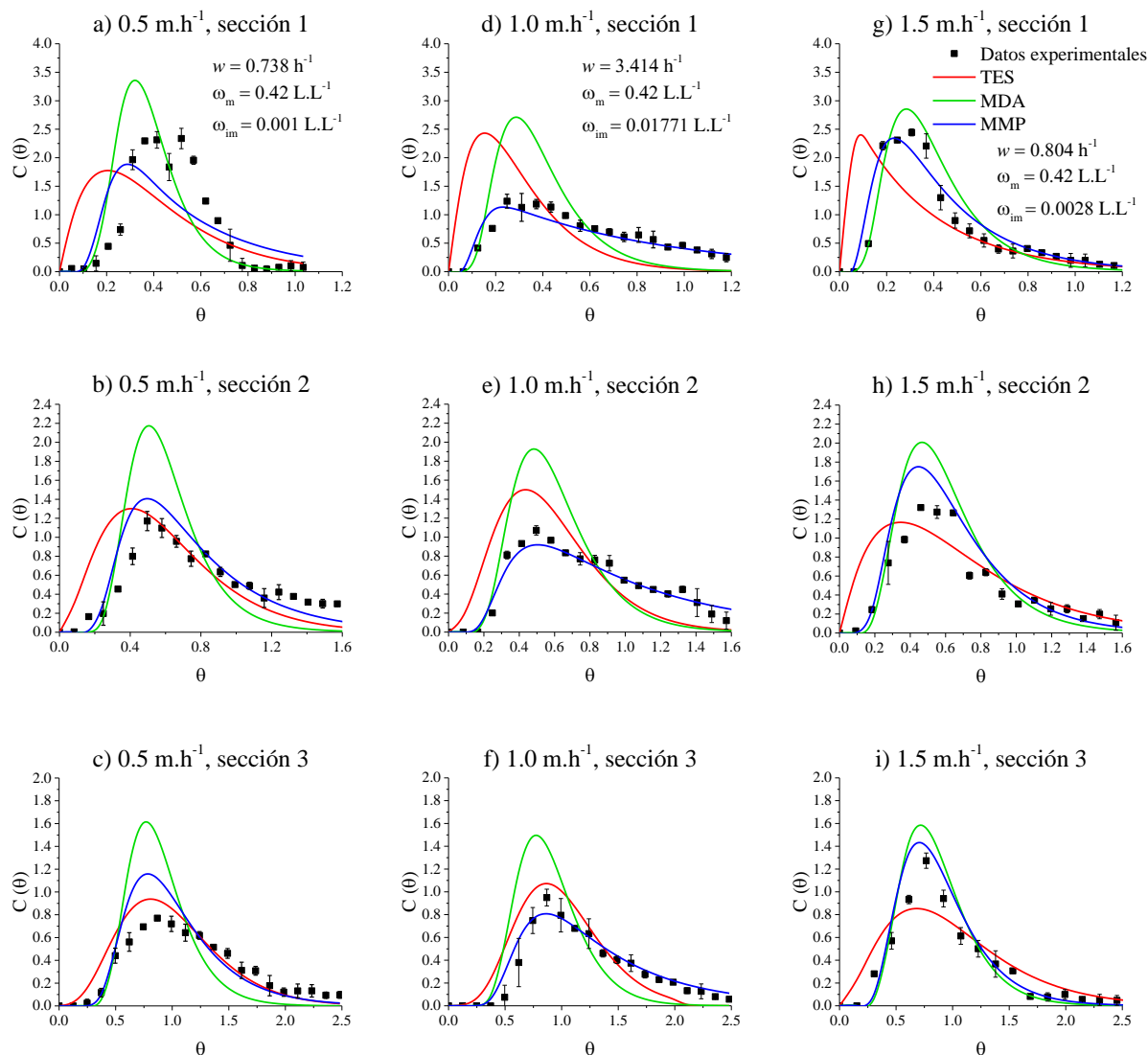


Figura 3.7. Comparación de las respuestas de los modelos de dispersión axial MDA, tanques en serie TES y del modelo de múltiples parámetros MMP.

3.3 Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

El cloruro de litio si puede ser empleado como trazador en la determinación de tiempos de residencia en reactores anaerobios, inyectando una masa de trazador que rinda una concentración nominal menor a $500 \text{ mg Li}^+ \cdot \text{L}^{-1}$. Con esta concentración se inhibe el 20 % de la actividad metanogénica específica del lodo al exponerse durante 7 días.

El patrón de flujo en el reactor es dependiente de la velocidad superficial de la fase líquida en el intervalo analizado ($0.5 - 1.5 \text{ m.h}^{-1}$), y del flujo de biogás en el sistema. En todos los casos se observó un comportamiento intermedio entre un patrón de mezcla completa y de flujo pistón. Cuando el flujo de biogás es cero, el nivel de retromezcla incrementa con la velocidad superficial; y disminuye respecto a la altura del reactor.

Cuando existe presencia de la fase gaseosa en el reactor, no existe una dependencia lineal entre la velocidad superficial y el número de Peclet. En el lecho de lodos, el nivel de retromezcla aumenta cuando el flujo de biogás incrementa. Respecto a la variación de la retromezcla con la altura del reactor, a velocidades elevadas el nivel de retromezcla disminuye conforme a la altura, debido a que el transporte convectivo contribuye a disipar vórtices y gradientes de velocidad.

La elevada concentración de sólidos en el lecho de lodos y su interacción con la fase gaseosa provoca zonas de estancamiento y retención de líquido. Por lo tanto, el modelo de dispersión axial no es capaz de representar los resultados experimentales de la prueba de trazadores. En cambio, se encontró que un modelo de múltiples parámetros, que consiste en dividir la sección de lodos en regiones móviles e inmóviles, es adecuado para describir el desempeño hidrodinámico del RAFAELL.

Capítulo 4. Efecto de la composición y tamaño de partícula sobre el proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras.

4.1 Introducción

Las características físicas y químicas de la materia orgánica e inorgánica presente en la alimentación a un sistema influyen de distintas formas en el proceso de digestión anaerobia (DA). De acuerdo al tipo de compuestos en el sustrato será la cantidad de biogás producido, por lo que una caracterización adecuada del residuo a tratar permite generar estrategias de operación y control del sistema logrando buenas eficiencias de producción de metano (Montalvo y Guerrero, 2003).

De los residuos sólidos urbanos (RSU), los residuos de frutas y verduras (RFV) son un excelente sustrato para el proceso de digestión anaerobia por su elevado contenido de humedad ($> 80\%$), y contenido de materia orgánica (sólidos volátiles (SV) $> 95\%$ de los sólidos totales (ST)) de la cual, el 75% corresponde a azúcares y hemicelulosa, 9% celulosa y 5% lignina (Edwiges et al., 2018). Además, la relación entre la demanda química de oxígeno y el contenido de nitrógeno, DQO/N es de $100/4$, por lo cual, no es necesaria la adición de algún cosustrato. Sin embargo, la velocidad de degradación anaerobia de estos residuos depende de distintos factores, entre los que destacan el tamaño de partícula y la proporción entre las fracciones de distinta biodegradabilidad (composición del sustrato).

Debido al elevado contenido de azúcares de fácil biodegradación (hemicelulosa y azúcares libres) en los RFV, al someterse a DA se producen rápidamente ácidos grasos volátiles (AGV) como ácido acético, propiónico, butírico y valérico. Estos compuestos se acumulan cuando la población metanogénica no es suficiente para degradar el ácido acético que se ha generado. Lo anterior puede causar acidificación del medio de reacción ($\text{pH} < 5$), e inhibición de la producción de metano. Por lo tanto, se ha generalizado que la metanogénesis es la etapa limitante de la digestión anaerobia de RFV (C. Ji et al., 2017).

Por otro lado, para que los RFV puedan ser metabolizados, primero deben ser solubilizados. En los RFV, los carbohidratos, proteínas y lípidos se encuentran embebidos dentro de una compleja matriz. Y el proceso de solubilización de esas macromoléculas comienza con la desintegración de dicha matriz. Para lo anterior, la superficie del residuo es cubierta por enzimas

extracelulares que van degradando el residuo, por lo que se puede asumir que la velocidad de hidrólisis es proporcional a la superficie disponible para esas enzimas. Por lo anterior, el tamaño de las partículas afecta la velocidad de desintegración e hidrólisis (Hobson, 1987), siendo la etapa limitante del proceso anaerobio cuando los residuos se encuentran en forma particulada (Veeken y Hamelers, 1999). En general para sustratos con mayor proporción de carbohidratos y proteínas, la velocidad de hidrólisis es inversamente proporcional al diámetro (Christ et al., 2000).

Se han realizado diversos estudios para investigar el efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de digestión de residuos sólidos, con resultados interesantes. En el estudio de Fernández-Güelfo et al. 2012, donde se investigó la digestión anaerobia de RSU con tamaño de partícula de 10 a 30 mm, se concluyó que la velocidad de metanización incrementa al reducir el tamaño de partícula. También, para la digestión anaerobia de residuos de zanahoria, se encontró una relación inversa entre el tamaño de partícula y la velocidad de producción de metano, como consecuencia del incremento de la velocidad de solubilización, en el intervalo de 2.5 a 15 mm (Liotta et al., 2014). En trabajos donde se investigó la digestión anaerobia de residuos ricos en fibra, también se observó un incremento de 70% en la solubilización y mayores productividades de metano, al disminuir el tamaño de partícula en el intervalo de 100 a 0.075 mm (Dai et al., 2019; Mshandete et al., 2006; Xiao et al., 2013).

La reducción del tamaño de partícula promueve la velocidad de solubilización, pero este efecto podría tener repercusiones sobre la velocidad global del proceso de digestión anaerobia. Por ejemplo, para una mezcla de RSU (con 86 % de RFV) con tamaño de partícula de 0.84 mm se reportó una solubilización de 28 %, y para la misma mezcla, pero con tamaño de partícula de 0.36 mm se alcanzó una solubilización de 40 %, en el mismo intervalo de tiempo. Sin embargo, en el mismo estudio se encontró que disminuyendo el tamaño de partícula por debajo de 0.36 mm, surgían problemas de inhibición por acumulación de AGV (Izumi et al., 2010). También Zhang y Banks (2013), determinaron que disminuyendo el tamaño de partícula de residuos sólidos urbanos por debajo de 13 y 4.7 mm, para digestión seca y húmeda respectivamente, se presentan problemas de desempeño en los reactores por acumulación de AGV y formación de espuma.

Las diversas reacciones que ocurren durante el proceso de DA se llevan a cabo en serie y en paralelo. Estas reacciones se llevan a cabo a distinta velocidad, y la velocidad de reacción global depende de que en cada etapa los sustratos sean consumidos a la misma velocidad a la que se

producen. En este contexto, es necesario el estudio cinético del proceso, para proponer estrategias que permitan que cada etapa se lleve a cabo a una velocidad óptima.

Por lo expuesto, la velocidad de degradación de RFV depende de diversos factores, entre los que destacan el tamaño de partícula y la proporción de fracciones de rápida y lenta biodegradabilidad. El comprender el efecto de ambos factores permitirá establecer acciones de control sobre la etapa de hidrólisis y con ello evitar fenómenos de inhibición por la aplicación de elevadas cargas a los sistemas. En el presente capítulo se presenta el efecto de dos factores, el tamaño de partícula y la proporción de fracciones de distinta biodegradabilidad, sobre el proceso de producción de metano a partir de RFV.

4.2 Materiales y métodos

Para analizar el efecto del tamaño de partícula y la proporción de fracciones de distinta biodegradabilidad en los RFV sobre la velocidad de producción de metano, se planteó un experimento, en el cual, los factores fueron estas características en el sustrato, y la respuesta fue la velocidad de producción de metano. A continuación, se describen los sustratos, inóculo y métodos utilizados.

4.2.1 Activación del inóculo

El inóculo utilizado se obtuvo del RAFAELL (por su acrónimo en español Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente Empacado con Lecho de Lodos). La activación de este inóculo consistió en alimentar sucesivamente el lodo anaerobio con medio RAMM (por sus acrónimos en inglés Revised Anaerobic Mineral Medium) hasta que se logró una actividad metanogénica específica, AME de $0.6 \text{ g DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{ SSV} \cdot \text{d}^{-1}$, (SSV, sólidos suspendidos volátiles). Este valor de referencia de AME se encuentra dentro del intervalo de 0.5 a $1.5 \text{ g DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}^{-1} \text{ SSV} \cdot \text{d}^{-1}$, que son los valores de AME para lodos anaerobio granulares (Field, 1986).

La AME se determina en reactores de 120 mL. Se inocula lodo anaerobio (para alcanzar una concentración de $1.5 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ en cada reactor) a 80 mL de medio RAMM con acetato de sodio como fuente de carbono a una concentración de $4 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1}$. El ensayo se lleva a cabo durante 7 días (Field, 1986). El metano generado se cuantifica midiendo el volumen desplazado

de una solución de KOH 1.5 %, contenida en un tubo tipo Mariotte. La AME se calcula con la ecuación 4.1.

$$AME = \frac{R}{FC \cdot V \cdot SSV} \quad (4.1)$$

Donde *AME* es la actividad metanogénica específica (g DQO_{CH₄}·g⁻¹ SSV·d⁻¹), *R* es la pendiente de la curva de metano acumulado contra tiempo (mL CH₄·d⁻¹), *FC* es el factor de conversión (418 mL CH₄·g⁻¹ DQO), *V* es el volumen de reacción (L) y *SSV* es la concentración de sólidos suspendidos volátiles (g·L⁻¹).

4.2.2 Sustratos utilizados y caracterización

Se utilizaron dos tipos de sustrato para analizar el efecto de cada tamaño de partícula; a) sustratos con mayor proporción de las fracciones de rápida biodegradabilidad (azúcares y hemicelulosa) y b) sustratos con mayor proporción de fracciones de lenta biodegradabilidad (fibras). Como sustratos con mayor proporción de la fracción rápidamente biodegradable se emplearon residuos frescos de frutas y verduras. Los RFV se recolectaron de un local de coctelería ubicado en Ecatepec, Estado de México. Una vez en el laboratorio, se realizó una separación por tipo de residuo y se redujo su tamaño de partícula a 1 cm. Los residuos separados se pesaron para obtener la fracción masa de cada tipo en la mezcla que se sometió a DA.

Los sustratos con mayor proporción de la fracción de lenta biodegradación fueron digestatos provenientes del reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (RAFAELL). Para obtener los digestatos, se detuvo el proceso de digestión de RFV en el RAFAELL después de 5, 10 y 15 días de operación.

Se realizó la caracterización fisicoquímica de las mezclas de RFV y de los digestatos, determinando los parámetros mencionados en la Tabla 4.1.

4.2.2.1 Determinación de las fracciones de distinta biodegradabilidad

En los ensayos de metanización de RFV para determinar el tiempo de retención del RAFAELL (capítulo 2) se observaron dos periodos de producción de metano (Figura 4.1). El primero (6 días) corresponde al metano generado debido al consumo de la fracción de rápida biodegradabilidad en los RFV. Consecuentemente el metano generado durante el segundo periodo corresponde al

consumo de la fracción lentamente biodegradable. Por lo tanto, se puede asumir que la fracción fácilmente biodegradable es igual a la fracción de DQO transformada a metano durante 6 días de digestión. Esta fracción fue calculada para cada sustrato utilizado en este estudio, a través de ensayos de biodegradabilidad anaerobia.

Tabla 4.1. Caracterización de los RFV y digestatos.

Parámetro	Método de análisis	Técnica analítica
pH	NMX-AA-008-SCFI-2016	Electrometría
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000	Electrometría
Densidad de empaque	NOM-002-SCFI-2011	Gravimetría
Sólidos	NMX-AA-034-SCFI-2015	Gravimetría
DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001	Espectrofotometría
Proteínas	Folín - Fenol	Espectrofotometría
Carbohidratos	Fenol - Ácido sulfúrico	Espectrofotometría
Fósforo	NMX-AA-029-SCFI-2001	Espectrofotometría
Azúcares reductores	Ácido dinitrosalicílico	Espectrofotometría
Nitrógeno orgánico	NMX-AA-026-SCFI-2001	Volumetría
Grasas	NMX-AA-005-SCFI-2000	Gravimetría

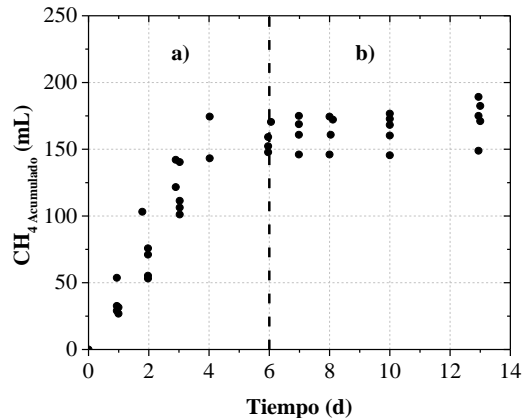


Figura 4.1. Metano generado debido al metabolismo de: a) fracción rápidamente biodegradable, y b) fracción lentamente biodegradable en los RFV.

4.2.3 Reducción del tamaño de partícula

En este trabajo se analizó el efecto de 4 tamaños de partícula ($\varnothing > 1000 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m} < \varnothing < 1000 \mu\text{m}$, $1.8 \mu\text{m} < \varnothing < 500 \mu\text{m}$ y $\varnothing < 1.8 \mu\text{m}$) sobre la digestión anaerobia de RFV. Una vez obtenidas las muestras frescas de RFV y digestatos, se procedió a disminuir el tamaño de partícula.

En una licuadora, se trituraron durante 5 minutos 200 g de RFV o digestato con 200 ml de agua destilada. Para separar las partículas mayores a $1000 \mu\text{m}$, la mezcla triturada se pasó a través

de un tamiz de 1 mm de apertura. Las partículas menores a 1000 μm se pasaron por un tamiz con una apertura de 500 μm , obteniendo el segundo tamaño de partícula, mayor a 500 μm , pero menor a 1000 μm . Para garantizar que cada fracción contiene solo residuos con los tamaños de partícula estipulados, después del tamizado la masa retenida fue lavada con agua destilada hasta obtener en el agua de lavado una concentración de DQO menor a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Los residuos que pasaron a través del tamiz con una apertura de 500 μm se centrifugaron por 15 minutos a 3500 rpm. El sobrenadante que se obtuvo se pasó a través de un filtro de microfibra de vidrio (GF/A) para asegurar que las partículas tuvieran un tamaño menor a 1.8 μm , siendo este el tercer tamaño de partícula. El sedimento obtenido se somete a lavados con 270 ml de agua destilada, obteniendo al cuarto tamaño de partícula, menor a 500 μm , pero mayor a 1.8 μm . Todas las muestras obtenidas se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Muestras sometidas a digestión anaerobia.

Muestra	Tamaño de partícula
A) Mezcla de RFV frescos	1) $\emptyset > 1000 \mu\text{m}$
	2) $500 \mu\text{m} < \emptyset < 1000 \mu\text{m}$
	3) $1.8 \mu\text{m} < \emptyset < 500 \mu\text{m}$
	4) $\emptyset < 1.8 \mu\text{m}$
B) Digestato 1 con 5 días de digestión	1) $\emptyset > 1000 \mu\text{m}$
	2) $500 \mu\text{m} < \emptyset < 1000 \mu\text{m}$
	3) $1.8 \mu\text{m} < \emptyset < 500 \mu\text{m}$
	4) $\emptyset < 1.8 \mu\text{m}$
C) Digestato 2 con 10 días de digestión	1) $\emptyset > 1000 \mu\text{m}$
	2) $500 \mu\text{m} < \emptyset < 1000 \mu\text{m}$
	3) $1.8 \mu\text{m} < \emptyset < 500 \mu\text{m}$
	4) $\emptyset < 1.8 \mu\text{m}$
D) Digestato 3 con 15 días de digestión	1) $\emptyset > 1000 \mu\text{m}$
	2) $500 \mu\text{m} < \emptyset < 1000 \mu\text{m}$
	3) $1.8 \mu\text{m} < \emptyset < 500 \mu\text{m}$
	4) $\emptyset < 1.8 \mu\text{m}$

4.2.4 Biodegradabilidad anaerobia de los residuos

Una vez obtenidas las muestras de los 4 tamaños de partícula de los RFV frescos y de los tres digestatos, se procedió a determinar la biodegradabilidad anaerobia (Field, 1986). El experimento consistió en preparar por triplicado reactores con 80 mL de medio RAMM sin fuente de carbono. A cada reactor se agregó una masa de RFV o digestato de un determinado tamaño de partícula para tener una concentración 4 $\text{g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$. Además, se agregó a cada reactor 0.5 g de bicarbonato de sodio por cada gramo de DQO. Todos los reactores se inocularon con lodo anaerobio previamente activado ($0.6 \text{ g DQO}_{\text{CH}_4}\cdot\text{g}^{-1} \text{ SSV}\cdot\text{d}^{-1}$) para obtener una concentración de 2.5 $\text{g SSV}\cdot\text{L}^{-1}$. También

se preparó un testigo sin inóculo para conocer la actividad de los microorganismos presentes en el sustrato.

Los reactores se cerraron herméticamente, se colocaron en una incubadora a 35 °C durante 7 días y diariamente se midió el volumen de metano producido mediante desplazamiento de líquido. Con los datos obtenidos, se determinó la velocidad de producción de metano (R), que también es útil para conocer la actividad metanogénica en cada ensayo (Ecuación 4.1). Al inicio y al final de todos los ensayos se determinó la concentración de DQO soluble y AGV.

El porcentaje de biodegradabilidad (%BD) se calculó utilizando la ecuación 4.2.

$$\%BD = \%A + \%Células \quad (4.2)$$

Donde %A (ecuación 4.3) es la suma del porcentaje de DQO transformado a metano (ecuación 4.4) y el porcentaje de DQO transformado a AGV (ecuación 4.5), %Células es el porcentaje de DQO que utilizan los microorganismos para crecer (ecuación 4.6).

$$\%A = \%M + \%AGV \quad (4.3)$$

$$\%M = \frac{DQO_{CH_4}}{DQO_0} \quad (4.4)$$

$$\%AGV = \frac{DQO_{AGV}}{DQO_0} \quad (4.5)$$

$$\%Células = \left[\frac{\%A}{1-0.196} + \%A \right] + \left[\frac{\%M}{1-0.028} \right] - \%M \quad (4.6)$$

En donde 0.196 es el coeficiente de rendimiento celular de bacterias acidogénicas y 0.028 el coeficiente de rendimiento de arqueas metanogénicas, ambos coeficientes expresados en $\text{g DQO}_{\text{células}} \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}_{\text{consumida}}$.

Para conocer la masa de RFV a agregar a cada ensayo para obtener una concentración de 4 g DQO·L⁻¹ se estableció una relación entre los sólidos suspendidos totales y la DQO para cada una de las muestras (ecuación 4.7). Primero se determinan los sólidos suspendidos totales en 10 g de RFV húmedos. La DQO de los SST fue determinada preparando una solución de 1 g SST·L⁻¹.

$$\frac{SSH}{SST} \cdot \frac{SST}{DQO} \cdot \frac{4 \text{ g DQO}}{L} \cdot \frac{V_{medio}}{1} = \text{masa de sólidos} \quad (4.7)$$

Donde: SSh es la masa de sólidos húmedos de un determinado tamaño de partícula (g), SST son los sólidos suspendidos totales (g), DQO es la demanda química de oxígeno ($g \cdot L^{-1}$) y V_{medio} es el volumen de medio de cultivo RAMM para el ensayo (L).

4.2.4 Análisis cinético y estadístico

Para el análisis cinético de los experimentos, los datos de producción acumulada de metano se ajustaron al modelo de Gompertz modificado (Ecuación 4.7). Este modelo describe la producción de metano en reactores discontinuos como una función del crecimiento de los microorganismos (Li et al., 2018; Nopharatana et al., 2007).

$$Met = P_m \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P_m} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4.8)$$

Donde Met es la producción acumulada de metano (mL), P_m es el potencial metanogénico (mL), R_m es la velocidad máxima específica de producción de metano (d^{-1}), λ es la duración de la fase lag o de adaptación (d) y t es el tiempo (d). Los parámetros P_m , R_m y λ fueron estimados para cada experimento minimizando la suma del cuadrado de la diferencia entre los valores observados y la respuesta del modelo. La minimización se llevó a cabo mediante regresión no lineal con el algoritmo de Levenberg-Marquardt con un intervalo de confianza de 95% para cada parámetro. La estimación se realizó utilizando la función predeterminada en OriginPro 2016.

Para analizar el efecto de los tamaños de partícula sobre la velocidad de producción de metano y sobre la biodegradabilidad anaerobia de RFV y digestatos se realizaron análisis de varianza. Cuando se encontró desigualdad de medias se procedió a realizar la prueba de igualdad de pares de medias de Tukey para identificar aquellas que fueran estadísticamente iguales. Las pruebas se llevaron a cabo con un nivel de significancia (α) de 0.05. El análisis estadístico se llevó a cabo utilizando el software Minitab.

Para determinar si hay diferencia entre los distintos tratamientos, es necesario establecer la relación entre F y $F_{\alpha, a-1, N-a}$, (α es la significancia, $a-1$ son los grados de libertad entre los tratamientos y $N-a$ son los grados de libertad del error). F es el estadístico de prueba para la hipótesis de que no hay diferencia significativa entre las medias de los tratamientos. Por lo tanto,

la hipótesis deberá rechazarse y concluir que hay diferencia significativa en las medias de los tratamientos si $F > F_{\alpha, a-1, N-a}$.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Inóculo

Las condiciones experimentales bajo las que se realizan las pruebas de digestión anaerobia son importantes para generar datos que puedan ser comparados o utilizados en procedimientos de modelado. Se deben considerar dos cuestiones principales: (1) el historial de cultivo y (2) el modo de operación seleccionado del proceso de digestión anaerobia (Donoso-Bravo et al., 2011).

El historial de cultivo involucra las características específicas de la biomasa anaeróbica utilizada para el ensayo. La manera en que se ha desarrollado el cultivo, ya que esto determina las especies predominantes y su estado fisiológico. Por lo que es muy importante documentar las condiciones específicas del cultivo del inóculo, ya que es probable que los resultados solo sean válidos a esas condiciones experimentales.

El modo de operación del ensayo tiene influencia en la información de los datos recopilados y, por lo tanto, en la calidad de los parámetros estimados. La variedad de condiciones operativas explica la variabilidad de los valores de los parámetros informados (Grady et al., 1996). Los análisis por lotes se usan comúnmente en ensayo de digestión anaerobia para la determinación de parámetros cinéticos, aunque otros tipos de modos de operación también se han empleado para estos fines.

Por lo anterior, se valoró el inóculo inicial para todos los viales que se utilizaron en los ensayos obteniendo un valor promedio de actividad metanogénica (AME) de 1.23 ± 0.36 g $DQO_{CH_4} \cdot g^{-1}$ SSV $\cdot d^{-1}$. El total de ensayos utilizados fue de 44. Todos fueron realizados a 35 °C, con 2.5 g SSV $\cdot L^{-1}$ (inóculo), 4 g $DQO \cdot L^{-1}$ (acetato de sodio trihidratado) sin agitación. El biogás se cuantificó diariamente.

El valor de la AME para cada reactor utilizado en las pruebas de biodegradabilidad se presenta en la Tabla 4.3. Un análisis de varianza (Tabla 4.4), determinó que no hay diferencia significativa de la AME inicial para todos los ensayos, con una significancia de 0.05, puesto que $F < F_{0.05, 3, 36}$ (2.84). Este resultado es importante debido a que da certeza que los cambios que se

observaron en los ensayos de biodegradabilidad no estarán ligados al inóculo, sino al tamaño de partícula o a la biodegradabilidad.

Tabla 4.3. Actividad metanogénica inicial de los reactores utilizados para determinar la biodegradabilidad de RFV y digestatos.

Tamaño de partícula (μm)	AME ($\text{gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)										
1) $\emptyset > 1000$	1.03	1.01	1.53	1.04	1.13	1.10	0.97	0.80	0.57	1.33	1.00
2) $500 < \emptyset < 1000$	1.78	1.72	1.67	1.24	1.15	1.19	0.80	0.77	1.05	0.59	0.84
3) $1.8 < \emptyset < 500$	1.28	1.41	1.57	1.19	1.15	1.10	0.82	1.52	1.04	0.90	1.10
4) $\emptyset < 1.8$	1.54	1.55	1.51	1.18	1.19	1.00	1.01	0.95	1.07	0.86	1.01

Tabla 4.4. Análisis de Varianza para las AME iniciales de los ensayos de biodegradabilidad.

Fuente	GL	SC	CM	F _{value}	P _{value}
Reactor	3	0.1048	0.03493	0.26	0.851
Error	40	5.2842	0.13211		
Total	43	5.3890			

GL: Grados de libertad; SC: Suma de cuadrados; CM: Cuadrados medios

4.3.2 Caracterización de sustratos

La composición de las mezclas (por tipo de residuo) que se utilizaron para evaluar la biodegradabilidad de RFV se muestra en la Tabla 4.5, esta información es importante para explicar la variabilidad de las características fisicoquímicas entre las dos muestras de RFV.

Tabla 4.5. Composición de las mezclas de RFV.

Tipo de residuo	Mezcla RFV I	Mezcla RFV II
	Fracción masa (-)	Fracción masa (-)
Betabel	0.06	0.04
Hojas de rábano	0.05	0.00
Jícama	0.28	0.03
Limón	0.02	0.00
Mango Melón	0.00	0.17
Naranja	0.00	0.08
Papaya	0.00	0.10
Pepino	0.38	0.21
Piña	0.06	0.04
Sandía	0.00	0.16
Zanahoria	0.16	0.18
Total	1.00	1.00

En la Tabla 4.6 se presenta la caracterización fisicoquímica de las dos muestras de RFV y de los tres digestatos anaerobios. Los valores de los parámetros están dentro del intervalo reportado por estudios previos para mezclas de RFV (García et al., 2019; Verrier et al., 1987). Se puede observar que las mezclas contienen 43.5 y 47% de carbohidratos, por lo cual pueden ser catalogados como residuos ricos en carbohidratos. La relación C: N: P es un parámetro utilizado para caracterizar el balance de nutrientes y generalmente se estima por la relación DQO: N: P. El valor óptimo es 350:5:1 cuando se realiza la digestión anaerobia de residuos ricos en ácidos grasos y carbohidratos (Montalvo y Guerrero, 2003). Los valores presentados en la Tabla 4.6 muestran que las mezclas se aproximan a la proporción deseada, por lo que el equilibrio de nutrientes durante la DA está asegurado.

Tabla 4.6. Caracterización fisicoquímica de los RFV y digestatos.

Parámetro	Unidad	Mezclas de RFV		Digestatos		
		I	II	I (5 días)	II (10 días)	III (15 días)
pH		5	6	5.1	7	7
Conductividad	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	160.4	341.4	175	134	188.5
Humedad	%	91.5	89.4	91	88	91
Sólidos totales ST	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ residuo	0.085	0.11	0.093	0.118	0.088
Sólidos fijos SF	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ residuo	0.010	0.01	0.049	0.007	0.010
Sólidos volátiles SV	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ residuo	0.074	0.10	0.088	0.111	0.078
DQO	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	0.813	0.890	1.18	1.15	0.83
DQO	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ SV	0.713	0.830	1.12	1.08	0.74
Carbohidratos	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	0.435	0.627	0.231	0.520	0.280
Proteínas	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	0.149	0.137	0.094	0.190	0.130
Fósforo	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	3	6	2.91	9	3
Nitrógeno	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	19	10	27	37	38
Densidad de empaque	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	802	800	950	1116	802
Azúcares reductores	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	0.360	0.503	0.040	0.027	0.057
Grasas	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ST	0.024	0.033	0.120	0.113	0.096
DQO: N: P	-	350:8.3:1.4	350:3.8:2.4	350:8:0.9	350:11.3:2.8	350:15.9:1.4
F_r	-	0.73	0.79	0.17	0.18	0.14

Fr: Fracción rápidamente biodegradable

Por otro lado, la composición del digestato depende de la composición de los residuos digeridos, la fuente de inóculo y las condiciones operativas de la DA. En la Tabla 4.6, para los digestatos de 10 y 15 días de tiempo de retención de sólidos TRS, se puede notar un pH neutro, causado por la degradación de AGV y producción de NH_3 durante el proceso, así como por la adición de bicarbonatos para controlar el pH y la capacidad amortiguadora del RAFAELL. En el digestato de 5 días de TRS, se observa un pH ácido, vinculado con la digestión incompleta de los AGV y la materia orgánica presente en los RFV. Durante la DA, la DQO y los SV disminuyen a

través de la conversión de los compuestos orgánicos de carbono hacia CH₄. El contenido de nitrógeno y fosforo están en el intervalo reportado para digestatos anaerobios (Monlau et al., 2015).

4.3.3 Biodegradabilidad anaerobia de mezclas de RFV a diferente tamaño de partícula

Una vez caracterizadas las muestras de RFV se sometieron a biodegradabilidad anaerobia, homogenizando los tamaños de partículas. En la Figura 4.2, se muestra el metano acumulado durante la digestión anaerobia de las mezclas I y II de RFV con un tamaño de partícula de 1 mm. Se observa que la que la máxima velocidad de producción de metano se obtuvo en los primeros 4 días del proceso, al calcular la pendiente de las curvas en ese periodo de tiempo, se determinó su valor entre 35 y 44 mL·d⁻¹.

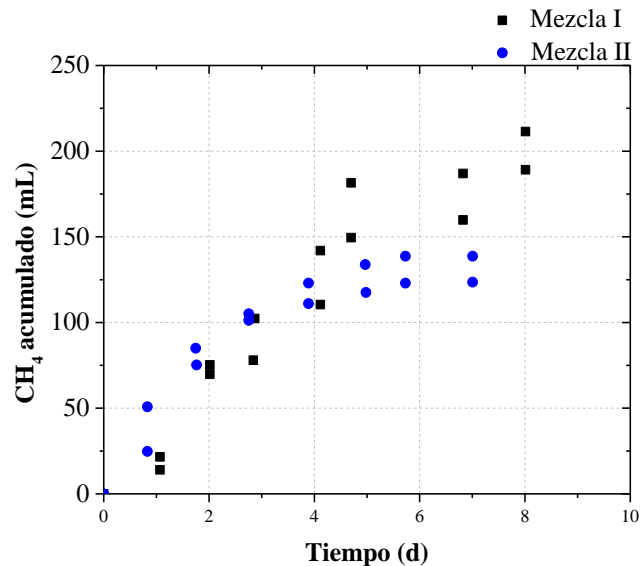


Figura 4.2. Metano acumulado durante la biodegradación anaerobia de las mezclas de RFV con tamaños de partícula mayores a 1 mm de diámetro.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos del porcentaje de biodegradabilidad y actividad metanogénica para las muestras de RFV a distintos tamaños de partícula. Realizando el análisis de varianza de las AME y de la biodegradabilidad para las dos mezclas, (Tabla 4.8) se observa que no hay diferencia significativa entre las medias, por lo que se puede decir que la composición de las mezclas no tiene efecto ni sobre la AME, ni sobre la biodegradabilidad. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Viturtia et al. (1989), y Raynal et al. (1998),

quienes clasifican a los RFV como sustratos de fácil biodegradabilidad (75%); los procesos aeróbicos no se favorecen para el tratamiento con RFV porque requieren un tratamiento preliminar para minimizar la tasa de carga orgánica (Bouallagui, 2005), así que la DA es una tecnología favorable. Sin embargo, también se ha reportado que otros residuos vegetales son resistentes a la degradación biológica, por lo que siempre deberá ser evaluado el residuo antes de elegir la tecnología de tratamiento. Ejemplo de residuos vegetales resistentes al tratamiento biológico son los derivados de la obtención de aceite de olivo debido a su alto contenido de compuestos fenólicos y no biodegradables (M. Hamdi, 1996).

Tabla 4.7. Biodegradabilidad para dos mezclas de RFV.

Tamaño de partícula (μm)	AME ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4}\cdot\text{g}^{-1}\text{ SSV}\cdot\text{d}^{-1}$)		Biodegradabilidad (%)	
	I	II	I	II
1) $\emptyset > 1000$	1.04	0.73	82	100
	0.79	0.70	99	100
	0.88	-	100	-
2) $500 < \emptyset < 1000$	0.80	0.76	100	100
	0.75	0.78	100	100
	0.82	-	100	-
3) $1.8 < \emptyset < 500$	0.59	0.20	63	71
	0.63	0.25	71	57
	0.22	-	60	-
4) $\emptyset < 1.8$	0.92	1.29	92	81
	1.21	1.40	100	88
	0.92	-	92	-

Tabla 4.8. Valores de F para los dos tratamientos (Mezcla I y II), con un $F_{0.05,1,3} = 10.13$.

Tamaño de partícula (μm)	F_{AME}	F_{B}
1) $\emptyset > 1000$	3.93	0.71
2) $500 < \emptyset < 1000$	0.51	-
3) $1.8 < \emptyset < 500$	2.26	0.01
4) $\emptyset < 1.8$	6.25	5.54

F_{B} : Valor de F para biodegradabilidad

Estos resultados nos permiten inferir que las mezclas de RFV no influirían en las características y biodegradabilidad de los digestato que se prepararían más adelante.

Sin embargo, un análisis de varianza sobre los tamaños de partículas y la AME y biodegradabilidad revelan que el tamaño de partícula si tiene un efecto significativo sobre la biodegradabilidad y la AME; con $F=34.03$ y $F=17.68$ respectivamente que son mayores a $F_{0.05,3,16} = 3.24$. También se observa en las Tablas 4.9 y 4.10 que al comparar pares de medias la AME de

los RFV, las medias de los tamaños de partícula 1 y 2 son los únicos que no presentan diferencia significativa entre sí. Mientras que para la biodegradabilidad no hay diferencia significativamente entre la biodegradabilidad de los RFV tanto para los pares 4 - 1 y 2 - 1, que son los que presentan una biodegradabilidad cercana al 100 %.

Un aspecto interesante que se puede observar es que el porcentaje de biodegradabilidad va disminuyendo al disminuir el tamaño de partícula, lo cual se asocia con la acumulación de AGV. Pero, las muestras con partícula menor a 1.8 μm presentaron mayor biodegradabilidad respecto a la del tamaño de 1.8 – 500 μm . Esto puede atribuirse que al tamaño de 1.8 – 500 μm , además de problemas de acidificación, también se deben solubilizar las partículas, lo cual retarda el proceso respecto a los ensayos con sustrato soluble (partículas menores a 1.8 μm).

Tabla 4.9. Comparaciones en parejas de Tukey, con una confianza de 95% para AME a diferentes tamaños de partícula.

Tamaño de partícula (μm)	N	Media (g DQO _{CH4} ·g ⁻¹ SSV·d ⁻¹)	Agrupación
4) $\emptyset < 1.8$	5	1.1480	A
1) $\emptyset > 1000$	5	0.8280	B
2) $500 < \emptyset < 1000$	5	0.7820	B
3) $1.8 < \emptyset < 500$	5	0.3780	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Tabla 4.10. Comparaciones en parejas de Tukey, con una confianza de 95% para biodegradabilidad a diferentes tamaños de partícula.

Tamaño de partícula (μm)	N	Media (%)	Agrupación
2) $500 < \emptyset < 1000$	5	100.0	A
1) $\emptyset > 1000$	5	96.20	A
4) $\emptyset < 1.8$	5	90.60	A
3) $1.8 < \emptyset < 500$	5	64.40	B

4.3.4 Biodegradabilidad anaerobia de digestato anaerobio a diferentes tamaños de partícula

La actividad metanogénica para los diferentes digestatos y diferentes tiempos de digestión se muestran en la Tabla 4.11, se observa que, para tamaños de partículas más pequeños, $<1.8 \mu\text{m}$, la actividad metanogénica presenta los mayores valores, pero este valor implica que la AME disminuyó hasta un 60 % con respecto a las mezclas de RFV. También se observa que los niveles de biodegradabilidad disminuyen hasta un 23 % para los tamaños de partículas mayores a 1.8 μm .

Este comportamiento concuerda con la idea de que los sustratos de fácil biodegradación son consumidos en tiempos cortos y la celulosa y lignina se degradan más lentamente y una vez que se terminan los monómeros y dímeros de azúcar.

Tabla 4.11. AME y biodegradabilidad de los distintos digestatos.

Tamaño de partícula	Tiempo de digestión (días)					
	5		10		15	
	A*	B**	A	B	A	B
1	0.09	31	0.16	30	0.06	26
	0.12	37	0.19	37	0.07	27
	0.08	24	0.22	44	-	-
2	0.10	25	0.10	16	0.09	23
	0.10	21	0.08	13	0.11	26
	0.09	23	0.10	17	-	-
3	0.12	39	0.19	45	0.14	35
	0.11	30	0.19	41	0.11	28
	0.16	44	0.16	35	-	-
4	0.43	51	0.18	91	0.20	61
	0.40	55	0.19	95	0.20	66
	0.22	38	0.13	69	-	-

* AME (g DQO_{CH4}·g⁻¹ SSV.d⁻¹). ** Biodegradabilidad (%).

El tamaño de partícula se denota de acuerdo al código presentado en la Tabla 4.2

En la Tabla 4.12 se muestra el análisis estadístico para las medias de los ensayos tanto para AME como para biodegradabilidad, se observa que hay diferencia significativa entre las medias para los diferentes digestatos, sin embargo, no es el mismo comportamiento para todos los tamaños de partículas, en el caso de la AME, se observa diferencia significativa solo para los tamaños de partículas >1000 µm, en tanto que para biodegradabilidad los tamaños de partícula >500 µm y <1.8 µm son los que muestran diferencia significativa.

Tabla 4.12. Valores de F para los dos tratamientos, tiempo de digestión 5, 10 y 15 días. con un

$$F_{0.5,2,5}=5.79$$

Tamaño de partícula (µm)	F _{AME}	F _B
1) Ø >1000	20.49	1.92
2) Ø > 500	0.25	15.45
3) Ø > 1.8	5.20	1.35
4) Ø < 1.8	4.98	9.19

En la Figura 4.3 se compara el metano acumulado en los experimentos con RFV y digestatos. Se observa una disminución en la producción de metano después del segundo día de digestión de RFV con tamaño de partícula <1.8 µm (Figura 4.3 A), al parecer este comportamiento

puede estar ligado a la acumulación de propionato en los ensayos, debido a la mayor disponibilidad de los sustratos. En contraste cuando el RFV está parcialmente digerido (digestato 5 d) es con un tamaño de partícula <1.8 el que presenta la mayor producción de metano (Figura 4.3 B). Por otra parte, para los RFV más digeridos (digestato 10 y 15 d) no hay diferencia entre los diferentes tiempos de partícula.

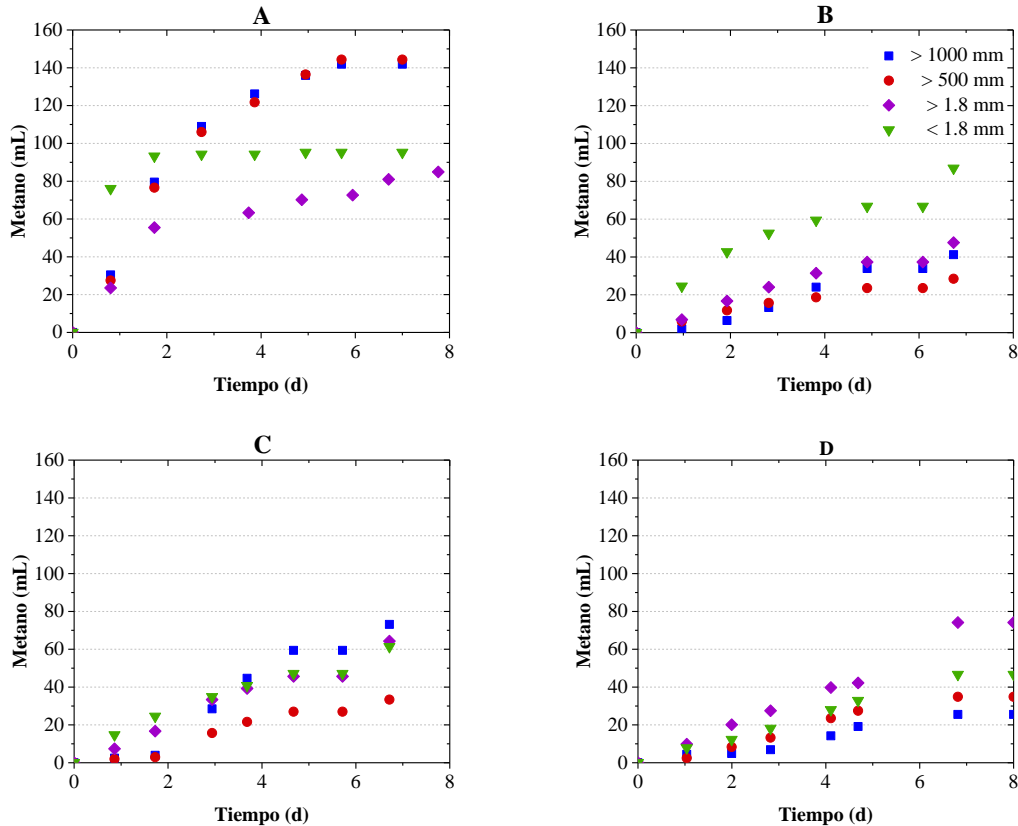


Figura 4.3. Metano acumulado para las pruebas de biodegradabilidad a distintos tiempos de digestión del RFV, A cero días, B 5 días, C 10 días, D 15 días.

4.3.5 Cinética del proceso de digestión de RFV y digestatos

Para analizar la cinética de la digestión de RFV y digestatos se ajustaron los datos de producción de metano en todos los ensayos al modelo de Gompertz modificado. En la Tabla 4.13 se puede observar que el coeficiente de determinación R^2 para todos los experimentos fue mayor a 0.9889, esto indica que el modelo fue adecuado para describir el proceso.

En cuanto a la fase de adaptación, se observa que los valores de λ obtenidos para la metanización de digestatos (0.3347 – 1.5126 d) es mayor que para los residuos frescos (0.1285 – 0.8419 d). Lo anterior se debe a que en los RFV existe mayor proporción de azúcares de rápida biodegradación (Tabla 4.6), en comparación con los digestatos. Además, para todos los ensayos, λ disminuye con el tamaño de partícula. Por lo tanto, se infiere que la fase de adaptación se debe a la hidrólisis de la materia celulósica en el residuo.

Al analizar la producción máxima de metano P_m , se puede observar que este valor es mayor para los ensayos con RFV frescos que para digestatos, debido a la diferencia en la proporción de diferente biodegradabilidad. En los ensayos para RFV se obtuvieron valores de P_m mayores (132.6822 – 248.6050 mL) para los tamaños de partícula 1 y 2, con respecto a los tamaños 3 y 4 (54.9080 – 132.8829 mL), lo cual se asocia con problemas de inhibición de la actividad metanogénica por acumulación de intermediarios. Por el contrario, para el digestato con menor contenido de azúcares (D3), el mayor valor de P_m (87.8359 mL) se obtuvo para el tamaño de partícula 4. En este ensayo no existe acumulación de intermediarios como AGV, por lo tanto, la producción de metano siempre incrementó al disminuir el tamaño de partícula.

Tabla 4.13. Parámetros cinéticos del modelo de Gompertz modificado para la digestión anaerobia de RFV y digestatos.

Sustrato	Tamaño*	P_m (mL)	STD	R_m (d ⁻¹)	STD	λ (d)	STD	R ²
RFV I	1	132.6822	11.6206	50.9052	1.1647	0.1703	0.1520	0.9889
	2	139.4589	3.3889	46.3225	0.8879	0.2339	0.0578	0.9956
	3	78.7685	11.8551	15.0598	5.7104	0.4102	0.3726	0.9909
	4	83.1219	10.2985	91.0383	4.7561	0.1344	0.0167	0.9951
RFV II	1	206.2933	9.3313	46.5674	6.0853	0.8419	0.1705	0.9971
	2	248.6050	11.9536	52.4575	0.5784	0.6464	0.0204	0.9921
	3	54.9080	8.7406	15.4791	1.9224	0.5121	0.1970	0.9945
	4	132.8829	12.0578	106.2700	2.1907	0.1285	0.0227	0.9923
D1	1	43.0870	5.6270	7.0165	1.9213	1.2186	0.1814	0.9992
	2	29.6424	2.3406	4.9702	0.7122	0.3347	0.1743	0.9972
	3	45.4772	12.2200	7.7225	1.7552	0.6567	0.2273	0.9990
	4	92.7535	4.3687	18.1850	0.1076	0.4904	0.0663	0.9995
D2	1	77.4766	4.8166	15.4698	2.8115	1.5126	0.0400	0.9999
	2	37.4472	1.2964	6.9268	0.9339	1.2385	0.1411	0.9993
	3	66.5819	8.6656	12.5186	1.2111	0.7384	0.1660	0.9996
	4	63.9396	5.9057	11.0763	2.1610	0.5913	0.0964	0.9993
D3	1	26.9453	1.6932	5.2316	0.2488	1.2596	0.2464	0.9984
	2	35.4120	1.3912	8.2911	0.7318	1.2186	0.0653	0.9997
	3	49.9312	2.2729	8.5733	1.3258	1.0913	0.3006	0.9996
	4	87.8359	1.1359	14.0179	0.2681	1.1015	0.0332	0.9997

*De acuerdo al código presentado en Tablas anteriores. STD: Desviación estándar.

D1: Digestato de 5 días; D2: Digestato de 10 días; D3: Digestato de 15 días.

Se realizó el análisis de varianza (0.05 de significancia) de R_m para analizar el efecto de la composición del residuo sobre la velocidad de producción de metano. El valor de $F_{\alpha, a-1, N-a} = 2.54$ resultó menor a $F = 28.95$, por lo tanto, se asume que hay diferencia significativa de la composición del sustrato sobre la velocidad de producción de metano. Para verificar cuales sustratos tenían efecto similar se realizó la prueba de contraste de medias de Tukey, con significancia de 0.05. Se puede observar en la Tabla 4.14 que R_m es estadísticamente igual para las mezclas de RFV. También R_m es similar para los tres digestatos, pero diferente de las mezclas de RFV.

Tabla 4.14. Prueba de Tukey para contrastar las medias de R_m correspondientes a cada sustrato.

Respuesta	Factor	Tratamiento	Media	Agrupación
R_m	Sustrato	RFV II	55.5338	A
		RFV I	50.8314	A
		D2	11.4979	B
		D1	9.4735	B
		D3	9.0330	B

Nivel de significancia $\alpha = 0.05$

Por lo tanto, el análisis del efecto del tamaño de partícula se realiza por separado, primero para los residuos frescos y después para los digestatos. El análisis de varianza de R_m para cada tamaño de partícula de RFV indicó diferencia significativa con $F = 204.87$ contra $F_{\alpha, a-1, N-a} = 3.28$. La prueba de igualdad de medias se presenta en la Tabla 4.15 e indica que la velocidad de producción de metano es similar cuando se someten a digestión anaerobia RFV de tamaño mayor a 500 y 1000 μm .

Tabla 4.15. Prueba de Tukey para el contraste del efecto del tamaño de partícula sobre R_m , en ensayos de digestión anaerobia de RFV.

Respuesta	Factor	Tratamiento	Media	Agrupación
R_m	Tamaño	4	97.5672	A
		1	49.6063	B
		2	49.2721	B
		3	15.6637	C

Nivel de significancia $\alpha = 0.05$

En la digestión de RFV frescos, el valor de R_m para los ensayos con tamaño 4 (91.0383 y 106.27 d^{-1}) fue mayor a los valores que se estimaron para los tamaños de partícula 1, 2 y 3 (15.0598 – 52.4575 d^{-1}). Una mayor velocidad de producción de metano significa que las etapas anteriores se llevan a cabo también a mayor velocidad, por lo tanto, la reducción del tamaño de partícula promueve la hidrólisis y acidificación del sustrato, lo que finalmente puede provocar inhibición de

la actividad metanogénica (Izumi et al., 2010). Por esta razón, a pesar de que el valor de R_m fue mayor para la digestión anaerobia de partículas $< 1.8 \mu\text{m}$, el valor de P_m para este tamaño de partícula fue el menor respecto a los otros tamaños de partícula.

Para los digestatos, también se encontró efecto significativo del tamaño de partícula sobre R_m ($F = 7.44$ mayor a $F_{\alpha, a-1, N-a} = 3.28$). Sin embargo, la única media estadísticamente diferente fue la correspondiente al tamaño de partícula $< 1.8 \mu\text{m}$, y fue mayor a la de los otros tratamientos (Tabla 4.16).

Tabla 4.16. Prueba de Tukey para el contraste del efecto del tamaño de partícula sobre R_m , en ensayos de digestión anaerobia de digestatos.

Respuesta	Factor	Tratamiento	Media	Agrupación
R_m	Tamaño	4	14.3560	A
		1	9.6188	B
		2	9.6123	B
		3	6.4127	B

Nivel de significancia $\alpha = 0.05$

En estudios de digestión anaerobia de residuos ricos en materiales lignocelulósicos, se han requerido tiempos de retención de 25 días (Li et al., 2016; Xiao et al., 2013) para lograr la metanización de la materia orgánica. De la gráfica 4.1 se puede observar que el metano derivado del consumo de la fracción lentamente biodegradable comienza a generarse después de 7 días de digestión. Teniendo en cuenta que en los digestatos utilizados en este estudio la fracción rápidamente biodegradable se encontró en el intervalo de 0.18 – 0.24, se puede afirmar que la estructura del sustrato afecta de la velocidad de degradación de ese tipo de residuos. Al desintegrar la estructura del residuo (partículas $< 1.8 \mu\text{m}$), se logró incrementar la velocidad de producción de metano a partir de las fracciones rápidamente biodegradables (fracción que se digiere en 7 días).

4.3 Conclusiones

Las mezclas de RFV ensayadas mostraron que no hay diferencia significativa entre la biodegradabilidad. Esto puede implicar que para este tipo de mezclas se pueden obtener resultados similares independientemente de su composición. Sin embargo, lo anterior debe corroborarse experimentando con un mayor número de mezclas en las que se tome en cuenta la variación estacional del tipo de residuos. De esta forma se podrán generalizar los resultados en

investigaciones futuras o bien tomar como punto de partida lo ya reportado para diseñar y operar sistemas de digestión anaerobia con este tipo de residuos (RFV). Al realizar el análisis cinético, se comprobó que la variación en la composición, por tipo de residuo, en las mezclas de RFV tampoco provocó variación en la velocidad de producción de metano.

Los resultados obtenidos aquí, nos permiten concluir que durante la digestión anaerobia de RFV los sustratos de fácil biodegradabilidad son consumidos en los primeros seis días de digestión y que la mezcla de RFV va modificando su biodegradabilidad al incrementarse el tiempo de digestión. Este resultado es importante porque permite proponer estrategias de tratamiento más eficientes, por ejemplo, se pueden retirar los sustratos de fácil biodegradación (se convierten rápidamente a AGV) para evitar la acidificación de los digestores e irlos dosificando en función de la alcalinidad generada por el propio digestor al hidrolizar los sustratos de menor biodegradabilidad.

Los resultados obtenidos muestran que la biodegradabilidad de los RFV cambia significativamente con el tiempo de digestión y que el tamaño de la partícula tiene un efecto significativo sobre la velocidad de biodegradación. Este efecto fue distinto para RFV y para digestatos. Para RFV, la disminución del tamaño de partícula incrementa la velocidad la desintegración-hidrólisis del residuo y consecuentemente la velocidad de producción de metano. Sin embargo, la disminución de tamaño por debajo de 500 μm también provoca la disminución de la producción de metano, lo que puede deberse a fenómenos de acumulación de intermediarios como AGV.

Para la DA de digestatos, se encontró que la velocidad de producción de metano fue diferente únicamente para sustratos solubles (tamaño de partícula $< 1.8 \mu\text{m}$). A esa condición la velocidad fue mayor, por lo que es necesario desintegrar la estructura del residuo para acelerar el proceso.

Capítulo 5. Modelado cinético del proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras.

5.1 Introducción

Las diversas reacciones que ocurren durante el proceso de digestión anaerobia se llevan a cabo en serie y en paralelo. Estas reacciones se llevan a cabo a distinta velocidad, y la velocidad de reacción global depende de que en cada etapa los sustratos sean consumidos a la misma velocidad a la que se producen. En este contexto, es necesario el estudio cinético del proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras, para proponer estrategias que permitan que cada etapa se lleve a cabo a una velocidad óptima.

La etapa de desintegración-hidrólisis se lleva a cabo en el exterior de las células, y su velocidad es afectada por diversos factores como el tamaño de partícula, la composición del sustrato, la temperatura y el pH (Vavilin et al., 2008). La cinética de esta etapa se ha representado con un modelo de primer orden. Sin embargo, aun para un mismo sustrato, la constante de velocidad varía de acuerdo a las condiciones experimentales a las cuales se determina. Por ejemplo, la constante de velocidad específica de hidrólisis de celulosa a 37 °C ($1.18 - 2.88 \text{ d}^{-1}$), es mayor que a 35 °C ($0.12 - 0.52 \text{ d}^{-1}$) (Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991a).

Para las etapas de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, la velocidad de consumo de sustratos se asocia al crecimiento de los microorganismos. Generalmente, la velocidad específica de crecimiento de los microorganismos se ha descrito con el modelo cinético de Monod, el cual asume que la velocidad de crecimiento es función de la concentración del sustrato limitante. De los microorganismos participantes, las arqueas metanogénicas poseen la menor velocidad específica de crecimiento y son las más sensibles a las condiciones fisicoquímicas del medio. Por el contrario, las bacterias acidogénicas tienen la mayor velocidad específica de crecimiento (Samuel et al., 2017). Por esa razón, pueden existir condiciones que provocan un desbalance en el proceso de producción y consumo. Por ejemplo, ante condiciones de sobrecarga las bacterias acidogénicas producen más ácidos grasos volátiles de los que pueden ser consumidos en las etapas posteriores, provocando la inhibición de la producción de metano por acumulación de intermediarios metabólicos (Yu y Wensel, 2013).

Los fenómenos de inestabilidad del proceso anaerobio, como el mencionado en el párrafo anterior, se pueden prevenir al caracterizar el comportamiento de los distintos grupos de

microorganismos ante diferentes condiciones fisicoquímicas del medio de reacción. Esta información se puede obtener de los modelos cinéticos, y se puede utilizar para el diseño, optimización y control del proceso (Donoso-Bravo et al., 2011).

En el caso particular del modelado cinético de la DA de residuos de frutas y verduras, se tienen que analizar dos aspectos importantes. En primer lugar, al ser sustratos ricos en azúcares de rápida biodegradabilidad, pueden existir problemas de estabilidad de los reactores debido a la rápida producción y acumulación de AGV (Bouallagui et al., 2009). En segundo lugar, para que se lleven a cabo las etapas acidogénica, acetogénica y metanogénica, el residuo debe desintegrarse e hidrolizarse, y el tamaño de partícula influye en la velocidad a la cual se lleva a cabo este proceso (Izumi et al., 2010). Por lo tanto, es interesante y necesario el análisis cinético de la DA de RFV tomando en cuenta los dos aspectos señalados.

5.1.1 Desintegración-hidrólisis

Los residuos sólidos poseen una compleja estructura física y composición química, por lo cual la primera etapa para la producción de metano a partir de residuos sólidos es su desintegración, es decir, la ruptura de la matriz total del residuo para liberar los polímeros (carbohidratos, lípidos y proteínas) que constituyen el material.

Generalmente, los microorganismos no son capaces de metabolizar directamente estos polímeros debido al tamaño de las partículas. Entonces los microorganismos secretan enzimas para hidrolizar los polímeros, produciendo monosacáridos, ácidos grasos, alcoholes y aminoácidos. Estos monómeros si pueden ser transportados a través de la pared celular de los microorganismos para ser utilizados como fuente de carbono y energía.

Debido a que la estructura de los residuos sólidos dificulta su biodegradabilidad, se ha establecido que para la digestión anaerobia de esos sustratos, la etapa limitante es la desintegración-hidrólisis (Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991; Vavilin et al., 2008). Sin embargo, la composición de los residuos también es un factor que debe tomarse en cuenta. Por ejemplo, para residuos de frutas y verduras (75% de carbohidratos), se demostró que a tamaños de partícula menores a 3 mm, la velocidad de hidrólisis no era la etapa limitante (Izumi et al., 2010).

Además de los dos factores mencionados en el párrafo anterior, la velocidad de hidrólisis depende de otros factores como la difusión de las enzimas, pH, temperatura y concentración de

intermediarios como ácidos grasos volátiles (AGV), hidrógeno y amoníaco (Vavilin et al., 2008; Zeshan et al., 2012). Para englobar el efecto de todos los factores que afectan la etapa de desintegración-hidrólisis, la velocidad específica de esta etapa se ha representado con un modelo de primer orden (Ecuación 1.1), que establece que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del material a hidrolizar (Gujer & Zehnder, 1983). La constante de velocidad varía de acuerdo con el sustrato y condiciones del proceso como puede observarse en la Tabla 5.1, donde se pueden notar las implicaciones cinéticas de la naturaleza del sustrato, notándose que la velocidad de hidrólisis es menor cuando el sustrato es más complejo en composición.

$$r_s = -K_H \cdot S \quad (5.1)$$

Donde r_s es la velocidad de hidrólisis (g DQO·L⁻¹·d⁻¹), S es la concentración de materia hidrolizable (g DQO·L⁻¹) y K_H es la constante específica de velocidad de hidrólisis (d⁻¹).

Tabla 5.1. Valores de K_H de hidrólisis (Gujer y Zehnder, 1983; Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991).

Sustrato	T (°C)	K_H (d ⁻¹)
Celulosa	37	1.18 – 2.88
	35	0.12 – 0.52
Almidón	35	0.2 – 1.8
Caseína	37	0.35
Gelatina	37	0.60
Lípidos	35	0.01 – 0.17
Lodo primario	25	0.20
Lodo secundario	35	0.077
Residuos sólidos urbanos	35 – 60	0.052 – 0.99

5.1.2 Crecimiento microbiano

Una vez que los sustratos se encuentran en su forma soluble, son metabolizados en el interior de los microorganismos. Por lo tanto, la velocidad de consumo o producción de intermediarios es función de la velocidad de crecimiento de los microorganismos, descrita con la siguiente ecuación:

$$r_X = \mu(S, X) \cdot X \quad (5.2)$$

Donde r_X es la velocidad de crecimiento (g DQO·L⁻¹·d⁻¹), μ es la velocidad específica de crecimiento (d⁻¹), X es la concentración de microorganismos en el medio de reacción (g DQO·L⁻¹) y S es la concentración del sustrato en el medio de reacción (g DQO·L⁻¹).

Para la velocidad específica de crecimiento existen diferentes expresiones matemáticas. El modelo más utilizado es el de Monod (ecuación 5.3), en el cual se establece que la velocidad específica de crecimiento depende de la concentración del sustrato limitante.

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad (5.3)$$

Donde μ_{max} es la velocidad específica máxima de crecimiento (d^{-1}), y K_s es la constante de saturación que se define como la concentración de sustrato a la cual el microorganismo alcanza $\frac{1}{2}$ de su velocidad máxima de crecimiento ($g\ DQO \cdot L^{-1}$). Al sustituir la expresión de Monod en la ecuación 5.2 se obtiene la ecuación 5.4.

$$r_X = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \quad (5.4)$$

El modelo de Monod no es capaz de predecir el decaimiento de la biomasa debido a la respiración endógena de los microorganismos, por lo tanto, se ha introducido un parámetro que describe este fenómeno como:

$$r_X = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X - b \cdot X \quad (5.5)$$

Donde b es la velocidad específica de decaimiento (d^{-1}). El valor de este parámetro es de aproximadamente 5 % (1 % para microorganismos metanogénicos) de la velocidad máxima de crecimiento. Por lo tanto, para fines de modelado y simulación de bioprocesos este parámetro se omite (McCarty, 1966).

En el proceso anaerobio existen diferentes sustancias que pueden inhibir las distintas etapas, por ejemplo, AGV, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, compuestos aromáticos y metales pesados (Yuan y Zhu, 2016). Los modelos propuestos para describir la velocidad específica de crecimiento en presencia de inhibidores son: el propuesto por Haldane (1930), y el modelo de inhibición no competitiva (Ierusalimsky, 1967), mostrados en las ecuaciones 5.6 y 5.7 respectivamente.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{1}{\frac{K_s + I}{S} + 1} \quad (5.6)$$

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S+S} \cdot \frac{K_I}{K_I+I} \quad (5.7)$$

Donde K_I es la constante de inhibición e I es la concentración de inhibidor (g DQO.L⁻¹). El modelo de Haldane se ha utilizado para describir procesos de inhibición por sustrato, y el de inhibición no competitiva para inhibición por producto.

5.1.3 Acidogénesis y acetogénesis

Los azúcares, aminoácidos y ácidos grasos producidos durante la hidrólisis son transformados ahora hacia AGV (principalmente acetato, propionato, butirato y valerato), ácidos dicarboxílicos (succinato), alcoholes, lactato, formato, H₂ y CO₂. En esta etapa intervienen bacterias como *Lactobacillus*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Bacteroides polypragnatus* y *Streptococcus sp.*, cuyo pH óptimo se encuentra en el intervalo de 4.5 – 5.5 (Merlin Christy et al., 2014).

Posteriormente, durante la acetogénesis, los AGV, CO₂ y H₂ producidos durante la acidogénesis son metabolizados y se produce ácido acético. Este es un proceso llevado a cabo por microorganismos anaerobios estrictos (como *Syntrophomonas wolfeii* y *Syntrophomonas wolinii*) y que son inhibidos por elevadas presiones de hidrógeno, por lo que se requiere que haya un constante sumidero de hidrógeno, es decir, que las arqueas hidrogenotróficas lo consuman eficientemente (Björnsson et al., 2000).

Estas dos etapas son descritas generalmente con el modelo de Monod. Sin embargo, para completar el balance se añaden los términos de rendimiento biomasa/sustrato o producto/sustrato, los cuales se obtienen mediante estequiometría o se estiman a partir de datos experimentales. Entonces, las expresiones de velocidad de consumo o producción se transforman en las ecuaciones 5.8 y 5.9.

$$r_s = -\frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \frac{\mu_{max}+S}{K_S+S} \cdot X \quad (5.8)$$

$$r_p = \frac{Y_{P/S}}{Y_{X/S}} \cdot \frac{\mu_{max}+S}{K_S+S} \cdot X \quad (5.9)$$

Donde $Y_{X/S}$ es el coeficiente de rendimiento biomasa sustrato (g DQO·g DQO⁻¹) y se refiere a la masa de microorganismos generada a partir de la masa de sustrato consumida. $Y_{P/S}$ es el coeficiente de rendimiento de producto/sustrato (g DQO·g DQO⁻¹), es decir, la masa de producto

generada a partir de una masa de sustrato consumida. En las Tablas 5.2 y 5.3 se presentan los parámetros cinéticos estimados en investigaciones de las etapas acidogénica y acetogénica respectivamente. En las Tablas se pueden observar valores diversos, aunque se trate del mismo sustrato, lo cual se debe a las condiciones de ensayo como temperatura y método de adaptación del inóculo.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos de la etapa de acidogénesis.

Sustrato	μ_{\max} (d ⁻¹)	$Y_{X/S}$ (g SSV/ g DQO)	K_s (g DQO/ L)	Tiempo de duplicación (h)	b (d ⁻¹)	Ref.
Glucosa	7.2	0.15	0.4	2.3	-	1
Glucosa	31	0.162	0.0225	0.5	-	2
Varios Carbohidratos	7.2 - 31	0.14 - 0.17	24 - 672	-	-	3
Ácido oleico	0.44	0.11	3.180	-	0.01	4
Ácido palmítico	0.11	0.11	0.143	-	0.01	
Hidrolizados de RSU	2.4	0.2039	0.5	-	0.048	5

1) Ghosh y Klass, 1978; 2) Ghosh y Pohland, 1974; 3) Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991b; 4) Novak y Carlson, 1970; 5) Nopharatana et al., 2007.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos de la etapa de acetogénesis.

Cinética de:	μ_{\max} (d ⁻¹)	$Y_{X/S}$ (g SSV/ g DQO)	K_s (g DQO/ L)	T (°C)	b (d ⁻¹)	Ref.
Propionato	0.358	0.051	1.145	25	0.04	1
Propionato	0.313	0.042	0.06	35	0.01	
Butirato	0.354	0.047	0.013	35	0.027	
Mezcla de ácidos*						
2:1:1	0.414	0.03	0.166	35	0.099	2

1) Lawrence y McCarty, 1969; 2) Lin et al., 1986; *Mezcla acetato: propionato: butirato.

5.1.4 Metanogénesis

Durante esta etapa, las arqueas metanogénicas utilizan H₂/CO₂, formato, metanol, metilaminas y acetato como fuente de carbono y de energía. Del total de metano producido en los digestores, entre el 65 y 70 % proviene del acetato (metanogénesis acetoclástica). Sin embargo, la metanogénesis hidrogenotrófica juega un rol muy importante en el proceso, ya que al llevarse a cabo eficientemente reduce la presión parcial de hidrógeno en el medio. Esto último permite que la etapa de acetogénesis ocurra adecuadamente. En caso contrario, el cese en la actividad acetogénica lleva a la acumulación de AGV, disminución de pH (por debajo de 5) y finalmente la inhibición de la actividad metanogénica (Bouallagui et al., 2005).

Por lo anterior, la cinética de esta etapa se ha modelado con la expresión de inhibición por sustrato (Yang et al., 2015), que considera la inhibición de las arqueas metanogénicas por el acetato; pero, el fenómeno de inhibición se puede deber también al efecto tóxico (inhibición no competitiva) de los otros AGV, cuando el pH es menor a 6 (Monroy, 1998). Por lo tanto, el fenómeno de inhibición por el conjunto de todos los AGV se ha descrito satisfactoriamente con el modelo de inhibición por sustrato (Bernard et al., 2001; Lauwers et al., 2013).

Además del fenómeno de inhibición, también es importante el estudio de la cinética de crecimiento de microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos y acetoclásticos. En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de investigaciones de la cinética de crecimiento de cultivos mixtos empleando como sustrato H₂ y CO₂ y acetato.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos de la etapa metanogénica.

Sustrato	μ_{\max} (d ⁻¹)	$Y_{X/S}$ (g SSV/ g DQO)	K_s (g DQO/ L)	T (°C)	b (d ⁻¹)	Ref.
CO ₂ /H ₂	4.02	0.045	1.8 x 10 ⁻⁵	37	0.088	1
CO ₂ /H ₂	1.4	0.04	6.0 x 10 ⁻⁴	33	-	2
CO ₂ /H ₂	-	-	48 x 10 ⁻⁹	35	-	3
Ácido acético	0.250	0.050	0.930	25	0.011	4
Ácido acético	0.275	0.054	0.356	30	0.037	
Ácido acético	0.357	0.041	0.165	35	0.015	

1) Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991b; 2) Gujer y Zehnder, 1983; 3) Giraldo-Gomez et al., 1992; 4) Lawrence y McCarty, 1969.

5.1.5 Digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras

Para el modelado de la digestión anaerobia de residuos sólidos, las etapas de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis se han descrito mediante cinéticas de crecimiento tipo Monod (Rajagopal y Béline, 2011; Wang et al., 2015), ya que durante estas etapas los sustratos son específicos y se encuentran en forma soluble (Batstone et al., 2002; Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991b).

La etapa que no se ha generalizado es la de hidrólisis. Para el tratamiento de RFV el tamaño de partícula y la composición del residuo determinan la rapidez, estabilidad y rendimientos del proceso (Dai et al., 2019; Edwiges et al., 2018; Izumi et al., 2010; Zhao et al., 2016). Por lo que son factores que se deben considerar para el modelado de esta etapa.

En este contexto, un enfoque útil para modelar la hidrólisis de residuos sólidos es el que considera que el proceso se lleva a cabo en dos periodos. En el primero, los microorganismos

secretan enzimas que colonizan la superficie del residuo. En el segundo periodo, las enzimas comienzan a degradar la superficie del sólido a una profundidad constante por unidad de tiempo. Por lo tanto, la velocidad de hidrólisis es función del área superficial del sólido (Liotta et al., 2014; Sanders et al., 2000). En la ecuación 5.10 se presenta el modelo cinético propuesto bajo este enfoque.

$$r_s = -K_{SBK} \cdot A \quad (5.10)$$

Donde K_{SBK} es la constante de velocidad de hidrólisis basado en la superficie ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), A es el área de la partícula (dm^2).

Este modelo ha sido utilizado para describir la cinética de hidrólisis de diversos sustratos sólidos, el valor de K_{SBK} depende del tamaño de partícula y de la naturaleza del residuo. Por ejemplo, para la digestión anaerobia a 30 °C, de almidón con tamaño de partícula $< 125 \mu\text{m}$, se reportó un valor de $K_{SBK} = 0.096 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (Sanders et al., 2000). En cambio, para la digestión de zanahoria (tamaño de partícula de 15 mm) a 35 °C, se reportaron valores 0.8 a 3 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (Liotta et al., 2014).

En otros estudios, para incluir el efecto de la composición del residuo, la etapa de hidrólisis se ha dividido en dos subprocesos, la hidrólisis de materia fácilmente biodegradable y la hidrólisis de materia de difícil biodegradación. Entonces, esta etapa se ha modelado mediante combinación lineal de la cinética de las distintas fracciones, utilizando modelos de primer orden y de Contois (Brulé et al., 2014; García-Gen et al., 2015; Li et al., 2016). Este enfoque es adecuado desde el punto de vista que representa la bioaccesibilidad de la materia orgánica (Mottet et al., 2013).

Por lo anterior, la estructura y composición del tipo de residuo a tratar ocasiona que se carezca de una modelo general para describir el proceso de metanización de residuos sólidos.

Hasta el día de hoy, se han propuesto muchos modelos. El primer enfoque que se tomó para el modelado de la digestión anaerobia fue describir la etapa limitante (hidrólisis o metanogénesis), por lo tanto, fueron modelos simples (Hill y Barth, 1977). La desventaja de estos fue la falta de capacidad para describir el desempeño del proceso, especialmente en estado transitorio. En el otro extremo de complejidad, el modelo ADM1, propuesto por el *IWA Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes*. Este modelo describe la dinámica de 24 especies e incluye 19 procesos de bioconversión, por lo tanto, se ha utilizado para

mejorar la comprensión de los mecanismos que dirigen la dinámica global del proceso (Batstone et al., 2002; Bernard et al., 2001).

Según Donoso-Bravo et al. (2011), la estructura de un modelo debe ser coherente con su objetivo. Los principales objetivos del modelado matemático son: comprender el sistema y la interacción de sus componentes; plantear o verificar hipótesis y predecir el comportamiento en distintas condiciones de operación. También se ha planteado que la estructura del modelo debe ser lo más simple posible y poseer causalidad, es decir, el modelo debe representar las relaciones causa-efecto más relevantes del proceso (Bernard et al., 2001; Borja et al., 2005).

En este capítulo se estableció un modelo simplificado de digestión anaerobia donde se incluye el efecto del tamaño de partícula y la composición de los residuos, con el objetivo de comprender el efecto de estas variables sobre el proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras. Estos factores se incluyen en el modelo debido a que se ha demostrado que tienen efecto significativo sobre el desempeño del proceso.

5.2 Material y métodos

En esta sección se describe el modelo propuesto para la digestión anaerobia de frutas y verduras que toma en cuenta el tamaño de partícula y la presencia de fracciones de distinta biodegradabilidad en el sustrato. Para estimar los parámetros del modelo, se utilizaron los datos de metano acumulado presentados en el capítulo anterior.

5.2.1 Descripción del modelo

El modelo propuesto consiste en balances de masa sobre los RFV sujetos al metabolismo de microorganismos anaerobios para producir biomasa y productos. En el capítulo anterior se verificó el efecto del tamaño de partícula, y también se observó que debido a la composición del sustrato puede haber fenómenos de inhibición por acumulación de intermediarios. Al haber un balance de nutrientes adecuado en los RFV, evidenciado por la relación DQO: N: P ~ 350: 5: 1 (Montalvo & Guerrero, 2003), el fenómeno de inhibición se atribuyó a la acumulación de AGV, descartando la inhibición por amoníaco. El modelo propuesto incluye las etapas de hidrólisis de RFV, acidogénesis de los compuestos solubilizados y metanogénesis. El esquema bioquímico simplificado se presenta en la Figura 5.1.

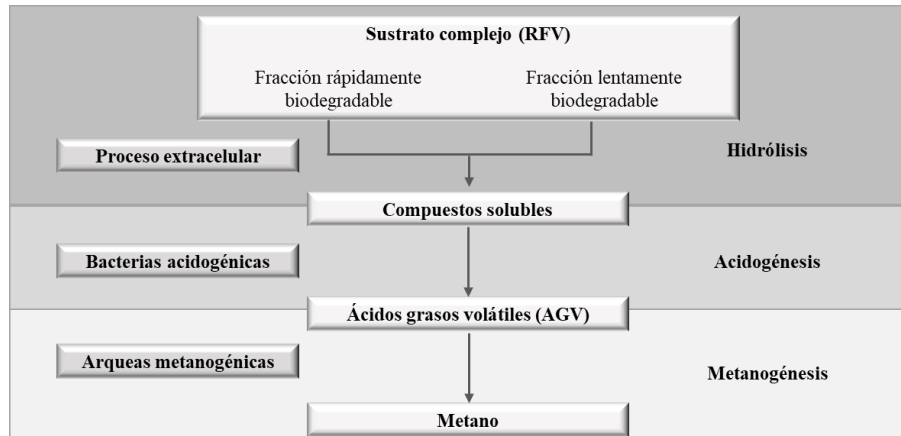


Figura 5.1. Esquema bioquímico considerado para el modelo propuesto.

Para el modelamiento de la etapa de hidrólisis, el sustrato complejo se dividió en dos fracciones, la de rápida biodegradación (fr) correspondiente a azúcares, y la de lenta biodegradación ($1 - fr$) correspondiente a celulosa. Se utilizó el modelo de Sanders et al. (2000), que describe la velocidad de hidrólisis de materia orgánica como una función del tamaño de partícula (ecuación 5.10). Dicha expresión describe el cambio de la masa de residuo con el tiempo. Para expresar el proceso como un cambio de concentración, Esposito et al. (2012), introduce las siguientes variables:

$$a = \frac{A}{V_{liq}} \quad (5.11)$$

$$a^* = \frac{A}{M} \quad (5.12)$$

$$r_s = -K_{SBK} \cdot a^* \cdot S_c \quad (5.13)$$

Donde, V_{liq} es el volumen de reacción (L), M es la masa del residuo (g) y S_c es la concentración de sustrato complejo ($g \cdot L^{-1}$), a es la superficie total de desintegración por unidad de volumen de reacción ($dm^2 \cdot L^{-1}$) y a^* es el área específica de desintegración, es decir el área total de desintegración por masa de residuo en el medio de reacción ($dm^2 \cdot g^{-1}$). Además de esas modificaciones, en este trabajo se incluyen dos constantes de velocidad, correspondientes a las fracciones de diferente biodegradabilidad, por lo que se propone la siguiente ecuación para la velocidad de hidrólisis:

$$r_{hid} = -[K_{SBKr} \cdot fr + K_{SBKl} \cdot (1 - fr)] \cdot a^* \cdot S_c \cdot F_{DQO} \quad (5.14)$$

Donde K_{SBKr} es la constante de velocidad de hidrólisis de la fracción rápidamente biodegradable, K_{SBKl} es la constante de velocidad de hidrólisis de la fracción lentamente biodegradable y F_{DQO} es un factor de conversión (g DQO·g⁻¹residuo). Considerando que las partículas son de forma esférica, el área específica de desintegración (a^*) puede ser evaluada como:

$$a^* = \frac{A_i \cdot n}{M_i \cdot n} = \frac{4\pi R^2 n}{\frac{4}{3}\pi \rho R^3 n} = \frac{3}{\rho R} \quad (5.15)$$

Donde A_i y M_i son el área y la masa de cada partícula ($A = 4\pi R^2$ y $V = \frac{4}{3}\pi R^3$). La letra n se refiere a la cantidad total de partículas, ρ es su densidad (g·L⁻¹) y R es el radio de las partículas (dm). Para establecer la variación de R con el tiempo de digestión (ecuación 5.17) se considera la variación de la masa con respecto al tiempo.

$$\frac{dM}{dt} = -[K_{SBKr} \cdot fr + K_{SBKl} \cdot (1 - fr)] \cdot A \quad (5.16)$$

Sustituyendo las expresiones de M y A queda como:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d(\frac{4}{3}\pi R^3 n \rho)}{dt} = -[K_{SBKr} \cdot fr + K_{SBKl} \cdot (1 - fr)] \cdot (4\pi n R^2)$$

Tomando el término entre corchetes como K_{SBKT} y despejando:

$$\frac{dR^3}{dt} = -\frac{K_{SBKT} \cdot (4\pi n R^2)}{\frac{4}{3}\pi n \rho} = -\frac{3K_{SBKT} R^2}{\rho}$$

Derivando

$$\begin{aligned} \frac{3R^2 dR}{dt} &= -\frac{3K_{SBKT} R^2}{\rho} \\ \frac{dR}{dt} &= -\frac{K_{SBKT}}{\rho} \end{aligned}$$

Integrando y sustituyendo la expresión de K_{SBKT}

$$\begin{aligned} \int dR &= -\frac{K_{SBKT}}{\rho} \int dt \\ R &= R_0 - \left[\frac{K_{SBKr} \cdot fr + K_{SBKl} \cdot (1 - fr)}{\rho} \cdot t \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

Respecto a las otras etapas, se establecieron los modelos de Monod (ecuación 5.3) y Haldane (ecuación 5.6) para describir la velocidad de crecimiento de bacterias acidogénicas y arqueas metanogénicas respectivamente. Se incluyó también el efecto del metabolismo endógeno mediante una constante de decaimiento celular de primer orden (d^{-1}) asociado a cada grupo de microorganismos. La biomasa muerta se reincorporó al proceso como sustrato soluble.

Finalmente, teniendo en cuenta que el análisis de la DA de RFV se llevó a cabo en reactores por lote, el modelo consiste en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dS_c}{dt} = -[K_{SBKr} \cdot fr + K_{SBKl} \cdot (1 - fr)] \cdot a^* \cdot S_c = -r_{hid} \quad (5.18)$$

$$\frac{dS_s}{dt} = r_{hid} - \frac{1}{Y_{X/Ss}} \mu_{agv} X_{agv} + k_{d,a} X_{agv} + k_{d,m} X_{met} \quad (5.19)$$

$$\frac{dS_{agv}}{dt} = \frac{Y_{agv/Ss}}{Y_{X/Ss}} \mu_{agv} X_{agv} - \frac{1}{Y_{X/agv}} \mu_{met} X_{met} \quad (5.20)$$

$$\frac{dP_{met}}{dt} = \frac{Y_{met/agv}}{Y_{X/agv}} \mu_{met} X_{met} \quad (5.21)$$

$$\frac{dX_{agv}}{dt} = \mu_{agv} X_{agv} - k_{d,a} X_{agv} \quad (5.22)$$

$$\frac{dX_{met}}{dt} = \mu_{met} X_{met} - k_{d,m} X_{met} \quad (5.23)$$

Con las expresiones de velocidad de crecimiento:

$$\mu_{agv} = \mu_{max1} \frac{S_s}{K_{s1} + S_s}$$

$$\mu_{met} = \mu_{max2} \frac{S_{agv}}{K_{s2} + S_{agv}}$$

En las ecuaciones, S_c , S_s , S_{agv} , X_{agv} y X_{met} se refieren a la concentración ($g\ DQO \cdot L^{-1}$) de sustrato complejo, sustrato soluble, AGV, bacterias metanogénicas y arqueas metanogénicas respectivamente. P_{met} es el metano generado ($g\ DQO \cdot L^{-1}$). Los parámetros μ_{agv} , K_{s1} y $Y_{X/Ss}$ son la velocidad específica de crecimiento (d^{-1}), la constante de saturación ($g\ DQO \cdot L^{-1}$) y el coeficiente de rendimiento biomasa/sustrato ($g\ DQO \cdot g\ DQO^{-1}$) para bacterias acidogénicas; esos parámetros para microorganismos metanogénicos se especifican como μ_{met} , K_{s2} y $Y_{X/agv}$.

5.2.2 Estimación de parámetros

5.2.2.1 Parámetros de crecimiento microbiano.

En este estudio, los parámetros del modelo se separan en dos grupos, por un lado, los parámetros cinéticos de crecimiento y por el otro las constantes de hidrólisis e inhibición.

Los parámetros cinéticos μ_{agv} , K_{s1} , μ_{met} y K_{s2} y los coeficientes de rendimiento $Y_{X/SS}$, $Y_{X/agv}$, $Y_{agv/SS}$ y $Y_{met/agv}$ se estimaron mediante ajuste de datos experimentales de cinéticas de consumo de glucosa.

Los experimentos se llevaron a cabo en reactores de 120 mL, con 80 mL de volumen de reacción. La concentración de sustrato en los ensayos fue de 1.6 g DQO·L⁻¹. Se utilizó lodo granular como inóculo, la concentración en cada reactor fue de 1.5 g SSV·L⁻¹. Para el estudio se montaron 10 reactores. Cada determinado tiempo (8, 12, 24, 32, 48, 76, 97, 121, 145 y 160 h) se detuvo la reacción en un reactor para monitorear el sustrato y producto. Los experimentos se llevaron a cabo a 36 °C.

En cada ensayo, se determinó la concentración de DQO con el método estándar reportado por Eaton et al. (1998), y se monitoreo la concentración de azúcares totales y reductores con el método reportado por Goel et al. (1998). El metano generado se midió mediante desplazamiento de una solución de KOH al 1.5 %.

La estimación de todos estos parámetros cinéticos se llevó a cabo minimizando el cuadrado de los residuales entre los datos experimentales y la respuesta del modelo, expresado como:

$$J(\phi) = \min \sum_{t=1}^N (v_{exp}(t) - v_{sim}(t, \phi))^2 \quad (5.24)$$

Donde $J(\phi)$ denota la función objetivo, $v_{exp}(t)$ se refiere al vector de datos experimentales, y $v_{sim}(t, \phi)$ denota el vector de datos simulados como función del tiempo y de los parámetros del modelo ϕ .

Para la cinética de glucosa, se emplearon datos de generación de metano y de concentración de azúcares. Para la estimación de los parámetros, la concentración inicial de sustrato complejo S_c se fijó como cero, y la velocidad de crecimiento de los microorganismos metanogénicos se

describió con el modelo de Monod (ecuación 5.3). De esta manera, el modelo describe solo la DA de sustratos solubles y sin inhibición.

5.2.2.1 Parámetros de velocidad de hidrólisis.

Para la estimación de las constantes K_{SBK_r} y K_{SBK_l} se utilizaron los datos de metano acumulado que se obtuvieron de la DA de RFV (capítulo 4). Para lo anterior, se emplearon los datos correspondientes a la digestión de RFV frescos con tamaños de partícula mayores a 500 μm y menores a 1000 μm .

El problema de optimización es resuelto mediante el algoritmo de punto interior en el software Matlab v.7. El valor de tolerancia fue fijado como $\leq 1.02 \times 10^{-6}$.

5.2.3 Análisis de sensibilidad

Para determinar cuáles parámetros poseen un efecto significativo sobre la respuesta del modelo, se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica. El análisis se llevó a cabo calculando el coeficiente de sensibilidad normalizado (CSN). EL CSN se define como el ratio entre el porcentaje de cambio en una variable de salida (y_i) como consecuencia de un porcentaje de cambio en la variable de entrada (x_i).

$$CSN = \left| \frac{\Delta y_i / y_i}{\Delta x_i / x_i} \right| \quad (5.25)$$

Donde Δy_i es el cambio de la variable de salida debido a un cambio en el valor de un parámetro Δx_i . En este análisis se varió el valor de los parámetros optimizados en $\pm 10\%$. Si el CSN es menor a 0.25, el parámetro en cuestión no tienen efecto significativo sobre la variable analizada (Moguel-Castañeda et al., 2020). La variable que se analizó fue la producción acumulada de metano. Debido a que en ocasiones la sensibilidad de los parámetros cambia en los distintos periodos de la dinámica de un fenómeno, en este análisis se eligió analizar la respuesta a dos tiempos distintos. El primero es a las 40 horas, tiempo en que se observa una producción de metano a velocidad constante. El segundo punto de análisis fue a las 140 horas, cuando se observó experimentalmente una disminución en la velocidad de producción de metano.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Estimación de parámetros

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de la estimación de los parámetros de crecimiento, obtenidos a partir de la cinética de consumo de glucosa como sustrato soluble en condiciones de no inhibición.

Tabla 5.5. Parámetros cinéticos de crecimiento microbiano.

Parámetro	Este estudio	(Monroy, 1998)	(Moguel-Castañeda et al., 2020)
Acidogénicos			
μ_{agv} (d ⁻¹)	3.42	7.2 – 31	2.64
K_{s1} (g DQO·g ⁻¹ DQO)	3.5441	0.025 – 0.4	1.23
$Y_{X/SS}$ (g DQO·g ⁻¹ DQO)	0.1801	0.15 – 0.162	0.38
$Y_{agv/SS}$ (g DQO·g ⁻¹ DQO)	0.5597	-	0.266
Metanogénicos			
μ_{met} (d ⁻¹)	0.6384	0.250 – 0.357	9.12
K_{s2} (g DQO·g ⁻¹ DQO)	0.7586	0.011 – 0.42	5.26
$Y_{X/agv}$ (g DQO·g ⁻¹ DQO)	0.0945	0.01 – 0.05	0.89
$Y_{met/agv}$ (g DQO·g ⁻¹ DQO)	1.3097	-	2.6967

Como puede observarse en la Tabla anterior existe diferencia entre los valores de los parámetros obtenidos en este estudio y otros trabajos. Esto se debe fundamentalmente a las distintas condiciones de experimentación y a las condiciones a las cuales se ha acondicionado el inóculo (Gavala et al., 2003), sin embargo, los parámetros estimados están dentro del intervalo reportado en los dos trabajos con los que se compara. En la Figura 5.2a se muestran gráficamente los resultados experimentales del seguimiento de la dinámica de consumo de glucosa (expresado como $DQO_{glucosa}$) comparados con la respuesta del modelo simulado con el valor óptimo de los parámetros. Se puede observar un ajuste adecuado de la respuesta del modelo tanto de la dinámica del sustrato como la del producto.

Analizando el valor de los parámetros, se puede observar una diferencia considerable entre las constantes de saturación de este estudio (valores mayores: $K_{s1} = 3.5441$ g DQO·L⁻¹ y $K_{s2} = 0.7586$ g DQO·L⁻¹) y las reportados en el trabajo de Monroy (1998) ($K_{s1} = 0.4$ g DQO·L⁻¹ y $K_{s2} = 0.42$ g DQO·L⁻¹). Esto puede explicarse por la estructura del modelo propuesto. En este trabajo

se engloba en un solo estado la dinámica de microorganismos acidogénicos y acetogénicos, por lo tanto, la constante de saturación estimada se refiere a la afinidad de microorganismos acetogénicos por el sustrato soluble y por los demás ácidos grasos volátiles. El modelo propuesto por Moguel-Castañeda et al. (2020), también engloba la actividad de todos los microorganismos acidogénicos y acetogénicos, por lo que los valores de las constantes de saturación son mayores a los de otros estudios, y en ese sentido los resultados concuerdan con los de este trabajo.

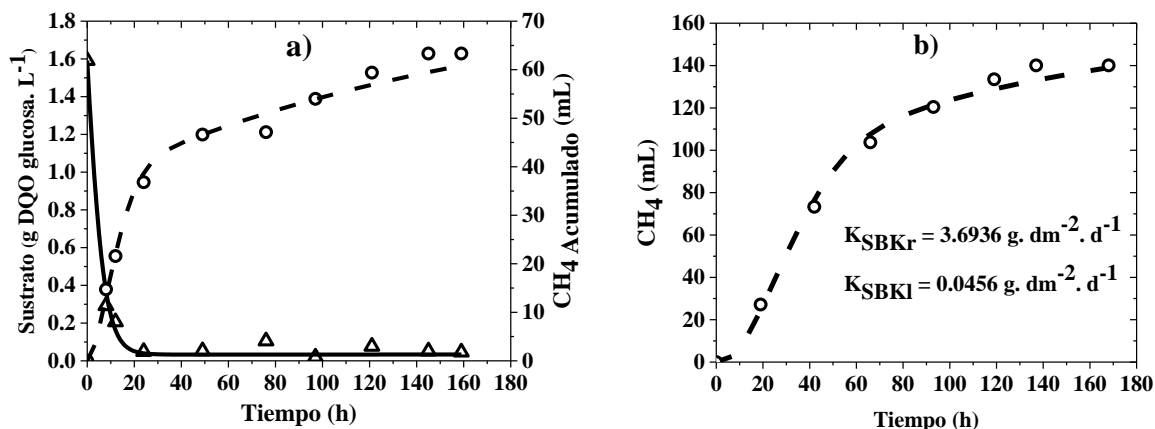


Figura 5.2. Cinéticas de: a) consumo de glucosa y b) producción de metano a partir de RFV. Comparación de datos experimentales y simulaciones donde: ○ CH₄ experimental, Δ DQO_{glucosa} experimental, - DQO_{glucosa} simulada, --- CH₄ simulado.

En cuanto a las velocidades máximas de crecimiento, los resultados son congruentes con el hecho de que las bacterias acidogénicas poseen mayores velocidades de crecimiento ($\mu_{\max} = 3.42 \text{ d}^{-1}$) que las arqueas metanogénicas ($\mu_{\max} = 0.6384 \text{ d}^{-1}$). En cuanto a las constantes de saturación de cada grupo, se obtuvo un valor mayor para las bacterias acidogénicas ($K_{s1} = 3.5441 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1}$) en contraste con las arqueas metanogénicas, lo cual puede atribuirse al agrupamiento de múltiples sustratos en una sola variable de estado, como se mencionó en el párrafo anterior.

Por otro lado, en la Figura 5.2b se muestra el contraste de la producción acumulada de metano (experimental y simulada), y el valor estimado de las constantes de velocidad de hidrólisis. El valor de la constante de hidrólisis de la fracción rápidamente biodegradable ($K_{SBK_r} = 3.6936 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) es 80 veces más grande que la de la fracción de lenta biodegradación ($K_{SBK_l} = 0.0456 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$). Este resultado es coherente si se toma en cuenta que K_{SBK_r} representa la velocidad de hidrólisis de azúcares simples en los RFV y K_{SBK_l} la velocidad de hidrólisis de materiales celulósicos presentes en los mismos residuos. Los resultados obtenidos son coherentes con los

hallados en otros estudios donde se utilizó una única constante (basada en la superficie) para describir la velocidad de hidrólisis. Por ejemplo, para la hidrólisis de almidón se obtuvo una constante de hidrólisis de $0.096 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (Sanders et al., 2000), que es en el mismo orden de magnitud que la constante estimada en este estudio para la hidrólisis de la fracción lentamente biodegradable. Liotta et al. (2014), obtuvo constantes de hidrólisis de $0.792 - 3 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, durante la digestión de residuos vegetales con tamaño de partícula de 15 mm y menores, estos valores son muy semejantes a los estimados en este estudio. Entonces, en el modelo propuesto, la constante de velocidad de hidrólisis depende fundamentalmente de la composición fisicoquímica del sustrato.

5.3.2 Análisis de sensibilidad

En la Figura 5.3 se presenta el Coeficiente de Sensibilidad Normalizado para cada parámetro, la sensibilidad del modelo se evaluó a las 40 horas, que es el tiempo en que se observó la máxima velocidad de producción de metano. En este caso, los parámetros por debajo del límite $\text{CSN} = 0.25$ son los relacionados con el crecimiento de los microorganismos acidogénicos (con excepción de $Y_{\text{agv/Ss}}$), por lo cual el efecto de su variación en un 10% no afecta de manera significativa la respuesta del modelo en cuanto a producción de metano.

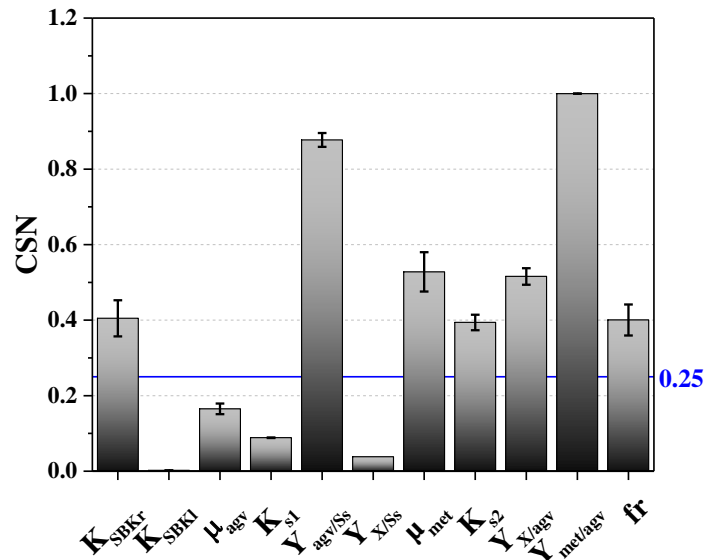


Figura 5.3. Coeficiente de sensibilidad normalizado sobre la producción de metano a las 40 horas de digestión.

Los parámetros con mayor sensibilidad fueron los coeficientes de rendimiento producto sustrato $Y_{agv/Ss}$ y $Y_{met/agv}$, por lo cual debe considerarse su estimación para una adecuada descripción del fenómeno real por parte del modelo. Esto es importante, debido a que al modelar la DA se dedica mayor atención a estimar los parámetros de velocidad como μ_{max} y las constantes de saturación; y los coeficientes de rendimiento se calculan mediante estequiometría de las reacciones (Nopharatana et al., 2007; Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991b). De acuerdo a los resultados presentados, cuando se agrupan variables de estado, es necesario estimar los coeficientes de rendimiento producto/sustrato.

Otros parámetros que tienen influencia sobre respuesta del modelo es la constante de velocidad de hidrólisis de la fracción rápidamente biodegradable y la fracción rápidamente biodegradable. Esto es coherente, desde el punto de vista de que el porcentaje de biodegradabilidad y la velocidad a la cual se hidroliza el sustrato particulado determinan la disponibilidad de todos los demás microorganismos que participan en la DA.

En la Figura 5.4 se presenta también el CSN, pero calculado a las 140 horas de digestión, periodo en el que se observó disminución en la velocidad de producción de metano.

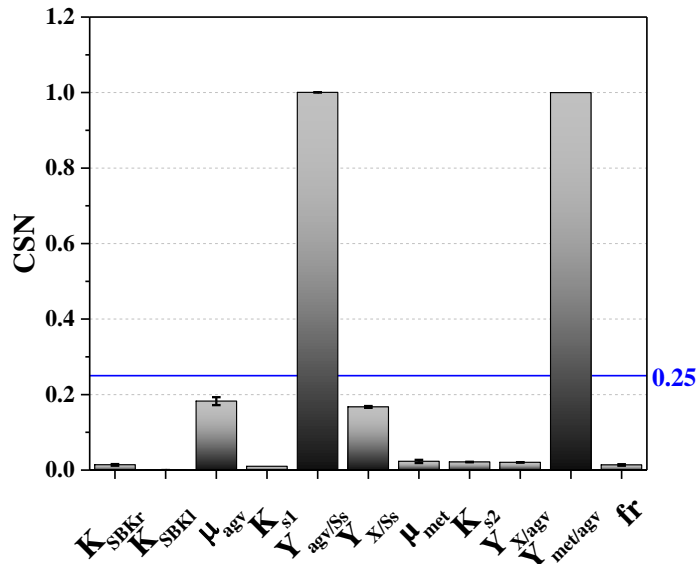


Figura 5.4. Coeficiente de sensibilidad normalizado sobre la producción de metano a las 140 horas de digestión.

Se observa una disminución en el coeficiente de sensibilidad para los parámetros. A las 140 horas, el modelo es sensible al cambio en los coeficientes de rendimiento de producto/sustrato

(CSN > 0.25). Lo anterior puede atribuirse a que el tiempo al cual se evaluó corresponde con la etapa final de reacción, en la que ya se ha consumido el mayor porcentaje de sustrato. Al comparar las Figuras 5.3 y 5.4 se puede notar que la constante de velocidad de hidrólisis no produce cambios significativos en la producción de metano, lo cual es consecuencia del valor de la misma constante ($0.0456 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), al ser una velocidad baja en comparación con la constante de hidrólisis de la materia de fácil biodegradación ($3.6936 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), su efecto esperado no tiene efecto dentro del intervalo de 7 días, tal como se sugiere en otros trabajos (García-Gen et al., 2015; Kouas et al., 2019). En ese intervalo de tiempo, la reacción global es determinada por la hidrólisis de materiales de alta biodegradabilidad o azúcares simples.

Con las Figuras 5.3 y 5.4 se puede asumir que el CSN es dinámico para la mayoría de los parámetros, ya que se obtuvo un valor distinto en cada punto (tiempo) de análisis. Ese cambio también puede significar interacción o influencia del valor de un parámetro sobre otro.

5.3.3 Simulación del modelo

En la Figuras 5.5 se presenta la dinámica de sustrato complejo, sustrato soluble, AGV y metano como respuesta del modelo propuesto a distinto tamaño de partícula. Las simulaciones se llevaron a cabo considerando una fracción fácilmente biodegradable de 0.75, teniendo en cuenta que es la proporción aproximada de dicha fracción en residuos de frutas y verduras (Bouallagui et al., 2009; Edwiges et al., 2018). Las constantes de hidrólisis utilizadas fueron las estimadas y presentadas en la sección anterior. En la Figura 5.5 se observa que el factor que dirige toda la dinámica de la digestión anaerobia es el tamaño de partícula. Con el tamaño de partícula más grande (1 cm), la concentración de sustrato complejo (RFV) disminuye a la mitad después de 155 horas, mientras que para partículas de 0.1 cm, la totalidad de sustrato complejo es consumida antes de 80 horas (Figura 5.5 a). Para partículas de 0.01 y 0.001 el sustrato complejo se consume en menos de 10 horas.

La concentración de sustrato soluble es consecuencia de la rapidez a la cual se hidroliza el sustrato complejo, por esto, en la Figura 5.5 b se observa que la concentración de sustrato soluble es menor cuando los residuos a digerir poseen un tamaño mayor. El mismo patrón se observa en la dinámica de los AGV, sin embargo, se puede notar que no hay diferencia en la concentración de AGV entre los tamaños de partícula de 0.01 y 0.001 cm, a pesar de que existe diferencia de 1 g

DQO·L⁻¹ entre la concentración de sustrato soluble de cada caso. En los 4 casos, la concentración de AGV fue menor a 0.95 g DQO·L⁻¹, que es un valor por debajo de 4 g DQO·L⁻¹ que es la concentración inhibitoria para arqueas metanogénicas (Yang et al., 2015). Es importante señalar, que la concentración de AGV a la cual se inhibe la etapa metanogénica depende de la cantidad de AGV que se encuentren en su forma no dissociada. Al ser un fenómeno de equilibrio, para modelar la inhibición por AGV se debe incluir la libre variación de pH en el medio (Monroy, 1998).

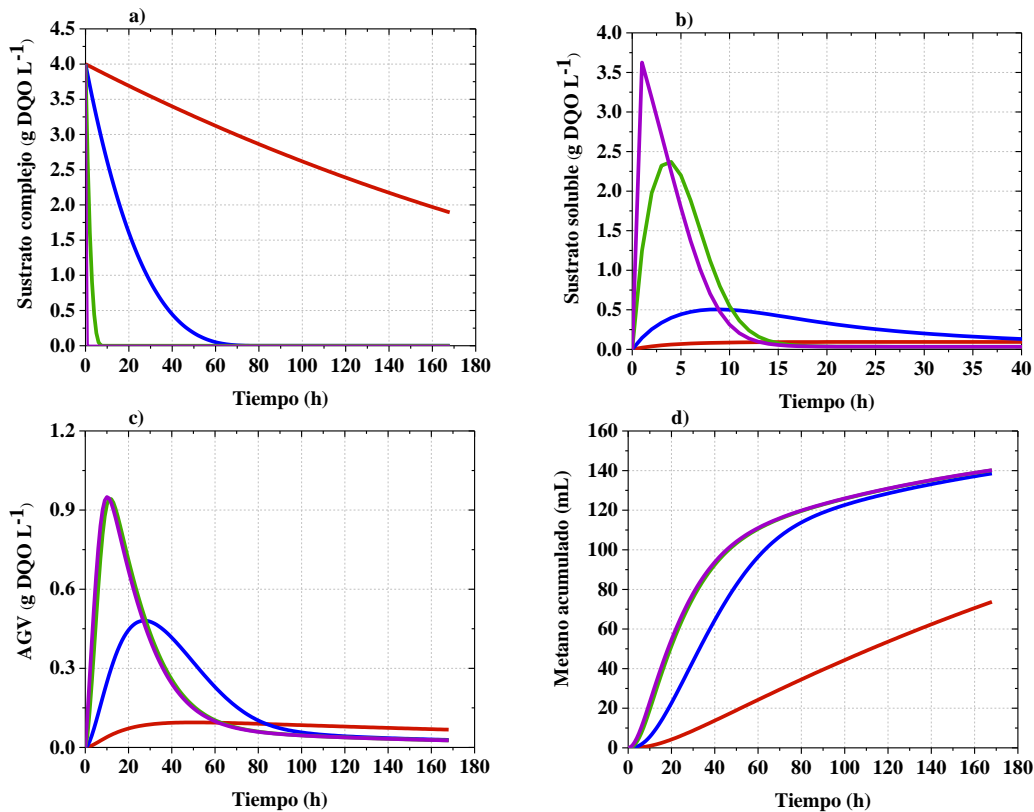


Figura 5.5. Dinámica de la DA de RFV con $fr = 0.75$, a distinto tamaño de partícula. Rojo 1 cm, azul 0.1 cm, verde 0.01 cm y violeta 0.001 cm.

En cuanto a la producción de metano, en la Figura 5.5 d se puede observar una producción acumulada similar a las 168 horas de digestión de partículas de 0.1, 0.01 y 0.001 cm, lo que difiere para cada caso es la velocidad a la cual se produce el gas, que es consecuencia como ya se dijo, de la velocidad a la cual se hidroliza el residuo. Al comparar la producción de metano de la digestión de partículas de 1 cm y de 0.1 cm, se puede asumir que disminuyendo 10 veces el tamaño de partícula se logra incrementar al doble la velocidad de producción.

En la Figura 5.6 se presenta la simulación de la digestión anaerobia de residuos con 22 % de materia fácilmente biodegradable, como el caso de los digestatos sometidos a DA descritos en el capítulo anterior. Se puede observar un retardo en la dinámica del proceso como consecuencia de la composición del residuo. Es interesante el hecho de que la dinámica de la DA de residuos con 25% de materiales de fácil biodegradación (Figura 5.6) es similar a la dinámica de digestión de materiales con 75% de compuestos fácilmente biodegradables (Figura 5.5) para tamaños de partícula de 0.01 y 0.001 cm.

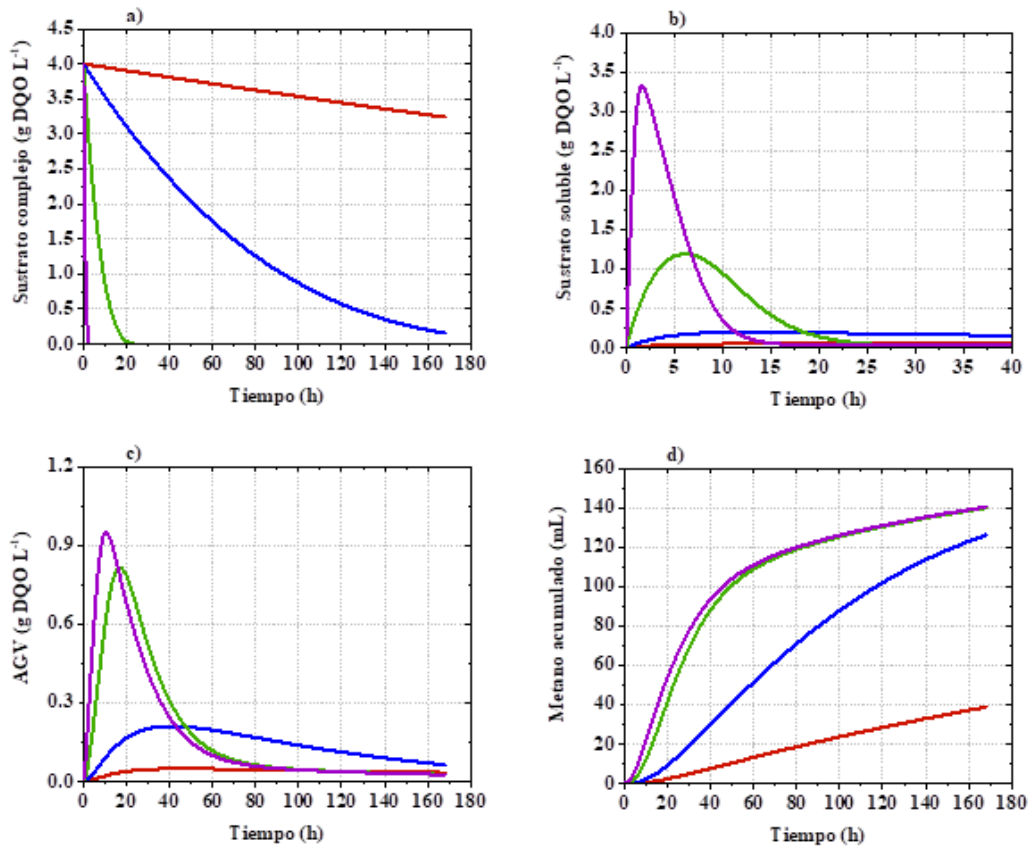


Figura 5.6. Dinámica de la DA de RFV con $fr = 0.25$, a distinto tamaño de partícula. Rojo 1 cm, azul 0.1 cm, verde 0.01 cm y violeta 0.001 cm.

En los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior, se observó que no se cumplía la relación lineal inversa entre tamaño de partícula y producción de metano, lo cual se atribuyó a fenómenos de inhibición. Con las simulaciones presentadas, se puede afirmar que la inhibición de los microorganismos metanogénicos no se debió a acumulación de AGV, ya que su valor fue menor a $0.95 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1}$. En el caso de la DA de digestatos con 22 % de componentes de fácil biodegradación se obtuvieron producciones acumuladas de metano menores a 80 mL, en

la Figura 5.6 se observa una producción acumulada por arriba de 100 mL, lo que sugiere que también se dio un fenómeno de inhibición durante la digestión de digestatos, que se puede atribuir a la relación DQO: N: P de este tipo de materiales. Según Montalvo y Guerrero 2003, el valor óptimo de esta relación para DA es de 350: 5: 1. Las mezclas de RFV y los digestatos empleados como sustratos en el presente estudio tenían una relación DQO: N: P en el intervalo 350: 8.3: 1.4 – 350: 15.9: 2.8. Por lo tanto, se puede asumir que el fenómeno de inhibición se debió a acumulación de amoníaco (Gavala et al., 2003). Entonces para incluir este factor en el modelo se debe trabajar en el balance de nitrógeno.

5.4 Conclusiones

En este capítulo se propuso un modelo matemático basado en balances de masa para describir el proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras. El modelo consta de 6 variables de estado, agrupando los microorganismos del proceso en dos grupos: acidogénicos y metanogénicos. Los aspectos más importantes incluidos en el modelo son la influencia del tamaño de partícula y la proporción de las fracciones de distinta biodegradabilidad.

El tamaño de partícula se incluyó en el modelo mediante una ecuación que describe el cambio del radio de partícula, lo cual modifica el área superficial del residuo.

La composición del residuo se incluyó en el modelo mediante dos constantes de velocidad, una para la fracción rápidamente biodegradable y la otra para la fracción de lenta biodegradación. La constante de hidrólisis de la fracción fácilmente biodegradable fue 80 veces mayor a la de la fracción de difícil biodegradación.

Los parámetros del modelo que se estimaron son mayores a los reportados en otros estudios, esto se debió a que para simplificar el modelo solo se incluyeron dos grupos de microorganismos entonces los valores de velocidades máximas de crecimiento y constantes de saturación, no se corresponden con los valores reportados para cultivos donde se analiza de forma separada cada una de las etapas del proceso de digestión anaerobia utilizando sustratos modelo.

Al realizar el análisis de sensibilidad se encontró que los coeficientes de rendimiento producto/sustrato tienen mayor efecto sobre la respuesta del modelo. Este tipo de parámetros deben estimarse cuando se trabaja con modelos simplificados.

El modelo describe adecuadamente el efecto del tamaño de partícula y la composición del residuo. No se observó diferencia en la dinámica de digestión de partículas con tamaño menor a 0.01 cm y con 25 y 75% de componentes de fácil biodegradación. La dinámica de los AGV indica que la inhibición de la DA de RFV en este estudio no es consecuencia de acumulación de AGV, sino de la acumulación de amoníaco.

Capítulo 6. Conclusiones generales y recomendaciones

6.1 Conclusiones generales

El proceso de digestión anaerobia es una tecnología de valorización energética de residuos sólidos urbanos. Actualmente existen tecnologías cuyo diseño se ha limitado a cuestiones hidráulicas, dejando de lado el esquema bioquímico del proceso. En esta tesis se presentó una nueva configuración de digester. El Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente Empacado con Lecho de Lodos se diseñó atendiendo al principal problema técnico de la DA de residuos de frutas y verduras, que es la acidificación del medio debido a la rápida degradación de azúcares simples presentes hasta en 75% de este tipo de residuos. Su diseño se basa en la separación de las etapas hidrolítica-acidogénica de la metanogénica en un solo reactor. En general, el reactor presenta buenas eficiencias de remoción de sólidos volátiles (67%), y la productividad de metano alcanzada es similar a la reportada para sistemas de dos etapas que tratan RFV con velocidades de carga orgánica mayores a $5 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. El desempeño óptimo del reactor fue alcanzado operando con una velocidad superficial de $1.4 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ y un TRH de 10 d, con parámetros de operación y control de pH de 6.5 – 8, temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y velocidad de carga orgánica de $10 \text{ g SV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. A estas condiciones, la productividad de metano que se obtuvo fue de $3.6 \text{ L}_{\text{CH}_4}\cdot\text{L}_R^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

Al ser una nueva propuesta de reactor, fue necesario el análisis de los principales aspectos que rigen su desempeño. El primer aspecto analizado fue el patrón de flujo, a través de la determinación de la distribución de tiempos de residencia a distintas condiciones de operación. De forma general se encontró que el patrón de flujo en el reactor es dependiente de la velocidad superficial de la fase líquida en el intervalo analizado ($0.5 - 1.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$), y del flujo de biogás en el sistema. En todos los casos se observó un comportamiento intermedio entre un patrón de mezcla completa y de flujo pistón, esto es importante, porque un patrón de flujo de mezcla completa significaría que no se encuentran separadas las etapas bioquímicas dentro del reactor. Cuando el flujo de biogás es cero, el nivel de retromezcla incrementa con la velocidad superficial; y disminuye respecto a la altura del reactor. Cuando existe presencia de la fase gaseosa en el reactor, no existe una dependencia lineal entre la velocidad superficial y el número de Peclet. En el lecho de lodos, el nivel de retromezcla aumenta cuando el flujo de biogás incrementa. Respecto a la variación de la retromezcla con la altura del reactor, a velocidades elevadas el nivel de

retromezcla disminuye conforme a la altura, debido a que el transporte convectivo contribuye a disipar vórtices y gradientes de velocidad.

Derivado de la información obtenida con la distribución de tiempos de residencia, se planteó un modelo para describir el patrón de flujo en el reactor y se comparó con el modelo no ideal de dispersión axial y de tanques en serie. La elevada concentración de sólidos en el lecho de lodos y su interacción con la fase gaseosa provoca zonas de estancamiento y retención de líquido. Por lo tanto, el modelo de dispersión axial no es capaz de representar los resultados experimentales de la prueba de trazadores. En cambio, se encontró que un modelo de múltiples parámetros, que consiste en dividir la sección de lodos en regiones móviles e inmóviles, es adecuado para describir el desempeño hidrodinámico del RAFAELL.

El otro aspecto a analizar para comprender mejor el funcionamiento del reactor, es la velocidad de reacción. En el caso de los residuos de frutas y verduras existen dos factores importantes que afectan la cinética del proceso, uno de ellos es el tamaño de partícula y el otro es la composición del residuo. Los resultados obtenidos aquí, nos permiten concluir que durante la digestión anaerobia de RFV los sustratos de fácil biodegradabilidad son consumidos en los primeros seis días de digestión y que la mezcla de RFV va modificando su biodegradabilidad al incrementarse el tiempo de digestión. Este resultado es importante porque permite generar estrategias de tratamiento más eficientes, por ejemplo, se pueden retirar los sustratos de fácil biodegradación (se convierten rápidamente a AGV) para evitar la acidificación de los digestores e irlos dosificando en función de la alcalinidad generada por el propio digestor al hidrolizar los sustratos de menor biodegradabilidad. Los resultados obtenidos muestran que la biodegradabilidad de los RFV cambia significativamente con el tiempo de digestión y que el tamaño de la partícula tiene un efecto significativo sobre la velocidad de biodegradabilidad.

El tamaño de partícula tiene efecto significativo, aunque diferente, sobre el proceso de producción de metano de RFV y de digestatos. Para RFV, la disminución del tamaño de partícula incrementa la velocidad la desintegración-hidrólisis del residuo y consecuentemente la velocidad de producción de metano. Sin embargo, ello también provoca la disminución de la producción de metano, que puede deberse a fenómenos de acumulación de intermediarios como AGV o amoniaco. Para la DA de sustratos de baja biodegradabilidad (digestatos), se encontró que la velocidad de producción de metano fue diferente únicamente para sustratos solubles. A esa

condición la velocidad fue mayor, por lo que es necesario desintegrar la estructura del residuo para acelerar el proceso.

Finalmente, se propuso un modelo matemático basado en balances de masa para describir el proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras, afectado principalmente por el tamaño de partícula y su composición. El tamaño de partícula se incluyó en el modelo mediante una ecuación que describe el cambio del radio de partícula, lo cual modifica el área superficial del residuo. La composición del residuo se incluyó en el modelo mediante dos constantes de velocidad, una para la fracción rápidamente biodegradable y la otra para la fracción de lenta biodegradación. La constante de hidrólisis de la fracción fácilmente biodegradable fue 80 veces mayor a la de la fracción de difícil biodegradación.

Los parámetros del modelo que se estimaron son mayores a los reportados en otros estudios, esto se debió a que para simplificar el modelo solo se incluyeron dos grupos de microorganismos, entonces los valores de velocidades máximas de crecimiento y constantes de saturación, no se corresponden con los valores reportados para cultivos puros o sustratos modelo.

Al realizar el análisis de sensibilidad se encontró que los coeficientes de rendimiento producto/sustrato tienen mayor efecto sobre la respuesta del modelo. Este tipo de parámetros deben estimarse cuando se trabaja con modelos simplificados.

El modelo describe adecuadamente el efecto del tamaño de partícula y la composición del residuo. No se observó diferencia en la dinámica de digestión de partículas con tamaño menor a 0.01 cm y con 25 y 75% de componentes de fácil biodegradación. La dinámica de los AGV indica que la inhibición de la DA de RFV en este estudio no es consecuencia de acumulación de AGV.

6.2 Trabajo futuro

Con la información generada respecto al patrón de flujo y la cinética de degradación anaerobia de RFV se abre la oportunidad de seguir avanzando en el entendimiento del RAFAELL. Las líneas de investigación abiertas incluyen aspectos experimentales y teóricos:

Experimentales:

- Es necesario estudiar los fenómenos de inhibición de la DA de residuos de frutas y verduras, con especial énfasis en la inhibición por AGV y amoníaco, además de la influencia del pH durante esos fenómenos de desestabilización.
- Con la finalidad de tener una caracterización más completa del comportamiento del digestor anaerobio estudiado en este trabajo, es deseable establecer la influencia del pH y temperatura en la eficiencia global del reactor.

Teóricos:

- Acoplar los resultados hidrodinámicos y cinéticos de este trabajo para establecer un modelo que describa la dinámica de la DA en el Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente Empacado con Lecho de Lodos que permita mejorar su operación.
- Complementar el estudio hidrodinámico con simulaciones rigurosas por medio de dinámica de fluidos computacional.
- Establecer las mejores condiciones de operación utilizando métodos de optimización basado en diseño (método de superficie de respuesta) y modelos de optimización (programación no-lineal).
- Identificar el problema de control y diseñar controladores para garantizar la operación del proceso en condiciones óptimas.

Capítulo 7. Referencias

- Abbassi-Guendouz, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Escudié, R. (2012). Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource Technology*, *111*, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174>
- Alburquerque, J. A., de la Fuente, C., Campoy, M., Carrasco, L., Nájera, I., Baixauli, C., Caravaca, F., Roldán, A., Cegarra, J., & Bernal, M. P. (2012). Agricultural use of digestate for horticultural crop production and improvement of soil properties. *European Journal of Agronomy*, *43*, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2012.06.001>
- Anderson, G. K., Campos, C. M. M., Chernicharo, C. A. L., & Smith, L. C. (1991). Evaluation of the inhibitory effects of lithium when used as a tracer for anaerobic digesters. *Water Research*, *25*(7), 755–760. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90154-I](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90154-I)
- André, L., Durante, M., Paus, A., Lespinard, O., Ribeiro, T., & Lamy, E. (2015). Quantifying physical structure changes and non-uniform water flow in cattle manure during dry anaerobic digestion process at lab scale: Implication for biogas production. *Bioresource Technology*, *192*, 660–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.022>
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T., Siegrist, H., & Vavilin, V. A. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, *45*(10), 65–73. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>
- Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R., & Buffière, P. (2015). Towards optimization of the total solid content in high-solid (dry) municipal solid waste digestion. *Chemical Engineering Journal*, *273*, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.048>
- Benbelkacem, Hassen, Garcia-Bernet, D., Bollon, J., Loisel, D., Bayard, R., Steyer, J. P., Gourdon, R., Buffière, P., & Escudié, R. (2013). Liquid mixing and solid segregation in high-solid anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, *147*, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.027>
- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., & Steyer, J.-P. (2001). Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering*, *75*(4), 424–438. <https://doi.org/10.1002/bit.10036>
- Björnsson, L., Murto, M., & Mattiasson, B. (2000). Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *54*(6), 844–849. <https://doi.org/10.1007/s002530000471>
- Borja, R., Martín, A., Sánchez, E., Rincón, B., & Raposo, F. (2005). Kinetic modelling of the hydrolysis, acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace (TPOP). *Process Biochemistry*, *40*(5), 1841–1847. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.026>
- Bouallagui, H., Lahdheb, H., Ben Romdan, E., Rachdi, B., & Hamdi, M. (2009). Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management*, *90*(5), 1844–1849. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.002>
- Bouallagui, H., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., & Hamdi, M. (2005). Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry*, *40*(3–4), 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.03.007>

- Brulé, M., Oechsner, H., & Jungbluth, T. (2014). Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: A tool for evaluation of biochemical methane potential assays. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37(9), 1759–1770. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1150-4>
- Carvalho, M., Cassidy, J., Ribeiro, J. M., Oliveira, B. A., Freitas, E. B., Roca, C., Carvalho, G., Oehmen, A., & Reis, M. A. M. (2018). Performance of a two-stage anaerobic digestion system treating fruit pulp waste: The impact of substrate shift and operational conditions. *Waste Management*, 78, 434–445. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.013>
- Chen, X. guang, Zheng, P., Guo, Y. jie, Mahmood, Q., Tang, C. jian, & Ding, S. (2010). Flow patterns of super-high-rate anaerobic bioreactor. *Bioresource Technology*, 101(20), 7731–7735. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.090>
- Chen, Y., He, J., Mu, Y., Huo, Y. C., Zhang, Z., Kotsopoulos, T. A., & Zeng, R. J. (2015). Mathematical modeling of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors: Simultaneous accounting for hydrodynamics and bio-dynamics. *Chemical Engineering Science*, 137, 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.016>
- Cho, J. K., Park, S. C., & Chang, H. N. (1995). Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresource Technology*, 52(3), 245–253. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00031-9](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00031-9)
- Christ, O., Wilderer, P. A., Angerhöfer, R., & Faulstich, M. (2000). Mathematical modeling of the hydrolysis of anaerobic processes. *Water Science and Technology*, 41(3), 61–65. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0056>
- Coker, A. K. (2001). *Modeling of chemical kinetics and reactor design*. Gulf Professional Publishing.
- Dai, X., Hua, Y., Dai, L., & Cai, C. (2019). Particle size reduction of rice straw enhances methane production under anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 293(August), 122043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122043>
- Danckwerts, P. V. (1995). Continuous flow systems. Distribution of residence times. P. V. Danckwerts, Chem. Engng Sci. 2: 1-13, 1953. *Chemical Engineering Science*, 50(24), 3855. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)81810-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81810-0)
- De Andrade Lima, L. R. P. (2006). Liquid axial dispersion and holdup in column leaching. *Minerals Engineering*, 19(1), 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.05.020>
- Di Maria, F., Barratta, M., Bianconi, F., Placidi, P., & Passeri, D. (2017). Solid anaerobic digestion batch with liquid digestate recirculation and wet anaerobic digestion of organic waste: Comparison of system performances and identification of microbial guilds. *Waste Management*, 59, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.039>
- Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C. A., & Wouwer, A. Vande. (2011). Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. In *Water Research* (Vol. 45, Issue 17, pp. 5347–5364). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.059>
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., & Greenberg, A. E. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (19th ed.). American Public Health Association.
- Edwiges, T., Frare, L., Mayer, B., Lins, L., Mi Triolo, J., Flotats, X., & de Mendonça Costa, M. S. S. (2018). Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. *Waste Management*, 71, 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.030>

- Escudié, R., Conte, T., Steyer, J. P., & Delgenès, J. P. (2005). Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor. *Process Biochemistry*, *40*(7), 2311–2323. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.004>
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). Enhanced bio-methane production from co-digestion of different organic wastes. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *33*(24), 2733–2740. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.676077>
- Fernández-Güelfo, L. A., Álvarez-Gallego, C., Sales, D., & Romero García, L. I. (2012). Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste: Methane production modeling. *Waste Management*, *32*(3), 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.11.002>
- Fernández-Rodríguez, J., Pérez, M., & Romero, L. I. (2013). Bio-methanization of organic fraction from municipal solid waste: temperature effects. *Polish Journal of Chemical Technology*, *15*(2), 99–106. <https://doi.org/10.2478/pjct-2013-0030>
- Fernández, L. C. (2006). *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. Instituto Mexicano del Petroleo, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Field, J., Sierra, R., Lettinga, G. (1986). *Ensayos anaerobios. Process of on Wastewater Anaerobic Treatments*.
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (tercera ed). Prentice Hall.
- Ganesh, R., Torrijos, M., Sousbie, P., Lugardon, A., Steyer, J. P., & Delgenes, J. P. (2014). Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: Comparison of start-up, reactor stability and process performance. *Waste Management*, *34*(5), 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.023>
- García-Gen, S., Sousbie, P., Rangaraj, G., Lema, J. M., Rodríguez, J., Steyer, J. P., & Torrijos, M. (2015). Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. *Waste Management*, *35*(1), 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.012>
- García María Monserrat, M., Carmona Sergio Esteban, V., Vargas Josefina, P., Jiménez Gabriela, Z., Pérez Alejandra, V., & Solís Carmen Kiskey, C. (2019). Two-stage anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Journal of Biotech Research*.
- Gavala, H. N., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (2003). Kinetics and modeling of anaerobic digestion process. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, *81*, 57–93. https://doi.org/10.1007/3-540-45839-5_3
- Ghosh, S., & Klass, D. L. (1978). Two-phase anaerobic digestion. *Process Biochemistry*, *13*, 15–24.
- Ghosh, S., & Pohland, F. G. (1974). Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, *46*(4), 748–759.
- Giraldo-Gomez, E., Goodwin, S., & Switzenbaum, M. S. (1992). Influence of mass transfer limitations on determination of the half saturation constant for hydrogen uptake in a mixed-culture CH₄-producing enrichment. *Biotechnology and Bioengineering*, *40*(7), 768–776. <https://doi.org/10.1002/bit.260400704>
- Goel, R., Mino, T., Satoh, H., & Matsuo, T. (1998). Comparison of hydrolytic enzyme systems in pure culture and activated sludge under different electron acceptor conditions. *Water Science and Technology*, *37*(4–5), 335–343. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00126-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00126-7)

- Grady, C. P. L., Smets, B. F., & Barbeau, D. S. (1996). Variability in kinetic parameter estimates: A review of possible causes and a proposed terminology. In *Water Research* (Vol. 30, Issue 3, pp. 742–748). Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00199-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00199-9)
- Grimberg, S. J., Hilderbrandt, D., Kinnunen, M., & Rogers, S. (2015). Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-phase pilot scale digester - Assessment of variable loadings on system performance. *Bioresource Technology*, *178*, 226–229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.001>
- Gujer, W., & Zehnder, A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, *15*(8–9), 127–167. <https://doi.org/10.2166/wst.1983.0164>
- Haldane, J. B. S. (1930). *Enzymes*. Longmans, Green.
- Hamdi, M. (1996). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry*, *31*(2), 105–110. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)00035-6](https://doi.org/10.1016/0032-9592(95)00035-6)
- Hamdi, S., Schiesser, W., & Griffiths, G. (2007). Method of lines. *Scholarpedia*, *2*(7), 2859. <https://doi.org/10.4249/scholarpedia.2859>
- Heertjes, P. M., Kujivenhoven, L. I., & van der Meer, R. R. (1982). Fluid flow pattern in upflow reactors for anaerobic treatment of beet sugar factory wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, *24*(2), 443–459. <https://doi.org/10.1002/bit.260240214>
- Hill, D. T., & Barth, C. L. (1977). A Dynamic Model for Simulation of Animal Waste Digestion. In *Journal (Water Pollution Control Federation)* (Vol. 49, pp. 2129–2143). Wiley. <https://doi.org/10.2307/25039421>
- Hobson, P. N. (1987). A model of some aspects of microbial degradation of particulate substrates. *Journal of Fermentation Technology*, *65*(4), 431–439. [https://doi.org/10.1016/0385-6380\(87\)90140-3](https://doi.org/10.1016/0385-6380(87)90140-3)
- Holland, F., & Bragg, R. (1995). *Fluid flow for chemical and process engineers*. <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=Pk66-hNl2skC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Holland+y+Bragg,+1995&ots=iVsdGqGj19&sig=H0EuTZX2-CUtp7CAMOWR1xWO9RI>
- Ierusalimsky, N. D. (1967). Bottle-necks in metabolism as growth rate controlling factors. *HMSO*.
- Ilankoon, I. M. S. K., Cole, K. E., & Neethling, S. J. (2013). Measuring hydrodynamic dispersion coefficients in unsaturated packed beds: Comparison of PEPT with conventional tracer tests. *Chemical Engineering Science*, *89*, 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.11.013>
- INECC, S. (2013). *Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos*.
- Izumi, K., Okishio, Y. ki, Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., & Toda, T. (2010). Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*, *64*(7), 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.013>
- J, S., Lohit Kumar S, G., & B, R. (2017). Kinetic Modeling of Mixed Culture Process of Anaerobic Co-digestion of Vegetable Wastes with Pistia stratiotes: A Scientific Attempt on Biomethanation. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, *09*(01), 554–566. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000341>
- Ji, C., Kong, C. X., Mei, Z. L., & Li, J. (2017). A Review of the Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Waste. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *183*(3), 906–922.

<https://doi.org/10.1007/s12010-017-2472-x>

- Ji, J. Y., Zheng, K., Xing, Y. J., & Zheng, P. (2012). Hydraulic characteristics and their effects on working performance of compartmentalized anaerobic reactor. *Bioresource Technology*, *116*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.026>
- Khalekuzzaman, M., Hasan, M., Haque, R., & Alamgir, M. (2018). Hydrodynamic performance of a hybrid anaerobic baffled reactor (HABR): Effects of number of chambers, hydraulic retention time, and influent temperature. *Water Science and Technology*, *78*(4), 968–981. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.379>
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. In *Waste Management* (Vol. 31, Issue 8, pp. 1737–1744). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Kim, M. S., Kim, D. H., & Yun, Y. M. (2017). Effect of operation temperature on anaerobic digestion of food waste: Performance and microbial analysis. *Fuel*, *209*, 598–605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.033>
- Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Harmand, J., & Sayadi, S. (2019). Modeling the anaerobic co-digestion of solid waste: From batch to semi-continuous simulation. *Bioresource Technology*, *274*(September 2018), 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.065>
- Lauwers, J., Appels, L., Thompson, I. P., Degève, J., Van Impe, J. F., & Dewil, R. (2013). Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science*, *39*(4), 383–402. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2013.03.003>
- Lawrence, A. W., & McCarty, P. L. (1969). Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, *41*, R1–R17.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reactor engineering*. John Wiley & Sons. Inc.
- Li, D., Huang, X., Wang, Q., Yuan, Y., Yan, Z., Li, Z., Huang, Y., & Liu, X. (2016). Kinetics of methane production and hydrolysis in anaerobic digestion of corn stover. *Energy*, *102*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.074>
- Li, Sheng nan, Nan, J., Li, H. yu, & Yao, M. (2015). Comparative analyses of hydraulic characteristics between the different structures of two anaerobic baffled reactors (ABRs). *Ecological Engineering*, *82*, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.095>
- Li, Shengnan, Nan, J., & Gao, F. (2016). Hydraulic characteristics and performance modeling of a modified anaerobic baffled reactor (MABR). *Chemical Engineering Journal*, *284*, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.129>
- Li, Yangyang, Jin, Y., Li, H., Borrion, A., Yu, Z., & Li, J. (2018). Kinetic studies on organic degradation and its impacts on improving methane production during anaerobic digestion of food waste. *Applied Energy*, *213*(January), 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.033>
- Li, Yebo, Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Issue 1, pp. 821–826). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042>
- Li, Yue, Chen, Y., & Wu, J. (2019). Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied Energy*, *240*(January), 120–137. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>
- Lin, C. Y., Sato, K., Noike, T., & Matsumoto, J. (1986). Methanogenic digestion using mixed substrate of

- acetic, propionic and butyric acids. *Water Research*, 20(3), 385–394. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90088-6)
- Liotta, F., d'Antonio, G., Esposito, G., Fabbricino, M., Frunzo, L., van Hullebusch, E. D., Lens, P. N. L., & Pirozzi, F. (2014). Effect of moisture on disintegration kinetics during anaerobic digestion of complex organic substrates. *Waste Management & Research : The Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 32(1), 40–48. <https://doi.org/10.1177/0734242X13513827>
- Lowry, O. ., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., & Randall, R. J. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193, 265–275.
- Martin, A. D. (2000). Interpretation of residence time distribution data. *Chemical Engineering Science*, 55(23), 5907–5917. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00108-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00108-1)
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74(1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- Mata-Alvarez, Joan, Llabrés, P., Cecchi, F., & Pavan, P. (1992). Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: Experimental study. *Bioresource Technology*, 39(1), 39–48. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90054-2](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90054-2)
- McCarty, P. L. (1966). Kinetics of waste assimilation in anaerobic treatment. *Developments in Industrial Microbiology*.
- Méndez-Romero, D. C., López-López, A., Vallejo-Rodríguez, R., & León-Becerril, E. (2011). Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(3), 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.02.002>
- Merlin Christy, P., Gopinath, L. R., & Divya, D. (2014). A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 34, pp. 167–173). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.010>
- Moguel-Castañeda, J. G., Puebla, H., Méndez-Acosta, H. O., & Hernandez-Martinez, E. (2020). Modeling pH and temperature effects on the anaerobic treatment of tequila vinasses. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, October 2019. <https://doi.org/10.1002/jctb.6361>
- Monlau, F., Sambusiti, C., Ficara, E., Aboulkas, A., Barakat, A., & Carrère, H. (2015). New opportunities for agricultural digestate valorization: Current situation and perspectives. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 8, Issue 9, pp. 2600–2621). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ee01633a>
- Monroy, O. (1998). *Modelamiento y control de un sistema de digestion anaerobia en dos etapas*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Montalvo, S., & Guerrero, L. (2003). *Tratamiento anaerobio de residuos*. Universidad Técnica Federico Santa María.
- Mottet, A., Ramirez, I., Carrère, H., Déléris, S., Vedrenne, F., Jimenez, J., & Steyer, J. P. (2013). New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model. *Chemical Engineering Journal*, 228, 871–881. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.082>

- Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A. K., Rubindamayugi, M. S. T., & Mattiasson, B. (2006). Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renewable Energy*, *31*(14), 2385–2392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>
- Mu, S. J., Zeng, Y., Wu, P., Lou, S. J., & Tartakovsky, B. (2008). Anaerobic digestion model no. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: I. Model development. *Bioresource Technology*, *99*(9), 3665–3675. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.060>
- Nasir, I. M., Ghazi, T. I. M., & Omar, R. (2012). Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: A review. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 95, Issue 2, pp. 321–329). Springer. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4152-7>
- Nopharatana, A., Pullammanappallil, P. C., & Clarke, W. P. (2007). Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor. *Waste Management*, *27*(5), 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.04.010>
- Novak, J. T., & Carlson, D. (1970). The Kinetics of Anaerobic Long Chain Fatty Acid Degradation. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, *42*, 1932–1943.
- Panigrahi, S., & Dubey, B. K. (2019). A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renewable Energy*, *143*, 779–797. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.040>
- Pavlostathis, S. G., & Giraldo-Gomez, E. (1991a). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*, *21*(5–6), 411–490.
- Pavlostathis, S. G., & Giraldo-Gomez, E. (1991b). Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, *24*(8), 35–59. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0217>
- Peña, M. R., Mara, D. D., & Avella, G. P. (2006). Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. *Water Research*, *40*(3), 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.021>
- Rajagopal, R., & Béline, F. (2011). Anaerobic hydrolysis and acidification of organic substrates: Determination of anaerobic hydrolytic potential. *Bioresource Technology*, *102*(10), 5653–5658. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.068>
- Ravindran, R., & Jaiswal, A. K. (2016). A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. In *Bioresource Technology* (Vol. 199, pp. 92–102). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106>
- Raynal, J., Delgenès, J. P., & Moletta, R. (1998). Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource Technology*, *65*(1–2), 97–103. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00009-1)
- Ren, T. T., Mu, Y., Yu, H. Q., Harada, H., & Li, Y. Y. (2008). Dispersion analysis of an acidogenic UASB reactor. *Chemical Engineering Journal*, *142*(2), 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.028>
- Ren, Y., Yu, M., Wu, C., Wang, Q., Gao, M., Huang, Q., & Liu, Y. (2018). A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. In *Bioresource Technology* (Vol. 247, pp. 1069–1076). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.109>
- Rivera, F. F., Cruz-Díaz, M. R., Rivero, E. P., & González, I. (2010). Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions. *Electrochimica Acta*, *56*(1),

361–371. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.069>

- Rocamora, I., Wagland, S. T., Villa, R., Simpson, E. W., Fernández, O., & Bajón-Fernández, Y. (2020). Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology*, 299(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>
- Rodríguez, D. C., & Peñuela, G. A. (2017). Hydrodynamic Performance of an Expanded Granular Sludge Bed Reactor for the Removal of Organic Matter. *Environmental Engineering Science*, 34(2), 80–88. <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0070>
- Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G., & Lettinga, G. (2000). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, 41(3), 17–24. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0051>
- Sarathai, Y., Koottatep, T., & Morel, A. (2010). Hydraulic characteristics of an anaerobic baffled reactor as onsite wastewater treatment system. *Journal of Environmental Sciences*, 22(9), 1319–1326. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60257-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60257-6)
- Terashima, M., Goel, R., Komatsu, K., Yasui, H., Takahashi, H., Li, Y. Y., & Noike, T. (2009). CFD simulation of mixing in anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, 100(7), 2228–2233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.069>
- Van, D. P., Fujiwara, T., Leu Tho, B., Song Toan, P. P., & Hoang Minh, G. (2019). A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends. *Environmental Engineering Research*, 25(1), 1–17. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.334>
- van Lier, J. (2013). *IV curso internacional de tratamiento anaerobio de aguas residuales industriales con reactores UASB-GSB*.
- Vavilin, V. A., Fernandez, B., Palatsi, J., & Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28(6), 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Vavilin, V. A., Rytov, S. V., & Lokshina, L. Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 56(2–3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00034-X)
- Veeken, A., & Hamelers, B. (1999). Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology*, 69(3), 249–254. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00188-6)
- Verrier, D., Roy, F., & Albagnac, G. (1987). Two-phase methanization of solid vegetable wastes. *Biological Wastes*, 22(3), 163–177. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(87\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0269-7483(87)90022-X)
- Vian, J., Viguera-Carmona, S. E., Velasco-Pérez, A., & Puebla, H. (2020). A Novel Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Solid-State Reactor for the Treatment of Fruit and Vegetable Waste. *Environmental Engineering Science*, 37(5), 373–381. <https://doi.org/10.1089/ees.2019.0369>
- Viturtia, A. M., Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., & Fazzini, G. (1989). Two-phase anaerobic digestion of a mixture of fruit and vegetable wastes. *Biological Wastes*, 29(3), 189–199. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(89\)90130-4](https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90130-4)
- Wang, B., Strömberg, S., Li, C., Nges, I. A., Nistor, M., Deng, L., & Liu, J. (2015). Effects of substrate concentration on methane potential and degradation kinetics in batch anaerobic digestion.

- Bioresource Technology*, 194, 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.034>
- Wu, Y., Wang, C., Liu, X., Ma, H., Wu, J., Zuo, J., & Wang, K. (2016). A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment. *Bioresource Technology*, 211, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.050>
- Xiao, X., Zhang, R., He, Y., Li, Y., Feng, L., Chen, C., & Liu, G. (2013). Influence of particle size and alkaline pretreatment on the anaerobic digestion of corn stover. *BioResources*, 8(4), 5850–5860. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.5850-5860>
- Xu, F., Li, Y., Ge, X., Yang, L., & Li, Y. (2018). Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 247(July 2017), 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.020>
- Xu, F., Wang, Z. W., Tang, L., & Li, Y. (2014a). A mass diffusion-based interpretation of the effect of total solids content on solid-state anaerobic digestion of cellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 167, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.114>
- Xu, F., Wang, Z. W., Tang, L., & Li, Y. (2014b). A mass diffusion-based interpretation of the effect of total solids content on solid-state anaerobic digestion of cellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 167, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.114>
- Yang, Y., Chen, Q., Guo, J., & Hu, Z. (2015). Kinetics and methane gas yields of selected C1 to C5 organic acids in anaerobic digestion. *Water Research*, 87(1), 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.012>
- Yu, L., & Wensel, P. C. (2013). Mathematical Modeling in Anaerobic Digestion (AD). *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, s4. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.s4-003>
- Yuan, H., & Zhu, N. (2016). Progress in inhibition mechanisms and process control of intermediates and by-products in sewage sludge anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.261>
- Zaman, A. U. (2010). Comparative study of municipal solid waste treatment technologies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7(2), 225–234. <https://doi.org/10.1007/BF03326132>
- Zeng, Y., Mu, S. J., Lou, S. J., Tartakovsky, B., Guiot, S. R., & Wu, P. (2005). Hydraulic modeling and axial dispersion analysis of UASB reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 25(2), 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.04.024>
- Zeshan, Karthikeyan, O. P., & Visvanathan, C. (2012). Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresource Technology*, 113, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.028>
- Zhang, L., Loh, K., & Zhang, J. (2019). Bioresource Technology Reports Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes : Current status and prospects. *Bioresource Technology Reports*, 5(August 2018), 280–296. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.07.005>
- Zhang, Y., & Banks, C. J. (2013). Impact of different particle size distributions on anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management*, 33(2), 297–307. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.024>
- Zhao, C., Yan, H., Liu, Y., Huang, Y., Zhang, R., Chen, C., & Liu, G. (2016). Bio-energy conversion performance, biodegradability, and kinetic analysis of different fruit residues during discontinuous anaerobic digestion. *Waste Management*, 52, 295–301.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.028>

Zuo, Z., Wu, S., Zhang, W., & Dong, R. (2013). Effects of organic loading rate and effluent recirculation on the performance of two-stage anaerobic digestion of vegetable waste. *Bioresource Technology*, *146*, 556–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.128>