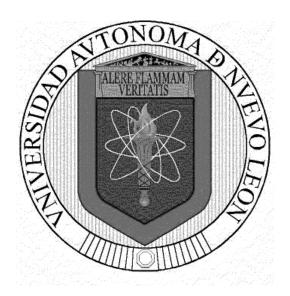
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Digestión anaerobia de residuos agroindustriales:

Modificación al ADM1 fundamentada con Data Science

Por

Uriel Galván Arzola

Como requisito para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables

"Digestión Anaerobia de Residuos Agroindustriales: Modificación al *ADM1* fundamentada con *Data Science*"

Aprobación de la Tesis:

DR. PASIANO RIVAS GARCÍA

Presidente

DR. RICARDO GÓMEZ GONZÁLEZ

Secretario

DR. CARLOS ENRIQUE ESCÁRCEGA GONZÁLEZ

Vocal

DR. SERGIO VALLE CERVANTES

Vocal

DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ

Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Estudios de Posgrado

"Digestión Anaerobia de Residuos Agroindustriales: Modificación al *ADM1* fundamentada con *Data Science*"

Revisión de la Tesis:

DR. PASIANO RIVAS GARCÍA

Asesor

DR. RICARDO GÓMEZ GONZÁLEZ

Comité tutorial

DR. CARLOS ENRIQUE ESCÁRCEGA GONZÁLEZ

Comité tutokia

DR. JOSÉ ÁNGEL LOREDO MEDRANO

Comité tutorial

DR. ROBERTO VALENCIA VÁZQUEZ

Co-Asesor

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Uriel Galván Arzola

Fecha de examen de grado: 24 de abril 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: "Digestión Anaerobia de Residuos Agroindustriales: Modificación al ADM1 fundamentada con Data Science"

Número de páginas: 157

Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos sustentables

Propósito y Método de estudio: El modelo de la digestión anaerobia número uno (ADM1) es el modelo matemático más ampliamente usado para representar la digestión anaerobia. Este modelo mecanístico es relativamente flexible; sin embargo, muchos de sus modificaciones obedecen a tendencias específicas. Este trabajo propone varias modificaciones al modelo a partir de un análisis exhaustivo de información científica y de un diagnóstico de biodigestores mediante determinación de parámetros para realizar una modificación pertinente al modelo; para posteriormente, verificar la representatividad del ajuste con un caso de estudio; con la intención de validar la modificación con condiciones operacionales reales; y que sirva como estrategia para proponer mejoras futuras en los sistemas de gestión estudiados: lagunas anaerobias cubiertas.

Conclusiones y contribuciones: Este análisis validó la utilidad del uso de Data Science para encontrar áreas de oportunidad a partir de grandes cantidades de información. En Latinoamérica, cerca del 65% de los biodigestores son lagunas anaeróbicas cubiertas (LACs), de las cuales el 77% tiene como función la gestión de residuos y no como procesos de conversión de residuos en energía. El análisis de las LACs en Latinoamérica a escala de laboratorio es escaso, posiblemente propiciado por su elevado volumen de operación, elevado tiempo de retención hidráulica y la mala fama que las LACs han ganado durante años como estrategias de manejo/valorización de residuos agroindustriales. Se realizó un diagnóstico basado en Data Science y en determinación de parámetros fisicoquímicos, bioquímicos y bromatológicos de algunos biodigestores instalados en LACs, sustentados en análisis de datos, para profundizar en la fenomenología de las LACs con el fin de incluirla en un modelo matemático. El modelado matemático es una estrategia funcional para representar y estudiar esta problemática en este contexto; ayudando a evaluar escenarios con fines de reaprovechar las LACs empleando los recursos disponibles; pero se debe considerar que varios de los emplazamientos donde se encuentran los biodigestores carecen de los recursos para efectuar algunas determinaciones. Las modificaciones pertinentemente propuestas al modelo matemático ayudaron a que el ADM1 representara estos sistemas de gestión de residuos evaluando un caso de estudio; los cambios al modelo mostraron un ajuste de 0.0306 de error medio absoluto para la simulación de un parámetro global: la producción de biogás; al incorporar las fenomenologías más importantes que se pudieron identificar: la sedimentación de lodos e influencia de temperatura en las LACs.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Pasiano Rivas García

TABLA DE CONTENIDO

| 1 | IN | TRODUCCIÓN | 1 |
|---|-------------|---|----|
| | 1.1 | Residuos sólidos a nivel mundial | 1 |
| | 1.2 | Residuos agroindustriales | 2 |
| | 1.3 | Principales alternativas de gestión de residuos agroindustriales | 2 |
| | 1.4 | Plantas de biogás | 5 |
| | 1.5 | Problemas que ocasionan baja producción de metano | 7 |
| | 1.6 | Alternativas para contrarrestar los fenómenos de inhibición | 7 |
| | 1.7 | Modelado matemático de la digestión anaerobia | 9 |
| | 1.8 | El modelo de digestión anaerobia no. 1 (ADM1) | 10 |
| | 1.9 | Investigación y problemas reales de la digestión anaerobia | 10 |
| | 1.10 | Ciencia de los datos (Data Science) | 11 |
| | 1.11 | Herramientas de Data Science y modelado matemático | 11 |
| 2 | HI | PÓTESIS | 14 |
| 3 | OF | BJETIVOS | 15 |
| | 3.1 | Objetivo general | 15 |
| | 3.2 | Objetivos específicos | 15 |
| 4 | | ORTACIÓN CIENTÍFICA | |
| 5 | MI | ETODOLOGÍA | 17 |
| | 5.1 | Recopilación y análisis de la información empleando Data Science | 17 |
| | 5.1 | 1 Creación de la base de datos | 17 |
| | 5.1 | 2 Gestión de datos | 20 |
| | 5.1 | 3 Análisis de los datos | 21 |
| | 5.1 | 4 Identificación y análisis de hallazgos | 22 |
| | 5.2 | Modelado matemático de la digestión anaerobia | 23 |
| | 5.2 | 1 Planteamiento y solución del <i>ADM1</i> | 23 |
| | 5.2 sist | Desarrollo de la propuesta de modificación: diagnóstico de los premas de gestión de residuos agroindustriales | |
| | 5.2 | .3 Desarrollo de la modificación propuesta al <i>ADM1</i> | 42 |
| | 5.3 | Validación del modelo | 49 |
| | 5.3 | 1 Implementación del <i>ADM1</i> modificado en un caso de estudio | 49 |
| | 5.3 | 2 Validación numérica de la modificación | 50 |
| 6 | RE | SULTADOS Y DISCUSIÓN | 51 |
| | 6.1 | Análisis de los datos obtenidos mediante Data Science | 51 |

| | 6.1.1 agroind | Contexto de las principales tecnologías de gestión de residuos ustriales51 |
|----|--|--|
| | 6.1.2 | Las lagunas anaerobias cubiertas |
| | 6.1.3 | Contexto latinoamericano de las lagunas anaerobias cubiertas53 |
| | 6.1.4 latinoan | Características generales y condiciones operacionales de las LACs nericanas |
| | 6.1.5 cubierta | Problemáticas y fenómenos de inhibición en las lagunas anaerobias s de Latinoamérica |
| | 6.1.6 | Pertinencia de la investigación científica |
| | 6.1.7 inhibicio | Análisis estadístico de las condiciones operacionales y los fenómenos de ón |
| | 6.2 Mo | delado matemático de las lagunas anaerobias67 |
| | 6.2.1 | Diagnóstico de lagunas anaerobias cubiertas |
| | 6.2.2 mediant | Representatividad de la fenomenología de las lagunas anaerobias cubiertas e el <i>ADM1</i> |
| | 6.2.3 estudio | r |
| 7 | CONC | LUSIONES103 |
| 8 | RECO | MENDACIONES Y TRABAJO FUTURO107 |
| В | IBLIOGR | |
| | 1ATERIAI | AFÍA108 |
| N. | | AFÍA108 L COMPLEMENTARIO (APÉNDICES)129 |
| M | | |
| M | Apéndice . | L COMPLEMENTARIO (APÉNDICES)129 |
| M | Apéndice : | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |
| M | Apéndice Apéndice Apéndice | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |
| M | Apéndice Apéndice Apéndice de dispersi | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |
| M | Apéndice Apéndice Apéndice de dispersi Apéndice | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |
| M | Apéndice Apéndice Apéndice de dispersi Apéndice Apéndice | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |
| M | Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |
| M | Apéndice Apéndice de dispersi Apéndice de Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice Apéndice | A. Parámetros cinéticos del <i>ADM1</i> |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | 1. Etapas de la digestión anaerobia. | 5 |
|----------|--|--------|
| _ | 2. Publicaciones de modelado matemático de la digestión anaerobia | |
| | 3. Proceso metodológico del proyecto de investigación. | |
| _ | 4. Esquema metodológico para la creación de la base de datos y su análisis | |
| | 5. Sistema de reacción contemplado en el ADM1. | |
| | 6. Procesos de bioconversión considerados en el <i>ADM1</i> | |
| | 7. Reacciones catabólicas de la digestión anaerobia contempladas en el Al | |
| | 0 1 | |
| Figura | 8. Descripción de una ecuación de diseño. | 29 |
| | 9. Transferencia de masa interfacial. | |
| | 10. Diagrama de flujo de solución numérica del <i>ADM1</i> | |
| | 11. Tipos de biorreactor y escala (panorama mundial). | |
| | 12. Lagunas y sustratos en Latinoamérica | |
| | 13. Fenómenos inhibitorios en la base de datos de las LACs de Latinoaméric | |
| | 14. Pertinencia de la investigación científica y ámbito de estudio | |
| _ | 15. Esquema de las lagunas anaerobias cubiertas | |
| Figura | 16. Ubicación geográfica de LACs muestreadas y granjas lecheras | 69 |
| Figura | 17. Distribución del potencial redox en las LACs muestreadas | 74 |
| Figura | 18. Pruebas de potencial bioquímico para metano, sólidos y grupos microbia | anos. |
| | | 75 |
| Figura | 19. Tasas de producción de metano de las distintas zonas de la laguna y frac | cción |
| hidroliz | able de materia orgánica | 76 |
| Figura | 20. Distribución de los valores de referencia de los parámetros analizados e | en las |
| LACs | | 77 |
| Figura | 21. Distribución del análisis elemental y relación carbono/nitrógeno | 80 |
| Figura | 22. Análisis de componente principales (<i>PCA</i>) | 84 |
| Figura | 23. Clustering empleando k-means | 86 |
| Figura | 24. Áreas de oportunidad en el modelado de las lACs | 89 |
| | 25. Gráficos de las funciones de temperatura | |
| Figura | 26. Comparación de las modificaciones hechas en el ADM1. | 92 |
| Figura | 27. Producción de biogás del caso de estudio y su simulación con el A | DM1 |
| modific | ado | 93 |
| | 28. Concentración de la biomasa (simulada) | |
| Figura | 29. Ácidos grasos volátiles (simulados) | 95 |
| Figura | 30. pH (simulado y registrado) | 96 |
| _ | 31. Calidad el biogás (simulado) | |
| | 32. Nitrógeno inorgánico (simulado) | |
| | 33. Comparativa de biogás simulado y experimental, con nitrógeno | |
| | 34. Acumulación de lodos (simulado) | |
| Figura | 35. Balance global de masa (simulado) | 101 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla 1. Estructura general de la base de datos |
|---|
| Tabla 2. Nomenclatura del <i>ADM1</i> . |
| Tabla 3. Procedimientos de determinación de parámetros fisicoquímicos y |
| bromatológicos. |
| Tabla 4. Digestores anaerobios en Latinoamérica y sustratos |
| Tabla 5. Condiciones operacionales y rendimientos de las lagunas anaerobias cubiertas |
| ubicadas en Latinoamérica57 |
| Tabla 6. Niveles de inhibición de diferentes sustancias de las LACs latinoamericanas62 |
| Tabla 7. Principales correlaciones estadísticas de factores en lagunas anaerobias |
| latinoamericanas. 65 |
| Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos y análisis bromatológico de las zonas de las LACs.70 |
| Tabla 9. Resultados del análisis elemental y relación carbono/nitrógeno78 |
| Tabla 10. Análisis de la composición del biogás de las LACs muestreadas |
| Tabla 11. Valores de p para los parámetros fisicoquímicos y bromatológicos analizados er |
| las diferentes zonas con un valor de alfa (α) de 0.0582 |
| Tabla 12. Inicialización general para validación de LACs |
| Tabla 13. Inicialización propuesta del caso de estudio 91 |
| Tabla 14. Trabajo futuro y recomendaciones |
| Tabla 15. Parámetros cinéticos del ADM1 (Anexo) |
| Tabla 16. Ecuaciones de diseño de los componentes solubles (Anexo)131 |
| Tabla 17. Ecuaciones de diseño de los componentes particulados (Anexo)132 |
| Tabla 18. Ecuaciones de diseño de los componentes solubles con acumulación de lodos |
| (Anexo) |
| Tabla 19. Ecuaciones de diseño de los componentes insolubles con acumulación de lodos |
| (Anexo) |
| Tabla 20. Ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos (Anexo) |
| Tabla 21. Ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos que incluyen el factor de |
| dispersión propuesto (D)137 |
| Tabla 22. Ecuaciones de procesos ácido-base (Anexo) |
| Tabla 23. Ecuaciones complementarias ácido-base (Anexo) |
| Tabla 24. Parámetros fisicoquímicos y análisis bromatológico de las zonas de las LACs |
| (valores con medianas y desviación estándar de la media) [Anexo]145 |
| Tabla 25. Parámetros fisicoquímicos y análisis bromatológico del influente y efluente |
| (valores en medianas y desviación estándar de la media) [Anexo]145 |
| Tabla 26. Resultados del análisis elemental y relación C/N (valores con medianas y |
| desviación estándar de la media) [Anexo]140 |

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Lore por su apoyo y amor incondicional;
a mis hijos Eric y Suri por ser mi mayor motivación;
a mis padres, mi gran ejemplo y admiración; y a mi hermano por su apoyo;
a mis compañeros y amigos del posgrado por su disposición a ayudarme siempre;
a mi compadre José y mi primo Joel por su apoyo en los momentos difíciles;
a mi director de tesis y amigo, el Dr. Pasiano Rivas;
a mi codirector y amigo, el Dr. Roberto Valencia;
y a los miembros del comité por su guía.

Al posgrado en Ciencias de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León; al Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología; a la Unidad de Posgrado, Investigación y Desarrollo Tecnológico del Tecnológico Nacional de México, campus Durango; y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Residuos sólidos a nivel mundial

La generación de residuos es proporcional al crecimiento de la población humana y de sus distintos requerimientos^[1]. Al año se generan 5.4 Gt de residuos sólidos a nivel global (municipales, de manejo especial y peligrosos). Aproximadamente el 33% de ellos no se gestiona adecuadamente^[2]. Países como China e India con el 18% de la población mundial cada uno^[3], generan el 15 y 12% del total de los residuos globales, respectivamente; donde la gran cantidad de población que poseen y el acelerado crecimiento económico promueven grandes cantidades de insumos que parcialmente se convierten en desperdicios. Estados Unidos con poco más de una quinta parte de la población de la India (331 M de personas), genera la misma cantidad de residuos que el país asiático, debido en parte a la cultura de consumo y alto poder adquisitivo de sus habitantes (USD 65,297 anuales)^[4]. Canadá genera los mismos residuos que México, pero con una quinta parte de nuestra población (37 M), evidenciando una cultura consumista e ingresos *per cápita* elevado (USD 46,189 a⁻¹)^[5].

México genera el 2% de los residuos totales a nivel mundial. El 62% provienen del sector primario, uno de los principales generadores de residuos agroindustriales; la industria de la transformación produce el 23% y del sector de servicios el 15% [6,7]; 130 Mt a⁻¹ de residuos [8] (aproximadamente la mitad corresponden al tipo orgánico [1]); de los cuales en 35% son residuos sólidos municipales (RSU), 63% son residuos de manejo especial (RME) y el restante 2% son residuos peligrosos (RP) [9].

De la totalidad de residuos generados a nivel mundial, se estima que más del 60% de ellos son residuos agroindustriales^[6], la gran mayoría provenientes de la agricultura y ganadería intensiva.

1.2 Residuos agroindustriales

Al año se generan más 3.3 Gt de residuos agroindustriales en el mundo^[4]. Estados Unidos, India, Europa, y China son los principales generadores con 467, 461, 385 y 345 Mt a⁻¹, respectivamente^[2]. En Latinoamérica los principales generadores son Brasil con 247, México con 196 y Argentina con 110 Mt a^{-1[5]}.

Los residuos agroindustriales son productos orgánicos generados a partir de la industrialización de productos primarios, y que ya no son útiles al proceso que los creo^[10]; tales como la crianza de ganado intensiva, industria alimentaria, procesamiento de cultivos; el estiércol bovino, residuos de frutas y vegetales son ejemplos de este tipo de residuos. La mayoría tienen alto contenido de componentes lignocelulósicos, difíciles de degradar; y lipídicos que al hidrolizarse en ácidos grasos de cadena larga (AGCL) en exceso, pueden incidir negativamente en la β -oxidación y en la metanogénesis^[11]. La composición aproximada de los residuos agroindustriales dependiendo de su origen y del proceso que los creo es: celulosa, 40 - 50%; carbohidratos, 32 - 72%; hemicelulosa, 20 - 30%; lignina, 10 - 25%; grasas, 3 - 30%; proteínas, 2 - 30% y cenizas, 2 - 10%^[12]. Actualmente existen algunos procesos que nos ayudan a degradar estos residuos.

1.3 Principales alternativas de gestión de residuos agroindustriales

Existen diferentes alternativas de gestión los residuos agroindustriales, la incineración, gasificación y pirólisis son alterativas atractivas, pues logran reducir el volumen de residuos en hasta un 85% [13]. Japón trata alrededor del 70% de sus residuos agroindustriales por incineración [14]. La principal diferencia entre éstos métodos térmicos radica en la combustión: en presencia de oxígeno en exceso para la incineración; y en ausencia o baja concentración de oxígeno para pirólisis y gasificación [15]; estos procesos reducen el uso de rellenos sanitarios y es posible obtener productos de valor agregado, como carbón [16]; pero suelen ser complejos y tienen costos de operación elevados de alrededor de USD 55 t resiudo-1 a-1[17].

Existen otras estrategias de gestión de agroindustriales baratas; por ejemplo, Alemania basa la gestión de hasta en un 60% sus estos residuos mediante compostaje, digestión anaerobia (DA) y el reciclaje. El compostaje es un proceso bio-oxidativo que básicamente puede producir materiales biológicamente estables aptos para ser usados como biofertilizantes; pero del cual no es posible recuperar energía directamente^[18]. El reciclaje proporciona la posibilidad de reutilizar los materiales, pero los residuos agroindustriales al ser de manejo especial y orgánicos, es complicado implementar esta alternativa^[19]. Además, para el caso de los residuos orgánicos o desechos de comida, es más recomendable evitar su generación, ya que esto reduce hasta en 20 veces la generación de gases de efecto invernadero (GEI)^[20].

En Latinoamérica, países como México y Chile basan la gestión de sus residuos de comida, como frutas y vegetales en rellenos sanitarios (> 80%), con costos de operación bajos, comparativamente a las estrategias anteriores (aproximadamente USD 2 t a⁻¹)^[17], pero los residuos agroindustriales escapan a éste tipo de mecanismos de gestión, ya que estos se generan en procesos intensivos de producción pecuaria y agrícola, que se caracterizan por estar lejos de los contornos urbanos y con poco acceso a rellenos sanitarios, por lo que el mecanismo mediante el cual son gestionados se basa en la deposición directa en tierras de cultivo (más del 50%) y solo el 11% son tratados mediante composta o digestión anaerobia^[21].

La digestión anaerobia es un proceso mediante el cual microorganismos anaerobios descomponen material biodegradable, produciendo biogás como insumo bioenergético; y digestato; como productos principales. Esta estrategia produce 70% menos emisiones de GEI que el relleno sanitario (sin sistemas de recolección de biogás) y en 48% menos comprado con incineración; reduce olores hasta en 80% y estabiliza biológicamente sustratos, reduciendo hasta en 95 % agentes patógenos en el digestato; además, genera de 5 a 6 veces menos lodos que el tratamiento aerobio de aguas residuales^[22]. El biogás generalmente contiene de 60 a 70% de metano, dióxido de carbono de 30 a 40% y otros gases en menores proporciones; puede sustituir parcialmente combustibles fósiles; ya que 1 m³ de biogás puede producir la misma energía que 0.6 L de diésel, 0.7 kg de carbón o 0.6 m³ de gas natural^[23].

El digestato, material residual que se genera a partir de la digestión anaeróbica, puede ser utilizado como mejorador de suelos o biofertilizante^[24]; debido a su contenido de bioinoculantes (consorcios microbianos) responsables de la fijación de nitrógeno, solubilización y movilización de fosfatos, desarrollo vegetal por rizobacterias y movilización de zinc y potasio en el suelo^[25]. Este efluente contiene además macronutrientes (nitrógeno, fosforo y potasio) en niveles que pueden ir del 1 al 8 %; incluso al 20% para digeridos de procedencia mineral; y micronutrientes (Ca, Mg, C, S, otros) dependiendo del origen del biofertilizante con una relación carbono-nitrógeno cercana al 25^[26]; relación beneficiosa dependiendo las necesidades del suelo^[27].

El proceso de la digestión anaerobia se lleva a cabo en varias etapas simultaneas. En la hidrólisis; compuestos orgánicos complejos (con distintos contenidos de proteínas, carbohidratos y lípidos) son hidrolizados a compuestos orgánicos solubles. Los aminoácidos, azucares, alcoholes y AGCL son fermentados en ácidos grasos volátiles (AGVs) como el ácido acético, propiónico, valérico y butírico en la etapa de acidogénesis. En la acetogénesis los AGVs son transformados en acetato, amoniaco, hidrogeno, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. En la metanogénesis las arqueobacterias metanogénicas acetoclásticas e hidrogenotróficas transforman el acetato e hidrogeno en metano (metanogénesis), donde hasta el 70% del CH₄ proviene de la biotransformación del acetato^[28]. La Figura 1 representa este proceso.

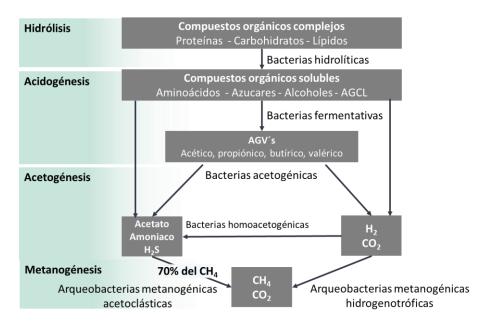


Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia.

Este proceso de DA puede ser mejorado y controlado por los seres humanos en digestores anaerobios (biorreactores) para aprovechar sus ventajas. Los biorreactores se encuentran instalados, de acuerdo con su complejidad, escala y uso, en centros de investigación, hogares, ambientes académicos o plantas de producción de biogás. Principalmente se emplean para producir biogás con fines bioenergéticos y digestato, como mejorador de suelos o biofertilizante^[29]; aunque también los hay con fines de remoción de materia orgánica.

1.4 Plantas de biogás

A nivel mundial, Alemania es el país con más plantas de DA en el mundo a escala industrial (> 1,000 m³), con alrededor de 17,000, seguido por China con 9,000 y Estados Unidos con poco más de 2,500^[8]. En Europa se utilizan principalmente cultivos energéticos como sustrato; con la intención de producir biogás para la generación de energía eléctrica y calor. En países latinoamericanos la finalidad es la de gestionar residuos orgánicos^[21]. Actualmente; se está haciendo la transición en países en desarrollo para aprovechar el biogás y los nutrientes en el digestato^[30].

México posee 1,259 plantas de DA a escala industrial con un tamaño de biodigestor mayor a 1,000 m³, una cantidad similar a las de Francia y Suiza en conjunto (742 y 632, respectivamente). Estos países producen energía mediante DA para abastecer 260,000 hogares^[31]. México produce energía para proveer electricidad a 16,250 hogares; lo que significa un 93 % menos de generación de energía comparados con Francia y Suiza; donde algunas de las causas pueden ser la falta de legislación, la falta de incentivos gubernamentales, falta de capacitación y costos operativos elevados para Latinoamérica de alrededor de 15 ± 5 USD t⁻¹ d⁻¹[32] en procesos de producción de energía a partir de la DA.

Según documentos gubernamentales, más del 64% de los digestores a escala industrial en México están localizados en los estados de Jalisco, Sonora, Yucatán, Guanajuato, Durango, Coahuila, Puebla y Nuevo León. Un 58% de estos procesos operan con residuos agroindustriales^[33] como: slurry (mezcla de estiércol, orina, agua y alimento) y estiércol de ganado bovino y porcino principalmente^[8]; un 28% opera con lodos de plantas de tratamiento de aguas y otros residuos. El 81% de los digestores anaerobios utilizan la tecnología de laguna anaerobia cubiertas^[8], la cual se caracteriza por tener productividades de entre 0.1 y 0.3 m³ biogás m⁻³ digestor d⁻¹ cuando operan adecuadamente y tiempos de retención hidráulico (TRH) de entre 2 y 12 meses^[34]. Al ser ideados como mecanismos para el tratamiento de residuos agroindustriales (a través de instituciones como FIRCO y SAGARPA) y no como medios para la producción de bioenergía, provoca que solamente un 0.04 % del total de la energía eléctrica consumida en México provenga del biogás^[35], ya que sólo el 15 % de estos procesos cuenta con un equipo de generación de electricidad^[8], sin que ello signifique que todos operan adecuadamente. El hecho de que los digestores anaerobios en México sean usados como estrategia de gestión de residuos, conlleva que exista baja producción de metano, que repercute en el rendimiento del reactor y, por consiguiente, en la factibilidad y rentabilidad de los proyectos de biodigestores [36] en cuanto a su uso para producir energía por la combustión del biogás.

1.5 Problemas que ocasionan baja producción de metano

La baja producción de metano se puede deber a diversas causas. El uso de residuos como sustratos suele tener rendimientos de 57 a 68% menores en la generación de metano, si se comparan con residuos energéticos^[37]; debido en gran medida a que los sólidos volátiles en los residuos poseen mayor dificultad para ser degradados por sus altos contenidos de compuestos lignocelulósicos y lipídicos; los cuáles pueden sobrepasar el 50% en peso seco^[32]. Los sustratos sometidos a DA en monodigestión, pueden ser sustratos recalcitrantes (como el estiércol), y no se aprovecha adecuadamente la sinergia en el proceso de la DA al añadir dos o más sustratos en esquemas de co-digestión^[38]. La variación en la alimentación del biorreactor también ocasiona complicaciones en alcanzar el estado estacionario de operación, y, por lo tanto, inestabilidad en los rendimientos de metano. Generalmente los procesos bioquímicos y fisicoquímicos son sensibles a perturbaciones en la alimentación al digestor^[39].

Existen sustancias que inhiben o son tóxicas para la DA; como altos contenidos de amoniaco (\geq 1,500 mg L⁻¹) generados a partir de compuestos nitrogenados; ácidos grasos volátiles (\geq 2 g L⁻¹), ácido sulfhídrico (\geq 50 mg L⁻¹), iones metálicos, magnesio (\geq 1,500 mg L⁻¹) o calcio (\geq 4,500 mg L⁻¹) entre otros^[40]. La concentración mínima para causar inhibición varía dependiendo del sustrato y condiciones operacionales^[24]. Afortunadamente existen algunas alternativas para contrarrestar estos fenómenos de inhibición.

1.6 Alternativas para contrarrestar los fenómenos de inhibición

Existen múltiples alternativas en la literatura para aumentar la producción de metano en la DA, limitando los fenómenos inhibitorios, algunas de las cuales se describen a continuación.

El uso de aditivos orgánicos^[41], biológicos^[42] e inorgánicos^[43] es una opción. Mediante la adición de co-sustratos^[44], es posible incrementar el rendimiento de producción de

metano^[45] de entre 23% (co-digestiones de lodos activados y residuos orgánicos)^[46] al 45% (lodos activados y residuos de frutas)^[38], incluso más del 100% para algunos casos de co-digestiones de algas y paja de maíz^[47].

La adición de consorcios microbianos, enzimas adaptadas específicamente y medios minerales a determinados residuos mejoran la producción de metano en 65 % aproximadamente (en DA de aserrín)^[48]. La adición de medios minerales que solventen las deficiencias nutricionales de los consorcios microbianos es una opción, aportando macro y micronutrientes haciendo más eficiente su metabolismo^[49], aumentando la producción de metano en 95%, para casos de DA de hongos^[50].

La adición de nano-partículas como soporte de microorganismos o como catalizadores de productos intermedios suelen tener buenos resultados para aumentar los rendimientos metanogénicos, donde TiO, SiO₂, Al₂O₃ y ZnO suelen ser las más usadas en la literatura^[41]; logrando incrementos de hasta 67% de los AGVs que se han de trasformar en biogás al usar esta estrategia (en paja de trigo)^[51].

Los pre y postratamientos ayudan en la biodegradación de estructuras complejas como lignina, celulosa y hemicelulosa^[52]. Los pretratamientos más comunes son los termo-alcalinos^[53]. Al aplicar hidróxido de sodio (NaOH) a ensilaje de arbustos, se logró solubilizar la celulosa hasta en un 65%^[54]. Al usar la irradiación por microondas a *Sida hermaphrodita*, se logró aumentar el rendimiento de biogás en 157%^[55]. Usando NaOH y KOH se ha demostrado que se logran aumentar los rendimientos de metano en DA de paja de trigo en 61%^[56].

El modelado matemático es una estrategia atractiva por sus múltiples beneficios en regiones en desarrollo, los cuales se describen a continuación.

1.7 Modelado matemático de la digestión anaerobia

Las ventajas que el modelado matemático ofrece al representar la DA son diversas. El modelado matemático permite representar la evolución dinámica de fenómenos, disminuir el tiempo de obtención de resultados, disminuir costos, analizar fenómenos "ocultos" difíciles de monitorear, aumentar eficiencias mediante simulación de senarios y permitir optimización de procesos^[57]. El modelar matemáticamente un fenómeno permite tomar acciones correctivas y preventivas que ayuden a acelerar la producción de metano o estabilizar el proceso^[41]; permiten entender el proceso y aprovechar los datos para hacer modificaciones o generar alternativas^[34]; además permite prever eventos aversos y anticiparse a ellos^[58].

Antes de año 2002, se publicaban en promedio 50 documentos científicos anuales de modelado matemático de la DA. A partir de la publicación del modelo de la digestión anaerobia número 1 (ADM1, por sus siglas en inglés) por Batstone y colaboradores [2002]^[59], en número de publicaciones aumentó considerablemente. Actualmente se publican más de 400 publicaciones al año en relación con el ADM1. En la Figura 2 se puede observar esta tendencia.

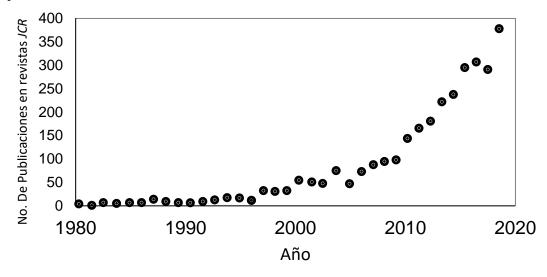


Figura 2. Publicaciones de modelado matemático de la digestión anaerobia.

1.8 El modelo de digestión anaerobia no. 1 (ADM1)

El *ADM1* es el modelo matemático más usado para representar mecanisticamente el proceso de digestión anaerobia, es flexible, y ofrece la posibilidad de ser modificado; representa fenomenológicamente las interacciones bioquímicas y fisicoquímicas [60], procesos de trasferencia de masa^[61] y fenómenos inhibitorios^[62] en la DA. El *ADM1* emplea ecuaciones diferenciales y algebraicas para evaluar la evolución de las variables en el tiempo. Contempla 12 especies solubles, cinco especies insolubles y siete grupos microbianos, originalmente. Requiere la especificación de 33 variables de entrada, 15 de las cuales se obtienen caracterizando el sustrato^[63].

El *ADM1* se puede aplicar para predecir y controlar la producción de biogás y los procesos dinámicos involucrados^[64]. El *ADM1* puede modificarse; entre otras cosas, para adaptarse a la composición heterogénea de los sustratos^[65]; evitando problemas de estimación de parámetros en la simulación^[66]. Anualmente se generan más de 400 publicaciones de la implementación y modificaciones al modelo *ADM1*. En el grupo de investigación de bioprocesos sustentables (GIBIOS) de la facultad de ciencias químicas de UANL se han hecho modificaciones en la etapa de hidrólisis y cinéticas de biodegradabilidad^[67], involucrando procesos de co-digestion; donde el modelo ha representado apegadamente el proceso de DA^[68], entre otros trabajos relacionados.

1.9 Investigación y problemas reales de la digestión anaerobia

Múltiples modificaciones al *ADM1* han sido efectuadas para adaptarlo a diferentes esquemas operacionales, según necesidades; pero es incierto reconocer si dichas modificaciones corresponden a problemas reales en el sector industrial de la DA de residuos agroindustriales; o solo son modificaciones que atienden a una tendencia o brecha en el conocimiento en particular. Se desconoce si existe correspondencia entre las modificaciones al *ADM1* y los problemas reales en la industria, ya que la información disponible para analizar esta correspondencia no está estructurada. Es necesario hacer uso

de nuevas disciplinas para analizar la información, ya que la cantidad de publicaciones en estos temas es abrumadora.

Es necesario analizar si los desarrollos científicos realmente responden pertinentemente a problemáticas del sector de la DA de residuos agroindustriales a nivel industrial, reconocer tendencias e identificar brechas del conocimiento o áreas de oportunidad; para poder así enfocar los esfuerzos, y poder incorporar a la estructura del *ADM1*, una modificación que realmente sea de utilidad y que sea pertinente en la industria de la DA de residuos agroindustriales.

1.10 Ciencia de los datos (*Data Science*)

La ciencia de los datos (*Data Science*) es una disciplina relativamente reciente, que permite el análisis de grandes cantidades información de manera precisa. Incorpora herramientas que transforman los datos en información de valor^[69]; hace uso de metodologías y herramientas de estadística, informática y matemáticas, permitiendo estructurar y analizar el estado actual de las investigaciones, su tendencia y su pertinencia respecto a las problemáticas reales en la DA de residuos agroindustriales, con enfoque a fenómenos de inhibición. Esta metodología permite extraer información de acuerdo con diferentes necesidades y poder adecuarla para profundizar más en el conocimiento; se utiliza principalmente para trabajar con grandes cantidades de datos.

1.11 Herramientas de *Data Science* y modelado matemático

La implementación y posterior adecuación al *ADM1* basados en grandes cantidades de datos es relativamente reciente. Akbas y colaboradores [2018]^[70] utilizaron un árbol de decisión basado en 776 puntos de muestreo de plantas de tratamiento de aguas residuales en Turquía, para desarrollar un modelo basado en *ADM1* para predecir valores de pH, solidos volátiles, tasa de carga orgánica (TCO), y sólidos suspendidos, con una eficiencia global de 80%. En otro trabajo, Kazemi y otros [2020]^[71] implementaron diferentes

métodos basados en datos, incluidos muestreo aleatorio, vectores y programación genética para predecir los ácidos grasos volátiles en efluentes.

El uso de redes neuronales (parte de *Data Science*) en la DA es escaso. Rego y otros [2019]^[72] construyeron una red neuronal multicapa, cada una de ellas con 25 neuronas y una función de activación sigmoidea para determinar el impacto no lineal del pH, temperatura, solidos totales y volátiles del digestor en la cantidad de biometano producido. Dalmau y col. [2010]^[73] aplicaron un enfoque de envoltura para seleccionar las características más significativas y relevantes para los desequilibrios en el proceso de DA utilizado redes neuronales como algoritmos de aprendizaje. Güçlü y colaboradores [2011]^[74] modelaron un biorreactor anaerobio de lodos del tratamiento de aguas residuales central de Ankara planta mediante la implementación de redes neuronales utilizando dos métodos de retropropagación diferentes: el descenso de gradiente con tasa de aprendizaje adaptativo y el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Beltramo y otros [2019]^[75] realizaron también redes neuronales utilizando 15 variables que incluyen la concentración de AGVs, solidos totales, solidos volátiles, nitrógeno amoniacal, tiempo de retención hidráulica, tasa de carga orgánica y rendimiento de biogás; las medidas fueron tomado durante diez meses con una frecuencia de un muestreo diaria.

Coniglio y colaboradores [2021]^[76] implementaron herramientas de *Data Science* para desarrollar un algoritmo de aprendizaje automático en una planta de DA. Predijeron la formación de espuma en los digestores anaerobios con una eficiencia del 97%; para controlar la agitación y limitar la formación de espuma; aumentando así la concentración del biogás en la fase gaseosa. Los resultados obtenidos mostraron que la integración de múltiples parámetros y variables, no garantizan que un modelo de predicción sea confiable; sino que es la robustez del modelo y las variables más significativas lo que genera predicciones precisas^[76].

Una mejora enfocada y representativa a un modelo matemático puede tener más impacto que múltiples modificaciones al propio modelo. De Clercq y otros [2019]^[77] desarrollaron un modelo de aprendizaje automático (una herramienta de *Data Science*) en una planta industrial de DA de residuos agrícolas en China, basándose en la variación de los

parámetros de control para predecir la producción de biogás; donde el modelo desarrollado se basó en la estructura del *ADM1*, integrando pseudo inteligencia artificial; con una eficiencia global de predicción de 95%^[77].

Análisis de múltiples fuentes de información para sustentar la modificación al *ADM1* es una tarea relativamente reciente. Muchos de los estudios científicos que modificaron el modelo lo hacen en base a una revisión de literatura del área de oportunidad, pero carecen de datos cuantitativos o análisis estadísticos para sustentar dicha modificación al *ADM1*. Dichas modificaciones se basan en situaciones particulares o casos específicos. Publicaciones de la aplicación de *Data Science*; para identificar la tendencia de los problemas inhibitorios que causan disminución en la producción de metano en la DA de residuos agroindustriales (hallazgos); y que, a su vez, integre el desarrollo de modelado matemático dentro de la estructura del *ADM1* para contrarrestar estas problemáticas, parecen ser inexistentes de acuerdo con nuestra revisión bibliográfica en el momento de realizar este trabajo.

2 HIPÓTESIS

En este trabajo se plantearon las siguientes hipótesis:

- 1. El análisis mediante *Data Science*, destacará los principales problemas en la producción de metano en procesos de gestión de residuos agroindustriales a escala industrial en Latinoamérica, evaluando si la investigación científica y su transferencia tecnológica responde a las necesidades reales de este sector.
- 2. La realización de un diagnóstico pertinente basado en la determinación de parámetros y condiciones operacionales permitirá representar la fenomenología de los procesos estudiados mediante una modificación a un modelo matemático mecanístico, que sea representativo de la digestión anaerobia de residuos agroindustriales a escala industrial en la región estudiada.
- 3. Estrategias de validación numéricas y empíricas sustentarán la modificación propuesta al modelo matemático.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Analizar el panorama actual de los procesos de digestión anaerobia en Latinoamérica mediante herramientas de *Data Science*, con el fin de diagnosticar la fenomenología del principal proceso de gestión de residuos agroindustriales, y representarla a través de modelado matemático con base en la estructura del *Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)*.

3.2 Objetivos específicos

- 1. Analizar las problemáticas vigentes del principal proceso de digestión anaerobia de residuos agroindustriales a escala industrial en Latinoamérica y la pertinencia de la investigación científica para atenderlas; utilizando herramientas de *Data Science*.
- 2. Diagnosticar mediante la determinación de parámetros de algunos biodigestores el principal proceso de digestión anaerobia a escala industrial de la región, y representar su fenomenología mediante modelado matemático.
- 3. Validar la modificación propuesta al modelo matemático a través de estrategias numéricas e información experimental.

4 APORTACIÓN CIENTÍFICA

La gran cantidad de información generada a la fecha sobre digestión anaerobia y modelado matemático ofrece una la posibilidad de emplear herramientas de nueva generación (como las de *Data Science*) para analizar grandes cantidades de datos e información. Esto permitió encontrar y diagnosticar problemáticas reales en un contexto definido, posibilitando proponer estrategias para atender de manera pertinente problemáticas reales, a través de una modificación no explorada con anterioridad, a un modelo matemático robusto (*ADM1*) que sea aplicable a las condiciones operacionales de estos sistemas de gestión de residuos agroindustriales. En el proyecto se generaron tres aportaciones científicas:

- Identificación de las deficiencias en la pertinencia de los estudios científicos y la transferencia tecnológica en Latinoamérica (LATAM), para contrarrestar los principales problemas en la producción de metano en la digestión anaerobia de residuos agroindustriales a escala industrial.
- Diagnóstico de la condición operativa actual y de la fenomenología presente en el principal sistema de gestión de residuos agroindustriales de LATAM, derivado de los hallazgos de *Data Science*.
- 3. Modificación matemática a un modelo mecanístico, que sea congruente con las condiciones operacionales y con los problemas prevalecientes en los sistemas estudiados.

5 METODOLOGÍA

Para el desarrollo de este trabajo se llevó a cabo el siguiente proceso metodológico no escalonado presente en la Figura 3.

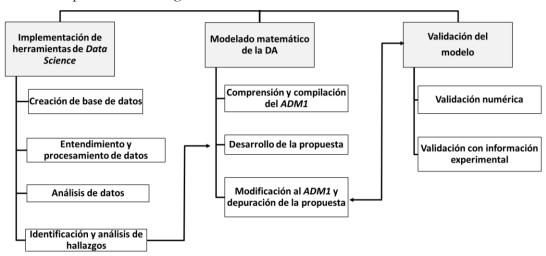


Figura 3. Proceso metodológico del proyecto de investigación.

Es posible identificar que algunas etapas se llevaron de manera simultánea y otras son dependientes entre sí. Como la depuración del modelo y la validación.

5.1 Recopilación y análisis de la información empleando *Data*Science

5.1.1 Creación de la base de datos

Para llevar a cabo la recopilación y el análisis de la información las actividades se llevaron a cabo en dos etapas, las cuales se describen en la figura 4.

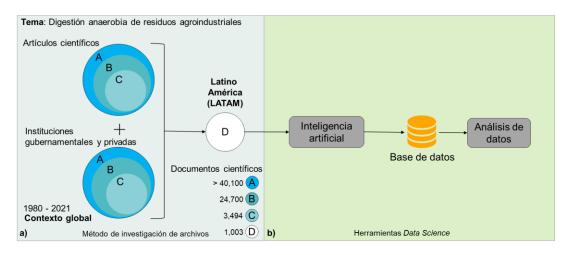


Figura 4. Esquema metodológico para la creación de la base de datos y su análisis.

La primera etapa – Figura 4, a) – consistió en filtrar la documentación científico-tecnológica que estudia parcial o exclusivamente el tema "digestión anaerobia de residuos agroindustriales" hasta llegar a "lagunas anaerobias cubiertas en Latinoamérica", utilizando el método de investigación de archivo. La segunda etapa – Figura 4, b) – consistió en la extracción, tratamiento y estructuración de los datos, la evaluación estadística, el análisis y la interpretación de la información, utilizando herramientas *Data Science*.

El método de investigación de archivo (ARM, siglas en inglés) es una estrategia para recopilar, organizar y depurar la información de los documentos técnico-científicos publicados en torno a un tema concreto^[78]. Los párrafos siguientes detallan el ARM para filtrar eficientemente documentos que abordan el tema general: "digestión anaeróbica de residuos agroindustriales en lagunas anaeróbicas localizadas en Latinoamérica (LATAM)". Para llevar a cabo la recopilación de información se propusieron dos fuentes o repositorios de información científica de información de acuerdo con el ARM:

- i) Artículos científicos, alojados en las bases de datos científicas como: Elsevier, Wiley, American Chemical Society, Springer, Taylor and Francis, Sage y Revista Mexicana de Ingeniería Química (RMIQ).
- ii) Base de datos y publicaciones institucionales.

Donde los datos del inciso ii) incluyen:

Organizaciones mundiales: Agencia Internacional de la Energía (AIE), Banco Internacional de Desarrollo (BID), Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), Fondo para el Medio Ambiente Mundial (FMAM).

Organizaciones de LATAM: Organización Latinoamericana de Energía (OLADE), Red de Biodigestores de América Latina y el Caribe (RedBioLAC).

Países de LATAM: Red Mexicana de Bioenergía (REMBIO), Instituto Científico del Biogás (CI Biogás) y la organización binacional ITAIPU.

El muestreo de los datos se llevó a cabo definiendo un marco temporal de 1980 a 2021. En los años 80 se publicaron algunas publicaciones críticas sobre el tema en cuestión en, que evidenciaban inicialmente la situación de las lagunas anaerobias en LATAM. Se utilizaron diferentes operadores booleanos para consultar la información, utilizando diferentes palabras clave de acuerdo con la siguiente configuración de consulta "digestión anaeróbica" + "residuos agroindustriales" OR "residuos agroindustriales" + "laguna anaeróbica" OR "laguna anaeróbica" + región/país + "biogás" OR "metano" OR "biometano". Los resultados se obtuvieron en español, inglés y portugués, y se excluyeron los artículos de revisión. El primer muestreo generó más de 24,700 resultados.

De los 24,700 documentos obtenidos, no todos centraban su estudio en América Latina, pero algunos de otras regiones mencionaban algún contexto latinoamericano en sus discusiones. Sólo los documentos técnico-científicos centrados en un latinoamericano fueron filtrados a través del escrutinio humano, reduciendo los archivos a 3,494. Se utilizó un software de libre acceso especializado en la gestión de documentos (Mendeley®) para evitar la duplicación de información científica.

En sus discusiones, varios artículos científicos incluían temas de *waste-to-energy* (residuos a energía) a partir de digestión anaerobia (*WtE-AD*, siglas en inglés) de residuos agroindustriales a través de lagunas anaeróbicas, pero el enfoque de los estudios era diferente. El objetivo y las conclusiones se revisaron cuidadosamente para descartar la

información no pertinente, para seleccionar sólo los documentos que abordan el tema central. Como resultado, se consideraron un total de 1.003 documentos científicos (incluyendo artículos científicos, bases de datos e informes institucionales). La Figura 4 muestra las actividades para obtener la muestra final, incluyendo el número de documentos en cada paso metodológico en el inciso a).

5.1.2 Gestión de datos

El inciso b) de la figura 4 describe el procesamiento de los datos. Se utilizó la herramienta informática comercial "Scholarcy®" para extraer y sintetizar la información de los 1,003 documentos científicos con la intención de crear tablas estructuradas con la información. Esta herramienta informática utiliza tres estrategias:

- i) Indexación asociativa. Traza todas las relaciones entre las variables, encuentra y destaca automáticamente aquellas interacciones que resulten representativas, para que los usuarios puedan analizar la información^[79].
- ii) PageRank_®. Calcula la importancia de una palabra o frase; mediante una serie de algoritmos, estudia los datos indexados mediante inteligencia artificial y les asignan un número que describe su importancia relativa respecto al resto de las palabras indexadas o información^[80].
- iii) Calculo dinámico y reconocimiento de patrones. Permite extraer información y tabularla en formato ".csv" o delimitado por comas; ya sea de texto o de tablas en el cuerpo del artículo científico^[81].

Se crearon hojas de cálculo en Microsoft MS Access® con la información extraída; generando una base de datos interrelacionada. Se integraron cuatro módulos con distintos elementos; donde a partir de ellos se crearon distintas tablas de datos según fue requerido. Cada uno de los cuatro módulos, contiene la información obtenida de los 1,003 documentos analizados. Los elementos de los cuatro módulos y sus respectivos elementos se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Estructura general de la base de datos.

| Módulos | Elementos |
|---------------------------|--|
| Datos generales | Autores |
| | País de origen |
| | Año |
| | Revista |
| | Edito ri al |
| | Factor de impacto |
| | Cuartil |
| Objeto de estudio | Objetivo de la investigación |
| | Conclusión |
| | Resultados |
| | Tablas de datos |
| | Problemas o fenómenos inhibitorios |
| Sustrato | Tipo de digestión (co-digestión o monodigestión) |
| | Tipo de sustrato |
| | Origen |
| | Pretratamiento |
| Condiciones operacionales | Temperatura |
| _ | Tipo de biorreactor |
| | Tiempo de retención hidráulico |
| | Volumen del digestor |
| | Régimen de operación |
| | Agitación |
| | Tasa de carga orgánica |

A cada elemento de cada módulo se les asignaron atributos según los datos que contiene (texto, números, fechas, etc.). Para los numéricos, se les asigno atributo de datos continuos o discretos; y categóricos (nominal u ordinal) para aquellos que tienen texto o representan un orden o conjuntos, tal como el país de origen o el tipo de pretratamiento.

5.1.3 Análisis de los datos

Se empleó la plataforma comercial Qlik $_{\odot}$, que utiliza algoritmos de inteligencia artificial para destacar información valiosa en base a interacciones entre factores; y el software JMP $_{\odot}$ para realizar los diferentes análisis estadísticos, usando una significancia de 5 % (valor de alfa, $\alpha = 0.05$).

La base de datos se utilizó para estructurar, reestructurar y organizar la información y los documentos en las etapas anteriores, perfeccionándola según las necesidades. En general, se utilizaron herramientas de ciencia de datos, realizando consultas entre los distintos módulos para extraer información útil y analizar la información.

5.1.4 Identificación y análisis de hallazgos

Para la identificación de hallazgos se utilizaron métodos de análisis estadísticos: pruebas estadísticas no paramétricas (como la prueba de Kruskal-Wallis, adecuada para para identificar diferencias estadísticas en datos cuya distribución era desconocida y tamaños de muestra diferentes). La correlación de las condiciones operativas, los rendimientos y los fenómenos inhibitorios se analizó utilizando un coeficiente de correlación no paramétrico con una significación de 0.05. El coeficiente de correlación de Spearman fue adecuado según las características de los datos: distribución no normal o desconocida, datos continuos y discretos, y exclusión de valores atípicos).

Se utilizó el método secuencial de Bonferroni (con un nivel de significación de 0.05) para corregir el valor p (estadístico muy usado) del coeficiente de correlación de Spearman, para contrarrestar el problema de las comparaciones múltiples e identificar las correlaciones más importantes^[82]. Se utilizó el software JMP *Statistical Discover* v.10® (Wittington House, Marlow, Buckinghamshire) para el análisis estadístico y Microsoft Excel®, para desarrollar el método secuencial de Bonferroni.

5.2 Modelado matemático de la digestión anaerobia

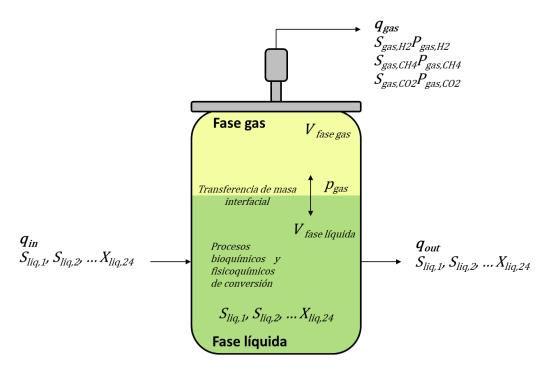
Para el cumplimiento del primer objetivo específico numero dos se realizaron las actividades descritas a continuación.

5.2.1 Planteamiento y solución del *ADM1*

Para comprender el *ADM1*, se analizó profundamente la publicación hecha en el 2002 por Batstone y colaboradores^[83]. En el biorreactor se contempla una fase liquida, donde se lleva a cabo el proceso bioquímico de la digestión anaerobia, procesos fisicoquímicos y fenómenos inhibitorios; y una fase gaseosa, donde en la interfase liquido-gas acontece la transferencia de masa interfacial. Dichos fenómenos son considerados por el *ADM1* de manera original. Para plantear inicialmente de manera adecuada el *ADM1* es necesario hacer algunas suposiciones:

- Se supone una mezcla homogénea dentro del reactor, es decir no hay sobrenadante ni precipitados o sedimentación en la fase gaseosa. Se asocia a una agitación completa.
- ➤ Se supone una fase gaseosa sin acumulación de gas, es decir el que sale de la fase líquida sale de manera inmediata; además se cundieran los gases como gases ideales.
- El cabezal se supone de volumen constante y saturado de vapor de agua.
- También se consideran constantes las siguientes condiciones operacionales:
 - Temperatura (temperatura de fase liquida = temperatura de fase gaseosa, vapor).
 - Volumen del reactor.
 - Presión (presión de la fase líquida = presión de la fase gaseosa = 1 bar).

El sistema de reacción del ADM1 se esquematiza en la figura 5:



q: Flujo volumétrico; V: Volumen; $S_{liq,i}$: Concentración del componente líquido i; $X_{liq,i}$: Concentración del componente particulados i; $P_{gas,i}$: Presión parcial del gas i; donde i es el índice de los componentes o especies químicas.

Figura 5. Sistema de reacción contemplado en el ADM1.

En la figura 5 se esquematiza la idealización del biorreactor planteado en el *ADM1*. La nomenclatura empleada del modelo (*ADM1*), variables y sus respectivas unidades se describe en la siguiente tabla:

Tabla 2. Nomenclatura del *ADM1*.

| Variable | Descripción | Unidades |
|-------------------------|--|--|
| Coeficientes es | tequiométricos | |
| C_{i} | Contenido de carbono del componente i | kmolC _i kg DQO _i -1 |
| N_i | Contenido de nitrógeno del componente i | $kmolN_i kg DQO_{i-1}$ |
| $\nu_{i,j}$ | Coeficiente estequiométrico del componente i en el proceso j | Kg DQO _i m ⁻³ |
| $f_{producto,sustrato}$ | Rendimiento del producto en el sustrato, sólo de catabolismo | Kg DQO _{prod} kg DQO _{sust} -1 |
| Coeficientes y | constantes de equilibrio | |
| K _{H, gas} | Constante de la ley de Henry | bar M ⁻¹ |
| K _{a,ácido} | Constante de equilibrio ácido-base | M |
| pKa | $-\log_{10}[K_{a,cute{acido}}]$ | M bar-1 |

| Parámetros | y | tasas | cinéticas |
|------------|---|-------|-----------|
| | | | |

| k _{dec,i} | Constante de decaimiento de primer orden del | d-1 |
|---------------------------|--|--|
| rdec,j | proceso j | u |
| $I_{inihibidor}$ | Función de inhibición | - |
| k _{hidrólisis,j} | Constante de hidrólisis de primer orden del | d^{-1} |
| | procesoj | |
| $k_{L}a$ | Coeficiente de transferencia de masa gas- | d^{-1} |
| | líquido | |
| $K_{I,inihibidor}$ | Constante de inhibición | kg DQO m ⁻³ |
| $k_{m,j}$ | Tasa máxima de degradación de Monod en el | Kg DQO _{sust} Kg DQO _{biom} -1 día-1 |
|) | procesoj | |
| Ksj | Constante media de saturación del proceso j | kg DQO/m ⁻³ |
| Qj | Tasa cinética del proceso j | kg DQO m ⁻³ día ⁻¹ |
| QT,j | Tasa de transferencia de masa del proceso j | kg DQO m ⁻³ día ⁻¹ |
| q_{gas} | Flujo de gases que abandona el digestor | m³ día-¹ |
| $Y_{sustrato}$ | Rendimiento de biomasa sobre el sustrato | kg DQO _{biom} kg DQO _{sust} -1 |
| | Tasa máxima de crecimiento específico de | d^{-1} |
| $\mu_{\text{max,j}}$ | Monod del proceso j | u |

Variables dinámicas y de diseño

| , 44114001400 443 | | | |
|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| P _{gas,i} | Presión parcial del gas i | bar | |
| P_{gas} | Presión total de la fase gaseosa | bar | |
| S_i | Especie soluble i | kg DQO m ⁻³ | |
| X_i | Especie insoluble i | kg DQO m ⁻³ | |
| Τ | Temperatura | K | |
| V | Volumen del digestor | m^3 | |
| V_1 | Volumen de reacción o fase líquida | m^3 | |
| q_{in} | Flujo de alimentación al reactor | m ³ tiempo ⁻¹ | |
| q_{out} | Flujo de salida al reactor | m ³ tiempo-1 | |

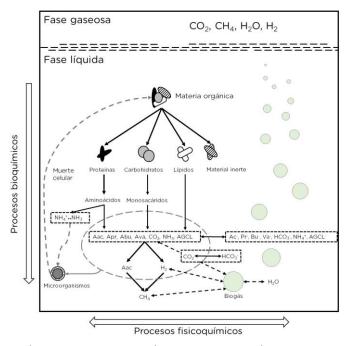
Variables dinámicas [especies dentro del reactor, solubles (S) y particulados (X)]

| X_c | Compósito, materia orgánica insoluble | kg DQO m ⁻³ |
|----------------------------------|---|------------------------|
| X_{ch} | Carbohidratos | kg DQO m ⁻³ |
| X_{pr} | Proteínas | kg DQO m ⁻³ |
| X_{li} | Lípidos | kg DQO m ⁻³ |
| X_{I} | Inertes (insolubles) | kg DQO m ⁻³ |
| $S_{\rm I}$ | Inertes solubles | kg DQO m ⁻³ |
| S_{su} | Monosacáridos | kg DQO m ⁻³ |
| S_{aa} | Aminoácidos | kg DQO m ⁻³ |
| S_{fa} | Ácidos grasos de cadena larga | kg DQO m ⁻³ |
| S_{va} | Ácido valérico | kg DQO m ⁻³ |
| S_{bu} | Ácido butírico | kg DQO m ⁻³ |
| S_{pro} | Ácido propiónico | kg DQO m ⁻³ |
| S_{ac} | Ácido acético | kg DQO m ⁻³ |
| S_{H2} | Hidrogeno soluble | kg DQO m ⁻³ |
| S_{CH4} | Metano soluble | kg DQO m ⁻³ |
| S_{IC} | Carbono inorgánico | kmol m ⁻³ |
| S_{IN} | Nitrógeno inorgánico (amoniacal) | kmol m ⁻³ |
| X_{su} | Degradadores de monosacáridos | kg DQO m ⁻³ |
| X_{aa} | Degradadores aminoácidos | kg DQO m ⁻³ |
| X_{fa} | Degradadores de ácidos grasos de cadena larga | kg DQO m ⁻³ |
| X_{c4} | Degradadores de ácido valérico y butírico | kg DQO m ⁻³ |
| X_{pro} | Degradadores de ácido propiónico | kg DQO m ⁻³ |
| $\hat{\mathrm{X}_{\mathrm{ac}}}$ | Degradadores de ácido acético | kg DQO m ⁻³ |
| X_{H2} | Consumidores de hidrógeno | kg DQO m ⁻³ |

| gco2 | Dióxido de carbono en fase gaseosa | Kmol m ⁻³ |
|------------------|--|----------------------|
| g _{CH4} | Metano en fase gaseosa | Kmol m ⁻³ |
| g _{H2} | Hidrógeno en fase gaseosa | Kmol m ⁻³ |
| PCO2 | Presión parcial del dióxido de carbono en fase gaseosa | Bar |
| рсн4 | Presión parcial del metano en fase gaseosa | Bar |
| рн2 | Presión parcial del hidrógeno en fase gaseosa | Bar |

En el apéndice A se presentan las tablas completas de los distintos parámetros cinéticos y variables incluidas en el *ADM1*.

El modelo *ADM1* representa la actividad de 27 especies químicas solubles e insolubles a través 19 transiciones bioquímicas, siete procesos fisicoquímicos de unión-disociación de iones y tres transiciones de masa; representadas por una serie de reacciones escalonadas y en paralelo. Las reacciones son fijas estequiométricamente. La Figura 6 representa estos procesos, los que se consideran irreversibles se muestran en forma vertical; y los reversibles en forma horizontal^[84].



Aac: Ácido acético; Apr: Ácido propiónico; Abu: Ácido butírico; Ava: Ácido valérico; AGCL: Ácidos grasos de cadena larga; Ac: Acetato; Pr: Propionato; Bu: Butirato; Va: Valerato; y AGCL: Base conjugada del AGCL.

Figura 6. Procesos de bioconversión considerados en el *ADM1*.

a) Procesos contemplados en el ADM1

El *ADM1* considera tres bloques o procesos que explican la fenomenología de la DA dentro del marco matemático propuesto por Batstone y colaboradores [2002]^[62]. A continuación, se explican estos procesos.

i. Proceso bioquímico

En *ADM1* contempla un modelo estequiométrico de reacciones catabólicas de la digestión anaerobia las cuales se describen en la Figura 7.

Reacciones de desintegración

Materia orgánica → Carbohidratos + Proteínas + Lípidos + Inertes

Reacciones de hidrólisis

Carbohidratos \rightarrow C₆H₁₂O₆

Proteínas → CH₃CH(NH₂)COOH+CH₂(NH₂)COOH

Lípidos → CH₃(CH₂)₁₄COOH

Reacciones de acidogénesis

a) Acidogénesis de la glucosa:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 + 4ATP$$

$$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO2 + 2H2O + 4/3 ATP$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2 + COOH + 2CO_2 + 2CO_2 + 2H_2 + 4 ATP$$

b) Acidogénesis de los aminoácidos:

CH₃CH(NH₂)COOH + 2CH₂(NH₂)COOH + 2H2O → 3CH₃COOH +2CO2 + 3NH₃ + 1/3 ATP

CH₃CH(NH₂)COOH + 2CH₂(NH₂)COOH + 0.615H2O → 0.923CH₃(CH₂)₃COOH + 2.385CO₂ + 3NH₃

c) Acidogénesis del ácido palmítico:

 $CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H2O \rightarrow 8CH_3COOH + 14H2 + 14/6 ATP$

d) Acidogénesis del ácido valérico:

 $CH_3(CH_2)_3COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + 2H_2 + 7/8 ATP$

Reacciones de acetogénesis

a) Acetogénesis del ácido butírico:

CH₃(CH₂)₂COOH + 2H₂O → 2CH₃COOH + 2H₂ + ³/₄ ATP

b) Acetogénesis del ácido propiónico:

CH₃CH₂COOH + 2H₂O → CH₃COOH + 2H2 + ³/₄ ATP

Reacciones de metanogénesis

CH₃COOH → CH₄ + CO₂ + ¹/₄ ATP

H₂ + CO₂ → CH₄ + 2H₂O + ¹/₄ ATP

Figura 7. Reacciones catabólicas de la digestión anaerobia contempladas en el ADM1.

Las ecuaciones de diseño que se explican a continuación (Figura 8) describen matemáticamente el modelo estequiométrico, y se basan en cinéticas de Monod para describir la conducta de los grupos de microorganismos con sus respectivos parámetros y factores de inhibición.

Aquí se ejemplifica la estructura de los términos cinéticos empleados en las ecuaciones dinámicas de diseño del *ADM1*. Esta ecuación representa el comportamiento de la concentración del ácido acético en la acidogénesis:

Tasa de cambio en Tasa de cambio en Azucares due se convierten el ácido acético acético acético acético acetico Drougna de azucares due se convierten en productos químicos (catabolismo) acetico anabolismo de azucares en catabolismo de la biomasa acidogénica
$$\frac{dS_{ac}}{dt} = f_{ac,su}$$
 (1) $\frac{1}{Y_{su}}$ $\frac{\mu_{max,su}S_{su}}{K_s + S_{su}}X_{su}I_{pH}I_{IN,lim} + \dots$ (1)

 $I_{IN,lim}$: Inhibición por nitrógeno limitante; I_{pH} : Inhibición por pH; X_{sn} : Biomasa consumidora de azucares; S_{sn} : Glucosa en fase líquida; $\mu_{max,su}$: Tasa máxima de crecimiento de Monod para microrganismos consumidores

de azucares; $K_{s,Xsu}$: Coeficiente de saturación media para microorganismos consumidores de azucares; Y_{su} : Rendimiento de la biomasa sobre sustrato; $f_{ac,su}$: Rendimiento producto-sustrato.

Figura 8. Descripción de una ecuación de diseño.

En el proceso bioquímico tendremos componentes solubles e insolubles (particulados) de acuerdo con el *ADM1*. Las ecuaciones de diseño de dichos componentes se pueden consultar en el apéndice B. También se consideran parámetros cinéticos que básicamente son las velocidades a las cuales acontecen las diferentes reacciones bioquímicas, fisicoquímicas y de transferencia de masa. Además, se consideran coeficientes estequiométricos para el contenido de nitrógeno en cada compuesto (N_i), kgN kgDQO⁻¹; rendimientos de los productos sobre los sustratos (*fproducto, sustrato*), kgDQO kgDQO⁻¹; y el rendimiento de la biomasa sobre el sustrato (*Y sustrato*).

Es necesario señalar que se usa la demanda química de oxígeno como unidad base del componente químico debido a su uso como medida de caracterización de aguas residuales en arroyos concentrados, su uso en aguas arriba e industrias de utilización de gas, el equilibrio implícito del estado de oxidación del carbono y permite la compatibilidad parcial con los modelos de lodos activados; por otro lado, para el carbono y nitrógeno inorgánico se usan moles^[83].

Para el entendimiento del proceso bioquímico y ecuaciones de diseño se partió de balances de masa. Se considero según las condiciones operacionales de los biodigestores (lagunas anaerobias cubiertas) encontrados de acuerdo con del objetivo específico número uno de este trabajo de investigación. Se ideo un proceso de DA semicontinuo, ya que los digestores son alimentados a pulsos, donde el cambio en la alimentación está basado en el cambio del caudal, que depende de la infraestructura hidráulica previa al biodigestor, cuyo balance se puede expresar:

$$\begin{bmatrix} Concentración \\ de\ especie \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Entrada \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Salida \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Generación \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Consumo \end{bmatrix}$$
(2)

La cual se puede explicar de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} Concentración de especie i \\ en fase líquida \end{bmatrix} = [Entrada de especie i] - [Salida de especie i] \\ + \begin{bmatrix} Generación de la especie i \\ por un grupo microbiano j \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Consumo de la especie i \\ por otro grupo microbiano m \end{bmatrix}$$
 29

Con base en lo anterior, se generaron las ecuaciones de diseño pertinentes; consisten en un balance de materia con un término de entrada, otro de salida y de reacción. El término de entrada es la concentración del componente en el influente, el de salida la concentración de este en el efluente y el término de acumulación y reacción es la variación de dicho componente en el tiempo. En la ecuación 4 se presenta la forma con volumen dinámico; y en la ecuación 5 con volumen constante del biorreactor, respectivamente.

$$\frac{dS_i V_l}{dt} = q(S_{i,in} - S_i) + \rho_i V_l \tag{4}$$

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q(S_{i,in} - S_i)}{V_i} + \rho_i \tag{5}$$

Donde S_i es la concentración del componente i en la fase líquida en el interior del reactor, igual a la que sale; $S_{i,in}$ es la concentración del componente i en el influente; q es el caudal de entrada y salida al reactor (suponiendo que entra y sale el mismo volumen $q_{in} = q_{out}$); V_i es el volumen de líquido en el interior del reactor y ϱ es la velocidad cinética del proceso o término de reacción para cada término i.

Las ecuaciones de diseño para cada componente de la fase líquida se pueden consultar en el apéndice B. Las ecuaciones de diseño también poseen términos de reacción, donde 15 de ellos pertenecen a las etapas de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, y cuatro corresponden a las etapas extracelulares de hidrólisis y desintegración.

Los procesos bioquímicos se pueden ver limitados por fenómenos de inhibición, que impiden el funcionamiento biológico adecuado de los microorganismos. El *ADM1* contempla tres tipos de inhibición:

 a) Inhibición no competitiva. Causada por las elevadas concentraciones de amoniaco e hidrógeno. La cual se obtiene con las siguientes ecuaciones:

$$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{H2}}{K_{I,H2,fa}}}$$
 (6)
$$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + \frac{S_{H2}}{K_{I,H2,pro}}}$$
 (8)

$$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + \frac{S_{H_2}}{K_{I,H_2,c4}}} \tag{7}$$

$$I_{nh3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{NH_3}}{K_{I,NH_3}}} \tag{9}$$

Donde: $K_{I,b2,fa}$ es la constante de inhibición de hidrógeno para los AGCL; $K_{I,b2,pro}$ es la constante de inhibición de hidrógeno para el propionato; $K_{I,b2,c4}$ es la constante de inhibición de hidrógeno para el valerato y butirato; y $K_{I,nb3}$ es la constante de inhibición por amoniaco para todas las especies microbianas.

b) Inhibición por nitrógeno limitante. El metabolismo de los microrganismos requiere de un nivel mínimo para desarrollar los procesos metabólicos, por tal motivo la escasez de nitrógeno provoca limitación en esos procesos. Se calcula con la siguiente ecuación.

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,IN}}{S_{IN}}} \tag{10}$$

Donde $K_{S,IN}$ es la constante de inhibición para el nitrógeno inorgánico; y S_{IN} es la concentración de nitrógeno inorgánico en la fase liquida.

c) Inhibición por variación del pH. Donde valores por debajo y por encima de siete suelen no ser buenos para el proceso de DA. La inhibición se calcula con las siguientes ecuaciones:

$$pH < pH_{UL,aa} \qquad I_{pH,aa} = \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL,aa}}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}}\right)^2\right) \qquad pH > pH_{UL,aa} \qquad I_{pH,aa} = 1 \quad (11)$$

$$pH < pH_{UL,ac} \qquad I_{pH,ac} = \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL,ac}}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,aa}}\right)^2\right) \qquad pH > pH_{UL,ac} \qquad I_{pH,ac} = 1 \quad (12)$$

$$pH < pH_{UL,h2} \qquad I_{pH,h2} = \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL,h2}}{pH_{UL,H2} - pH_{LL,H2}}\right)^2\right) \qquad pH > pH_{UL,H2} \qquad I_{pH,H2} = 1 \quad (13)$$

Donde: $pH_{UL,aa}$ y $pH_{LL,aa}$ es el límite superior e inferior de pH permitido para los aminoácidos; $pH_{UL,aa}$ y $pH_{LL,aa}$ es el límite superior e inferior de pH permitido para el acetato; y $pH_{UL,H2}$ y $pH_{LL,H2}$ es el límite superior e inferior de pH permitido para el hidrógeno.

Las ecuaciones de inhibición pueden darse de manera simultánea. Es posible definir las funciones de inhibición de las ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos de la siguiente manera.

$$I_{5} = I_{6} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim}$$
 $I_{7} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{H2,fa}$ $I_{8} = I_{9} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{H2,c4}$ $I_{10} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{H2,pro}$ $I_{11} = I_{pH,ac} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{NH3}$ $I_{12} = I_{pH,H2} \cdot I_{IN,lim}$ (14–17)

La ecuación de diseño para la concentración del ácido acético (AAc) en fase líquida (Ec. 21) es típica y representativa del *ADM1*, ya que hasta el 70% del metano proviene del acetato, la cual se explica en el siguiente balance:

$$\begin{bmatrix} Concentración \ de \ AAc \\ en \ el \ digestor \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Producción \ de \ AAc \\ en \ la \ acidogénesis \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Producción \ de \ AAc \\ en \ la \ acetogénesis \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Consumo \ de \ AAc \\ en \ la \ metanogénesis \end{bmatrix} \quad (20)$$

Donde la ecuación resultante es:

$$\frac{dS_{AAC}}{dt} = \left[(1 - Y_{ac}) f_{ac,su} k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} X_{su} I_{pH} I_{IN,lim} + (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{s,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_{pH} I_{IN,lim} \right. \\
+ \left. (1 - Y_{fa}) 0.7 k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} \right. \\
+ \left. (1 - Y_{c4}) 0.31 k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{s,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h} \right] \right. \\
+ \left. \left. (1 - Y_{c4}) 0.8 k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{s,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} \right. \\
+ \left. (1 - Y_{fa}) 0.57 k_{m,pr} \frac{S_{pr}}{K_{s,pr} + S_{pr}} X_{pr} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} \right] \\
- \left. \left[k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{s,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH_3,X_{ac}} \right] \right. \tag{21}$$

Todas las ecuaciones de diseño se pueden consultar en el apéndice B.

Esta ecuación de diseño representa matemáticamente las siguientes reacciones estequiométricas:

a) Acidogénesis:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 + 4 ATP$$

 $3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O + 4/3ATP$ $CH_3CH(NH_2)COOH+2CH_2(NH_2)COOH+2H2O \rightarrow 3CH_3COOH+2CO_2+3NH_3+1/3A$ TP

b) Acetogénesis:

$$CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2O + 2CH_3COOH + 2H_2 + \frac{3}{4} ATP$$

 $CH_3CH_2COOH + 2H_2O + CH_3COOH + 2H_2 + \frac{3}{4} ATP$

c) Metanogénesis:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 + \frac{1}{4} ATP$$

Se plantean 23 ecuaciones más, una para cada especie en fase líquida considerada por el *ADM1*.

ii. Procesos fisicoquímicos

Las ecuaciones de los procesos fisicoquímicos son de utilidad para calcular la presencia del ion hidronio (H^+), con el cual podemos calcular el pH en la fase liquida de acuerdo a: $pH = -log [H^+]$.

Para explicar este proceso, nos basamos en el caso particular del ácido acético. Para calcular el pH, se hace la suposición de que existen igual concentración de aniones y cationes en el reactor ($\sum S_c^+ = \sum S_A^-$) es decir, un balance global de cargas; donde cada ácido genérico (HA) va a estar en equilibrio con su base conjugada y el ion hidronio solvatado (rodeado por átomos o moléculas), de acuerdo a: $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$. Es decir, tenemos una concentración de ácido conocida que va a estar en función de la concentración del anión del ácido (S_{ac}) y su base conjugada (AcAc) ambos desconocidos, va a estar en equilibrio:

$$S_{tot_{AC}} = S_{ac}^{-} + Ac Ac$$
 (21)

Para calcular la concentración de los iones, se hace uso de la constante de disociación ácida K_a , la cual se puede obtener de acuerdo a: $pK_a = -log K_a$, donde el coeficiente de asociación-disociación (pK_a) se obtiene de tablas^[83]; ya con este valor se efectúa el arreglo para obtener algebraicamente:

$$K_{a} = \frac{[A^{-}][H^{+}]}{[HA]}$$
 (22)
$$S_{Ac}^{-} = \frac{[S_{tot_{Ac}}][K_{a,Ac}]}{K_{a,Ac} + [S_{H}^{+}]}$$
 (23)

Para cada una de los cationes y aniones; y de ese modo, obtener la concentración total de ion hidronio con base en el balance:

$$S_{cat}^{+} + S_{NH_{4}}^{+} + S_{H}^{+} = -S_{HCO3}^{-} - S_{CO_{3}}^{-} - \frac{S_{ac}^{-}}{64} - \frac{S_{pro}^{-}}{112} - \frac{S_{bu}^{\wedge} -}{160} - \frac{S_{va}^{-}}{208} - S_{OH}^{-} - S_{an}^{-}$$
(24)

Todas las ecuaciones para los procesos ácido-base se pueden consultar en el Anexo E.

iii. Transferencia de masa interfacial

Para poder obtener la concentración de los gases en la fase gaseosa es necesario partir de su concentración en la fase liquida, y de cómo dichos gases cruzan la interfase liquido-gas (en ambos sentidos, pero con preferencia de la fase líquida a la gaseosa a excepción del CO₂, ya que este gas se diluye más fácilmente que los demás en agua, tiene un valor de constante de Henry de 0.035). Se ejemplifica en la Figura 9.

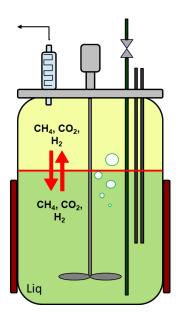


Figura 9. Transferencia de masa interfacial.

Para obtener la concentración del gas en la fase gaseosa, se debe añadir a las ecuaciones de diseño de la fase liquida del metano, dióxido de carbono e hidrógeno una tasa de transferencia de masa de la fase líquida a la fase gaseosa; en este caso se explica con la ecuación de la concentración del metano en la fase líquida donde la concentración de metano en la fase líquida va estar en función del metano que la abandona, expresado por $P_{T,CH4}$, ya que la solubilización del metano en la fase líquida, proveniente del cabezal es despreciable.

$$\frac{dS_{liq,CH_4}}{dt} = (1 - Y_{ac})k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} + (1 - Y_{h_2})k_{m,h_2} \frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} X_{H_2} - (P_{T,CH_4})$$
(25)

Es posible cuantificar el metano que abandona la fase liquida o razón cinética (*PT,CH4*) si se usa la teoría de la doble película, la cual se puede representar con la siguiente ecuación para el metano:

$$P_{T,CH_4} = K_L a_{,CH_4} \left(S_{liq,CH_4} - 64 K_{H,CH_4} \mathcal{P}_{gas,CH_4} \right)$$
 (26)

Donde: $K_L a$ es el coeficiente global de transferencia de masa líquido-gas, que a su vez se multiplica por el área de la interfase; K_H es la constante de Henry para el metano, que

básicamente especifica que tan fácil se puede cursar la interfase el gas y diluirse en el medio acuoso (0.0014 para el metano, es decir, prácticamente no se diluye en el agua); $P_{gas,CH4}$ se refiere a la presión del metano en la fase gaseosa, dado que la presión total de los gases en esa fase, va depender de las presiones parciales de los gases en ella: $P_{gas,H2} + P_{gas,CH4} + P_{gas,CO2} + P_{gas,H2O}$ (presiones parciales de Dalton), y se supone un cabezal saturado de vapor de agua. A su vez, la presión de cada gas va depender de la concentración del gas en el cabezal, y como se considera como gas ideal, se emplea la fórmula: $P_{gas,CH4} = S_{gas,CH4}RT/64$. El 64 es el peso molecular del metano, cambiará para los distintos gases, donde R, es la constante de los gases ideales en bar m^3 kmole⁻¹ K^{-1} ; T es la temperatura en °K y $S_{gas,CH4}$ es la concentración del metano en la fase gaseosa.

Entonces, la concentración de los gases en la fase gaseosa estará en función del gas proveniente de la fase líquida, y del que abandona el cabezal, de acuerdo con:

$$\begin{bmatrix} Acumulación \\ del gas en fase gaseosa \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Gas proveniente \\ de la fase líquida \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Gas que abandona \\ el digestor (cabezal) \end{bmatrix}$$
(27)

Lo cual se explica con la siguiente ecuación de diseño para el caso del metano:

$$\frac{d(S_{gas,CH_4})}{dt} = \frac{V_{liq}}{V_{gas}} K_L a_{,CH_4} \left(S_{liq,CH_4} - 64K_{H,CH_4} P_{gas,CH_4} \right) - \left(\frac{q_{gas} S_{gas,CH_4}}{V_{gas}} \right)$$
(28)

En el apéndice F se pueden consultar todas las ecuaciones de la fase gaseosa para los gases en el cabezal.

b) Métodos numéricos empleados para la solución de las ecuaciones

Las ecuaciones diferenciales que representan matemáticamente el consumo de sustratos, producción de metabolitos intermedios y Monod de los grupos de microorganismos del *ADM1* se resolvieron mediante el método numérico Runge-Kutta-Fehlberg de orden 4.5 (nombrado comúnmente RKF45), el cual es un método adaptativo de paso variable, el

cual ajusta el número y posición de los nodos que utilizan en la aproximación para mantener el error local dentro de unos límites definidos *a priori*. Este método a pesar de ser caro computacionalmente evita la rigidez en la resolución de ecuaciones diferenciales con valores iniciales, se partió de un tamaño de paso de 1 X 10⁻⁷, integrando un algoritmo en la programación para que el tamaño de paso no sea superior a este nivel. Una descripción más detallada de este método se encuentra en el Anexo H.

Para resolver las ecuaciones algebraicas del modelo fisicoquímico para determinar el pH, acidez y alcalinidad se empleó el método de bisección; el cual es un algoritmo de búsqueda de raíces que trabaja dividiendo el intervalo a la mitad y seleccionando el subintervalo que tiene la raíz. Esto se logra llevar a cabo a través de varias interacciones que son aplicadas en un intervalo para por medio de ello encontrar la raíz de la función. El método se explica más ampliamente en el Anexo H.

Ambos métodos numéricos y el al *ADM1* se implementaron y programaron en el lenguaje de programación *R*, en R-Studio_®, y se exportó el *data frame* (datos de salida tabulados en función del tiempo) a formato ".csv", para posteriormente hacer muestreo en intervalo definido por el usuario usando el complemento Powerpivot en Microsfot Excel_®; donde de manera estándar el muestreo es de 1/24 d⁻¹ (cada hora); generando también gráficos en R-Studio_® de manera automática.

Un esquema de la solución numérica del *ADM1* se presenta en la Figura 10.

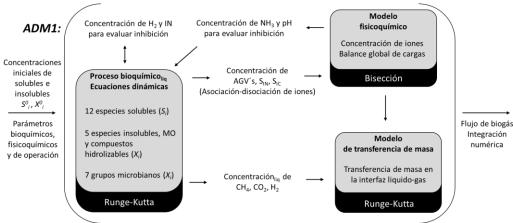


Figura 10. Diagrama de flujo de solución numérica del ADM1.

5.2.2 Desarrollo de la propuesta de modificación: diagnóstico de los principales sistemas de gestión de residuos agroindustriales

La revisión de la información recopilada en el objetivo específico número uno mostró un área de oportunidad en lagunas anaerobias cubiertas (LACs) latinoamericanas, evidenciando aquellos problemas más importantes, lo cuales se analizan en la sección de resultados. Para desarrollar una propuesta de modelado coherente con esta fenomenología y los problemas más importantes de las LACs; fue necesario caracterizar estos sistemas de gestión y hacer distintas determinaciones experimentales.

a) Descripción del sitio

Como estrategia de diagnóstico de las LACs, se recopilaron muestras de siete biodigestores instalados en granjas lecheras en la cuenca de la Comarca Lagunera, las cuales son representativas, ya que no poseen sistemas de control de agitación y temperatura, como la mayoría de estos sistemas latinoamericanos. Esta zona de ganadería intensiva está ubicada en la región centro-norte de México donde colindan los estados de Durango y Coahuila, principalmente. Ocupa el primer lugar de producción de leche en el país con 4 millones de m³ a⁻¹, 22% del total nacional^[85]. Cuenta con 423,000 cabezas de ganado lechero que generan 619 kt a⁻¹ (base seca) de estiércol^[86]; 20% del cual es gestionado^[87] en aproximadamente 100 LACs^[36] (15 % de las instaladas en establos lecheros en México)^[36]. En la Figura 16 de la sección de resultados se presenta la ubicación geográfica de las LACs analizadas, así como la geolocalización de las granjas lecheras, lo cual también es un resultado importante.

b) Estrategia de muestreo y condiciones operativas de las LACs

Para la toma de muestras del interior del biodigestor de las LACs se usó un muestreador automático portátil de aguas residuales marca Teledyne ISCO modelo 3700, adaptado con

una manguera graduada de PVC (3/8"de diámetro interno marca Nalgene) con contrapeso de inserción. Los puntos de muestreo dentro de cada LAC fueron el sobrenadante, zona activa y lodos sedimentados (compactados) a profundidades de 0.3, 2 y más de 4 m, respectivamente. También se tomaron muestras en la entrada y salida del biodigestor. Una vez obtenidas las muestras de 1 L se registró su temperatura, posteriormente fueron trasferidas a recipientes de vidrio color ámbar con tapa roscable hermética de polietileno de alta densidad (HDPE, siglas en inglés). Cada muestra fue resguardada a no más de 4 °C para su traslado (6h) y posterior almacenaje a -18 °C previo a su análisis.

Se determinaron distintas condiciones de operación: caudales, tasa de carga orgánica y datos de diseño^[88]. La geometría y volumen del biodigestor, profundidad del biodigestor, antigüedad de la laguna, periodos de llenado y desazolve de lodos, así como las tasas de acumulación y compactación de lodos fueron solicitadas a través de entrevistas a los responsables operativos de los sitios muestreados. Cuando la información no estaba disponible se utilizaron las directrices nacionales (SEMARNAT^[89]) para calcular datos faltantes.

c) Determinación de parámetros

La determinación de parámetros fisicoquímicos y bromatológicos de las muestras se llevó a cabo de acuerdo los referentes descritos en la Tabla 3. Se hizo la determinación de los parámetros (por triplicado) para cada una de las cinco muestras recopiladas de cada LAC: influente, efluente, sobrenadante, zona activa y lodos.

Tabla 3. Procedimientos de determinación de parámetros fisicoquímicos y bromatológicos.

| Fisicoquímicos | Método o procedimiento |
|---|-------------------------------|
| Demanda química de oxígeno (DQO) | ASTM D1252 |
| Perfil de sólidos (Sólidos totales [ST] y volátiles [SV]) | ASTM E1756-01 |
| pH | ASTM D1067-02 ^[90] |
| Alcalinidad total y parcial (AT, AP) | ASTM D1067-02 ^[90] |
| Ácidos grasos volátiles (AGVs) | Nativ et al. [2021][91,92] |
| Conductividad eléctrica (CE) | ASTM-D1125 ^[93] |
| Nitrógeno total Kjeldahl (NTK) | ASTM D3590-89 ^[94] |

| Amoniaco (NH3-N) | ASTM D3590-89 ^[94] |
|-----------------------------------|---|
| N-Orgánico (N-Org) | ASTM D3590-89 ^[94] |
| Potencial óxido-reducción (redox) | ASTM D1498-14 |
| Bromatológicos | |
| Carbohidratos | Quero-Jimenez et al. [2019][95] |
| Proteínas | ASTM D5373, Grimsley & Pace [2003][96]. |
| Lípidos | NMX-AA-005-SCFI-2013 ^[97] |
| Fibras | AOAC 2015, 962.09 |
| lignina | Lu <i>et al.</i> [2021] ^[98] |
| Análisis elemental (C,N,H,S) | Basada en la ASTM D5373 |

Adicionalmente, se realizaron pruebas por triplicado de potencial bioquímico de metano (*BMP Tests*) de acuerdo con la VDI 4630^[99], para determinar el potencial metanogénico de cada zona de las LACs. Las pruebas *BMP* se realizaron a 37 °C durante 25 días en botellas serológicas de 120 mL selladas con caucho y precinto metálico. El inóculo usado fue lodo activado digerido, obtenido de un biodigestor en operación de la planta de tratamiento de aguas residuales de la zona Sur de la ciudad capital del estado de Durango. El inóculo se adicionó en relación inóculo-sustrato 1:1 (% volumen). El rendimiento de metano se determinó de acuerdo al método gravimétrico propuesto por Justensen y colaboradores [2019]^[100]. Además, para cada estrato y corrientes de entrada y salida de las LACs se determinó mediante estas pruebas la fracción de materia orgánica rápidamente hidrolizable de acuerdo a la curva de velocidad de producción de biogás^[101].

d) Análisis elemental

Para realizar este análisis las muestras secas fueron pulverizadas (3-10 mg) y puestas en contenedores metálicos pequeños con hasta 10 mg de pentóxido de vanadio (V205) como catalizador del azufre; luego fueron añadidas al analizador elemental Thermo Scientific modelo Flash 2000 usando un auto muestreador de sólidos modelo MAS 200R. El analizador fue calibrado mediante el estándar de cisteína, usando cinco muestras para obtener un ajuste lineal aceptable. Se utilizó helio de alta calidad como agente acarreador (250 kPa) y oxígeno (300 kPa) para realizar la combustión de las muestras a 950 °C, el analizador está equipado con una columna cromatografía PTFE con una longitud de 200 cm y un diámetro interno de 5 mm donde los productos son separados durante el proceso de combustión e identificados por un detector de conductividad térmica.

La configuración del equipo permitió evaluar la proporción de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre de las distintas muestras analizadas para cada zona del biodigestor. Esta información fue útil para determinar la relación carbono/nitrógeno de las diferentes zonas de las LACs y para determinar la concentración de nutrientes esenciales como el nitrógeno y azufre. Se realizaron los ajustes estequiométricos necesarios (incluyendo el agua, humedad) para ajustar los resultados a las muestras liquidas obtenidas originalmente.

e) Análisis de biogás

El metano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico (CH₄, CO₂ y H₂S, respectivamente) del biogás se analizó "in situ" a través de las válvulas de muestreo cercanas a los quemadores de biogás o por aperturas en la cubierta de los biodigestores. Se empleo un analizador de biogás de celdas electroquímicas marca Landtec Biogas Check 5000 con conexiones plásticas y un sistema de muestreo hecho de mangueras de alta presión con filtro de agua de un solo sentido de 0.20 μm Midisart 2000 y un filtro químico empacado para medir el ácido sulfhídrico con nivel máximo de medición de 5,000 ppm.

f) Análisis estadístico de los datos

Se usó la mediana como estadístico no paramétrico para valores de referencia, de acuerdo a las características de los datos analizados, al igual que rangos debido a la alta variabilidad de los resultados. El análisis de los distintos parámetros fisicoquímicos se llevó a cabo empleando análisis no paramétrico de varianza basado en pruebas Kruskal-Wallis; para los parámetros de las diferentes zonas muestreadas; se emplearon gráficos y esquemas para identificar la distribución de los datos, así como los cambios en el tiempo de diferentes variables como el rendimiento de metano y su tasa de producción en las pruebas de potencial bioquímico de metano. Se elaboraron mapas de calor (*Heatmaps*) con interpolación numérica usando valores normalizados numéricamente para las distintas profundidades de muestreo; esto permitió analizar la distribución de los valores de los

distintos parámetros fisicoquímicos, bromatológicos y bioquímicos propuestos en este trabajo dentro de los biodigestores de la laguna en la columna de agua.

Se emplearon además métodos multivariados como análisis de componentes principales y clustering (método k-means) para agrupar y visualizar información compleja de manera sencilla normalizando valores de variables; y así poder analizar la fenomenología de las LACs con un enfoque cualitativo, con base en los diferentes parámetros evaluados, cribado de datos y análisis de correlación entre factores.

5.2.3 Desarrollo de la modificación propuesta al ADM1

Una vez identificadas las condiciones operacionales de las LACs, se procedió a representar matemáticamente dichas condiciones mediante modificaciones al modelo matemático (ADM1) de acuerdo con los hallazgos hechos en el análisis de información dada por Data Science en el objetivo especifico numero uno de este trabajo.

a) Representatividad matemática de las lagunas anaerobias cubiertas mediante el *ADM1*

La integración de la propuesta matemática desarrollada para representar adecuadamente las lagunas anaerobias cubiertas con el *ADM1* puede ser consultada en la sección de resultados y discusión.

Las lagunas anaerobias cubiertas pueden ser concebidas como sistemas continuos^[102] o semicontinuos^[103]. Sin embargo, la agitación inadecuada ocasiona sedimentación y acumulación de lodos, parte de los cuales se consideran inertes^[104] y compactados^[104]. Este trabajo considera que el volumen de reacción (V) integra el sobrenadante, la zona activa y lodos superficiales biológicamente activos (entre la zona activa y los lodos inertes compactados)^[105]. Este supuesto ocasiona que V_I (m^3) deje de ser constante a medida que

los lodos inertes se acumulan a una tasa denominada " ω ", a medida que pasa el tiempo (t), esto implica una modificación del balance de masas para cada variable de estado (S) donde el volumen inicial disminuye a medida que pasa el tiempo y los lodos se acumulan. La derivación matemática a partir del balance original se describe a continuación:

$$\frac{dS_i V_l}{dt} = q(S_{i,in} - S_i) + \rho_i V_l \tag{29}$$

$$(V_{l,0} - \omega t) \frac{dS_i}{dt} = q(S_{i,in} - S_i) - S_i \frac{d(V_{l,0} - \omega t)}{dt} + \rho_i (V_{l,0} - \omega t)$$
(30)

$$(V_{l,0} - \omega t) \frac{dS_i}{dt} = q(S_{i,in} - S_i) + S_i \omega + \rho_i (V_{l,0} - \omega t)$$
(31)

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q(S_{i,in} - S_i)}{(V_{l,0} - \omega t)} + \frac{S_i \omega}{(V_{l,0} - \omega t)} + \rho_i$$
(32)

Ya que V_l disminuye de manera lineal en función del tiempo, nótese que V_l se refiere a la fase líquida, Esto se expresa mediante una tasa de acumulación de lodos inertes:

$$V_l = V_{l,0} - \omega t$$
 derivando: $\frac{dV_l}{dt} = -\omega$ (33,34)

Donde S_i es la concentración de la *i-th* especie; q es el caudal (L d⁻¹); $S_{i,in}$ y S_i (kg COD m³) es el flujo en el influente y efluente del reactor, respectivamente; y ϱ es el término de reacción de la *i-th* especie (kg COD m³ d⁻¹). La acumulación de lodos inertes sugerida en este estudio está asociado a material inerte e inorgánico, lo cual fue representado:

$$\begin{bmatrix} lodos\ inertes \\ compactados \end{bmatrix} = \beta_i = \sum_{i=1}^{7} X_{d_i} + \sum_{i=1}^{3} VS_{d_i} + \sum_{I} X_{I}$$
 (35)

Donde β_i (kg COD m³) representa los lodos inertes sedimentados que se acumulan en el reactor; $X_{d,i}$, es la biomasa muerta remanente de los grupos microbianos^[62], $SV_{d,i}$ son los carbohidratos (X_{d}), proteínas (X_{pr}) y lípidos (X_{d}) que no se hidrolizan completamente^[104] o no son bio-asimilables^[106], cuya fracción (coeficiente) fue determinada por un análisis bromatológico; y X_I (kg COD m³) constituye material inerte. Para el término de $SV_{d,i}$ que conforma β_i , se usó un valor de $0.1896^{[107]}$ obtenido de literatura para carbohidratos, proteínas y lípidos, indistintamente.

Se adicionó un término de acumulación al balance de especies que constituyen los lodos; resolviendo la derivada (regla de la cadena) y considerando que β_i infiere en el V_i se obtiene:

$$\frac{d\beta_i V_l}{dt} = q \left(\beta_{i,in} - \beta_i \right) - \frac{dV_l}{dt} \beta_i + \rho_i V_l \tag{36}$$

Se considera que ω (m³ d¹) es un parámetro aparente de sedimentación que depende de factores como diseño de la laguna, sistema de bombeo, mezclado y características del sustrato^[108], el cual fue calculado de acuerdo a datos operativos de las lagunas: profundidad de los lodos compactados (inertes), geometría de las lagunas, tiempo desde el último desazolve, cabezas de ganado que atiende la LAC y tasa de carga orgánica. En literatura se reporta un valor de acumulación de lodos de 0.00251 m³ lodos kg ST añadidos^[105] el cual fue usado de manera inicial en este trabajo. El balance final para las especies contenidas en β_i es:

$$\frac{d\beta_i}{dt} = \frac{q(\beta_{i,in} - \beta_i)}{V_I} + \frac{\omega\beta_i}{V_I} + \rho_i \tag{37}$$

Esta representatividad se incorporaría a las demás especies solubles e insolubles que no constituyen β_i de la siguiente manera:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q(S_{i,in} - S_i)}{V_I} + \frac{\omega \beta_i}{V_I} + \rho_i \tag{38}$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{q(X_{i,in} - X_i)}{V_l} + \frac{\omega \beta_i}{V_l} + \rho_i \tag{39}$$

Y se considera que la acumulación de β_i afectará a los demás componentes en el volumen de reacción. El conjunto de nuevas ecuaciones que componen β_i de acuerdo con la ecuación 35 se presenta a continuación:

Ecuaciones propuestas para modelar la sedimentación de lodos:

$$\sum_{i=1}^{7} X_{d,i} \mid_{\rho_{13}}^{\rho_{19}} \tag{40}$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{ch,in} - X_{ch} \right) f_{ch,Xc} \rho_1 + \rho_2 + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$

$$\tag{41}$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{pr,in} - X_{pr} \right) f_{pr,Xc} \rho_1 - \rho_3 + \frac{\omega \beta_i}{V_l} \tag{42}$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{li,in} - X_{li} \right) + f_{li,Xc} \rho_1 - \rho_4 + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$

$$\tag{43}$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{I,in} - X_I \right) + f_{X_I,X_C} \rho_1 + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(44)

En el apéndice B es posible consultar todas las ecuaciones modificadas para especies solubles (inciso c) e insolubles (inciso d) que incorporan el término de reacción.

b) Temperatura dinámica en el ADM1

i. Función de temperatura

Puesto que las LACs estudiadas son sistemas susceptibles a la temperatura ambiental. Fue necesaria la incorporación de la temperatura dinámica en el modelo ADM1 para lo cual se empleó la ley de enfriamiento/calentamiento de Newton, la cual indica que la razón de cambio de temperatura de un sistema u objeto (T) es proporcional a la diferencia de su temperatura y la del ambiente, lo cual se representa con la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{dt} = -k[T - T_a] \tag{45}$$

Donde la adición del símbolo negativo a la constante de proporcionalidad (-k) permite representar el flujo positivo y negativo de calor (calentamiento y enfriamiento) de acuerdo con la magnitud de la temperatura del digestor (T) y del ambiente, obtenida de registros históricos (T_a). las soluciones específicas para el enfriamiento donde $T > T_a$; y calentamiento donde $T_a > T$ se presentan a continuación:

$$T(t) = C e^{-kt} + T_a$$
 (46) $Y T(t) = T_a - C e^{-kt}$ (47)

Donde los valores de las constantes C y k se obtienen con al menos dos datos de medición en tiempo cero y un día después, donde T se cambia en cada día trascurrido obteniendo el valor del día anterior.

Además, para corroborar los datos se desarrolló adicionalmente una función de regresión empírica $T_{dig} = f(t)$ para determinar la temperatura del digestor T_{dig} (°C) en función a la temperatura ambiental T_{env} (°C) basada en datos climáticos y mediciones puntuales (días) de temperatura de casos de estudio^[109–112] para corroborar el adecuado planteamiento de la función de la ley de calentamiento/enfriamiento de Newton. La función sinusoidal que se ajustó adecuadamente (*RMSEP* < 0.1) fue:

$$\frac{dT_{dig}}{dt} = f\left(T_{dig}\right) - f\left(T_{env}\right)$$

$$\frac{dT_{dig}}{dt} = \left[amp_1 sen\left(\frac{t}{frec_1} + fas_1\right) + pos_1\right]_{dig} - \left[amp_2 sen\left(\frac{t}{frec_2} + fas_2\right) + pos_2\right]_{env}$$

$$(48,49)$$

Donde amp₁ & amp₁; frec₁ & frec₂; fas₁ & fas₂; y pos₁ & pos₂ corresponden a la amplitud, frecuencia, fase y posición respecto a las abscisas para las funciones de la temperatura del digestor (*dig*) y para la temperatura ambiental (*env*), respectivamente. Donde los elementos de la función de "*env*" deben ser estimados para cada caso empleando datos climáticos históricos, haciendo imperante inicializar la simulación acorde al valor de *t* (d) adecuado.

ii. Temperatura dinámica en el proceso bioquímico

Para incorporar cambios de temperatura (T, dada por datos climáticos, T_a , y la función de calentamiento/enfriamiento de Newton) en el proceso bioquímico se empleó un modelo de equilibrio basado en la teoría del estado de transición [113] que puede describir la variación cinética de la velocidad de reacción V_{max} ; y la tasa de crecimiento máxima de los microrganismos μ_{max} . Al tener comportamientos análogos para el cálculo de los valores para las constantes de saturación media ($k_s = \mu_{max}/2$) y cinéticas Michaelis-Menten ($K_m = V_{max}/2$), se incorporó f(T) = T a este modelo de equilibrio.

$$E_{act} \stackrel{k_{inact}}{\rightleftharpoons} E_{inact} \stackrel{k_{inact}}{\rightarrow} X \qquad (50) \qquad V_{max} = \frac{k_{cat} E_0 e^{-\frac{k_{inact} K_{eq} t}{1 + K_{eq}}}}{1 + K_{eq}} \qquad (51)$$

Este modelo propone una forma intermedia no desnaturalizada inactiva de la enzima que está en equilibrio con la su forma activa de manera casi instantánea (Eq.50), la forma activa (E_{act}) de la enzima está en equilibrio con su forma inactiva (E_{inact}), y este cociente E_{inact} E_{act} es descrito por la constante de equilibrio (K_{eq}). La transición de la enzima inactiva hacia una forma inactivada irreversiblemente (X) es descrita por la constante de la tasa de esta transición (k_{inact}). La Eq. 51 describe de manera general el modelo de equilibrio donde E_0 es la concentración de la enzima, que, para este estudio, se empleó la concentración inicial de los siete grupos de microrganismos considerados en el ADM1 (kg COD m⁻³). Donde K_{eq} (tasa catalítica constante de la enzima), k_{cat} ; y k_{inact} (d⁻¹) se obtienen ecuaciones complementarias de este modelo^[113]; y los valores de las constantes cinéticas del proceso enzimático de digestión anaerobia fueron obtenidas de bases de datos de enzimas: BRENDA_®, KEGG_® y MetaCyc_®.

iii. Temperatura dinámica en el modelo fisicoquímico

El modelo fisicoquímico contemplado en el ADM1 se basa en un balance general de cargas, en función de relaciones de disociación de equilibrio iónico K_a (d⁻¹) y balances molares; donde las constantes de equilibrio de asociación-disociación para cada una de las ecuaciones que describen las concentración de los distintos iones en función de la temperatura puede ser estimado mediante la ecuación de Van´t-Hoff incorporando T de acuerdo con las Ec.45, la cuál es una estrategia válida^[114] y ampliamente usada para ajustar los valores de las constantes de equilibrio^[115] a partir de los valores propuestos en el ADM1^[62].

iv. Temperatura dinámica en el modelo de transferencia de masa

Para modelar la transferencia de masa en la interfase líquido-gas el *ADM1* se emplea la teoría de la doble película, basada en la ley de Henry y presiones parciales de Dalton. En este caso se sustituyó la temperatura obtenida por la ecuación propuesta de Newton en las ecuaciones algebraicas y en las razones cinéticas para la transferencia de masa en la interfaz liquido-gas contempladas originalmente en el *ADM1*^[62].

v. Incorporación de coeficiente de dispersión

Para incorporar dispersión en el *ADM1* inicialmente se considera una mezcla perfecta, ero se agrega corrección de dispersión mediante un coeficiente. Esta propuesta asume que el reactor es homogéneo y completamente mezclado, pero que la dispersión de la velocidad de agitación en el reactor tiene un efecto sobre la velocidad de reacción. Se agregan entonces términos (coeficientes) de corrección a las ecuaciones del modelo *ADM1* para tener en cuenta la variación en la agitación. Este método es más simple que otros modelos, como la segmentación del reactor y otras consideraciones termodinámicas y de transferencia de masa, que escapan a los alcances de este proyecto por su alta complejidad y requerimientos de recursos técnicos y de temporalidad; por lo que el coeficiente de dispersión se consideró adecuado para este trabajo.

El *ADM1* es un modelo de reacción que considera un reactor homogéneo, situación diferente a LACs analizadas. Se incorporó un coeficiente de dispersión adimensional (*D*) como factor de agitación con relación aparente al término cinético incluido en el término de reacción para componentes solubles y particulados, por ejemplo:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q(S_{i,in} - S_i)}{V_i} + \frac{\omega \beta_i}{V_i} + \rho_i \leftarrow D$$
 (52)

Donde $\rho_i \leftarrow D$ se refiere a la relación aparente de D con el término cinético (metabolismo de la biomasa); por ejemplo, en la tasa para el consumo del acetato contenida en el ADM1 originalmente:

$$K_{m,ac} \frac{s_{ac}}{K_{s,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_3 D \tag{53}$$

Donde D incorpora fenómenos físicos que afectan en las reacciones bioquímicas y fisicoquímicas de las diferentes especies, como hidrólisis o cinéticas, pero no se considera que intervenga en la decadencia de microrganismos (similar a como lo hace ω en el modelado de lodos, ó el coeficiente global de transferencia de masa interfacial $k_L a$ al modelar la transferencia de masa interfacial). El coeficiente de dispersión se integró a todas las ecuaciones de diseño del proceso bioquímico, las cuales se pueden consultar en el apéndice D. Para el coeficiente de dispersión se usó un valor inicial de $0.0625^{[103,116]}$ definido para lagunas anaerobias $^{[103,116]}$.

5.3 Validación del modelo

Para validar las modificaciones al *ADM1* que representen las LACs se llevó a cabo las siguientes acciones.

5.3.1 Implementación del ADM1 modificado en un caso de estudio

Se llevó a cabo una validación con datos experimentales de lagunas anaerobias empleando los datos de Safley & Westerman [1992]^[111] empleando un parámetro global que representa el ajuste del modelo con datos experimentales, que en este caso en particular fue la producción de biogás, se eligió este caso en particular ya que se realizó un monitoreo de la temperatura ambiental y de la producción de biogás del biodigestor que se incluyó en el modelado, algunos otros parámetros, a pesar de que no se reportan, fueron obtenidas del grupo de trabajo. El ajuste de la temperatura se hizo de acuerdo con la metodología descrita en la sección 6.2.3 inciso a, donde la inicialización del modelo se puede consultar en la sección de resultados.

5.3.2 Validación numérica de la modificación

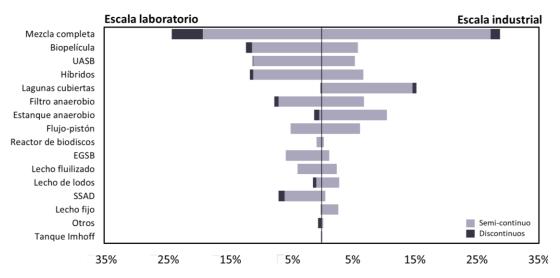
Se llevó a cabo un balance global de masa para corroborar la correcta compilación del modelo y consistencia numérica para representar congruentemente el comportamiento operacional y la fenomenología presente en las LACs. La ecuación propuesta que representa el balance se presenta en la sección de resultados.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Análisis de los datos obtenidos mediante Data Science

6.1.1 Contexto de las principales tecnologías de gestión de residuos agroindustriales

Se identificaron las principales tecnologías para llevar a cabo procesos de gestión de residuos agroindustriales mediante digestión anaerobia, en la figura 11 se pueden observar los ámbitos donde se reporta el uso de distintas tecnologías.



UASB: Lecho de lodo anaeróbico de flujo ascendente; EGSB: Digestor de lecho de lodo granular expandido; SSAD: Digestor anaerobio de estado sólido.

Figura 11. Tipos de biorreactor y escala (panorama mundial).

En la Figura 11 es posible visualizar la configuración de los reactores más comunes en la gestión global de los residuos agroindustriales a escala de laboratorio e industrial (más de 1,000 m³). Se observa un equilibrio relativo en los documentos científicos que abordan los reactores a escala de laboratorio e industrial de aquellos con una sofisticación tecnológica superior. Este hecho puede indicar pertinencia de la investigación científica y la posterior

transferencia tecnológica hacia los procesos a escala industrial. Los biorreactores CSTR, de biopelícula, UASB, híbridos, de estado sólido y de lecho fluidizado se encuentran en países desarrollados como Japón, Corea, Alemania, Suiza, Estados Unidos y China. Estos países destinan entre el 2 y el 4% de su producto interior bruto a la investigación y el desarrollo; de media, más de USD 1,000 cápita⁻¹ a⁻¹. La instalación de este tipo de reactores tiene un costo medio de 0.9 a 2.2 mil millones de USD y unos costos operativos de 25 a 125 USD t⁻¹ d^{-1[117]} debido a los recursos necesarios para mantener su adecuado funcionamiento.

6.1.2 Las lagunas anaerobias cubiertas

Los digestores de menor grado técnico, como las lagunas cubiertas y los estanques anaerobios que se muestran en la Figura 11 (que básicamente se consideran iguales, operando bajo el mismo principio), se instalan principalmente en países con economías en desarrollo, como la región latinoamericana. La implantación de estas tecnologías se realiza principalmente a escala industrial con volúmenes de operación de al menos 1,000 m³ y tiempos de retención hidráulicos de alrededor de 130 días, lo que conlleva dificultades para el estudio de esta tecnología a escala de laboratorio. La instalación de estos digestores tiene un costo medio de 55 USD m⁻³[118], un 80% menor que los digestores tipo CSTR, y unos costos de O&M bajos, un 74% menores en comparación con las tecnologías que implican control de temperatura y agitación [119]. Las lagunas anaerobias están ampliamente instaladas en países que gastan menos del 1% de su producto interior bruto en investigación y desarrollo, es decir, menos de 240 USD cápita⁻¹ a⁻¹[118].

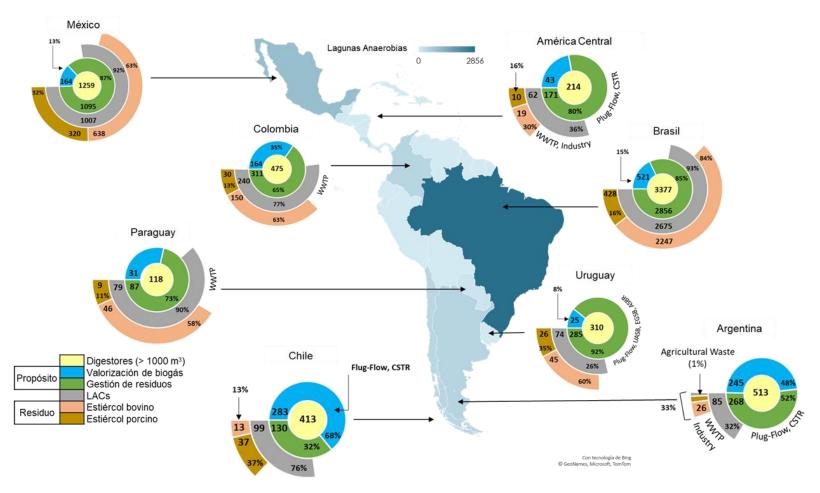
El análisis de la información mostró que el 63% de las lagunas anaerobias reportadas se encuentran en América Latina. Esta región produce aproximadamente el 15% de los residuos agroindustriales producidos a nivel mundial; estos residuos son susceptibles de ser gestionados a través de sistemas anaerobios. Las LACs operan en esquemas de monodigestión el 90% del tiempo, tratando principalmente residuos agrícolas, ya que en esta región se carece de regulaciones y ordenanzas para el transporte de residuos a estaciones de tratamiento centralizadas que puedan utilizar más de un sustrato. Por lo

tanto, la mayoría de las lagunas anaerobias se instalan cerca de las fuentes de generación que producen sólo un tipo específico de residuos.

6.1.3 Contexto latinoamericano de las lagunas anaerobias cubiertas.

La Figura 12 muestra la distribución de los digestores anaeróbicos en LATAM con algunas de sus principales características en los países más importantes de la región, y los principales sustratos empleados. Es posible reconocer cómo algunos países están optando por tecnologías más sofisticadas que las lagunas anaeróbicas, lo cual puede deberse a políticas gubernamentales o a las condiciones de los diferentes sitios de producción de residuos agroindustriales; la mayor parte de las lagunas anaeróbicas carecen de sistemas de control en la región, lo que las hace susceptibles a las condiciones climáticas.

En Argentina y Chile, con temperaturas medias anuales de 8 °C, esta tecnología podría presentar dificultades al operar en un rango psicrófilo que no es óptimo para el proceso anaerobio. En México y Brasil, con temperaturas medias superiores a los 20 °C, las lagunas anaerobias suelen usarse solo para gestión del estiércol del ganado. Casi todas las lagunas anaerobias de LATAM (alrededor del 92%) carecen de sistemas de control de temperatura y agitación. Los efluentes de los corrales son tratados en las LACs para cumplir con la normativa medioambiental y eliminar patógenos y material orgánico para poder disponerlos en el medio ambiente sin que supongan un riesgo para la salud o los ecosistemas. La instalación de lagunas cubiertas y estanques anaeróbicos fue impulsada por los acuerdos del protocolo de Kioto, que, a través de los mecanismos de desarrollo limpio y la aparición de créditos de carbono, incentivaron la implementación de este tipo de tecnologías en América Latina, principalmente en México y Brasil, donde cerca del 19% de ellas implicaron transferencia tecnológica. [120–122].



CSTR: Reactor continuamente agitado; UASB: Reactor anaerobio de flujo ascendente; EGSB: Reactor anaerobio de flujo expandido; ASBR: Reactor de flujo ascendente (batch); Plug-Flow: Reactor flujo-pistón; WWTP: Planta de tratamiento de aguas residuales; Industry: Escala industrial; Agricultural Waste: Resiudos agrícolas; LACs: Lagunas anaerobias cubiertas.

Figura 12. Lagunas y sustratos en Latinoamérica.

6.1.4 Características generales y condiciones operacionales de las LACs latinoamericanas

Tabla 4. Digestores anaerobios en Latinoamérica y sustratos.

| | | Propósito específico | | | Sustratos tratados | | |
|-----------------|------------|----------------------|-------------------------|------|--------------------|---------|--|
| País o región | Digestores | Biogás | Tratamiento de resiudos | LACs | Bovino | Porcino | |
| Brasil | 3377 | 521 | 2856 | 2675 | 2394 | 456 | |
| México | 1259 | 164 | 1095 | 1007 | 680 | 341 | |
| Argentina | 513 | 245 | 268 | 85 | 28 | 13 | |
| Colombia | 475 | 164 | 311 | 240 | 160 | 32 | |
| Chile | 413 | 283 | 130 | 99 | 39 | 14 | |
| Uruguay | 310 | 25 | 285 | 74 | 48 | 28 | |
| América Central | 214 | 43 | 171 | 62 | 20 | 11 | |
| Paraguay | 118 | 87 | 31 | 79 | 49 | 10 | |

LACs: Lagunas anaerobias cubiertas.

La Tabla 4 muestra los digestores anaeróbicos en LATAM en los países más representativos (6,679, en total), su finalidad y el sustrato gestionado. En los países de LATAM, las lagunas anaerobias (4,321, en total) se instalan mayoritariamente en explotaciones con más de 1,000 cabezas de ganado. Brasil tiene prácticamente la mitad de los biodigestores instalados, el 85% de ellos se utilizan exclusivamente para el tratamiento del estiércol, y el 93% son del tipo lagunas, susceptibles de implementar sistemas de valorización del biogás. La mayor parte de estos procesos funcionan mediante la gestión de estiércol de vacas lecheras (84%) y porcino (16%). Brasil es el primer productor mundial de ganado vacuno, con 214 millones de cabezas, produciendo 9,5 Mt a⁻¹ de carne, y el tercer productor mundial de cerdos con 4,2 Mt a⁻¹ de carne [123].

El 80% de las explotaciones ganaderas intensivas en Brasil cuentan con sistemas de gestión de residuos tipo LACs. La mayoría de estos sitios se encuentran en el sur; este país cuenta con más de siete millones de unidades de producción ganadera, con 34 cabezas de ganado por unidad (sólo el 15% de las granjas tienen más de 300 cabezas de ganado). México cuenta con aproximadamente el 20% de los digestores (preponderantemente LACs); el 87% se centra en el tratamiento de residuos, donde dos tercios utilizan estiércol bovino como sustrato, y el resto opera principalmente con estiércol porcino. México es el octavo productor de ganado bovino con 35 millones de cabezas y el noveno productor de carne de cerdo con 18 millones de cabezas^[123]. La mayor parte de las lagunas anaerobias en México se encuentran en explotaciones intensivas, principalmente en las zonas noroeste

(cuenca lechera de la Laguna) y centro (cuencas lecheras del Bajío y Jalisco), con un promedio de 26 cabezas de ganado (solo el 9% de las explotaciones tienen más de 300 unidades de ganado).

Otros países latinoamericanos, como Argentina y Chile, están optando por implementar otro tipo de estrategias para la gestión de residuos, ya que su producción de residuos del sector agropecuario es significativamente menor que en otros países latinoamericanos, como México, Brasil y Uruguay. Argentina y Chile utilizan el 52% y el 32% de sus digestores para el tratamiento de residuos agroindustriales, respectivamente; tienen entre 65 y 75 cabezas de ganado por unidad de producción ganadera, cifra superior a la de la mayoría de los países latinoamericanos, pero con menos unidades de producción (0.8 y 0. 075 millones de unidades de producción, para Argentina y Chile, respectivamente). El resto de los biodigestores se utilizan exclusivamente para la producción de energía, utilizando sofisticados digestores tipo flujo-pistón y biorreactores con agitación y control de temperatura. Las lagunas anaeróbicas en estos países se utilizan frecuentemente para el tratamiento de aguas residuales o residuos industriales. En la región andina, las temperaturas medias oscilan entre 8 y 14 °C durante el año, por lo que la instalación de sistemas de gestión de residuos sin control de temperatura está limitada, en parte, por las condiciones ambientales. En la tabla 4 se presenta información de otros países de la región.

Tabla 5. Condiciones operacionales y rendimientos de las lagunas anaerobias cubiertas ubicadas en Latinoamérica.

| | | | del | | de | | | | | |
|----------------------------|------|-------------|---------------------|------------|-------------------------|-----------------|------------|-----------|---------|-----------|
| Países latinoamericanos | LACs | Temperatura | Volumen digestor | Metano | Productividad biogás | TCO | TRH | Monitoreo | Control | Usan HDPE |
| Países latinoa | No. | °C | m^3 | 0/0 | m³ m-3 Dig d-1 | kgDQO m³ d-1 | d | % | 0/0 | % |
| Brasil | 2675 | 25 | 5850±1200 | 75 ± 7 | 0.09 ± 0.06 | 0.18 ± 0.04 | 121±28 | 27 | 22 | 88 |
| México | 1007 | 21 | 5700±1000 | 70 ± 6 | 0.05 ± 0.04 | 0.15 ± 0.05 | 134±30 | 15 | 7 | 85 |
| Colombia | 240 | 24.5 | 3895±950 | 72 ± 7 | 0.03 ± 0.02 | 0.12 ± 0.05 | 101 ± 22 | 9 | 6 | 69 |
| Chile | 99 | 8.5 | 3810±1250 | 65 ± 5 | 0.02 ± 0.02 | 0.06 ± 0.05 | 164±34 | 9 | 7 | 70 |
| Argentina | 85 | 14.8 | 4250±950 | 67 ± 5 | 0.03 ± 0.01 | 0.09 ± 0.03 | 132±16 | 11 | 6 | 99 |
| Paraguay | 79 | 23.6 | 4800±1200 | 77 ± 6 | 0.04 ± 0.03 | 0.11 ± 0.04 | 137±26 | 8 | 6 | 80 |
| Uruguay | 74 | 17.6 | 6100±1100 | 68 ± 7 | 0.04 ± 0.02 | 0.12 ± 0.03 | 120±18 | 10 | 11 | 90 |
| Centro Am. | 62 | 25.1 | 3250±810 | 64 ± 8 | 0.03 ± 0.03 | 0.07 ± 0.03 | 130±25 | 6 | 2 | 91 |
| Promedios | - | 20.0 | 4700±1050 | 70 ± 6 | 0.04 ± 0.03 | 0.11±0.04 | 130±25 | 12 | 8 | 95 |

LACs: Lagunas anaerobias cubiertas; TCO: Tasa de carga orgánica; TRH: Tiempo de retención hidráulico, HDPE: Polietileno de alta densidad.

La tabla 5 muestra las condiciones de funcionamiento de las LACs presentes en los principales países de LATAM (4,321). México y Brasil tienen el mayor número de estos sistemas y tienen temperaturas anuales por encima de la media de LATAM. Parece haber una relación directa entre las condiciones (específicamente entre la temperatura) y el número de LACs instaladas, fomentando o justificando la ausencia de control de temperatura en estos países. Los países con bajas temperaturas anuales pueden optar por otras tecnologías como Argentina, Chile y Uruguay, donde el 83, 76 y 76% de sus digestores son flujo-pistón o CSTR, respectivamente.

Las lagunas anaeróbicas tienen la menor productividad de metano como estrategia de gestión del estiércol; respecto a ellas, los digestores completamente mezclados con control de temperatura pueden tener una productividad hasta 11 veces superior^[124,125]. La implementación de estos sistemas en granjas lecheras incrementa los costos totales (digestor + generador + O&M) en alrededor de 485% en comparación con los sistemas basados en lagunas^[126]; sin embargo, en el corto y mediano plazo, traen considerables beneficios económicos y ambientales, que pueden ayudar a promover mercados

alternativos para la valorización del estiércol en la producción lechera y porcina en América Latina.

Según este trabajo, la productividad de las lagunas anaerobias en América Latina tiene una media de 0.04 m³ de biogás m⁻³ digestor d⁻¹. En general, se producen 812,348 m³ d⁻¹ de biogás al día. Considerando el bajo poder calorífico del biogás y la eficiencia en la cogeneración eléctrica de 0.2 (para los sistemas de cogeneración en las lagunas anaerobias mexicanas [125], existe un potencial de generación eléctrica de 345.8 GWh a⁻¹. Aparentemente, esta cantidad de energía es alta; sin embargo, su distribución y uso son complicados; En América Latina las granjas lecheras y porcinas están descentralizadas, y debido a su baja productividad de biogás, generalmente no generan las condiciones técnicas adecuadas para utilizar el biogás en generadores eléctricos.

El estiércol producido en las explotaciones lácteas es difícil de degradar en la digestión anaerobia debido a su alto contenido en fibra, un 30% de los sólidos volátiles en promedio^[127], lo que hace que los TRH estén en torno a los 130 días hasta 12 meses en las LACs. En estos sistemas, la temperatura juega un papel determinante. Sin embargo, hay otros factores a considerar. La falta de agitación favorece una baja interacción microorganismo-sustrato, reduciendo la degradación de la materia orgánica y la producción de metano. Asimismo, la escasez de pretratamientos para estos residuos hace que los componentes lignocelulósicos tarden más en hidrolizarse, lo que también provoca la variación del tamaño de las partículas. Estos fenómenos afectan negativamente al TRH de las LACs y, en consecuencia, al volumen operativo.

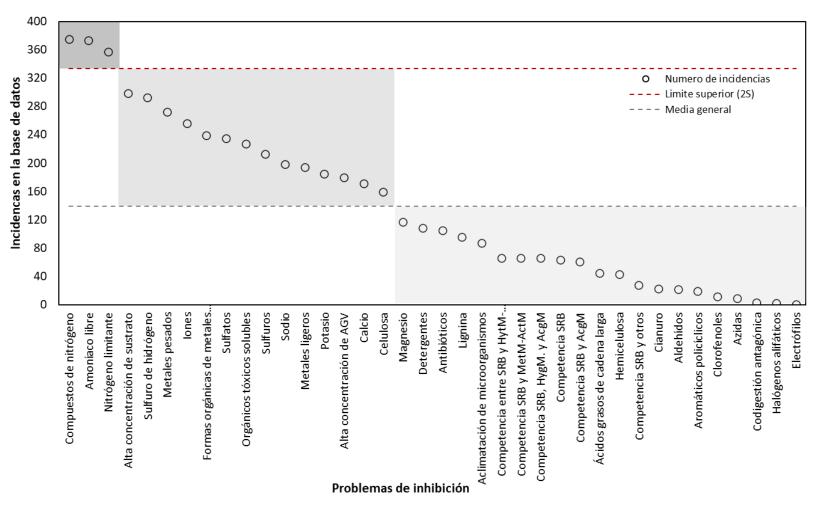
La variabilidad del volumen del digestor en la Tabla 5 se debe a que, en México y América Latina, las lagunas se instalan en granjas de diferentes tamaños. El volumen del biodigestor corresponde a la cantidad de estiércol tratado y a los parámetros de diseño. Según nuestros datos, en México, las explotaciones ganaderas que producen leche y carne tienen una media de 26 cabezas de ganado. Sin embargo, alrededor del 6% de las explotaciones tienen entre 300 y 1,000 cabezas de ganado, y sólo el 3% tienen más de 1,000; una situación similar ocurre para los demás países latinoamericanos estudiados. La notable variación en la desviación estándar de los demás parámetros (rendimiento de biogás, porcentaje de

metano, tasas de carga orgánica y tiempo de retención hidráulica) obedece al diseño de la laguna y al origen del sustrato dentro de la explotación ganadera. En ocasiones, este sustrato procede del ordeño, de las salas de cría o del lavado del corral. Estos hechos provocan que las características fisicoquímicas y bromatológicas de los sustratos se reflejen en valores de desviación estándar elevados. Además, muchas lagunas no funcionan para producir biogás, sino como sistemas de eliminación o reducción de sólidos por sedimentación.

Otra característica de las LACs es el polietileno de alta densidad (HDPE) como cubierta y revestimiento impermeabilizante, el 84% de las lagunas lo utilizan debido a su impermeabilidad, flexibilidad, aplicabilidad, manejo y bajo costo de mantenimiento. La ventaja de utilizar HDPE es la adaptabilidad a las diferentes condiciones del terreno y los bajos costos de adquisición e instalación, que oscilan entre 1.5 y 2.5 USD m² para el espesor más común de estos sistemas (1.20 mm).

6.1.5 Problemáticas y fenómenos de inhibición en las lagunas anaerobias cubiertas de Latinoamérica

Se analizó la recurrencia de las incidencias de la base de datos de los fenómenos de inhibición en la DA de residuos agroindustriales en las LACs; la prueba de Kruskal-Wallis mostró un valor *p* de 0.001, evidenciando significancia en los datos. La figura 13 las 5,264 incidencias en 1,003 artículos científicos analizados. Los valores por encima del límite superior, calculados según la regla del rango duplicando la desviación estándar del número de ocurrencias (2S) se consideran estadísticamente significativos^[82]. Los tres fenómenos de inhibición reportados por encima del límite superior de control corresponden a fenómenos relacionados con el nitrógeno, con un 7.1, 7.1 y 6.8% de las incidencias, respectivamente. La inhibición por altas concentraciones de amniaco es históricamente uno de los fenómenos más estudiados en la literatura científica. Según nuestro estudio, en la DA de residuos agroindustriales, 899 incidencias en la base de datos abordan este problema en el periodo comprendido entre 1980 y 2021.



AGV: ácidos grasos volátiles; SRB: sulfato-reductoras; HytM; metanógenos hidrogenotróficos; MetM: metanógenos; ActM: metanógenos acetoclásticos; AcgM: metanógenos acetogénicos.

Figura 13. Fenómenos inhibitorios en la base de datos de las LACs de Latinoamérica.

En la Figura 13, se pueden identificar dos grupos en los fenómenos de inhibición, además de los compuestos nitrogenados (los tres a la izquierda con más reportes). En la posición media se observan inhibición por micronutrientes (sodio, potasio y calcio), metales pesados, compuestos de azufre y altas concentraciones de sustratos y metabolitos intermedios. Considerando los años de publicación de los documentos que tratan estos problemas, se identificó que estos temas han sido publicados en 2009±6, mostrando que son temas no tan recientemente estudiados en lagunas anaerobias cubiertas en LATAM. El tercer grupo se encuentra por debajo de la media general, este tipo de fenómeno se aborda en menor proporción en la literatura, pero su temporalidad en la investigación es reciente, el año promedio de publicación es 2016±4.7. Dentro de este grupo se distinguen las investigaciones sobre inhibición competitiva en microorganismos y la presencia de contaminantes emergentes. Estos temas corresponden más a la investigación de vanguardia y de frontera, ya que, en promedio, se publican en revistas que en conjunto tienen un factor de impacto de 6.125±2,16. Además, el estudio de estos temas requiere de equipos de análisis sofisticados con altos costos de mantenimiento, adquisición y operación.

La evaluación de la inhibición por competencia de los grupos microbianos es compleja debido a las múltiples condiciones operativas, a las características del influente y a los consorcios microbianos de los diferentes sustratos. Al ser un proceso biológico, la concentración de los diferentes grupos microbianos y su comportamiento dinámico son críticos en el proceso de DA de residuos agroindustriales. Sin embargo, se pueden realizar bioensayos implementando una técnica de confrontación para evaluar la competencia de los diferentes grupos microbianos en diferentes medios de cultivo bajo condiciones operativas similares a las de las CALs^[128]. Una de las soluciones más estudiadas para hacer frente a los problemas de inhibición es la adición de co-sustratos; sin embargo, en ocasiones provoca antagonismo, especialmente con aquellos sustratos que favorecen la formación de especies tóxicas (como la gallinaza, con hasta un 3% de nitrógeno, que favorece la formación de amoníaco) o con características fisicoquímicas que afectan a los procesos bioquímicos, como los altos contenidos en sales.

Tabla 6. Niveles de inhibición de diferentes sustancias de las LACs latinoamericanas.

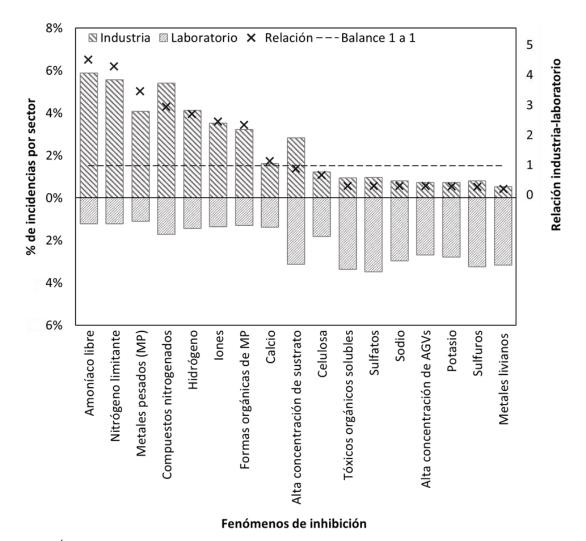
| Fenómenos y sustancias | Valores inhibitorios | | |
|-------------------------------------|---|--|--|
| Amoníaco | > 1500 – 3500 mg L ⁻¹ | | |
| Nitrógeno limitante | < 500 mg L ⁻¹ < of TN | | |
| Alta concentración de sustrato | $> 2.5 - 4.5 \text{ kg VS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ | | |
| Sulfuro de hidrógeno | $> 200 - 600 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Metales pesados inorgánicos | $> 900 - 1,500 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Iones | $> 700 - 900 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Formas orgánicas de metales pesados | $> 600 - 1,000 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Sulfatos | > 50 – 150 mg L ⁻¹ | | |
| Sulfuros | $> 100 - 200 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Sodio | > 7,000 – 9,000 mg L ⁻¹ | | |
| Metales ligeros | > 500 – 8,000 mg L ⁻¹ | | |
| Potasio | $> 10,000 - 12,000 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Alta concentración de AGVs | $> 1,000 - 3,000 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Calcio | $> 7,000 - 9,000 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Magnesio | > 2,000 - 4,000 mg L ⁻¹ | | |
| Detergentes | > 30 – 50 mg L ⁻¹ | | |
| Antibióticos | > 15 – 40 mg L ⁻¹ | | |
| Lignina | > 2 – 150 mg L ⁻¹ | | |
| Ácidos grasos de cadena larga | > 30 – 100 mg L ⁻¹ | | |
| Cianuro | $> 1 - 2 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Aldehídos | $> 0.5 - 1 \text{ mg L}^{-1}$ | | |
| Aromáticos policíclicos | > 25 – 150 mg L ⁻¹ | | |
| Clorofenoles | > 270 – 550 mg L ⁻¹ | | |
| Azidas | > 160 mg L ⁻¹ | | |
| Halógenos alifáticos | > 15 mg L ⁻¹ | | |
| Electrófilos | > 0.1 mg L ⁻¹ | | |

La Tabla 6 presenta diferentes concentraciones (promedio) de inhibición de diferentes sustancias según nuestra base de datos. Estos rangos de inhibición corresponden específicamente a las CALs de América Latina, que carecen de sistemas de control automatizados y se alimentan prácticamente de efluentes de granjas de ganado bovino y porcino.

6.1.6 Pertinencia de la investigación científica

La siguiente figura (Figura 14) muestra los 17 fenómenos de inhibición con mayor proporción de reportes o incidencias en nuestra base de datos. La longitud de la barra indica el porcentaje de investigaciones que presentan diferentes fenómenos de inhibición en las CALs. A su vez, cada barra indica la proporción de la existencia de estos problemas:

a escala industrial o de laboratorio. La línea de puntos representa un pseudo-equilibrio, las proporciones por encima de la línea indican que los fenómenos de inhibición tienen un sesgo a aparecer en proyectos industriales, las proporciones por debajo indican que los problemas son más estudiados a escala de laboratorio y son pocos los informes de su incidencia en la escala industrial.



AGVs: Ácidos grasos volátiles.

Figura 14. Pertinencia de la investigación científica y ámbito de estudio.

En la parte izquierda de la Figura 14 destacan los fenómenos de inhibición relacionados con las especies nitrogenadas. Los compuestos nitrogenados y el amoníaco corresponden a problemas recurrentes en los procesos de las CALs^[129] Los estudios científicos a escala de laboratorio relacionados con estos problemas son numerosos en el contexto de estos

sistemas en América Latina (899 incidencias reportadas), lo que indica que no ha existido un mecanismo eficiente de transferencia de conocimiento entre la academia y la industria. La figura también muestra que los problemas con mayor incidencia en las CALs están relacionados con la presencia de metales pesados y H₂S. El origen de los metales pesados puede provenir de la alimentación del ganado debido a la aplicación de fertilizantes inorgánicos y del agua tratada para el riego^[130], lo que representa un área de oportunidad para realizar estudios de investigación para mitigar este problema.

A la derecha de la Figura 14, se encuentran los problemas cuya investigación y estudio se centran en el nivel de laboratorio (relación < 1). La evaluación y el análisis de estos fenómenos de inhibición requieren equipos de análisis sofisticados y costosos debido a los requerimientos de mediciones de elementos y sustancias químicas en solución dentro de una matriz compleja (medio anaerobio). Los fenómenos del lado derecho de la figura no tienen mucha presencia a escala industrial; esto no significa que estos problemas no existan; si no que las CALs en América Latina carecen de sistemas de muestreo efectivos, de mano de obra especializada para su operación, así como de la ausencia de estrategias de medición de parámetros operativos "in situ", lo que puede ser posible que exista enmascaramiento de los verdaderos problemas.

La cuantificación de los ácidos grasos volátiles, como el ácido acético, que suele constituir el 60 – 70% de los AGVs en el la DA de residuos agroindustriales [67] es escasa a escala industrial. La metodología utilizada para su cuantificación suele requerir un equipo de cromatografía, que en ocasiones está disponible a escala de laboratorio. La medición de la concentración de sustrato en las CALs es sencilla de analizar, requiere un equipo de laboratorio esencial (como un horno de laboratorio) y no supone un desembolso monetario considerable para su adquisición. Por lo tanto, existe una contrapartida en los informes de inhibición debido a este fenómeno a escala industrial y de laboratorio. Asimismo, este fenómeno de inhibición es un problema recurrente en las CALs, probablemente debido a la variabilidad del influente.

6.1.7 Análisis estadístico de las condiciones operacionales y los fenómenos de inhibición

La tabla 7 muestra las correlaciones estadísticamente significativas entre las condiciones operativas, los rendimientos, los compuestos solubles y la concentración de sustrato según el método secuencial de Bonferroni para los valores p del coeficiente de Spearman. Los valores cercanos a 1 en los coeficientes de Spearman indican una relación sinérgica entre las variables, los valores cercanos a -1 son característicos de relaciones antagónicas.

Tabla 7. Principales correlaciones estadísticas de factores en lagunas anaerobias latinoamericanas.

| | | Estadístic | co Spearman |
|--------------------------------|--------------------------------|--|-------------|
| Fac | Coeficientes | <i>p-values</i> Ajustados por Bonferroni | |
| Calcio | Productividad del biogás | 0.9966 | 0.0001 |
| Sustancias tóxicas solubles | Alta concentración de sustrato | 0.9954 | 0.0002 |
| Compuestos de nitrógeno | Sustancias tóxicas solubles | 0.9952 | 0.0004 |
| Calcio | % de CH4 en el biogás | 0.9893 | 0.0004 |
| Amoníaco | Alta concentración de sustrato | 0.9725 | 0.0004 |
| Amoníaco | LACs de estiércol bovino | 0.9587 | 0.0004 |
| Alta concentración de sustrato | LACs de estiércol porcino | 0.9543 | 0.0006 |
| Calcio | Profundidad | 0.8974 | 0.0008 |
| Metales pesados | Profundidad (m) | 0.8406 | 0.0009 |
| Calcio | Metales pesados | -0.985 | 0.0009 |
| Calcio | TRH | -0.932 | 0.001 |
| Sulfuros | TRH | -0.9405 | 0.0011 |
| Amoníaco | % de CH4 en el biogás | -0.9772 | 0.0012 |
| Compuestos de nitrógeno | Sulfuro de hidrógeno | -0.9934 | 0.0013 |
| Potasio | Control (%) | 0.9577 | 0.001 |
| Alta concentración de sustrato | Control (%) | -0.8816 | 0.0016 |
| Compuestos de nitrógeno | Control (%) | -0.8648 | 0.0017 |
| Amoníaco | Control (%) | -0.8579 | 0.0018 |
| Nitrógeno limitante | Control (%) | -0.8328 | 0.0021 |
| Calcio | Control (%) | 0.9995 | 0.0022 |

En la Tabla 7, la concentración de especies nitrogenadas es el factor con mayor incidencia. Su alta concentración suele estar asociada a bajos rendimientos de biogás, bajo porcentaje de metano, y a problemas de inhibición en las CALs latinoamericanas, principalmente las que gestionan residuos de la ganadería bovina. El amoníaco libre, relacionado con la concentración de sustratos en las CALs de bovinos, está asociado a fenómenos de

inhibición; la alta concentración de amoníaco afecta negativamente el metabolismo de los microorganismos metanogénicos acetoclásticos, lo que lleva a la acumulación de ácido acético y eventualmente a la acidificación del medio^[131], este es uno de los problemas más comunes en la DA de sustratos con altos contenidos de nitrógeno amoniacal (N-NH₃) y proteínas.

Se observa una correlación positiva entre la alta concentración de sustrato con las lagunas que tratan el estiércol porcino. La alimentación de los cerdos suele presentar variaciones en su composición en función de los productos disponibles en cada región. En ocasiones se alimentan con forrajes, granos, residuos alimenticios y residuos hortofrutícolas, que suelen variar considerablemente^[132]. El calcio también aparece como un factor con un impacto positivo en la productividad del biogás y el %CH₄. Esta especie en los medios anaerobios aparece comúnmente en forma de materiales alcalinos que contienen calcio, los cuales tienen efectos amortiguadores sobre el pH debido a la acumulación de AGVs, generando ambientes anaerobios propicios y estables para la producción de metano y, en ocasiones, algunos ayudan a reducir los metales pesados^[133]. La fuente de calcio en las CALs puede provenir de la ingesta de CaCO₃ en las explotaciones lecheras, que es un nutriente esencial para aumentar la producción de leche^[134].

Las seis correlaciones destacadas en la parte inferior de la tabla de correlaciones evidencian un fenómeno que pudo ser observado "*in-situ*" al momento muestrear las lagunas para realizar un diagnóstico general tal como se explica en la sección 6.2.1. En este caso, se asocia el % de control con la agitación en las LACs, principalmente; ya que incorporar sistemas de control de temperatura a este tipo de reactores es muy complicado y costoso por su gran volumen. Es posible observar como la agitación tiene un efecto benéfico en los niveles de calcio y fósforo, que pueden propiciar un ambiente amortiguador de pH y como fuente de nutrientes de los microorganismos^[135].

Por otro lado, la falta de agitación propicia problemas relacionados con la alta concentración de sustrato, compuestos nitrogenados en exceso, amoniaco y nitrógeno limitante (correlación negativa), causados principalmente por problemas de sedimentación al no existir un medio parcialmente homogéneo; el sustrato tiende a sedimentar, donde

compuestos no solubles o de mayor peso molecular se precipitan, evitando la hidrólisis adecuada en la zona activa de las LACs^[136], dando lugar a compuestos tóxicos como el amoniaco en el lodo sedimentado, que puede afectar a la zona activa; y por ende, causar desequilibrio del nitrógeno en forma de nutriente en la zona activa de la laguna^[137].

De acuerdo con este análisis estadístico, se tomó la decisión de representar el problema de la sedimentación de solidos de las LACs (acumulación de lodos), ya que es un problema raíz que genera múltiples problemáticas de diversa índole dentro de las lagunas: La incorporación de la temperatura en el modelado se limitó a representar la variación de la misma en el tiempo y su dependencia de la temperatura ambiental, por que como ya se mencionó, el implementar control de temperatura en estos sistemas de gestión de residuos no es rentable en el contexto latinoamericano.

En esta etapa de la investigación se realizó una revisión exhaustiva de 1,003 fuentes de información científica sobre el tema de las CAL en América latina que fueron analizadas mediante herramientas de ciencia de datos. Las correlaciones corresponden a evaluaciones estadísticas con mayor significación en el coeficiente de Spearman. La mayor profundidad del origen de estas relaciones se considera fuera del alcance de esta investigación.

6.2 Modelado matemático de las lagunas anaerobias

En la siguiente figura se presenta un esquema general de las algunas anaerobias cubiertas y sus zonas dentro del biodigestor.

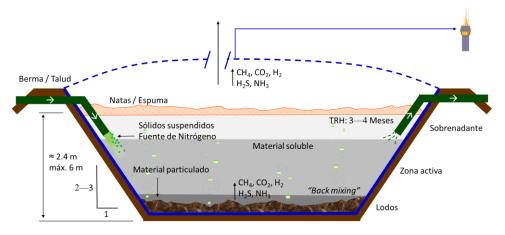


Figura 15. Esquema de las lagunas anaerobias cubiertas

Este tipo de sistemas de gestión se caracteriza por tener básicamente tres zonas dentro del biodigestor reportados en literatura: sobrenadante, zona activa y lodos (Figura 15).

6.2.1 Diagnóstico de lagunas anaerobias cubiertas

Se llevó a cabo la evaluación de parámetros para inicializar el *ADM1* y para profundizar en las condiciones operacionales de las LACs con el fin de proponer las modificaciones pertinentes al modelo para lograr representar adecuadamente estos sistemas de gestión empleando modelado matemático, para corroborar la falta de agitación en estos sistemas. Para llevar a cabo la determinación de parámetros fisicoquímicos, análisis bromatológico y bioquímicos se muestrearon siete lagunas anaerobias (Figura 16), que carecen de sistemas de agitación y control de temperatura. Es necesario señalar que no todas las granjas en la figura cuentan con biodigestores.

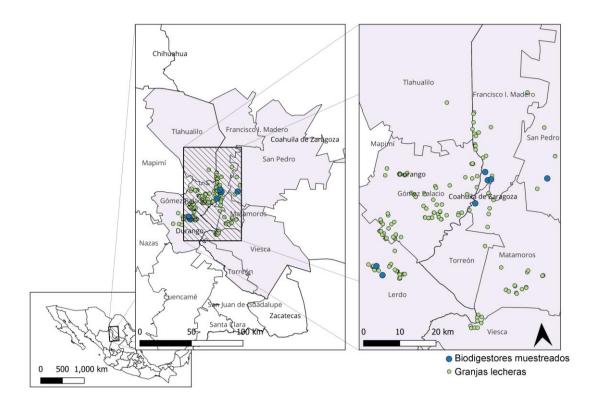


Figura 16. Ubicación geográfica de LACs muestreadas y granjas lecheras.

Este trabajo también logró referenciar más de 100 granjas lecheras en la Comarca Lagunera (Figura 16), evidenciando la importancia de estudiar las LACs, ya que a pesar de que no todas las grajas localizadas cuentan con estos sistemas de gestión, la cantidad de posibles ubicaciones refleja la importancia de proyectos como este trabajo de investigación, para poder dilucidar la cantidad de residuos generados, y el potencial de su aprovechamiento en esta región en particular.

a) Determinación de parámetros

i. Parámetros fisicoquímicos y bromatológicos

La determinación de parámetros fisicoquímicos muestra una amplia variabilidad debido a las diferencias en las condiciones operacionales de las CALs. La Tabla 8 presenta los rangos (no paramétrica) de los diferentes parámetros analizados en las zonas de los biodigestores

Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos y análisis bromatológico de las zonas de las LACs.

| | | Zonas de la laguna (a) | | | Zonas de la laguna (b) | | | |
|--------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|--|
| Parámetros | Unidades | Sobrenadante | Zona activa | Lodos | Influente (in) | Efluente (ef) | Variación vs in | |
| рН | - | 6.65 - 8.33 | 6.75-8.03 | 5.46 - 7.44 | 6.46 - 7.84 | 6.66 - 7.94 | 1.90 - 2.29% | |
| DQO | gCOD L-1 | 9.06 - 24.16 | 7.75 - 17.85 | 21.92 - 55.14 | 2.29 - 6.27 | 1.5 - 3.5 | -59.9323.25% | |
| CE | mS cm ⁻¹ | 2.02 - 3.18 | 1.97 - 4.17 | 4.97 - 7.31 | 1.89 - 2.41 | 2.04 - 2.58 | 6.56 - 8.33% | |
| Redox | mV | -350.1178.11 | -337.2151.2 | -399.22229.22 | -319.03131.23 | -427.96234.26 | 30.93 - 63.22% | |
| AT | gCaCO3eq L-1 | 4.07 - 7.37 | 4.65 - 5.73 | 1.37 - 3.51 | 0.48 - 2.02 | 0.57 - 1.41 | -31.859.75% | |
| AP | gCaCO3eq L-1 | 4 - 5.74 | 2.87 - 4.69 | 1.12 - 2.46 | 0.52 - 0.98 | 0.36 - 0.74 | -35.2818.05% | |
| ST | g L-1 | 9.75 - 35.37 | 7.07 - 28.19 | 16.33 - 88.57 | 5.42 - 11.72 | 4.56 - 6.98 | -42.6122.74% | |
| SV | g L-1 | 6.47 - 16.93 | 4.7 - 13.34 | 15.37 - 38.91 | 4.19 - 7.79 | 2.72 - 4.44 | -51.4229.05% | |
| Biodeg* | % | 53.02 - 89.44 | 64.4 - 94.84 | 21.75 - 46.27 | 70.89 - 96.15 | 54.26 - 86.24 | -18.8512.93% | |
| P. Met.* | mLCH ₄ gVS ⁻¹ | 47.49 - 127.51 | 83.54 - 136.64 | 32.24 - 60.04 | 292.77 - 438.91 | 38.06 - 83.12 | -99.1567.73% | |
| AGVs | g L-1 | 0.4 - 0.64 | 0.18 - 0.4 | 1.06 - 1.94 | 0.67 - 2.21 | 0.47 - 1.31 | -57.7018.69% | |
| NTK | mg L ⁻¹ | 401 - 957 | 426 - 992 | 862 - 2236 | 696 - 1806 | 608 - 1492 | -23.039.11% | |
| NH ₃ -N | mg L-1 | 64 - 138 | 75 - 189 | 146 -344 | 51.1 - 151.3 | 58.5 - 119.1 | -17.447.07% | |
| N-Org | mg L-1 | 431 - 705 | 321 - 889 | 753 -1877 | 610 - 1622 | 556 - 826 | -51.5924.57% | |
| Análisis bromatolo | ógicos | | | | | | | |
| Carbohidratos | %VS | 38.99 - 89.43 | 28.52 - 61.84 | 35.63 - 76.03 | 39.69 - 81.29 | 37.54 - 76.52 | -7.683.76% | |
| Proteinas | %VS | 7.15 - 21.59 | 6.41 - 20.91 | 13.43 - 37.85 | 10.52 - 14.76 | 4.65 - 13.65 | -36.0019.22% | |
| Lípidos | %VS | 2.8 - 5.3 | 0.81 - 1.91 | 2.33 - 4.63 | 1.71 - 5.89 | 1.63 - 3.39 | -49.9317.97% | |
| Fibras | %VS | 18 - 40.02 | 4.51 - 15.69 | 23.5 - 53.8 | 13.77 - 44.21 | 9.5 - 26.7 | -56.5718.56% | |
| Lignia | %VS | 2.22 - 4.66 | 1.3 - 3.74 | 1.81 - 3.99 | 1.72 - 5.12 | 2.28 - 4.26 | -6.152.62% | |

^{*}Acorde con las pruebas de potencial bioquímico de metano

DQO: Demanda química de oxígeno; CE: Conductividad eléctrica; Redox: Potencial de oxidación-reducción; AT: Alcalinidad total; AP: Alcalinidad parcial; ST: Sólidos totales; SV: Sólidos volátiles; Biodeg: Destrucción de sólidos volátiles; P. Met..: Potencial metanogénico. AGVs: Ácidos grasos volátiles. NTK: Nitrógeno total Kjeldahl. NH₃-N: Amoníaco. N-Org: Nitrógeno orgánico.

Los datos de la Tabla 8 sugieren que los lodos con altos valores de sólidos totales pueden estar compuestos por material inerte o poco soluble y posiblemente de un mayor peso molecular^[138]. Esta zona está asociada a valores superiores de los parámetros debido a la correlación positiva entre la mayoría de los parámetros y los sólidos.

Elevadas concentraciones de AGVs se presentan de manera notable en los lodos, lo cual se asocia bajos niveles de pH en las CALs, este comportamiento también fue observado por Atasoy & Cetecioglu [2022]^[139]. Una mayor concentración de estas especies en los lodos (1.06 – 1.94 g AGV's L⁻¹) sugiere que pueden existir limitantes para la interacción adecuada entre microorganismos. En ambientes anaerobios, los AGVs pueden producir amoníaco en concentraciones inhibidoras de 1.5 – 3.5 g L⁻¹ mediante un proceso llamado desaminación, al reaccionar con el nitrógeno en forma de UREA o amonio, formando también ácido carboxílico, lo cual limita la transformación biológica adecuada de los AGVs en CH₄. Una alta concentración de amoníaco generalmente se asocia a elevados valores de compuestos orgánicos y, por lo tanto, un valor mayor en la demanda química de oxígeno.

El parámetro de la remoción de demanda química de oxígeno (DQO) es importante en los sistemas de gestión de residuos, ya que mide la cantidad de materia orgánica presente en un efluente. La zona de lodos se distingue por una DQO más elevada que en otras zonas (> 100%), Rabii y colaboradores [2019])^[140] y Stone y colaboradores [1998]^[141] proponen que esta acumulación podría deberse a la presencia de un alto contenido de material orgánico lentamente solubilizable en el medio acuoso y parcialmente aislado debido a procesos de compactación. Una tasa de remoción de DQO inferior al 50% indica problemas graves en el funcionamiento del biodigestor de índole operativo y fenómenos inhibitorios. En este trabajo se encontró que las tasas de remoción de DQO van desde el 23 al 60%, con un valor típico de 42%; aunque este parámetro generalmente es susceptible a ser influenciado por muchos factores.

Las sales pueden afectar la medición DQO y la capacidad de los organismos para oxidar los compuestos orgánicos. La concentración de sales en el medio acuoso puede ser determinada indirectamente por la conductividad eléctrica (CE). De acuerdo con Fakhru'l-Razi y colaboradores [2009]^[142] el aumento de la CE en el efluente (Tabla 8) puede estar

asociado a la solubilización de sales en el medio, provenientes de material inorgánico acumulado el biodigestor.

Se esperaría que los valores de alcalinidad parcial y total fueran más altos en los lodos en comparación con otras zonas de las LACs por la relación directa con el contenido de sales. Sin embargo, los datos (Tabla 8) indican que estas sales podrían estar presentes en formas orgánicas como acetatos, citratos, lactatos u oxalatos; y no en forma de sales inorgánicas más amortiguadoras como carbonatos, sulfatos o fosfatos. Esto sugiere que los lodos podrían fungir como un reservorio de nutrientes para los microorganismos presentes en los niveles superiores (zona activa y sobrenadante). Esto se debe a que algunas sales pueden actuar como agentes alcalinizantes, como el carbonato e hidróxido de sodio, mientras que otras tienden a ser neutrales, como el cloruro de sodio. El valor de la alcalinidad disminuye en el efluente debido en parte a que las sales inorgánicas se convierten en compuestos orgánicos utilizables biológicamente, como lo menciona Yan y col. [2008]^[143].

La relación entre las sales y los compuestos nitrogenados depende del tipo específico de sal y compuesto nitrogenado, y puede ser tanto positiva como negativa, dependiendo de la concentración y las condiciones ambientales. Los nitritos y nitratos presentes en los lodos o digerido pueden ser beneficiosos para los microrganismos (en niveles cercanos a cero para nitritos; y 50 – 100 ppm para nitratos^[144]) solventando necesidades nutricionales. Por otro lado, una concentración alta de componentes nitrogenados en los lodos (Tabla 8) sugiere que los componentes nitrogenados tienen poca movilidad en el medio acuoso e inhiben la actividad metabólica en esa zona, como lo sugiere Fuentes y col. [2011]^[145] y Polizzi y col. [2018]^[146]. La disminución de la concentración de compuestos nitrogenados en el efluente sugiere que se depositan y acumulan en los lodos, lo que podría sugerir la existencia de consorcios nitrificantes que fijan el nitrógeno en esta zona. Sin embargo, la presencia de proteínas, relacionadas con la concentración de nitrógeno, expone que probablemente los prótidos son consumidos por los consorcios bacteriológicos en las capas superiores, tal como lo propone Hagare y colaboradores [2022]^[147], lo que conlleva a inducir a una biodegradación de compuestos orgánicos complejos en la zona activa,

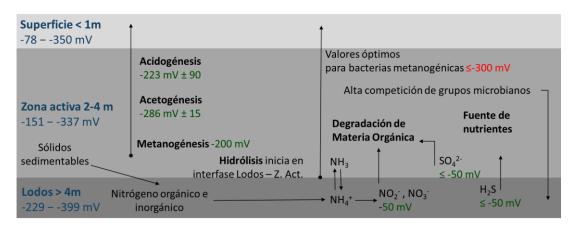
incitada en parte por nitrógeno, que propicia y forma parte de proteínas y enzimas que ayudar a degradar estos compuestos.

Una cantidad adecuada de nitrógeno puede ayudar a mejorar la biodegradación de las sustancias recalcitrantes, pero en exceso puede interferir en este proceso. Los lodos y la zona sobrenadante contienen una mayor concentración de fibras, lignina y lípidos, materiales recalcitrantes difíciles de degradar por los microrganismos. Esta acumulación puede ser fomentada por una mala redistribución de los componentes en el medio acuoso y a la existencia de materiales que sedimentan o flotan, tal como madera, pastos secos, estiércol y otros residuos.; provocado en parte por la falta de agitación. Los datos sugieren (Tabla 8) que la zona de lodos y sobrenadante poseen mayor concentración de material recalcitrante, con menor cantidad de material rápidamente hidrolizable y condiciones desfavorables para la degradación del material orgánico.

Una mayor concentración de lignina y carbohidratos en el efluente sugiere que parte de estos compuestos se han liberado de matrices moleculares complejas por el paso del tiempo; y se trasladan hacia la salida del biodigestor si antes ser degradados o aprovechados por los microorganismos; especialmente los carbohidratos complejos que son lentamente aprovechables por los microrganismos, tal como lo exponen Kamperidou & Terzopoulou [2021]^[148] y Lynd y col. [2002]^[149].

La relación entre material recalcitrante y potencial redox radica en que los materiales recalcitrantes tienen un potencial redox alto y, por lo tanto, son menos propensos a ser biodegradados. Los microorganismos anaerobios prefieren metabolizar compuestos con un potencial redox bajo. En la Figura 17 se presenta la distribución del potencial óxidoreducción en un biodigestor de referencia, con los rangos de los valores redox de este trabajo. mostrando los rangos de las siete lagunas analizadas para cada zona. El redox es un parámetro global que proporciona información sobre el rango apropiado para etapas específicas de la DA. Según la información obtenida, los lodos concentran la mayor cantidad de nitrógeno y es donde se forman especies como el NH₄⁺, que son nutrientes para los microrganismos, pero su desequilibrio también puede generar amoniaco que en concentraciones entre 1,500 – 3,000 mg L⁻¹ y a valores de pH > 7 puede causar inhibición

metanogénica^[150]. Una alta concentración de nitrógeno y potenciales redox negativos por debajo de los -50 mV proporcionan condiciones favorables para la formación de nitritos, nitratos, que pueden actuar como nutrientes para los consorcios adyacentes, tal como lo enuncia Izumi y col. [2010]^[151]. La Tabla 8 muestra que el aumento en el potencial redox en el efluente puede estar asociado con una disminución de la concentración de oxígeno en el flujo del biodigestor.



Los valores de redox en verde fueron tomados de una revisión bibliográfica[150,152-155].

Figura 17. Distribución del potencial redox en las LACs muestreadas.

Los datos (Figura 17) indican que en la zona activa y sobrenadante prevalecen la hidrólisis, la acidogénesis y la acetogénesis, lo que coadyuva a tener mayores producciones de metano en estas zonas. Por otro lado, todas las lagunas tienen valores adecuados para el proceso de digestión anaerobia (< - 200 mV), sin embargo, puede haber una alta competencia entre los diferentes grupos microbianos como lo siguieren algunos autores^[155,156]; sustentada también en una marcada diferencia entre zonas en cuanto a las condiciones fisicoquímicas.

ii. Parámetros bioquímicos

El estudio determinó parámetros bioquímicos a través de pruebas de potencial bioquímico de metano, como el porcentaje de destrucción de solidos volátiles en este estudio denominado biodegradabilidad de los sólidos volátiles o simplemente biodegradabilidad; y potencial metanogénico. La parte izquierda de la Figura 18 muestra que la mayor

producción (mediana, como estadístico no paramétrico, debido a las características de los datos) de metano se encuentra en la zona intermedia (101 CH₄ gSV⁻¹) y superior (87 mL CH₄ gSV⁻¹) debido a las buenas condiciones fisicoquímicas en general. Sin embargo, a pesar de que los lodos tienen casi tres veces más sólidos volátiles que las otras zonas, su potencial metanógeno es aproximadamente la mitad que en la zona superficial y un tercio de la zona activa (49 mL CH₄ gSV⁻¹). Según Bicudo & Westerman [1999]^[157] y Lovanh y col. [2009]^[107] esto podría ser debido a la inhibición de los microorganismos metanogénicos, ya que la concentración en los lodos (2.59x10⁸ microorganismos mL⁻¹) es de menos del 20% de los presentes en las lagunas; esto indica que estos no son predominantemente metanogénicos y podrían estar compitiendo con otros grupos de microrganismos mejor adaptados y con mayor resistencia a los cambios, como las bacterias hidrolíticas, fermentativas o acetogénicas, como lo propone Zhu y col. [2020]^[158].

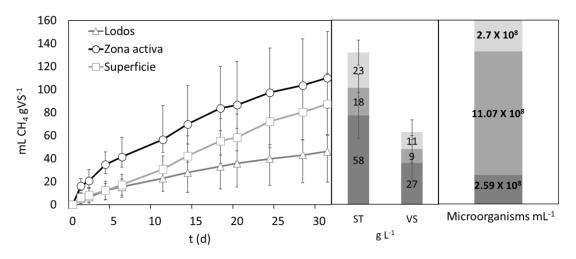
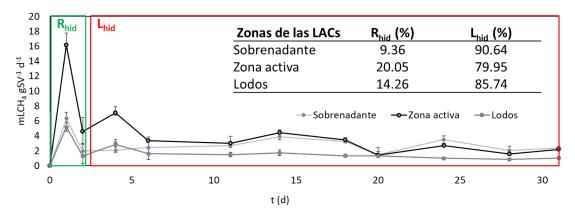


Figura 18. Pruebas de potencial bioquímico para metano, sólidos y grupos microbianos.

La baja producción de metano en los lodos también puede atribuirse parcialmente a la dificultad para degradar materia orgánica debido al contenido de material recalcitrante y la compactación, como lo sugiere Chen [2020]^[159]. La Figura 19 muestra las tasas de producción (medianas) de metano de las pruebas de potencial bioquímico de metano, se observa un aumento en las tasas de producción de biogás antes del día tres debido a la degradación de material rápidamente hidrolizable (fase R_{hid}), tal como lo describe Benneouala [2017]^[160] y Mottet y colaboradores [2013]^[161]. La zona activa presenta mayores tasas de generación de metano de hasta 16 mL CH₄ gSV-1 d-1 debido a la disponibilidad

de material de rápida hidrolisis y especies bio-accesibles fácilmente como, AGVs, azúcares, alcoholes, y algunos aminoácidos.



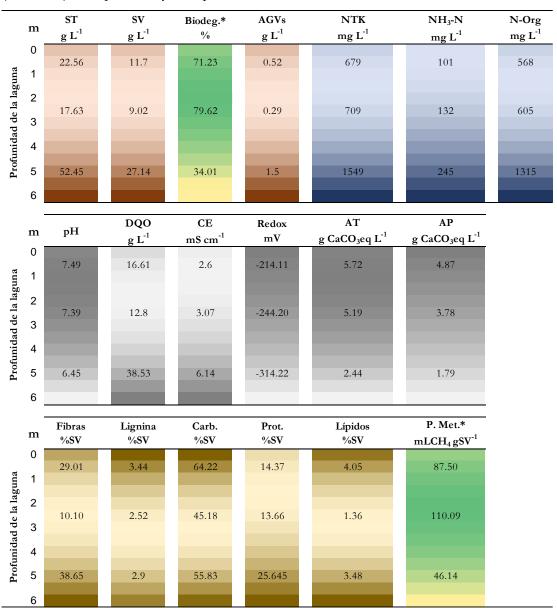
Rápida y lenta hidrólisis, Rhid y Lhid, respectivamente.

Figura 19. Tasas de producción de metano de las distintas zonas de la laguna y fracción hidrolizable de materia orgánica.

Como se observa en la Figura 19 la mayor fracción de la materia orgánica en las tres zonas estudiadas es difícil de degradar o de lenta hidrólisis (L_{hid}). Un pretratamiento adecuado podría facilitar la hidrólisis de compuestos orgánicos complejos, como lo menciona Harris y col. [2017]^[162]. Este material recalcitrante puede estar compuesto de carbohidratos complejos, los cuales pueden derivar de la descomposición de lignina, celulosa y hemicelulosa como lo propone Albalate-Ramírez y colaboradores [2022]^[163], que probó varios esquemas de preparamiento. En las zonas de lodos y sobrenadante, la cantidad de carbohidratos es escasa; Mikola [2013]^[164] propone que existen fenómenos que impiden una degradación adecuada de los compuestos lignocelulósicos y hemicelulósicos en estas zonas, como la presencia de inhibidores, baja cantidad de fósforo y competencia microbiana.

b) Perfiles de distribución de los parámetros analizados

En la Figura 20. se presentan los perfiles de concentración de los diferentes parámetros analizados en las tres zonas del biodigestor empleando valores de referencia normalizados (medianas); interpolación y extrapolación numérica.



DQO: Demanda química de oxígeno; CE: Conductividad eléctrica; redox: Potencial de oxidación-reducción; AT: Alcalinidad total; AP: Alcalinidad parcial; ST: Sólidos totales; SV: Sólidos volátiles; Biodeg: Destrucción de sólidos volátiles; P. Met..: Potencial metanogénico. AGVs: Ácidos grasos volátiles. NTK: Nitrógeno total Kjeldahl. NH₃-N: Amoníaco. N-Org: Nitrógeno orgánico.

Figura 20. Distribución de los valores de referencia de los parámetros analizados en las LACs.

En la figura se observan varios fenómenos. La relación entre la concentración de sales y la conductividad (CE) es directa, y ha sido estudiada, pero los datos sugieren una aparente relación inversa de acuerdo con circunstancias muy específicas. La alcalinidad y la concentración de sales en una solución no están directamente relacionadas, aunque la presencia de sales alcalinas puede contribuir a la alcalinidad, tal como se explica en la discusión de la Tabla 8, en este caso niveles bajos de CE no necesariamente se asocia a que no existan sales alcalinas, si no que las sales presentes son del tipo orgánico. Los distintos parámetros evaluados evidencian fenómenos de flotación y sedimentación en las lagunas, influenciados por la composición química del medio, la concentración de componentes y otros materiales presentes. Los carbohidratos tienden a flotar mientras que la lignina tiende a sedimentar, aunque estos procesos dependen de múltiples factores.

c) Análisis elemental y relación carbono/nitrógeno

En la Tabla 9 se presenta la composición elemental de cada una de las zonas analizadas; así como la relación carbono/nitrógeno para las siete CALs (los resultados se presentan en rangos de los valores medianos mínimos y valores medianos máximos). La zona activa es la única zona del biodigestor que presenta relaciones favorables para un mayor proliferación de bacterias metanogénicas; donde el carbono aporta la energía necesaria para la biosíntesis de nuevas células empleando el nitrógeno, como se menciona en literatura^[165,166].

Tabla 9. Resultados del análisis elemental y relación carbono/nitrógeno.

| CALs zone | %C | %H | %N | %S | C/N |
|--------------|---------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
| Influente | 30.89 - 39.80 | 13.74 - 14.73 | 2.24 - 2.58 | 0.31 - 0.43 | 13.42 - 15.88 |
| Efluente | 22.16 - 33.98 | 12.45 - 14.63 | 1.06 - 3.07 | 0.07 - 0.13 | 5.43 - 21.73 |
| Sobrenadante | 29.26 - 55.86 | 0.51 - 13.79 | 2.36 - 3.87 | 0.06 - 0.16 | 10.34 - 17.00 |
| Zona activa | 21.53 - 48.14 | 1.58 - 7.97 | 1.03 - 2.21 | 0.03 - 0.28 | 14.99 - 27.99 |
| Lodos | 20.64 - 48.17 | 9.40 - 21.93 | 2.90 - 6.77 | 0.21 - 0.83 | 4.89 - 9.34 |

Valores de C/N variables (altos y bajos) se pueden deber a que el amonio es liberado por la descomposición de proteínas y otros compuestos nitrogenados. La proporción de

nitrógeno en los lodos de todas las lagunas (2.9 a 6.77%) los hace aptos para ser aprovechados como biofertilizantes, ya que se considera que el digestato es un biofertilizante si su contenido de nitrógeno total es superior al 3% [167]. Este nivel mínimo de nitrógeno es necesario para asegurar que el fertilizante pueda suministrar una cantidad significativa de este macronutriente a las plantas y contribuir así a mejorar la fertilidad del suelo.

El contenido de azufre en el influente se puede asociar a que los rumiantes, como las vacas, consumen grandes cantidades de forraje y otros alimentos ricos en proteínas, que contienen azufre en su composición. Parte del azufre que se ingiere se utiliza para sintetizar proteínas y otros compuestos en el cuerpo del animal, mientras que el resto se excreta en forma de sulfatos y otros compuestos de azufre en las heces y la orina^[168]. En literatura se reportan niveles de azufre elemental en el estiércol bovino que suelen oscilar entre 0.2 y 0.5% en peso seco^[169].

Por otro lado, el azufre en los lodos puede provenir de reacciones químicas que liberan compuestos sulfurados, como sulfuros y ácido sulfhídrico. Estos compuestos pueden reaccionar con metales presentes en la solución, como hierro, plomo o cobre, y formar precipitados de sulfuros metálicos insolubles que se acumulan en esta zona, tal como lo menciona Masse & Masse [2011]^[170]. De acuerdo con Ali Shah y colaboradores [2014]^[171], la inhibición por sulfatos en la digestión anaerobia ocurre a partir de 2.5 g L⁻¹, por lo que no se considera que esta zona este inhibida por azufre en su forma elemental, pero si por sus sustancias conjugadas.

En la Figura 21 se presentan los valores de referencia (medianas) para los elementos del análisis elemental y la relación C/N. Según los resultados obtenidos, se observó que los lodos de las LACs pueden presentar concentraciones más elevadas de carbono, azufre, nitrógeno en comparación con las otras zonas, con valores de 34.4, 0.5, 4.8%, respectivamente. Si bien es cierto que una concentración adecuada de nutrientes puede ser beneficiosa, la alta concentración de azufre en los lodos (3 a 5 veces mayor en comparación con las otras zonas) también puede ocasionar inhibición en las bacterias metanogénicas, no por la concentración elemental del elemento, si no por su forma de ácido sulfhídrico,

por ejemplo, tal como lo menciona Arriaga y col. [2021]^[172]; además de ser suministrado a otras zonas de la laguna^[172].

De acuerdo con los resultados obtenidos, el azufre en los lodos puede ser una fuente precursora para la generación del ácido sulfhídrico. De hecho, el biogás generado en las LACs muestreadas presentó valores de H₂S por encima de las 3,000 ppm, lo que indica la presencia de este compuesto. Es posible que la zona de los lodos solo actúe como reserva de este nutriente (S) y que la zona activa sea la que lo emplea para producir H₂S, tal como sugiere Zhang y colaboradores [2020]^[173].

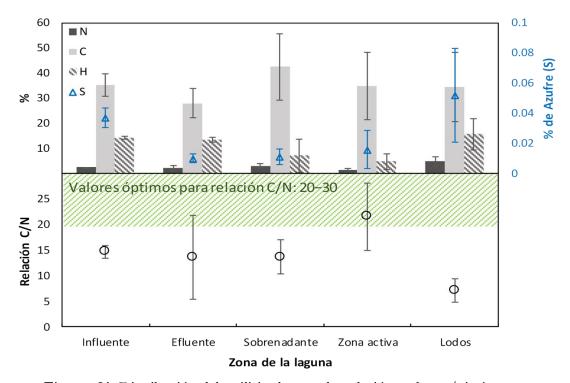


Figura 21. Distribución del análisis elemental y relación carbono/nitrógeno.

La variabilidad de los datos del azufre en los lodos es mayor que la de otros nutrientes, lo que puede ser causado por distintas condiciones que afectan su concentración. Una posible explicación es un desequilibrio nutricional en la zona, como siguiere Zheng y col. [2014]^[174], una relación C/N alta puede favorecer la acumulación de sulfuro de hidrógeno

y otros compuestos sulfurados en los lodos, debido a que la actividad microbiana se concentra en la degradación de carbono y no en la reducción de sulfato a sulfuro. Esto puede ser especialmente cierto en situaciones donde hay exceso de carbono disponible en comparación con la cantidad de nitrógeno disponible. Por otro lado, una relación C/N baja puede limitar la producción de H₂S y otros compuestos sulfurados, ya que la falta de carbono puede restringir la actividad microbiana y, por lo tanto, la producción de sulfuro de hidrógeno.

d) Análisis del biogás de las LACs muestreadas

La Tabla 10 muestra análisis del biogás de los siete biodigestores muestreados con el analizador de celdas electroquímicas; los valores de metano fueron de 40 a 60% para todos los biodigestores muestreados. Esta proporción de metano ocasiona que difícilmente sea factible un aprovechamiento energético óptimo, ya que se recomienda de al menos un 60% de metano en el biogás para poder obtener 22 MJ m^{-3[175]} de biogás, con este porcentaje de metano la energía obtenida rondaría de 14 a menos de 22 MJ m⁻³ de biogás.

Tabla 10. Análisis de la composición del biogás de las LACs muestreadas.

| Biodigestor | CH ₄ (%) | CO ₂ (%) | H ₂ S (ppm) |
|-------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| 1 | 40 | 41 | >5,000 |
| 2 | 45 | 44 | 3,560 |
| 3 | 60 | 32 | 3,150 |
| 4 | 59 | 33 | 3,280 |
| 5 | 48 | 42 | 4,950 |
| 6 | 50 | 39 | >5,000 |
| 7 | 51 | 43 | 4,890 |

La presencia de altos niveles de sulfuro de hidrógeno en los biodigestores indica una deficiencia en el proceso de digestión anaerobia, lo que puede deberse a la acumulación de materia orgánica no digerida, a una relación carbono/nitrógeno inadecuada o a una disminución en la actividad de las bacterias metanogénicas por inhibición. En este trabajo se obtuvieron niveles de ácido sulfhídrico superiores a 3,000 ppm para todas las lagunas muestreadas, algunas de las cuales incluso sobrepasando el límite de medición (5,000 ppm). Es importante destacar que los valores de sulfuro de hidrógeno por encima de 500 ppm son considerados tóxicos y corrosivos para los seres humanos y para los equipos de

producción de biogás. Esta concentración de ácido ocasionó que en todos los sistemas se observará deterioro grave de los sistemas de remoción de H₂S, y daños severos o incapacitación total de los motogeneradores (2); que no fueron reparados por el alto costo asociado de hasta el 70% del valor del generador de calor y energía (CHP)^[176].

Además, se observa una correlación positiva entre los valores de CH₄ y H₂S, lo que indica que un aumento en la concentración de metano puede ir acompañado de un aumento en la concentración de sulfuro de hidrógeno. Ojha y col. [2021]^[177] sugiere que esto podría deberse a que un aumento en la producción de metano conduce a una disminución de la disponibilidad de electrones, lo que puede estimular la reducción de sulfato y, por lo tanto, aumentar la producción de sulfuro de hidrógeno.

e) Métodos estadísticos y multivariados (análisis de componentes principales y *clustering*) para análisis de los datos

En análisis estadístico se llevó a cabo empleando análisis de varianza mediante la metodología no paramétrica Kruskal-Wallis para identificar diferencies estadísticas significativas de los parámetros analizados en cada zona de muestreo. En la tabla 11 se pueden corroborar los diferentes valores del estadístico p para cada parámetro analizado.

Tabla 11. Valores de p para los parámetros fisicoquímicos y bromatológicos analizados en las diferentes zonas con un valor de alfa (α) de 0.05.

| Parámetros | Valor de p |
|------------------------|------------|
| рН | 0.005 |
| DQO | < 0.0001 |
| CE | < 0.0001 |
| Redox | 0.0003 |
| AT | < 0.0001 |
| AP | < 0.0001 |
| ST | < 0.0001 |
| SV | < 0.0001 |
| Biodegradabilidad | < 0.0001 |
| Potencial metanogénico | < 0.0001 |
| AGVs | < 0.0001 |

| NTK | < 0.0001 |
|--------------------|----------|
| NH ₃ -N | < 0.0001 |
| N-Org | < 0.0001 |
| Carbohidratos | 0.0068 |
| Proteínas | < 0.0001 |
| Lípidos | < 0.0001 |
| Fibras | < 0.0001 |
| Lignina | 0.040 |

DQO: Demanda química de oxígeno; CE: Conductividad eléctrica; Redox: Potencial de oxidación-reducción; AT: Alcalinidad total; AP: Alcalinidad parcial; ST: Sólidos totales; SV: Sólidos volátiles; Biodegradabilidad: Destrucción de sólidos volátiles; AGVs: Ácidos grasos volátiles. NTK: Nitrógeno total Kjeldahl. NH₃-N: Amoníaco. N-Org: Nitrógeno orgánico.

Este análisis expuso que, para todos los parámetros, al menos una de las zonas es estadísticamente diferente a las demás. Sin embargo, un análisis particularizado de cada uno de los parámetros podría omitir correlaciones entre variables; por lo que para identificar aquellas zonas estadísticamente similares a las demás, se hizo uso de métodos multivariados, específicamente análisis de componentes principales y *clustering* basado en *k-means* para analizar las incidencias estadísticas con un enfoque de interacción entre variables. Los registros de los diferentes parámetros en cada zona se pueden consultar en el Apéndice J.

i. Análisis de componentes principales

El uso de análisis de componentes principales (*PCA*) permitió hacer una reducción de la dimensionalidad de los diferentes parámetros evaluados perdiendo la síntesis de información y facilitando el análisis de las diferentes fenomenologías, donde cada componente principal (*PC*) será una combinación lineal normalizada de las variables originales.

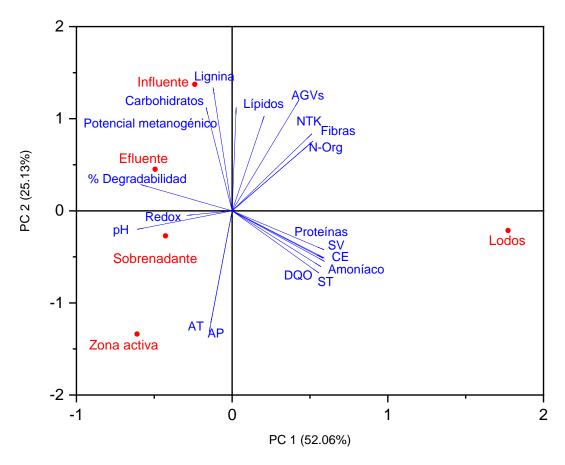


Figura 22. Análisis de componente principales (*PCA*)

En la Figura 22 se muestra el *PCA*. Este análisis fue de utilidad para reconocer diferentes fenomenologías presentes en las lagunas anaerobias cubiertas; analizadas desde un punto de vista cualitativo. Se logró representar el 77.19% de la correlación de todos los datos de los diferentes parámetros evaluados en un espacio bidimensional. Cada uno de los dos ejes representa la correlación de los valores normalizados entre cada una de las variables (un gráfico de dispersión múltiple de *n* variables). El análisis de componentes principales permitió reconocer parámetros cuya correlación positiva es estrecha; y aquellos que presentan una tendencia inversa.

La zona de sobrenadante y región activa tienen cierta similitud en cuanto los valores de los parámetros mostrados a la izquierda en la figura, presentando mayores niveles de alcalinidad y tendencia alcalina del valor del pH, o valores más altos comparados con las otras zonas; lo que también está asociado a un mayor porcentaje de destrucción de solidos

volátiles, posiblemente se deba a sales que coadyuvan a una mejor nutrición celular. La zona activa se caracteriza por tener un valor inferior de carbohidratos respecto a las otras zonas, lo cual puede incidir a que en esta región este material es empleado para alcanzar mayores producciones potenciales de metano; aunado a condiciones fisicoquímicas propicias, donde los carbohidratos son aprovechados energéticamente para la biosíntesis^[24], lo que se traduce en una mayor actividad microbiana de la zona activa^[178].

Una correlación marcada entre las proteínas y el amoniaco no solamente pudiera estar relacionada con la presencia del nitrógeno en las proteínas, si no que pudiese existir una inestabilidad nutricional marcada que pudiera estar ocasionando un desbalance entre el amonio y el amoniaco; favoreciendo los grupos microbianos que producen amoniaco a partir de la transformación biológica del amonio^[179].

La región del sobrenadante se caracteriza, además de la zona de lodos por tener altos valores de material recalcitrante como lignina, fibras y lípidos; los cuales pueden encontrarse en una matriz compleja que evita que las moléculas conjugadas se solubilicen y estén disponibles para su degradación adecuada por los microrganismos^[180]; aunado un densidad menor que la solución acuosa; por lo que algunas tienden a formar natas y a flotar^[181]; por otro lado, los lodos se caracterizan por tener un valor alto de sólidos totales; lo que conlleva una acumulación de moléculas pesadas como las proteínas, especialmente las complejas (conjugadas) aliadas con diferentes grupos prostéticos^[182].

En el PCA también es posible reconocer tendencias representativas de la digestión anaerobia; a una mayor concentración de sólidos volátiles, y por ende de ácidos grasos volátiles; se observa una disminución (tendencia inversa) en el valor del pH. Por otro lado; la concentración de carbohidratos parece ir a la par de la concentración de los otros constituyentes bromatológicos más difíciles de degradar; esto puede significar que la mayor concentración de carbohidratos es del tipo simple, y no complejos^[183].

ii. Análisis de conglomerados

La creación de *clusters* (conglomerados) empleando el método *k-means* tuvo como objetivo generar una partición de un conjunto de *n* observaciones en *k* grupos. Cada grupo está representado por el valor de referencia (mediana) de los valores de los parámetros que lo componen. En la Figura 23 se presenta este análisis.

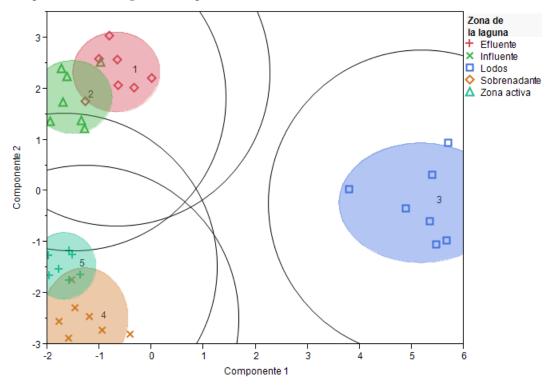


Figura 23. Clustering empleando k-means

Este análisis permitió reconocer que los valores de los parámetros de las diferentes zonas son estadísticamente diferentes, permitiendo identificar y conformar en esencia tres clústeres de acuerdo con las características de cada zona. Donde las zonas sombreadas contienen los datos de cada clúster y los óvalos circulares continuos corresponderían a los limites estadísticos dados por dos veces la desviación estándar.

Los clústeres uno y dos en la figura 23 corresponden a los valores de los parámetros de las lagunas cubiertas analizadas para las zonas de zona activa y sobrenadante, respectivamente. Esta sobreposición de ambos clústeres evidencia que sus características

fisicoquímicas, bromatológicas y bioquímicos de acuerdo con este trabajo son similares estadísticamente, (de ahí la superposición de los clústeres). Eso también se asocia a que la cubierta de la laguna en la mayoría de los casos está manteniendo condiciones anaerobias. La similitud en las características de estas zonas puede estar ocasionada (como lo mostraron los datos) por la capa superior del sobrenadante, que pudiese estar conformada por espumas o natas; que, además de obstaculizar el flujo de gases desde la fase liquida a la gaseosa del biodigestor^[184]; estas natas también pudieran estar actuando como "sello orgánico" que impide que el poco oxígeno molecular en la fase gaseosa del digestor, presente de manera natural o por alguna falla mecánica en la cubierta, se disuelva en el sobrenadante, mantenido así condiciones anaerobias similares a la zona activa^[185]. Otro aspecto importante a considerar es que ambas zonas pudieran ser consideradas una sola zona en las lagunas, con intención de desarrollo de algún trabajo futuro en este contexto.

La superposición de los clústeres 4 y 5, correspondientes al influente y efluente, significa que estas zonas poseen valores estadísticamente similares y similitud en los parámetros evaluados, donde la principal característica es que todos los parámetros presentan una ligera disminución en el valor cuando salen del biodigestor. Este fenómeno este asociado a fenómenos de acumulación, especialmente en los sólidos, que se están sedimentando en el biodigestor^[186]. Este comportamiento puede evidenciar que el proceso biológico de degradación de materia orgánica no se está llevando a cabo de manera adecuada, por lo que los valores cambian poco al verse ligeramente afectados por el proceso de la digestión anaerobia en sí. Es decir, los biodigestores están llevando a cabo un proceso remover sólidos, más que como estrategias para producir energía o para degradar biológicamente material orgánico^[187]. Esto también se puede deber a que existen canales preferenciales de flujo dentro del biorreactor, que impiden la correcta interacción microorganismo-sustrato; derivado en parte por la falta de agitación de estos sistemas de gestión^[188].

La zona de lodos (clúster 3) debe considerarse como una zona diferente estadísticamente a las demás en cuanto los distintos parámetros analizados [189]. Puesto que los valores son diferentes de manera significativa; sin que ello signifique que no aportan a la fenomenología de los biodigestores en las condiciones operativas actuales. De hecho, se considera que los lodos afectan de manera importante el desempeño y dinámica de los

biodigestores analizados^[104]. La diferencia de los diferentes parámetros en los lodos respecto a las otras zonas obedece principalmente a la acumulación de material orgánico; ya que acumulan más del 50% de este material de toda la laguna; sin en que la mayoría de los casos su volumen supere en 25% del volumen del biodigestor. Una mayor proporción de sólidos respecto a las otras zonas (de 3 a 4 veces más) también involucra mayor concentración de sustancias, y fenómenos de transporte diferentes a las otras zonas, por lo que, hasta cierto punto, los lodos debieran ser considerados como una fase diferente a la zona activa y sobrenadante^[105]; las cuales comparten características similares.

6.2.2 Representatividad de la fenomenología de las lagunas anaerobias cubiertas mediante el *ADM1*

De acuerdo con el análisis de la fenomenología basada en la determinación de los diferentes parámetros, es posible reconocer que es imprescindible incorporar al modelado matemático (ADM1) la representatividad de los lodos y la falta de agitación por la estrecha relación que representan, ya que es evidente la condición actual de estos sistemas de gestión; además de tener gran influencia en el rendimiento general del biorreactor, así como de las distintos procesos fisicoquímicos y bioquímicos que acontecen en el proceso de la degradación anaerobia de materia orgánica.

Asimismo, se incorporó la representatividad de los cambios de temperatura en este proceso, ya que la temperatura afecta de manera notoria en los diferente procesos bioquímicos, fisicoquímicos y de transferencia de masa (interfaz liquido-gas)^[190], pero se añadió de una manera dinámica y mecanística; es decir, la temperatura del proceso de reacción dependerá de la temperatura ambiental donde se encuentren emplazados los reactores, ya que como los datos mostraron, la mayoría de estos sistemas de gestión carece de control de temperatura.

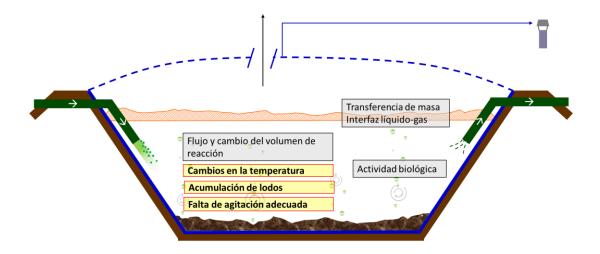


Figura 24. Áreas de oportunidad en el modelado de las lACs

En gris se presenta lo que ya incluye el *ADM1* de manera original, en amarillo las propuestas de modificación en este trabajo (Figura 24).

6.2.3 Resultados de la implementación del *ADM1* modificado en un caso de estudio

a) Función de la temperatura para el caso de estudio

El uso de la ley de calentamiento/enfriamiento de Newton representó adecuadamente el cambio en la temperatura del digestor en función de la temperatura ambiental. Para el planteamiento y validación empírica de una ecuación de temperatura adecuada se eligió un caso de estudio de la investigación realizada por Safley & Westerman [1992]^[111], ya que con el trabajo realizado se dio seguimiento a la temperatura ambiental y dentro del biodigestor; aunque muchos parámetros no se monitorearon en el caso de estudio, necesarios para inicializar el *ADM1*; estos datos fueron tomados de acuerdo con literatura explicada mas adelante. Aquí se presenta la ecuación empírica, que se desarrollo para el caso de estudio para representar empíricamente el cambio en la temperatura del digestor.

$$\frac{dT_{dig}}{dt} = \left[6.83 \, sen\left(\frac{t}{1.92} + 12.39\right)\right]_{dig} - \left[9.45 \, sen\left(\frac{t}{1.89} + 12.62\right) + 17.81\right]_{env} (54)$$

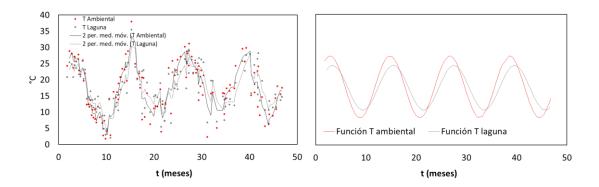


Figura 25. Gráficos de las funciones de temperatura

La función que representa de manera más adecuada la variación de la temperatura que se registró en el caso de estudio es una función sinusoidal (Figura 25), la cual permite representar la variación periódica de este parámetro en el tiempo. En la figura se puede constatar la alternancia en cuanto las temperaturas ambientales y la temperatura registrada en el biodigestor; este es un comportamiento o representativo de la fenomenología de los cambios de temperatura. La ecuación 54 que se presenta fue la que mejor ajuste tuvo para este caso de estudio En particular. Con valores de ajuste de la función empleando la raíz del error cuadrático medio de predicción con valores de 0.1239 y de 0.10075, para la temperatura ambiental y la temperatura del digestor, respectivamente; lo cual se considera un ajuste considerablemente acertado.

Para representar este cambio de temperatura de manera mecanística se usó la función de la ley de calentamiento/enfriamiento de Newton, donde un algoritmo definió que solución específica usar en función si la temperatura ambiental se incrementaba o baja respecto al día anterior. Los resultados fueron prácticamente iguales a la representación empírica de los cambios de temperatura propuestos.

b) Simulación y ajuste del ADM1 modificado: caso de estudio

En la Tabla 12 se presenta la inicialización propuesta para el caso de estudio desarrollado por Safley & Westerman [1992]^[111] adaptando algunos valores de acuerdo con Rivas-García y col. [2013]^[191].

Tabla 12. Inicialización general para validación de LACs.

| Parámetros | Unidades | Valor |
|-------------------------------------|--|------------------|
| Carbohidratos (f _{ch,Xc}) | Fracción | 0.20930 |
| Proteínas (fpr,Xc) | Fracción | 0.36047 |
| Lípidos (fli,Xc) | Fracción | 0.01977 |
| Inhertes (f _{XI,Xc}) | Fracción | 0.41047 |
| $ m X_{ch}$ | kg DQO m ⁻³ | 0.002568 |
| X_{pr} | kg DQO m ⁻³ | 0.0046224 |
| X_{li} | kg DQO m ⁻³ | 0.000343 |
| Volúmen del digestor | m^3 | 11,770 |
| TRH | d | 1,500 |
| Temperatura | °C | Dinámica |
| Presión | Bar | 1 ± 0.01 |
| TCO | kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ | 0.084 |
| Agitación | - | Sin agitación |
| Sustrato | - | Estiércol bovino |
| Régimen | - | Semicontinuo |

 X_{ch} , X_{pr} , X_{li} : Concentración de carbohidratos, proteínas y lípidos insolubles, respectivamente; TRH: Tiempo de retención hidráulica; TCO: Tasa de carga orgánica.

Y las condiciones iniciales de especies solubles e insolubles se ajustaron de acuerdo con la siguiente tabla^[191]:

Tabla 13. Inicialización propuesta del caso de estudio

| Especie | Símbolo | Unidades | Valor |
|-------------------------------------|-------------------|----------------------|--------|
| Compósito | X_{C} | gDQO L-1 | 12.840 |
| Ácido valérico | S_{va} | gDQO L-1 | 0.0297 |
| Ácido butírico | S_{bu} | gDQO L-1 | 0.1137 |
| Ácido propiónico | S_{pr} | gDQO L-1 | 0.1820 |
| Ácido acético | S_{ac} | gDQO L-1 | 0.3109 |
| Carbono inorgánico | S_{IC} | mol L ⁻¹ | 0.0150 |
| Nitrógeno inorgánico | S_{IN} | mol L ⁻¹ | 0.0195 |
| Degradadores de monosacáridos | X_{su} | gDQO L-1 | 0.05 |
| Degradadores de aminoácidos | X_{aa} | gDQO L-1 | 0.05 |
| Degradadores de AGCL | X_{fa} | gDQO L-1 | 0.05 |
| Degradadores de valerato y butirato | X_{c4} | gDQO L-1 | 0.05 |
| Degradadores de propionato | X_{pr} | gDQO L-1 | 0.05 |
| Degradadores de acetato | X_{ac} | gDQO L ⁻¹ | 0.0882 |

AGCL: Ácidos grasos de cadena larga

Es necesario hacer la aclaración que para la validación del modelo en este caso de estudio la acumulación de lodos se le asigno un valor reportado en literatura (0.00251 m³ lodos kg ST añadidos)^[105], ya que no existe en literatura un caso donde se halla monitoreado el incremento de lodos al paso del tiempo en estos sistemas de gestión, y que, además, el monitoreo de parámetros se halla extendido más allá de que el digestor deja de ser productivo. Por lo que se optó por validar únicamente con este caso de estudio.

A continuación, se presentan los gráficos más representativos del caso de estudio. Los gráficos incluyen las modificaciones propuestas al modelo matemático; los cuales incluyen aquellos parámetros y variables más representativas del proceso; que permiten validar de manera general el comportamiento del modelo. En la figura 26 se pueden observar el ajuste paulatino a los datos experimentales al ir aplicando cada una de las modificaciones propuestas con valores de error medio absoluto de 0.6684 (línea negra), 0.1324 (azul) y 0.0306 (rojo):

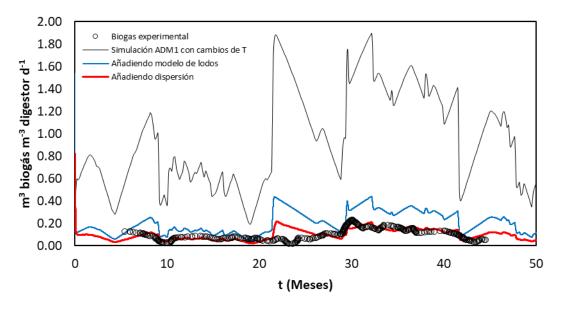


Figura 26. Comparación de las modificaciones hechas en el ADM1.

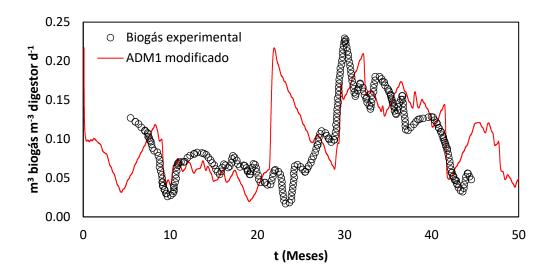


Figura 27. Producción de biogás del caso de estudio y su simulación con el *ADM1* modificado.

En la figura 27 se presentan los datos reales de la producción de biogás del caso de estudio, comparado con la producción global simulada incorporando los cambios propuestos en el *ADM1* de este estudio. El ajuste del modelo con base en el error medio absoluto fue de 0.0306. El ajuste mostrado de la modelación matemática para representar este parámetro global, la producción de biogás; muestran que el modelo representa de manera apegada el comportamiento real en cuanto el rendimiento de la producción de biogás de este caso de estudio.

Sin embargo, es posible apreciar entre los 20 y 30 meses existe una discrepancia en cuanto los datos modelados y los resultados experimentales. Esta variación puede obedecer a que el monitoreo de los distintos parámetros para el caso de estudio no incluía varios parámetros necesarios para inicializar el modelo matemático; los cuáles fueron tomados del grupo de trabajo de investigación. Además, esta reacción puede obedecer a discrepancias en al método de resolución numérica; o a cambios en las condiciones operacionales que no fueron evaluadas en el caso de estudio; que pudieran afectar de manera significativa el rendimiento de biogás en el biodigestor. No obstante, de acuerdo a la información empírica con la que se cuenta en el grupo de investigación, la causa más

importante a la cual puede obedecer esta variación es a la existencia de una fuga de biogás no detectada en el biodigestor.

En los periodos comprendidos al inicio y al final del gráfico de aproximadamente cinco meses; el estudio original carece de información; sin embargo, se tomó la decisión de simular el periodo completo de acuerdo con los registros de temperatura con los que se cuenta; ya que el monitoreo de la producción de biogás experimental está comprendido en el periodo mostrado en la figura.

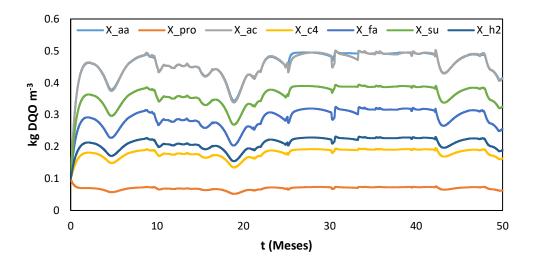


Figura 28. Concentración de la biomasa (simulada).

En la Figura 28 es posible constatar cómo predominan los grupos microbianos relacionados con el consumo de acetato y ácido acético; lo cual es un comportamiento característico de procesos de digestión anaerobia; ya que se espera que hasta el 70% del metano producido provenga de la ruta metabólica que involucra a estos microorganismos en particular. Sin embargo, es posible observar cómo los microorganismos consumidores de azucares también predominan a lo largo del proceso simulado; esto se debe a que tanto el acetato, ácido acético y azucares se encuentran dentro del material orgánico rápidamente hidrolizable; y, por lo tanto, disponible para ser aprovechado por estos grupos microbianos en su metabolismo.

Es notable como el comportamiento de los microorganismos consumidores de aminoácidos es prácticamente igual a la evolución de los microorganismos consumidores de acetato y ácido acético. Los aminoácidos también se encuentran dentro del material orgánico rápidamente hidrolizable; por lo cual hay una relación estrecha entre estos dos parámetros.

Es posible constatar cómo en el periodo comprendido de los 20 a los 30 meses de simulación; hay una caída en cuanto a la concentración de los principales consumidores de ácidos grasos. Según la simulación; esto pudo haber sido ocasionado por cambios en el pH.

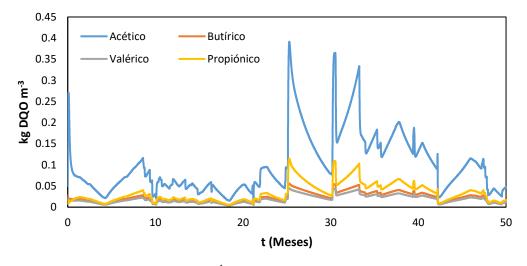


Figura 29. Ácidos grasos volátiles (simulados).

En la figura 29 se puede observar el comportamiento de los principales ácidos grasos volátiles; es posible constatar como el ácido acético, el principal constituyente del metano producido predomina en la simulación. Los demás AGVs se comportan de manera reportado en literatura para este tipo de procesos.

Nuevamente se observa un incremento o en la concentración de los ácidos grasos volátiles; especialmente en el ácido acético; en el periodo comprendido del mes 20 al 30; esto se pudo haber debido a cambios de temperatura; de ahí que se observe un incremento notable

en la producción del biogás simulado; más no así en el biogás experimental; lo anterior se puede ver debido a situaciones no registradas en el caso de estudio; como cambios en la alimentación del biodigestor o cuestiones ajenas al alcance de este estudio^[192].

Es necesario mencionar que en el periodo comprendido del mes 20 al mes 40 hubo ligeramente mayor al registro de temperatura promedio; que según esta información; repercutieron directamente en el rendimiento simulado del biodigestor^[193].

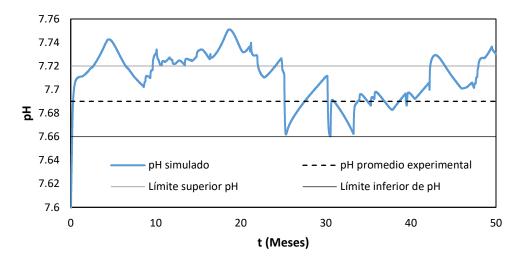


Figura 30. pH (simulado y registrado).

En el caso de estudio no se llevó un registro periódico de los cambios de pH en el biodigestor; únicamente se reportan los niveles máximos, mínimos y promedio registrados en el periodo experimental; sin embargo; en la figura es posible corroborar como dichos datos se encuentran dentro de los límites del pH simulado en este estudio^[194].

El nivel de pH se encuentra dentro de los niveles aceptados para la realización adecuada del proceso digestión anaerobia (Figura 30); sin embargo, no están dentro del óptimo reportado en literatura, que va de 6.5 a 7.5^[195]. Sin que ello signifique que existe algún tipo de inhibición por pH ligeramente alcalino para la DA; en el grafico es posible observar que en el periodo comprendido del mes diez al mes 25 existe una prevalencia del pH hacia la región alcalina; ello pudo haber desencadenado que ciertos grupos microbianos se hayan inhibido de manera parcial; permitiendo que los microrganismos productores de ácido

acético hayan incrementado su población; y por ende se produjera un aumento en la producción del ácido acético; generando una acidificación parcial evidente; lo que ocasionó nuevamente una bajada del pH; pero resultante en una producción mayor de biogás en esta etapa; ya que a pesar de que el pH descendió, no significa un acidificación en el biorreactor.

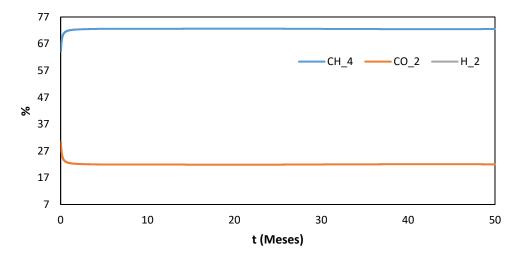


Figura 31. Calidad el biogás (simulado).

La proporción simulada de metano en el biogás se encuentra ligeramente por encima del promedio para este tipo de sistemas de gestión^[196] (Figura 31), pero dentro de lo reportado en literatura para otros casos^[197], manteniéndose estable a lo largo del proceso; lo que ratifica que la simulación representa de manera adecuada el comportamiento real de las lagunas anaerobias cubiertas que operan adecuadamente; puesto que la composición del biogás es otro parámetro global que integra el comportamiento distintas variables y sirve para diagnosticar el proceso de digestión anaerobia.

La estabilidad en la proporción de los diferentes gases en el biogás producido; se puede atribuir a que el biodigestor no sufrió fenómenos considerables de inhibición; esta calidad de biogás reportada está dentro de los parámetros aceptables para estos sistemas. Los cambios significativos en cuanto la producción de biogás se dieron al volumen; no a la proporción de sus constituyentes.

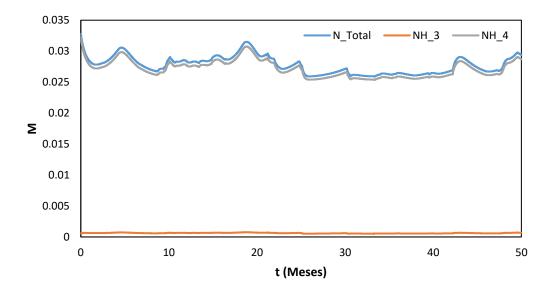


Figura 32. Nitrógeno inorgánico (simulado)

En la Figura 32 se puede constatar la evolución en la concentración de las especies nitrogenadas contempladas en el *ADM1*. Es posible constatar como el amoniaco se mantuvo en concentraciones por debajo de los niveles de inhibición^[198].

El nitrógeno total; el cual es indispensable para el metabolismo de los microrganismos; se mantuvo razonablemente estable durante todo el proceso de simulación^[199]. La concentración de amonio simulado contribuyó a que los niveles de pH simulados tuvieran una ligera tendencia hacia la parte alcalina de los valore reportados como propicios para llevar a cabo el proceso de la digestión anaerobia; sin que ello signifique que fue el único componente que contribuyó a este comportamiento fenomenológico^[200].

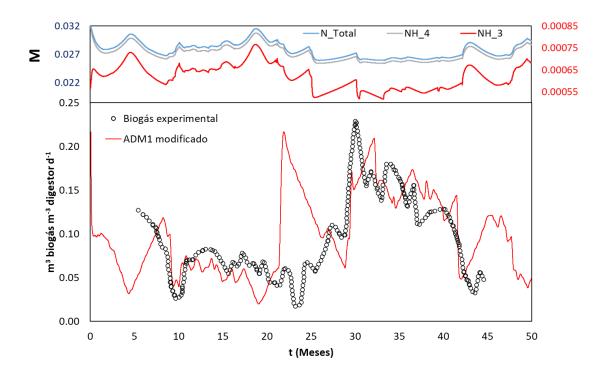


Figura 33. Comparativa de biogás simulado y experimental, con nitrógeno.

En la figura 33 se puede apreciar como parte del comportamiento del biogás simulado fue influenciado por el nitrógeno, esto se debe a que el amonio actúa como nutriente, pero depende de las condiciones operacionales y demás características del proceso y del sustrato; éste también puede inducir decremento en la producción de biogás; por lo que se le atribuye buen una influencia notoria en cuanto a la producción de biogás.

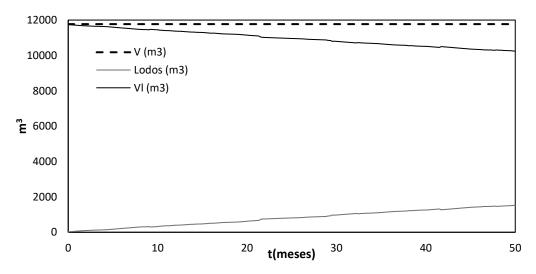


Figura 34. Acumulación de lodos (simulado).

En la Figura 34 se observa que el 13% del volumen del reactor es ocupado por los lodos (lodos) transcurridos 50 meses de simulación, sin considerar remoción periódica de lodos (no especificada en el caso de estudio). En este gráfico se puede constatar la disminución que sufrió el volumen de la fase líquida (*VI*); donde se lleva a cabo los procesos bioquímico y fisicoquímico; va disminuyendo a medida que se van acumulando los lodos; los cuales se consideran compactados e inertes; por lo que dejan de participar en el proceso reactivo. De ahí que su incremento provoque una disminución en el proceso de reacción, para este caso, sin que sea realmente evidente en los demás parámetros. El valor con el cual se modelo la acumulación de lodos fue de 0.00251 m³ lodos kg ST añadidos reportado en literatura^[105]; puesto que proponer valores adecuados a este caso de estudio requeriría hacer pruebas de sedimentación por largos periodos de tiempo con sustratos característicos del caso de estudio; lo cual excede los límites del presente proyecto de investigación.

Los ligeros cambios donde se aprecia una disminución en el volumen de los lodos pueden estar asociada a rigidez de la simulación ocasionada por cambios en el paso de iteración o por redundancia numérica en ciertos ciclos de resolución de las ecuaciones diferenciales^[201].

c) Validación numérica de la modificación al ADM1

La validación de la modificación partió de determinar el cambio del volumen de reacción a medida que se acumulan los lodos (no fue posible encontrar un trabajo donde se halla medido el incremento de los lodos, o se halla monitoreado un biodigestor tipo laguna tiempo después de que su función halla cesado, esto representaría un trabajo futuro) por lo que la parte de acumulación de lodos se limitó a llevar a cabo esta simulación.

Se planteó un balance global de masa del digestor semicontinuo con un enfoque simplista; donde la sumatoria de las entradas del digestor (solo especies de fase líquida); menos la salida de especies de la fase líquida en el efluente; menos el flujo de gases que abandona la fase líquida y se traslada a la fase gaseosa donde abandona el digestor; y menos los lodos

que se acumulan, es aproximadamente igual a cero. Lo cual se puede representar por la el siguiente balance

$$\begin{bmatrix} \textit{Entrada de especies} \\ \textit{a la fase líquida} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \left(\textit{Salida de especies} \\ \textit{de la fase líquida} + \textit{Remanente de especies} \\ \textit{en el efluente} + \textit{Remanente de especies} \\ \textit{en la fase líquida} + \textit{a la fase gaseosa} \right) + \textit{acumulación de lodos} \end{bmatrix} \approx 0 \ (55)$$

Donde la ecuación que lo representa:

$$q_{in} \sum_{i=1}^{n} esp_{liq,i} - \left[\left(q_{out} \sum_{i=1}^{n} esp_{liq,i} + \sum_{i=1}^{n} esp_{liq,i} + q_{gas} \sum_{j=1}^{3} esp_{gas,i} \right) + \beta \right] \approx 0$$

$$(56)$$

Considerando un algoritmo donde los lodos acumulados no pueden sobrepasar el volumen del digestor. La tasa de carga orgánica del caso de estudio convertido a kg DQO fue de 0.058 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Los resultados fueron los siguientes:

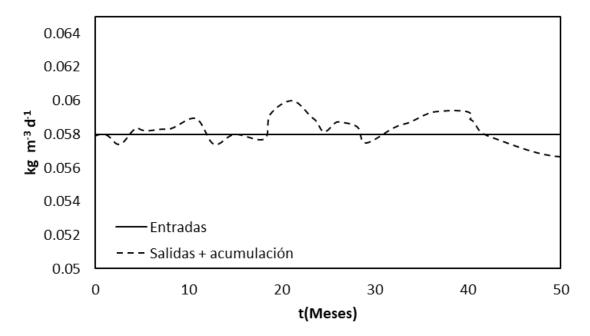


Figura 35. Balance global de masa (simulado)

El balance general muestra una diferencia menor al 3.5% en todo el periodo de simulación (Figura 35), Esta inconsistencia puede ser causada por el paso de integración variable,

rigidez en el modelo o por errores de truncado en la resolución numérica. Otra causa puede ser que existe variabilidad en los valores de las constantes no actualizadas desde la publicación en el modelo^[202]. Además, se consideran constantes las concentraciones de carbono y nitrógeno inorgánico en la biomasa; pero no se especifica una relación clara entre la concentración de estas especies en la entrada y la concentración real dentro del reactor^[203], ya que parte del carbono y nitrógeno puede perderse en la descomposición de materia orgánica^[204].

7 CONCLUSIONES

Este estudio validó la utilidad de nuevas disciplinas para el manejo de la información, como la *Data Science*, para analizar una situación compleja en un contexto que carece de información sobre el tema: las lagunas anaeróbicas en América Latina para el manejo de residuos agroindustriales.

En América Latina, cerca del 65% de los biodigestores son lagunas anaeróbicas cubiertas (CAL), de las cuales el 77% están diseñadas para el tratamiento de residuos y no como procesos de conversión de residuos en energía. La infraestructura instalada en más de 4.300 LACs no es adecuada para producir bioenergía. La mayoría de estos sistemas son descentralizados, adyacentes a las unidades de producción pecuaria, y fueron instalados promovidos por los acuerdos del Protocolo de Kyoto, sirviendo como promotor del financiamiento gubernamental y privado, que en América Latina se utilizó para la instalación, pero no para su operación durante mucho tiempo.

La descentralización, pocas unidades y mal funcionamiento de sistemas de co-generación acoplados a las lagunas anaerobias cubiertas latinoamericanas en establos de ganado (<8% de las granjas cuentan con sistemas CHP); propician a que se desaprovechen aproximadamente 812,348 m³ biogás d¹ que producen estos sistemas de gestión de residuos; que, de ser aprovechados, podrían generar 345.8 GWh a¹¹.

Brasil y México cuentan con el mayor número de biodigestores tipo laguna en Latinoamérica (62 y 23%, respectivamente), ya que son importantes productores de leche (5° y 16°.) y carne (1° y 8°) a nivel mundial; la mayoría de las lagunas cubiertas (79%) están en granjas de ganado bovino que cuentan con más de 100 cabezas de ganado, aunque constituyen solamente el ≈25% de las unidades de producción.

No ha existido una adecuada transferencia tecnológica para resolver problemas prevalecientes en las lagunas anaerobias que ya han sido resueltos a escala laboratorio,

donde la falta de agitación es uno de los principales factores que propicia problemas en las lagunas cubiertas por alta concentración de sustrato, compuestos nitrogenados, amoníaco (899 incidencias en nuestro estudio), y nitrógeno limitante (en las zonas superiores de la laguna), principalmente.

En este trabajo también se realizó un diagnóstico operativo de biodigestores de lagunas anaerobias cubiertas instaladas en granjas lecheras, basado en la determinación de parámetros fisicoquímicos, bromatológicos y bioquímicos.

Se encontró que los lodos tienen un impacto significativo en la dinámica de las lagunas anaerobias cubiertas analizadas, ya que esta zona de la laguna contiene del 50 – 58% de los sólidos totales; pero ocupa solamente entre el 1% y el 25% del volumen del biodigestor. Sin embargo, los lodos poseen la mitad del potencial metanogénico si se compara con la zona activa y el sobrenadante, lo que se debe en parte a la presencia de precursores de compuestos inhibidores en esta zona, como el nitrógeno.

La zona de lodos en las lagunas estudiadas se percibe como un depósito de nutrientes más que como un área biológicamente activa o de degradación de materia orgánica. Esta zona puede contener concentraciones de nutrientes esenciales como carbono, nitrógeno y azufre en 340, 48 y 5 kg t⁻¹, respectivamente (valor de medianas del análisis elemental). Estos valores hacen que los lodos en estas condiciones sean aprovechables como biofertilizante, lo cual es sería una estrategia apta para aprovechar el desazolve de estas lagunas en los campos de cultivo adyacentes a ellas.

La gestión inadecuada de los residuos (estiércol) antes de alimentar los biodigestores estudiados puede causar cambios en el influente y contaminantes (como tierra, forraje o impurezas) que se depositan o flotan dentro del biodigestor. Esto hace que la lignina, fibra y lípidos se acumulen tanto en los lodos (aproximadamente el 32%, 50% y 46%, respectivamente) como en el sobrenadante (aproximadamente el 39%, 37% y 39%, respectivamente), formando natas y/o espumas que dificultan una adecuada transferencia de gases en la interfaz líquido-gas; constituyendo además parte del material lentamente hidrolizable, más de 90% para el sobrenadante y más del 85% para lodos, en los cuales se

observan fenómenos compactación, tal como se muestra en el gráfico de perfiles; cuya fenomenología está asociada a la falta de agitación en el biodigestor de las LACs.

La mala operación de los biodigestores de las LACs se ve reflejada en altos niveles de sulfuro de hidrógeno (> 3000 ppm), que, a pesar de ser un subproducto de la digestión anaerobia, en los reactores analizados se debe en parte a la acumulación de materia orgánica no digerida, a una relación carbono/nitrógeno inadecuada en casi todo el biodigestor (a excepción de la zona activa) y a una disminución en la actividad de las bacterias metanogénicas debida a agentes inhibidores.

Una correlación positiva entre los valores de metano y ácido sulfhídrico indica que se requiere una mayor atención en la gestión y el monitoreo del proceso de digestión anaerobia de las LACs, para evitar la acumulación de sulfuro de hidrógeno en el futuro, debido a su toxicidad y carácter corrosivo, de ahí que todas las LACs analizadas tuvieran afectaciones graves en los sistemas de conducción y aprovechamiento del biogás.

Anteriormente, no se había estudiado el rol de los lodos en las condiciones operacionales actuales de algunas de las lagunas anaerobias instaladas en Latinoamérica; y aunque los modelos matemáticos como el *ADM1* incluyen fenómenos de inhibición por amoniaco, carecen de la representatividad de los lodos como sumidero para este compuesto nitrogenado, lo cual no ha sido representado matemáticamente a la fecha de la realización de este estudio.

Las modificaciones propuestas al *ADM1* (temperatura dinámica, representatividad de los lodos y el coeficiente de dispersión) logran representar adecuadamente parámetros globales importantes, como la producción de metano o el pH para el caso de estudio con un ajuste adecuado para este tipo de modelos (0.0306 error medio absoluto, para la producción de biogás) sin requerir demasiados recursos computacionales (comparativamente a la dinámica computacional de fluidos), lo cual es adecuado para una región que difícilmente cuenta con los recursos necesarios para monitorear (y validar) otros parámetros específicos o de procesos intermedios.

Se requiere de una mayor definición y representación de la fenomenología de las lagunas cubiertas en el contexto en el que fueron analizadas, involucrando otros fenómenos propios de estos sistemas de gestión, como fenómenos de transporte y termoclinas de temperatura dentro del biodigestor, por ejemplo; para una mayor profundización en parámetros específicos o intermediarios (como de metabolitos intermedios).

La influencia de los lodos en la fenomenología de la laguna está dada principalmente por la naturaleza y concentración de sus constituyentes; y en menor escala por el volumen de los lodos dentro del biodigestor; esto quedó evidenciado en nuestras simulaciones, ya que la tasa de acumulación de lodos propuesta se encuentra dentro de valores reportados en literatura, ya que para el biodigestor en el caso de estudio fue de 13% del volumen del biodigestor (11,770m³) de lodos para en un periodo de 50 meses; ya que estos sistemas producen una quita parte de lodos comparados con sistemas aerobios.

Este trabajo estudió y simuló las condiciones operacionales de las lagunas anaerobias cubiertas en Latinoamérica y es representativo de los sistemas de gestión en la región, se recomienda proponer soluciones sencillas y asequibles para mejorar su funcionamiento, dado que las regiones en desarrollo no cuentan con recursos adicionales para invertir en la reactivación de sistemas que no funcionan.

8 RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

En la siguiente tabla se exponen las pautas para la realización de trabajos futuros con el fin de mejorar el trabajo realizado en este proyecto, así como algunas pautas a seguir.

Tabla 14. Trabajo futuro y recomendaciones

| | Retos | | |
|--|--|--|--|
| Actividades | Ensayos prolongados para validación (meses, años) | Recursos computacionales considerables | |
| 1 Estudios de sensibilidad para las variables del punto 2 para definir valores más precisos. | | X* | |
| 2 Definir mecanisticamente valores para las LACs de: | | | |
| ω (Tasa de sedimentación) Temperatura dinámica (transferencia de calor, exotérmico de actividad biológica) Termoclinas de temperatura dentro del biodigesto D (coeficiente de dispersión adecuado) Proporción de sólidos volátiles no biodegradables | X | X | |
| 3 Proponer, representar matemáticamente y validar estra reactivación de las lagunas anaerobias cubiertas; rebalance de energía para determinar rentabilidad energética | ealizando X | X | |

^{*}Moderados

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Silpa Kaza, Lisa Yao, Perinaz Bhada-Tata, F. Van Woerden, J.M. With Kremena Ionkova, F.M. Renan Alberto Poveda, Maria Sarraf, G.A. A.S. Harinath, Farouk Banna, and D.L. Haruka Imoto, A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050, Washington, DC, 2018.
- [2] D. Divya, L.R. Gopinath, P. Merlin Christy, A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means, Renew. Sustain. Energy Rev. 42 (2015) 690–699. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.055.
- [3] W. Nichols, N. Smith, Waste generation and recycling indices 2019: Overview and findings, (2019)
 18. file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/Verisk_Maplecroft_Waste_Generation_I ndex_Overview_2019.pdf.
- [4] Y.M. Amha, M.Z. Anwar, A. Brower, C.S. Jacobsen, L.B. Stadler, T.M. Webster, A.L. Smith, Inhibition of anaerobic digestion processes: Applications of molecular tools, Bioresour. Technol. 247 (2018) 999–1014. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.210.
- [5] R. Ravindran, S.S. Hassan, G.A. Williams, A.K. Jaiswal, A review on bioconversion of agro-industrial wastes to industrially important enzymes, Bioengineering. 5 (2018) 1–20. https://doi.org/10.3390/bioengineering5040093.
- [6] Eurostat, Waste generation by economic activities and households, (2018).
- [7] S. Banerjee, Primary, Secondary and Tertiary Sector Linkages and Environmental Management, (2002). https://www.caluniv.ac.in/dj/BS-Journal/2002-2004/primary_secondary.pdf.
- [8] SENER, Reporte de Inteligencia Tecnológica: Biocombustibles Gaseosos 2 Información General del Proyecto, (2018) 198.
- [9] SEMARNAT, Informe del medio ambiente: Residuos, 2018.
- [10] N. Mejías-Brizuela, E. Orozco-Guillen, N.G. Hernández, Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales, Rev. Ciencias Ambient. y Recur. Nat. 2 (2016)

- 27-41.
- [11] R. Parra-Huertas, Anaerobic digestión: biotechnological mechanisms in waste water treatments and their application in food industry, Prod. + Limpia. 10 (2015) 142–159. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1909-04552015000200014.
- [12] L. Axelsson, M. Franzén, M. Ostwald, G. Berndes, G. Lakshmi, N.H. Ravindranath, Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences, Biofuels, Bioprod. Biorefining. 6 (2012) 246–256. https://doi.org/10.1002/bbb.
- [13] T.G. Dieter Mutz, Dirk Hengevoss, Christoph Hugi, Waste-to-Energy Options in Municipal Solid Waste Management-A Guide for Decision Makers in Developing and Emerging Countries, Dtsch. Gesellschaft Für Int. Zusammenarbeit GmbH. (2017) 1–58. https://doi.org/10.1136/hrt.2009.187062.
- [14] A. Serrano, Tratamiento de Residuos y Subproductos Agroindustriales mediante Co-Digestión Anaerobia, (2015) 1–319. www.uco.es/publicaciones.
- [15] Sanchez López Ismael, G.I. Antonio, E.A. Natalia, Análisis comparativo de las tecnologías de valorizacion de residuos basadas en la gasificación., Conama. (2014) 1–22.
- [16] F. Xu, Y. Li, X. Ge, L. Yang, Y. Li, Anaerobic digestion of food waste Challenges and opportunities, Bioresour. Technol. 247 (2018) 1047–1058. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.020.
- [17] A. Whiting, A. Azapagic, Life cycle environmental impacts of generating electricity and heat from biogas produced by anaerobic digestion, Energy. 70 (2014) 181–193. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.103.
- [18] L.A. Morales, A.D. Rodriguez, H.E. Rojas, Assessment of the Input Substrate Characteristics Included in the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), Ingeniería. 22 (2017) 269. https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.reving.2017.2.a07.
- [19] L.A. dos Santos, R.B. Valença, L.C.S. da Silva, S.H. de B. Holanda, A.F.V. da Silva, J.F.T. Jucá, A.F.M.S. Santos, Methane generation potential through anaerobic digestion of fruit waste, J. Clean. Prod. 256 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120389.

- [20] SEMARNAT, Diagóstico Básico para la Gestión Integral de los Resiudos, (2020).
- [21] C. García, O. Masera, Estado del Arte de la Bioenergía en México, 2016.
- [22] J. Tauber, V. Parravicini, K. Svardal, J. Krampe, Quantifying methane emissions from anaerobic digesters, Water Sci. Technol. 80 (2019) 1654–1661. https://doi.org/10.2166/wst.2019.415.
- [23] M. Gabriel, Estudio Del Biogas En Biodigestores, (2017) 11.
- [24] M.T. Varnero Moreno, Manual de Biogas, 1ra ed., FAO, Santiago de Chile, 2011.
- [25] L.N. Afanador, Biofertilizantes: conceptos, beneficios y su aplicación en Colombia, Ingeciencia. 2 (2017) 65–76.
- [26] B.B.M. Gardener, Biofertilizers for Organic Production, Ohio Agric. Res. Dev. Cent. Biofertilizers Org. Prod. Brian. (2010).
- [27] J.J. Coelho, M.L. Prieto, A. Hennessy, I. Casey, T. Woodcock, N. Kennedy, Determination of microbial numbers in anaerobically digested biofertilisers, Environ. Technol. 0 (2019) 1–11. https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1645214.
- [28] S. Campanaro, L. Treu, P.G. Kougias, D. De Francisci, G. Valle, I. Angelidaki, Metagenomic analysis and functional characterization of the biogas microbiome using high throughput shotgun sequencing and a novel binning strategy, Biotechnol. Biofuels. 9 (2016) 1–17. https://doi.org/10.1186/s13068-016-0441-1.
- [29] L. Natali, A. Barajas, Biofertilizantes: conceptos, beneficios y su aplicación en Colombia Biofertilizers: concepts, benefits, Ingeciencia. 2 (2019) 65–76.
- [30] GMI, A Global Perspective of Anaerobic Digestion Policies and Incentives, (2014) 39.
- [31] USAID, Gestión Integral De Residuos Sólidos Urbanos De La Ceda Mexico Low Emissions Development Program Alternativas Tecnológicas Para La Gestión Integral De Rsu, (2013). www.mledprogram.org.
- [32] E.S. Salama, S. Saha, M.B. Kurade, S. Dev, S.W. Chang, B.H. Jeon, Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation, Prog. Energy Combust. Sci. 70 (2019) 22–42. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.08.002.
- [33] J.P. Gutierrez, Situación actual y escenarios para el desarrollo del biogás en México hacia 2024 y 2030, (2018).

- [34] P. Rívas-García, Evaluación ambiental y modelado matemático de los procesos de digestión anaerobia como técnica de gestión de residuos en la producción lechera en el Estado de Guanajuato., Instituto Tecnológico de Celaya, 2014.
- [35] L.R. Beltrán, R.R. Alexandri, J.R. Herrera, O.G. Ojeda, Balance Nacional de Energía, Secr. Energía, Subsecr. Planeación y Transic. Energética. (2018) 15.
- [36] SAGARPA, Diagnóstico general de la situación actual de los sistemas de biodigestión en México, Firco. (2009) 22.
- [37] M. De la Vega, Eficiencia en Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, Refug. Cent. La Conserv. La Ecobiodiversidad, A.C. 53 (2012) 110–118.
- [38] G. Esposito, L. Frunzo, A. Giordano, F. Liotta, A. Panico, F. Pirozzi, Anaerobic co-digestion of organic wastes, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 11 (2012) 325–341. https://doi.org/10.1007/s11157-012-9277-8.
- [39] M. Laiq Ur Rehman, A. Iqbal, C.C. Chang, W. Li, M. Ju, Anaerobic digestion, 2019. https://doi.org/10.1002/wer.1219.
- [40] Y. Chen, J.J. Cheng, K.S. Creamer, Inhibition of anaerobic digestion process: A review, Bioresour. Technol. 99 (2008) 4044–4064. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057.
- [41] M.N.I. Siddique, Z.A. Wahid, Achievements and perspectives of anaerobic codigestion: A review, J. Clean. Prod. 194 (2018) 359–371. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155.
- [42] Yadvika, Santosh, T.R. Sreekrishnan, S. Kohli, V. Rana, Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques A review, Bioresour. Technol. 95 (2004) 1–10. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.010.
- [43] Y. Li, Y. Chen, J. Wu, Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review, Appl. Energy. 240 (2019) 120–137. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243.
- [44] O. Mendieta, G. Madrigal, L. Castro, J. Rodríguez, H. Escalante, Sugarcane scum as a novel substrate for rapid biogas production from the non-centrifugal cane sugar agribusiness sector in developing countries, Bioresour. Technol. 297 (2020) 122364. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122364.
- [45] O. Mendieta, L. Castro, J. Rodríguez, H. Escalante, Synergistic effect of sugarcane scum as an accelerant co-substrate on anaerobic co-digestion with agricultural crop

- residues from non-centrifugal cane sugar agribusiness sector, Bioresour. Technol. 303 (2020) 122957. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122957.
- [46] U. Galván-Arzola, C.U. Moreno-Medina, R. Lucho-Chigo, M.D.J. Rodríguez-Rosales, R. Valencia-Vázquez, Biochemical methane potential of residual biomass for energy generation, Environ. Technol. (United Kingdom). 0 (2019) 1–14. https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1660412.
- [47] M. Solé-Bundó, F. Passos, M.S. Romero-Güiza, I. Ferrer, S. Astals, Co-digestion strategies to enhance microalgae anaerobic digestion: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 112 (2019) 471–482. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.036.
- [48] S.S. Ali, A.M. Mustafa, M. Kornaros, A. Manni, J. Sun, M.A. Khalil, Construction of novel microbial consortia CS-5 and BC-4 valued for the degradation of catalpa sawdust and chlorophenols simultaneously with enhancing methane production, Bioresour. Technol. 301 (2020) 122720. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122720.
- [49] I. Angelidaki, M. Alves, D. Bolzonella, L. Borzacconi, J.L. Campos, A.J. Guwy, S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, J.B. Van Lier, Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays, Water Sci. Technol. 59 (2009) 927–934. https://doi.org/10.2166/wst.2009.040.
- [50] A. Vergara-Fernández, P. Morales, F. Scott, S. Guerrero, L. Yañez, S. Mau, G. Aroca, Methane biodegradation and enhanced methane solubilization by the filamentous fungi Fusarium solani., Chemosphere. 226 (2019) 24–35. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.116.
- [51] P. Ghofrani-isfahani, H. Baniamerian, P. Tsapekos, M. Alvarado-morales, T. Kasama, M. Shahrokhi, M. Vossoughi, I. Angelidaki, Effect of metal oxide based TiO₂ nanoparticles on anaerobic digestion process of lignocellulosic substrate, Energy. (2019). https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116580.
- [52] M. Jaffar, Y. Pang, H. Yuan, D. Zou, Y. Liu, B. Zhu, R.M. Korai, X. Li, Abstract Wheat straw biodegradability during anaerobic digestion was improved by treatment with SC, CJCHE. (2015). https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.005.
- [53] H. Chen, H. Yi, H. Li, X. Guo, B. Xiao, Effects of thermal and thermal-alkaline pretreatments on continuous anaerobic sludge digestion: Performance, energy balance and, enhancement mechanism, Renew. Energy. 147 (2020) 2409–2416.

- https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.051.
- [54] S. Xie, J.P. Frost, P.G. Lawlor, G. Wu, X. Zhan, Effects of thermo-chemical pretreatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion, Bioresour. Technol. 102 (2011) 8748–8755. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.078.
- [55] K. Marta, R. Paulina, D. Magda, N. Anna, K. Aleksandra, D. Marcin, J. Kazimierowicz, Z. Marcin, Evaluation of Ultrasound Pretreatment for Enhanced Anaerobic Digestion of Sida hermaphrodita, Bioenergy Res. 13 (2020) 824–832. https://doi.org/10.1007/s12155-020-10108-9.
- [56] K. Paritosh, V. Balan, V.K. Vijay, V. Vivekanand, Simultaneous alkaline treatment of pearl millet straw for enhanced solid state anaerobic digestion: Experimental investigation and energy analysis, J. Clean. Prod. 252 (2020) 119798. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119798.
- [57] K. Glenk, J. Meyerhoff, F. Akaichi, J. Martin-Ortega, Revisiting cost vector effects in discrete choice experiments, Resour. Energy Econ. 57 (2019) 135–155. https://doi.org/10.1016/j.reseneeco.2019.05.001.
- [58] B.C. Maharaj, M.R. Mattei, L. Frunzo, E.D. va. Hullebusch, G. Esposito, ADM1 based mathematical model of trace element complexation in anaerobic digestion processes, Bioresour. Technol. 276 (2019) 253–259. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.064.
- [59] D.J. Batstone, V. Vavilin, Anaerobic digestion model No 1, Water Sci. Technol. 45 (2002) 65–73.
- [60] Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework, (n.d.) 1–37.
- [61] D.J. Batstone, D. Puyol, X. Flores-Alsina, J. Rodríguez, Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 14 (2015) 595–613. https://doi.org/10.1007/s11157-015-9376-4.
- [62] D.J. Batstone, J. Keller, I. Angelidaki, S. V. Kalamaras, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist, V.A. Vavilin, Anaerobic Digestion Model No. 1, IWA, Cornwall, U.K., 2002.
- [63] C. Manjusha, S.B. B, Mathematical Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion of Solid Waste, 24 (2016) 654–660. https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.174.
- [64] K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, X. Lu, Anaerobic co-digestion process for biogas

- production: Progress, challenges and perspectives, Renew. Sustain. Energy Rev. 76 (2017) 1485–1496. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.184.
- [65] P. Rivas-García, J.E. Botello-Álvarez, A. Estrada-Baltazar, J.L. Navarrete-Bolaños, Numerical study of microbial population dynamics in anaerobic digestion through the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), Chem. Eng. J. 228 (2013) 87–92. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.013.
- [66] L.R.. Miramontes-Martínenz, R.. Gomez-Gonzalez, J.E.. Botello-Álvarez, C.. Escamilla-Alvarado, A.. Albalate-Ramírez, P. Rivas-García, Semi-continuous anaerobic co-digestion of vegetable waste and cow manure: a study of process stabilization, Rev. Mex. Ing. Química. 19 (2020) 1117–1134. https://doi.org/https://doi.org/10.24275/rmiq/proc920.
- [67] P. Rivas-García, J.E. Botello-Álvarez, L.R. Miramontes-Martínez, J.J. Cano-Gómez, R. Rico-Martínez, New model of hydrolysis in the anaerobic co-digestion of bovine manure with vegetable waste: Modification of anaerobic digestion model no. 1, Rev. Mex. Ing. Quim. 19 (2020) 109–122. https://doi.org/10.24275/rmiq/Bio557.
- [68] Z. Nikbakht Kenarsari, N. Ghimire, R. Bakke, W. Hennie Bergland, Thermophilic Anaerobic Digestion Modeling of Lignocellulosic Hot Water Extract using ADM1, Proc. 60th SIMS Conf. Simul. Model. SIMS 2019, August 12-16, Västerås, Sweden. 170 (2020) 125–131. https://doi.org/10.3384/ecp20170125.
- [69] N. Figuerola, La ciencia de los datos, PMQuality Artículos Strateg. Bus. IT Manag. XI (2013) 193–195. http://www.sorayapaniagua.com/2011/11/01/laciencia-de-los-datos-bdii/.
- [70] H. Akbas, G. Ozdemir, Prediction Modeling of Biogas Production with Classification and Regression Tree at Wastewater Treatment Plants, Technol. Eng. Math. 4 (2018) 212–217. www.isres.org.
- [71] P. Kazemi, J.P. Steyer, C. Bengoa, J. Font, J. Giralt, Robust data-driven soft sensors for online monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion processes, Processes. 8 (2020). https://doi.org/10.3390/pr8010067.
- [72] A.S.C. Rego, S.A.F. Leite, B.S. Leite, A. V. Grillo, B.F. Santos, Artificial neural network modelling for biogas production in biodigesters, Chem. Eng. Trans. 74 (2019) 25–30. https://doi.org/10.3303/CET1974005.

- [73] J. Dalmau, J. Comas, I. Rodríguez-Roda, E. Latrille, J.-P. Steyer, Selecting the Most Relevant Variables for Anaerobic Digestion Imbalances: Two Case Studies, Water Environ. Res. 82 (2010) 492–498. https://doi.org/10.2175/106143009x12529484815359.
- [74] D. Güçlü, N. Yilmaz, U.G. Ozkan-Yucel, Application of neural network prediction model to full-scale anaerobic sludge digestion, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86 (2011) 691–698. https://doi.org/10.1002/jctb.2569.
- [75] T. Beltramo, M. Klocke, B. Hitzmann, Prediction of the biogas production using GA and ACO input features selection method for ANN model, Inf. Process. Agric. 6 (2019) 349–356. https://doi.org/10.1016/j.inpa.2019.01.002.
- [76] S. Coniglio, A. Dunn, A. Zemkoho, Infrequent adverse event prediction in low carbon energy production using machine learning, (2021) 1–21.
- [77] D. De Clercq, D. Jalota, R. Shang, K. Ni, Z. Zhang, A. Khan, Z. Wen, L. Caicedo, K. Yuan, Machine learning powered software for accurate prediction of biogas production: A case study on industrial-scale Chinese production data, J. Clean. Prod. 218 (2019) 390–399. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.031.
- [78] D.L.S. and J.T. Mentzer, A Framework for Conducting and Evaluating Research,J. Account. Lit. 22 (2003) 130–167.
- [79] A. Godinez, Indexación en Bases de Datos Orientada a Objetos, (2004) 107.
- [80] Ó. Cordón García, Seminario 2. Análisis de Redes y Búsqueda en la Web. Page Rank, Redes y Sist. Complejos Cuarto Curso Del Grado En Ing. Informática. (2013)
 36. https://sci2s.ugr.es/sites/default/files/files/Teaching/GraduatesCourses/Redes SistemasCompejos/Seminario02-PageRank.pdf.
- [81] EADIC, Tema 5. Análisis dinámico, (n.d.).
- [82] M.F. Triola, Elementary Statistics, 10th ed., Pearson. Addison Wesley, 2007.
- [83] D.J. Batstone, V. Vavilin, Anaerobic digestion model No 1, 1 (2002).
- [84] M. Del, M. Adm, Modelado matemático de la codigestión anaerobia mediante una modificación del modelo adm1, (2017) 549–552.
- [85] La Comarca Lagunera, primer lugar en producción de leche, carne de ave y forrajes: SAGARPA | Representación AGRICULTURA Región Lagunera | Gobierno | gob.mx, (n.d.). https://www.gob.mx/agricultura%7Cregionlagunera/articulos/la-

- comarca-lagunera-primer-lugar-en-produccion-de-leche-carne-de-ave-y-forrajes-sagarpa (accessed July 13, 2022).
- [86] U.F. Viramontes, G.N. Hernández, D.G.R. Sánchez, H.E.F. López, Regional nitrogen balance in the milk-forage production system in the Comarca Lagunera, Mexico, Rev. Mex. Ciencias Pecu. 6 (2015) 377–392. https://doi.org/10.22319/rmcp.v6i4.4099.
- [87] A.I. Acevedo Peralta, J.A. Leos Rodríguez, U. Figueroa Viramontes, J.L. Romo Lozano, Política ambiental: uso y manejo del estiércol en la Comarca Lagunera, Acta Univ. 27 (2017) 3–12. https://doi.org/10.15174/au.2017.1270.
- [88] N.W.M. Ogink, W. Kroodsma, Reduction of ammonia emission from a cow cubicle house by flushing with water or a formalin solution, J. Agric. Eng. Res. 63 (1996) 197–204. https://doi.org/10.1006/jaer.1996.0021.
- [89] SEMARNAT, SAGARPA, Especificaciones técnicas para el diseño y construcción de biodigestores en México, Firco. (2010) 103.
- [90] ASTM D1067-16, Standard estt methods for acidity or alkalinity of water (D1067-02), ASTM International, West Conshohocken, PA, 11 (2016) 1–8. www.astm.org.
- [91] P. Nativ, Y. Gräber, Y. Aviezer, O. Lahav, A simple and accurate approach for determining the vfa concentration in anaerobic digestion liquors, relying on two titration points and an external inorganic carbon analysis, ChemEngineering. 5 (2021). https://doi.org/10.3390/chemengineering5020015.
- [92] Degremont (R), Quick method used to determine TAC and fatty volatile acid content (VFA) in liquid sludge Degremont®, (n.d.). https://www.suezwaterhandbook.com/water-and-generalities/water-analysis-and-treatability/sludge-examination/quick-method-used-to-determine-TAC-and-fatty-volatile-acid-content-VFA-in-liquid-sludge (accessed July 14, 2022).
- [93] ASTM D1125-95, Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of Water, Annu. B. ASTM Stand. 95 (2011) 1–8.
- [94] NMX-AA-026-SCFI-2010, Análisis de agua medición de nitrógeno total kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba -, DOF. (2010) 16. http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf.
- [95] P.C. Quero-Jimenez, O.N. Montenegro, R. Sosa, J.B.D. La Torre, J.V. Acosta, D.L.

- Perez, A.S. Rodriguez, R.R. Mendez, A.C. Alonso, A.J. Corrales, N.B. Hernandez, Total carbohydrates concentration evaluation in products of microbial origin, Afinidad. 76 (2019) 195–203.
- [96] G.R. Grimsley, C.N. Pace, Spectrophotometric determination of protein concentration, Curr. Protoc. Protein Sci. 33 (2003) 1–9. https://doi.org/10.1002/0471140864.ps0301s33.
- [97] NMX-AA-005-SCFI-2013, Medición de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas Método de prueba, Norma Mex. (2013) 1–16.
- [98] F. Lu, C. Wang, M. Chen, F. Yue, J. Ralph, A facile spectroscopic method for measuring lignin content in lignocellulosic biomass, Green Chem. 23 (2021) 5106– 5112. https://doi.org/10.1039/d1gc01507a.
- [99] VDI Gesellschaft Energietechnik, VDI 4630 Vergärung organischer Stoffe, VDI Handb. Energietechnik VDI Handb. Landwirtschaft/Landtechnik. (2006) 92.
- [100] C.G. Justesen, S. Astals, J.R. Mortensen, R. Thorsen, K. Koch, S. Weinrich, J.M. Triolo, S.D. Hafner, Development and validation of a low-cost gas density method for measuring biochemical methane potential (BMP), Water (Switzerland). 11 (2019) 0–17. https://doi.org/10.3390/W11122431.
- [101] K. Koch, M. Lübken, T. Gehring, M. Wichern, H. Horn, Bioresource Technology Biogas from grass silage – Measurements and modeling with ADM1, Bioresour. Technol. 101 (2010) 8158–8165. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.009.
- [102] I. Hamawand, C. Baillie, Anaerobic digestion and biogas potential: Simulation of lab and industrial-scale processes, Energies. 8 (2015) 454–474. https://doi.org/10.3390/en8010454.
- [103] F. Cortés Martínez, Dimensionamiento de lagunas de estabilización, nstituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2017. https://www.imta.gob.mx/biblioteca/libros_html/dimensiones-lagunas/files/assets/common/downloads/publication.pdf.
- [104] D.W. Hamilton, SLUDGE ACCUMULATION IN TWO ANAEROBIC/FACULTATIVE LAGOONS TREATING SWINE MANURE FROM BREEDING FARMS IN OKLAHOMA, 53 (2010) 529–536.
- [105] John P. Chastain, Estimation of Sludge Accumulation in Lagoons, 0300 (2013).

- https://doi.org/10.13031/2013.21753.
- [106] Y. Bareha, R. Girault, J. Jimenez, A. Trémier, Characterization and prediction of organic nitrogen biodegradability during anaerobic digestion: A bioaccessibility approach, Bioresour. Technol. 263 (2018) 425–436. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.085.
- [107] N. Lovanh, J.H. Loughrin, K. Cook, M. Rothrock, K. Sistani, The effect of stratification and seasonal variability on the profile of an anaerobic swine waste treatment lagoon, Bioresour. Technol. 100 (2009) 3706–3712. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.024.
- [108] A. Donoso-Bravo, M.C. Sadino-Riquelme, E. Valdebenito-Rolack, D. Paulet, D. Gómez, F. Hansen, Comprehensive ADM1 Extensions to Tackle Some Operational and Metabolic Aspects in Anaerobic Digestion, Microorganisms. 10 (2022). https://doi.org/10.3390/microorganisms10050948.
- [109] L.M. Safley, P.W. Westerman, Biogas production from anaerobic lagoons, Biol. Wastes. 23 (1988) 181–193. https://doi.org/10.1016/0269-7483(88)90033-X.
- [110] L.M. Safley, P.W. Westerman, Performance of a low temperature lagoon digester, Bioresour. Technol. 41 (1992) 167–175. https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90188-4.
- [111] L.M. Safley, P.W. Westerman, Performance of a dairy manure anaerobic lagoon, Bioresour. Technol. 42 (1992) 43–52. https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90086-D.
- [112] J.B.K. Park, R.J. Craggs, Biogas production from anaerobic waste stabilisation ponds treating dairy and piggery wastewater in New Zealand, Water Sci. Technol. 55 (2007) 257–264. https://doi.org/10.2166/wst.2007.357.
- [113] R.M. Daniel, M.J. Danson, A new understanding of how temperature affects the catalytic activity of enzymes, Trends Biochem. Sci. 35 (2010) 584–591. https://doi.org/10.1016/j.tibs.2010.05.001.
- [114] S. Maldonado-Saeteros, R.J. Baquerizo-Crespo, Y. Gómez-Salcedo, O. Pérez-Ones, I. Pereda-Reyes, Influence of temperature on kinetics and hydraulic retention time in discontinuous and continuous anaerobic systems, Environ. Eng. Res. 28 (2022) 210442–0. https://doi.org/10.4491/eer.2021.442.
- [115] S. Tait, K. Solon, E.I.P. Volcke, D.J. Batstone, A unified approach to modelling

- wastewater chemistry: model corrections, 3rd Wastewater Treat. Model. Semin. (2012) 1–13.
- [116] CONAGUA, Volumen 26 Diseño de Aguas Residuales Municipales : Lagunas de Estabilización, 2014.
- [117] J. Vasco-Correa, S. Khanal, A. Manandhar, A. Shah, Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies, Bioresour. Technol. 247 (2018) 1015–1026. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.004.
- [118] C. Wittmann, J.C. Liao, Industrial Biotechnology: Products and processes, Ind. Biotechnol. Prod. Process. (2016) 1–605. https://doi.org/10.1002/9783527807833.
- [119] J.C. Beddoes, K.S. Bracmort, R.T. Burns, W.F. Lazarus, An Analysis of Energy Production Costs from Anaerobic Digestion Systems on U. S. Livestock Production Facilities, 2007.
- [120] G.S. Alemán-nava, V.H. Casiano-flores, D.L. Cárdenas-chávez, R. Díaz-chavez, N. Scarlat, J. Mahlknecht, Renewable energy research progress in Mexico: A review, 32 (2014) 140–153.
- [121] G.S. Alemán-Nava, A. Meneses-Jácome, D.L. Cárdenas-Chávez, R. Díaz-Chavez, N.S. Jean-Francois Dallemand, N. Ornelas-Soto, R. García-Arrazola, R. Parra, Bioenergy in Mexico: Status and perspective, Biofuels, Bioprod. Biorefining. 6 (2014) 246–256. https://doi.org/10.1002/bbb.
- [122] A. Dechezleprêtre, M. Glachant, Y. Ménière, The Clean Development Mechanism and the international diffusion of technologies: An empirical study, Energy Policy. 36 (2008) 1273–1283. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.12.009.
- [123] OWD, Meat and Dairy Production, (2019). https://ourworldindata.org/meat-production (accessed March 22, 2022).
- [124] K.B. Cantrell, T. Ducey, K.S. Ro, P.G. Hunt, Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities, Bioresour. Technol. 99 (2008) 7941–7953. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.061.
- [125] P. Rivas-Garcia, J.E. Botello-Alvarez, J.E. Abel Seabra, A.C. Da Silva Walter, A. Estrada-Baltazar, Environmental implications of anaerobic digestion for manure management in dairy farms in Mexico: A life cycle perspective, Environ. Technol.

- (United Kingdom). 36 (2015) 2198–2209. https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1024758.
- [126] K. Bracmort, D. Ph, A. Engineer, R.T. Burns, D. Ph, J. Beddoes, C.H.M. Hill, W. Lazarus, D. Ph, An analysis of anaerobic digestion system costs on U.S. Livestock production systems. Written for presentation at the 2008 ASABE Annual International Meeting Sponsored by ASABE, 0300 (2008).
- [127] L.R. Miramontes-Martínez, P. Rivas-García, A. Albalate-Ramírez, J.E. Botello-Álvarez, C. Escamilla-Alvarado, R. Gomez-Gonzalez, M.M. Alcalá-Rodríguez, R. Valencia-Vázquez, I.A. Santos-López, Anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste: Synergy and process stability analysis, J. Air Waste Manag. Assoc. 71 (2021) 620–632. https://doi.org/10.1080/10962247.2021.1873206.
- [128] E.A. Ramos, B.J. Violeth, L.O. Zumaqué, Evaluation of antagonism and multiplication the Trichoderma sp. in the middle static liquid banana substrate, Acta Biológica Colomb. 14 (2009) 61–70.
- [129] S.C. De La Cueva, N. Balagurusamy, S.B. Pérez-Vega, I. Pérez-Reyes, J.A. Vázquez-Castillo, F.J.Z.D. De La Serna, I. Salmerón, Effects of different nitrogen sources on methane production, free ammonium and hydrogen sulfide in anaerobic digestion of cheese whey with cow manure, Rev. Mex. Ing. Quim. 20 (2021). https://doi.org/10.24275/rmiq/Bio2566.
- [130] K. Reyes Pinto, V. Meza-Contreras, J.C. Alegre-Orihuela, W. Réategui-Romero, Bioavailability and Solubility of Heavy Metals and Trace Elements during Composting of Cow Manure and Tree Litter, Appl. Environ. Soil Sci. 2020 (2020). https://doi.org/10.1155/2020/5680169.
- [131] I. Angelidaki, L. Ellegraard, B.K. Aharing, A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition, Biotechnol. Bioeng. 42 (1993) 159–166. https://doi.org/10.1002/bit.260420203.
- [132] M.J.R. Paranhos da Costa, S.M. Huertas, C. Gallo, O.A. Dalla Costa, Strategies to promote farm animal welfare in Latin America and their effects on carcass and meat quality traits, Meat Sci. 92 (2012) 221–226. https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.03.005.
- [133] J. Yang, J. Zhang, J. Zhang, Y. Yang, L. Zang, Roles of calcium-containing

- alkali materials on dark fermentation and anaerobic digestion: A systematic review, Int. J. Hydrogen Energy. 46 (2021) 38645–38662. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.129.
- [134] J.H. Clark, A.W. Plegge, C.L. Davis, G.C. McCoy, Effects of Calcium Carbonate on Ruminal Fermentation, Nutrient Digestibility, and Cow Performance, J. Dairy Sci. 72 (1989) 493–500. https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(89)79131-1.
- [135] C. Schott, J.R. Cunha, R.D. van der Weijden, C. Buisman, Phosphorus recovery from pig manure: Dissolution of struvite and formation of calcium phosphate granules during anaerobic digestion with calcium addition, Chem. Eng. J. 437 (2022) 135406. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135406.
- [136] J.G. Akinbomi, R.J. Patinvoh, M.J. Taherzadeh, Current challenges of high-solid anaerobic digestion and possible measures for its effective applications: a review, Biotechnol. Biofuels Bioprod. 15 (2022) 1–13. https://doi.org/10.1186/s13068-022-02151-9.
- [137] EPA, Ammonia, (2022). https://www.epa.gov/caddis-vol2/ammonia (accessed October 13, 2022).
- [138] J.C.T. Vogelaar, B. Klapwijk, J.B. Van Lier, G. Lettinga, Mesophilic and thermophilic activated sludge post treatment of anaerobic effluent: Sludge and wastewater characterisation using batch experiments, Biodegradation. 13 (2002) 261–271. https://doi.org/10.1023/A:1021277305333.
- [139] M. Atasoy, Z. Cetecioglu, The effects of pH on the production of volatile fatty acids and microbial dynamics in long-term reactor operation, J. Environ. Manage. 319 (2022) 115700. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115700.
- [140] A. Rabii, S. Aldin, Y. Dahman, E. Elbeshbishy, A review on anaerobic co-digestion with a focus on the microbial populations and the effect of multi-stage digester configuration, Energies. 12 (2019). https://doi.org/10.3390/en12061106.
- [141] R.J. Stone, E.I. Ekwue, R.O. Clarke, Engineering properties of sewage sludge in Trinidad, J. Agric. Eng. Res. 70 (1998) 221–230. https://doi.org/10.1006/jaer.1998.0266.
- [142] A. Fakhru'l-Razi, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z.Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 530–551. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.

- [143] L. Yan, J. Ye, P. Zhang, D. Xu, Y. Wu, J. Liu, H. Zhang, W. Fang, B. Wang, G. Zeng, Hydrogen sulfide formation control and microbial competition in batch anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater sludge: Effect of initial sludge pH, Bioresour. Technol. 259 (2018) 67–74. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.011.
- [144] Ö. Özdestan, A. Üren, Development of a cost-effective method for nitrate and nitrite determination in leafy plants and nitrate and nitrite contents of some green leafy vegetables grown in the aegean region of Turkey, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 5235–5240. https://doi.org/10.1021/jf904558c.
- [145] M. Fuentes, N.J. Scenna, P.A. Aguirre, A coupling model for EGSB bioreactors: Hydrodynamics and anaerobic digestion processes, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 50 (2011) 316–324. https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.01.005.
- [146] C. Polizzi, F. Alatriste-Mondragón, G. Munz, The role of organic load and ammonia inhibition in anaerobic digestion of tannery fleshing, Water Resour. Ind. 19 (2018) 25–34. https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.12.001.
- [147] D. Hagare, W.T. Hong, Z. Siddiqui, S.K. Natarajan, J. Fyfe, Effect of dairy pond sludge/supernatant application on ryegrass dry matter yield and phosphorus fractions in soil, Agric. 12 (2022) 1–12. https://doi.org/10.3390/agriculture12030351.
- [148] V. Kamperidou, P. Terzopoulou, Anaerobic digestion of lignocellulosic waste materials, Sustain. 13 (2021). https://doi.org/10.3390/su132212810.
- [149] L.R. Lynd, P.J. Weimer, W.H. Van Zyl, S. Isak, Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology, Microbiol. Mol. Biol. Rev. 66 (2002) 506–577. https://doi.org/10.1128/MMBR.66.3.506.
- [150] Michael H. Gerardi, The Microbiology of Anaerobic Digesters, 2003.
- [151] K. Izumi, Y. ki Okishio, N. Nagao, C. Niwa, S. Yamamoto, T. Toda, Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste, Int. Biodeterior. Biodegrad. 64 (2010) 601–608. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.013.
- [152] S. Samani, M.A. Abdoli, A. Karbassi, M.M. Amin, Stimulation of the hydrolytic stage for biogas production from cattle manure in an electrochemical bioreactor, Water Sci. Technol. 74 (2016) 606–615. https://doi.org/10.2166/wst.2016.243.
- [153] C. Vongvichiankul, J. Deebao, W. Khongnakorn, Relationship between pH,

- oxidation reduction potential (ORP) and biogas production in mesophilic screw anaerobic digester, Energy Procedia. 138 (2017) 877–882. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.113.
- [154] Z. Li, H. Lu, L. Ren, L. He, Experimental and modeling approaches for food waste composting: A review, Chemosphere. 93 (2013) 1247–1257. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.064.
- [155] G. Wu, Q. Yin, Microbial niche nexus sustaining biological wastewater treatment, Npj Clean Water. 3 (2020). https://doi.org/10.1038/s41545-020-00080-4.
- [156] R. Loganath, J. Senophiyah-Mary, Critical review on the necessity of bioelectricity generation from slaughterhouse industry waste and wastewater using different anaerobic digestion reactors, Renew. Sustain. Energy Rev. 134 (2020) 110360. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110360.
- [157] J.R. Bicudo, P.W. Westerman, Nutrient content and sludge volumes in single-cell recycle anaerobic swine lagoons in North Carolina, 42 (1999) 1087–1093.
- [158] X. Zhu, S. Campanaro, L. Treu, R. Seshadri, N. Ivanova, P.G. Kougias, N. Kyrpides, I. Angelidaki, Metabolic dependencies govern microbial syntrophies during methanogenesis in an anaerobic digestion ecosystem, Microbiome. 8 (2020) 1–14. https://doi.org/10.1186/s40168-019-0780-9.
- [159] S. Chen, D. Yang, B. Dong, N. Li, X. Dai, Sludge age impacted the distribution, occurrence state and structure of organic compounds in activated sludge and affected the anaerobic degradability, Chem. Eng. J. 384 (2020) 123261. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123261.
- [160] M. Benneouala, Biodegradation of slowly biodegradable organic matter in wastewater treatment plant (WWTP): In depth analysis of physical and biological factors affecting hydrolysis, (2017). https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01549254/.
- [161] A. Mottet, I. Ramirez, H. Carrère, S. Déléris, F. Vedrenne, J. Jimenez, J.P. Steyer, New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model, 228 (2013) 871–881.
- [162] P.W. Harris, T. Schmidt, B.K. McCabe, Evaluation of chemical, thermobaric and thermochemical pre-treatment on anaerobic digestion of high-fat cattle slaughterhouse waste, Bioresour. Technol. 244 (2017) 605–610. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.179.

- [163] A. Albalate-Ramírez, M.M. Alcalá-Rodríguez, L.R. Miramontes-Martínez, A. Padilla-Rivera, A. Estrada-Baltazar, B.N. López-Hernández, P. Rivas-García, Energy production from cattle manure within a life cycle assessment framework: statistical optimization of co-digestion, pretreatment, and thermal conditions, Sustain. 14 (2022). https://doi.org/10.3390/su142416945.
- [164] A. Mikola, Theeffectof flow equalization and low-rate prefermentation on the activated sludgeprocess and biological nutrient removal, Aalto University, 2013.
- [165] S. Papanikolaou, A. Dimou, S. Fakas, P. Diamantopoulou, A. Philippoussis, M. Galiotou-Panayotou, G. Aggelis, Biotechnological conversion of waste cooking olive oil into lipid-rich biomass using Aspergillus and Penicillium strains, J. Appl. Microbiol. 110 (2011) 1138–1150. https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2011.04961.x.
- [166] F. Battista, N. Frison, D. Bolzonella, Energy and nutrients' recovery in anaerobic digestion of agricultural biomass: An Italian perspective for future applications, Energies. 12 (2019). https://doi.org/10.3390/en12173287.
- [167] Đ. Kovačić, Z. Lončarić, J. Jović, D. Samac, B. Popović, M. Tišma, Digestate management and processing practices: A review, Appl. Sci. 12 (2022). https://doi.org/10.3390/app12189216.
- [168] Y. Ran, M. Lannerstad, J. Barron, S. Fraval, B.K. Paul, A. Notenbaert, S. Mugatha, M. Herrero, A review of environmental impact assessment frameworks for livestock production systems, (2015). https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3510.2240.
- [169] H. Richard, C., Aubin, J., Bloemhof, S., De Vries, J., & Van Der Meer, Sulfur in livestock farming: fate in the environment and links to animal nutrition, Animal. 12(s1) (n.d.) s121–s131. https://doi.org/doi:10.1017/S1751731118001962.
- [170] D.I. Masse, L. Masse, The fate of sulfur in anaerobic digestion of swine manure, Water Res. 45 (2011) 3407–3416.
- [171] F. Ali Shah, Q. Mahmood, A. Pervez, Effects of sulfate on anaerobic treatment of wastewater: a review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 44(16) (n.d.) 1789–1814. https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10643389.2013.772335.
- [172] R. Arriaga, S., Cárdenas, E., Juárez-López, P., Luna-Pabello, V. M., & León-Bañares, Evaluation of the performance of a full-scale system for the treatment of

- tequila vinasses with an anaerobic hybrid reactor, Environ. Sci. Pollut. Res. 28(8) (2021) 10157–10168. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-020-11717-6.
- [173] Y. Zhang, J., Zhang, J., Wu, H., Li, L., Li, Y., Li, X., ... & Li, Sulfate reducing bacteria from anaerobic digestion system: isolation, characterization and microbial community analysis, Bioresour. Technol. (2020) 122–342.
- [174] Y. Zheng, M., Li, X., Li, L., Yang, Q., & He, Sulfide production in anaerobic digestion processes: A review, J. Environ. Sci. (2014) 13–22. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60314-3.
- [175] IEA, An introduction to biogas and biomethane Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth Analysis IEA, (2018). https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth/an-introduction-to-biogas-and-biomethane (accessed February 10, 2023).
- [176] BEIS, Combined Heat and Power Finance, (2021).
- [177] H.H. Ojha, S., Liu, J., & Fang, Biogas production from anaerobic digestion of Spirulina maxima algal biomass: Effects of pretreatments on methane yield and kinetic analysis., Energy Convers. Manag. 234 (2021) 113–733.
- [178] M.F.M.A. Zamri, S. Hasmady, A. Akhiar, F. Ideris, A.H. Shamsuddin, M. Mofijur, I.M.R. Fattah, T.M.I. Mahlia, A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste, Renew. Sustain. Energy Rev. 137 (2021) 110637. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110637.
- [179] O. Yenigün, B. Demirel, Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review, Process Biochem. 48 (2013) 901–911. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012.
- [180] Rodrigo A. Labatut, ANAEROBIC BIODEGRADABILITY OF COMPLEX SUBSTRATES: PERFORMANCE AND STABILITY AT MESOPHILIC AND THERMOPHILIC CONDITIONS, 2012.
- [181] S. Borowski, J. Domański, L. Weatherley, Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge, Waste Manag. 34 (2014) 513–521. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.022.
- [182] B. Demirel, O. Yenigun, T.T. Onay, Anaerobic treatment of dairy wastewaters: A

- review, Process Biochem. 40 (2005) 2583–2595. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.12.015.
- [183] M. Fuentes, N.J. Scenna, P.A. Aguirre, M.C. Mussati, Anaerobic digestion of carbohydrate and protein-based wastewaters in fluidized bed bioreactors, Lat. Am. Appl. Res. 37 (2007) 235–242.
- [184] A. Pauss, G. Andre, M. Perrier, S.R. Guiot, Liquid-to-Gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process, Appl. Environ. Microbiol. 56 (1990) 1636–1644. https://doi.org/10.1128/aem.56.6.1636-1644.1990.
- [185] M. Kawai, N. Nagao, N. Tajima, C. Niwa, T. Matsuyama, T. Toda, The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield, Bioresour. Technol. 157 (2014) 174–180. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.018.
- [186] K.R. Effebi, C. Keffala, J.L. Vasel, Suspended solids settling and half removal time in stabilization ponds (Tunisia), Rev. Des Sci. l'Eau. 24 (2011) 53–61. https://doi.org/10.7202/045827ar.
- [187] V. Pastor-Poquet, S. Papirio, J.P. Steyer, E. Trably, R. Escudié, G. Esposito, High-solids anaerobic digestion model for homogenized reactors, Water Res. 142 (2018) 501–511. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.016.
- [188] L.E. García, Diseño de un digestor para una planta de biogás agroindustrial, Proy. Grado, 2017. (2017) 140. https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/11909/Elordi García%2C Lucas.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- [189] M.Y. Owusu-Twum, M.A. Sharara, Sludge management in anaerobic swine lagoons: A review, J. Environ. Manage. 271 (2020) 110949. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110949.
- [190] H. Bouallagui, O. Haouari, Y. Touhami, R. Ben Cheikh, L. Marouani, M. Hamdi, Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste, Process Biochem. 39 (2004) 2143–2148. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.022.
- [191] P. Rivas-garcía, J.E. Botello-álvarez, A. Estrada-baltazar, J.L. Navarrete-bolaños, Numerical study of microbial population dynamics in anaerobic digestion through

- the Anaerobic Digestion Model No . 1 (ADM1), 228 (2013) 87–92. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.013.
- [192] M. Laiq Ur Rehman, A. Iqbal, C.C. Chang, W. Li, M. Ju, Anaerobic digestion, Water Environ. Res. 91 (2019) 1253–1271. https://doi.org/10.1002/wer.1219.
- [193] M. Shahzad, S.J. Khan, P. Paul, Influence of Temperature on the Performance of a Full-Scale Activated Sludge Process Operated at Varying Solids Retention Times Whilst Treating Municipal Sewage, (2015) 855–867. https://doi.org/10.3390/w7030855.
- [194] D. Montecchio, S. Astals, V. Di Castro, A. Gallipoli, A. Gianico, P. Pagliaccia, V. Piemonte, S. Rossetti, B. Tonanzi, C.M. Braguglia, Anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge: ADM1 modelling and microbial analysis to gain insights into the two substrates' synergistic effects, Waste Manag. 97 (2019) 27–37. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.036.
- [195] M.T. Varnero-Moreno, Manual de biogás, 2011.
- [196] L. Borzacconi, Anaerobic Digestion for Agro-industrial Wastes: a Latin American perspective, Int. J. Eng. Appl. Sci. (2017) 2394–3661. www.ijeas.org.
- [197] M. Laiq Ur Rehman, A. Iqbal, C.C. Chang, W. Li, M. Ju, Anaerobic digestion, 2019. https://doi.org/10.1002/wer.1219.
- [198] A.G. Hashimoto, Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes, Agric. Wastes. 17 (1986) 241–261. https://doi.org/10.1016/0141-4607(86)90133-2.
- [199] D.I. Page, K.L. Hickey, R. Narula, A.L. Main, S.J. Grimberg, Modeling anaerobic digestion of dairy manure using the IWA Anaerobic Digestion Model no. 1 (ADM1), Water Sci. Technol. 58 (2008) 689–695. https://doi.org/10.2166/wst.2008.678.
- [200] S.E. Nayono, Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production, 2009.
- [201] D.J. Batstone, J. Keller, J.P. Steyer, A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002 2005, (2006) 2002–2005. https://doi.org/10.2166/wst.2006.520.
- [202] D.J. Batstone, J. Keller, J.P. Steyer, A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005, Water Sci. Technol. 54 (2006) 1–10.

- https://doi.org/10.2166/wst.2006.520.
- [203] W.J. Parker, Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion, Bioresour. Technol. 96 (2005) 1832–1842. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.022.
- [204] R. Kleerebezem, M.C.M. van Loosdrecht, Critical analysis of some concepts proposed in ADM1, Water Sci. Technol. 54 (2006) 51–57. https://doi.org/10.2166/wst.2006.525.

MATERIAL COMPLEMENTARIO (APÉNDICES)

Apéndice A. Parámetros cinéticos del ADM1

Tabla 15. Parámetros cinéticos del ADM1 (Anexo).

| Parámetro | Descripción | Unidades |
|---------------------------------|--|------------------------|
| k _{dis} | Velocidad específica de desintegración | d ⁻¹ |
| $k_{ m hyd,ch}$ | Velocidad de hidrólisis de los carbohidratos | d^{-1} |
| $k_{ m hyd,pr}$ | Velocidad de hidrólisis de las proteínas | d^{-1} |
| $k_{ m hyd,li}$ | Velocidad de hidrólisis de los lípidos | d^{-1} |
| $k_{m,su}$ | Velocidad de consumo de azúcares | d^{-1} |
| $K_{s,su}$ | Constante de saturación de los monosacáridos | kg DQO m ⁻³ |
| $k_{m,aa}$ | Velocidad de consumo de aminoácidos | d^{-1} |
| $K_{s,aa}$ | Constante de saturación de los aminoácidos | kg DQO m ⁻³ |
| $k_{m,fa}$ | Velocidad de consumo de los ácidos grasos de cadena larga | d^{-1} |
| $K_{s,fa}$ | Constante de saturación de los ácidos grasos de cadena larga | |
| $k_{m,c4}$ | Velocidad de consumo de valerato y butirato | d^{-1} |
| $K_{s,c4}$ | Constante de saturación del valerato y butirato | kg DQO m ⁻³ |
| $k_{m,pro}$ | Velocidad de consumo de propionato | d^{-1} |
| $K_{s,pro}$ | Constante de saturación de propionato | kg DQO m ⁻³ |
| $k_{m,ac}$ | Velocidad de consumo de acetato | d^{-1} |
| $K_{s,ac}$ | Constante de saturación de acetato | kg DQO m ⁻³ |
| $k_{\text{m,H2}}$ | Velocidad de consumo de hidrógeno | d^{-1} |
| $K_{s,H2}$ | Constante de saturación de hidrógeno | $kg DQO m^{-3}$ |
| $k_{ m dec,Xsu}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de azúcares | d^{-1} |
| $k_{\mathrm{dec},\mathrm{Xaa}}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de aminoácidos | d ⁻¹ |
| $k_{\rm dec,Xfa}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de ácidos grasos de cadena larga | d ⁻¹ |
| $k_{\rm dec,Xc4}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de valerato y butirato | d ⁻¹ |
| $k_{\mathrm{dec,Xpro}}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de propianato | d^{-1} |
| $k_{ m dec,Xac}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de acetato | d^{-1} |
| $k_{\rm dec,XH2}$ | Velocidad de decadencia de los consumidores de hidrógeno | d^{-1} |
| I | Función de inhibición | |

Apéndice B. Ecuaciones de diseño (complemento)

Una forma adecuada de expresar las ecuaciones de diseño con la finalidad de facilitar su estudio y compresión es la descrita en este anexo.

La ecuación de diseño incluye balances de materia con componentes de entrada y salida, así como acumulación y reacción. El componente de entrada es la concentración del componente en la corriente de entrada, el componente de salida es su concentración en la corriente de salida y el componente acumulativo y reactivo es el cambio de un componente particular. Aquí hay un ejemplo de una ecuación de diseño sin acumulación:

$$\begin{bmatrix} variacion \ del \\ componente \ en \ el \ tiempo \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T\acute{e}rmino \ de \\ entrada \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} T\acute{e}rmino \ de \\ salida \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} T\acute{e}rmino \ de \\ reacci\acute{o}n \end{bmatrix} \tag{57}$$

Lo que se puede expresar matemáticamente en términos del ADM1 como:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{i,in} - S_i \right) + \rho_i \tag{58}$$

Cuya ecuación dinámica es análoga a las explicadas en el apartado 5.2.1 de la metodología; donde $S_{liq,i}$ es la concentración del componente i en la fase líquida en el interior del reactor; $S_{i,in}$ es la concentración del componente i en el influente; S_i es la concentración del componente i en el efluente, que es la misma que dentro del biorreactor; q es el caudal de entrada y salida al reactor; V_1 es el volumen de líquido en el interior del reactor y Q_i es la velocidad cinética del proceso.

Las siguientes tablas contienen las ecuaciones de diseño para cada componente en la fase líquida (solubles e insolubles). Estas ecuaciones se construyen a partir de las interacciones entre las matrices de ecuaciones propuestas por Batstone y colaboradores el *ADM1*, las cuales se adjuntan en el apéndice G

a) Ecuaciones de diseño de los componentes solubles (ADM1 original)

Los componentes solubles se encuentran disueltos en la disolución (fase líquida); sus ecuaciones de diseño se presentan a continuación:

Tabla 16. Ecuaciones de diseño de los componentes solubles (Anexo).

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q}{V_l} (S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,li}) \rho_4 - \rho_5$$
(59)

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{aa,in} - S_{aa} \right) + \rho_2 - \rho_6 \tag{60}$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_l} (S_{fa,in} - S_{fa}) + (1 - f_{fa,li}) \rho_4 - \rho_7 \tag{61}$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q}{V_I} (S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) f_{va,aa} \rho_6 - \rho_8$$
 (62)

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q}{V_l} (S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su}) f_{bu,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} \rho_6 - \rho_9$$
 (63)

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{pro,in} - S_{pro} \right) + (1 - Y_{su}) f_{pro,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{pro,aa} \rho_6
+ (1 - Y_{c4}) 0.54 \rho_8 - \rho_{10}$$
(64)

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{ac,in} - S_{ac} \right) + (1 - Y_{su}) f_{ac,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} \rho_6 + (1 - Y_{c4}) 0.31 \rho_8 + (1 - Y_{pro}) 0.57 \rho_{10} + (1 - Y_{c4}) 0.8 \rho_9 - \rho_{11}$$
(65)

$$\frac{dS_{H_2}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{H_2,in} - S_{H_2} \right) + (1 - Y_{su}) f_{H_2,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{H_2,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa}) 0.3 \rho_7 + (1 - Y_{c4}) 0.15 \rho_8 + (1 - Y_{c4}) 0.2 \rho_9 + (1 - Y_{pro}) 0.43 \rho_{10} - \rho_{12} \right)$$
(66)

$$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(S_{CH_4,in} - S_{ch_4} \right) + (1 - Y_{ac}) \rho_{11} + \left(1 - Y_{H_2} \right) \rho_{12} \tag{67}$$

$$\frac{dS_{IN}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{IN,in} - S_{IN} \right) - Y_{su} N_{bac} \rho_5 + \left(N_{aa} - Y_{aa} N_{bac} \right) \rho_6 - Y_{fa} N_{bac} \rho_7 - Y_{c4} N_{bac} \rho_8
- Y_{c4} N_{bac} \rho_9 - Y_{pro} N_{bac} \rho_{10} - Y_{ac} N_{bac} \rho_{11} - Y_{h}, N_{bac} \rho_{12}$$
(68)

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{q}{V_I} (S_{I,in} - S_I) + (1 - f_{S_I,x_c}) \rho_1$$
(69)

b) Ecuaciones de diseño de los componentes particulados (ADM1 original)

Los componentes particulados no se solubilizan en el medio líquido de manera rápida o nunca lo hacen; tienden a sedimentarse, morir y/o a salir del reactor (fase líquida); incluye las especies microbianas contempladas en el *ADM1*, cuyos componentes se pueden solubilizar después de su muerte. Sus ecuaciones de diseño se presentan en seguida:

Tabla 17. Ecuaciones de diseño de los componentes particulados (Anexo).

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q}{V_l} (X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19}$$
 (70)

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{ch,in} - X_{ch,out} \right) f_{ch,Xc} \rho_1 + \rho_2 \tag{71}$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{pr,in} - X_{pr,out} \right) f_{pr,Xc} \rho_1 - \rho_3 \tag{72}$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q}{V_l} (X_{li,in} - X_{li,out}) + f_{li,Xc} \, \rho_1 - \rho_4 \tag{73}$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q}{V_I} (X_{su,in} - X_{su,out}) + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13}$$
 (74)

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{aa,in} - X_{aa,out} \right) + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14}$$
 (75)

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_I} (X_{fa,in} - X_{fa,out}) + Y_{fa} \rho_7 - \rho_{15}$$
 (76)

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{c4,in} - X_{c4,out} \right) + Y_{c4} \, \rho_8 + Y_{c4} \, \rho_9 - \, \rho_{16} \tag{77}$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_l} (X_{pro,in} - X_{pro,out}) + Y_{pro} \rho_{10} - \rho_{17}$$
(78)

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{ac,in} - X_{ac,out} \right) + Y_{ac} \, \rho_{11} - \, \rho_{18} \tag{79}$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{H_2,in} - X_{h2,out} \right) + Y_{H_2} \rho_{12} - \rho_{19} \tag{80}$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{I,in} - X_{I,out} \right) + f_{X_I,X_C} \rho_1 \tag{81}$$

c) Ecuaciones de diseño modificadas de los componentes solubles

Se presentan las ecuaciones que incorporan el termino de acumulación de lodos.

Tabla 18. Ecuaciones de diseño de los componentes solubles con acumulación de lodos (Anexo).

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{su,in} - S_{su} \right) + \rho_2 + \left(1 - f_{fa,li} \right) \rho_4 - \rho_5 + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(82)

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{aa,in} - S_{aa} \right) + \rho_2 - \rho_6 + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(83)

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{fa,in} - S_{fa} \right) + \left(1 - f_{fa,li} \right) \rho_4 - \rho_7 + \frac{\omega \beta_i}{V_l} \tag{84}$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q}{V_{I}} \left(S_{va,in} - S_{va} \right) + (1 - Y_{aa}) f_{va,aa} \rho_{6} - \rho_{8} + \frac{\omega \beta_{i}}{V_{I}}$$
(85)

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(S_{bu,in} - S_{bu} \right) + (1 - Y_{su}) f_{bu,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} \rho_6 - \rho_9 + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(86)

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{pro,in} - S_{pro} \right) + (1 - Y_{su}) f_{pro,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{pro,aa} \rho_6
+ (1 - Y_{c4}) 0.54 \rho_8 - \rho_{10} + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(87)

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{ac,in} - S_{ac} \right) + (1 - Y_{su}) f_{ac,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} \rho_6 + (1 - Y_{c4}) 0.31 \rho_8
+ (1 - Y_{pro}) 0.57 \rho_{10} + (1 - Y_{c4}) 0.8 \rho_9 - \rho_{11} + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(88)

$$\frac{dS_{H_2}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{H_2,in} - S_{H_2} \right) + (1 - Y_{su}) f_{H_2,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{H_2,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa}) 0.3 \rho_7
+ (1 - Y_{c4}) 0.15 \rho_8 + (1 - Y_{c4}) 0.2 \rho_9 + (1 - Y_{pro}) 0.43 \rho_{10} - \rho_{12}
+ \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(89)

$$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{CH_4,in} - S_{ch_4} \right) + (1 - Y_{ac}) \rho_{11} + \left(1 - Y_{H_2} \right) \rho_{12} + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(90)

$$\frac{dS_{IN}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(S_{IN,in} - S_{IN} \right) - Y_{su} N_{bac} \rho_5 + \left(N_{aa} - Y_{aa} N_{bac} \right) \rho_6 - Y_{fa} N_{bac} \rho_7 - Y_{c4} N_{bac} \rho_8
- Y_{c4} N_{bac} \rho_9 - Y_{pro} N_{bac} \rho_{10} - Y_{ac} N_{bac} \rho_{11} - Y_{h_2} N_{bac} \rho_{12} + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(91)

$$\frac{dS_{I}}{dt} = \frac{q}{V_{l}} \left(S_{I,in} - S_{I} \right) + \left(1 - f_{S_{I},x_{c}} \right) \rho_{1} + \frac{\omega \beta_{i}}{V_{l}}$$
(92)

d) Ecuaciones de diseño modificadas de los componentes insolubles

Se presentan las ecuaciones que incorporan el termino de acumulación de lodos.

Tabla 19. Ecuaciones de diseño de los componentes insolubles con acumulación de lodos (Anexo).

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q}{V_l} (X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19} + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(93)

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{ch,in} - X_{ch,out} \right) f_{ch,Xc} \rho_1 + \rho_2 + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(94)

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{pr,in} - X_{pr,out} \right) f_{pr,Xc} \rho_1 - \rho_3 + \frac{\omega \beta_i}{V_l} \tag{95}$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{li,in} - X_{li,out} \right) + f_{li,Xc} \rho_1 - \rho_4 + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(96)

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q}{V_I} (X_{su,in} - X_{su,out}) + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13} + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(97)

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q}{V_l} \left(X_{aa,in} - X_{aa,out} \right) + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14} + \frac{\omega \beta_i}{V_l}$$
(98)

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q}{V_{I}} \left(X_{fa,in} - X_{fa,out} \right) + Y_{fa} \rho_{7} - \rho_{15} + \frac{\omega \beta_{i}}{V_{I}}$$
(99)

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{c4,in} - X_{c4,out} \right) + Y_{c4} \rho_8 + Y_{c4} \rho_9 - \rho_{16} + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(100)

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{pro,in} - X_{pro,out} \right) + Y_{pro} \rho_{10} - \rho_{17} + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$

$$\tag{101}$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q}{V_{I}} \left(X_{ac,in} - X_{ac,out} \right) + Y_{ac} \, \rho_{11} - \rho_{18} + \frac{\omega \beta_{i}}{V_{I}} \tag{102}$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{H_2,in} - X_{h2,out} \right) + Y_{H_2} \rho_{12} - \rho_{19} + \frac{\omega \beta_i}{V_I}$$
(103)

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q}{V_I} \left(X_{I,in} - X_{I,out} \right) + f_{X_I,X_C} \rho_1 + \frac{\omega \beta_i}{V_I} \tag{104}$$

Apéndice C. Ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos

15 de los procesos bioquímicos contemplados en el *ADM1* representan dinámicamente los procesos de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis; y otros 4 corresponden a las dos etapas extracelulares (hidrólisis y desintegración). En la siguiente tabla se describen las cinéticas de estos procesos.

Tabla 20. Ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos (Anexo).

| Proceso | Término | Ecuación cinética (kg DQO m-3 d-1 | |
|--------------------------------|-----------------|---|-------|
| Desintegración | ρ1 | $k_{dis}X_{C}$ | (105) |
| Hidrólisis de carbohidratos | ρ_2 | $k_{hyd,ch}X_{ch}$ | (106) |
| Hidrólisis de proteínas | ρ_3 | $k_{hyd,pr}X_{pr}$ | (107) |
| Hidrólisis de lípidos | ρ_4 | $k_{hyd,li}X_{li}$ | (108) |
| Consumo de azúcares | ρ5 | $k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} X_{su} I_5$ | (109) |
| Consumo de aminoácidos | ρ ₆ | $k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} X_{su} I_5$ $k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{s,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_6$ | (110) |
| Consumo de AGCL | ρ_7 | $k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_7$ | (111) |
| Consumo de valerato | ρ8 | $k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_{7}$ $k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{s,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_{8}$ | (112) |
| Consumo de butirato | ρ9 | $k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{s,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_9$ | (113) |
| Consumo de propionato | ρ ₁₀ | $k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{s,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{10}$ | (114) |
| Consumo de acetato | ρ_{11} | $k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{s,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{11}$ | (115) |
| Consumo de hidrógeno | ρ_{12} | $k_{m,H_2} \frac{S_{H_2}}{K_{s,H_2} + S_{H_2}} X_{H_2} I_{12}$ | (116) |
| Decadencia de X _{su} | ρ ₁₃ | $k_{dec,X_{Su}}X_{Su}$ | (117) |
| Decadencia de X _{aa} | ρ ₁₄ | $k_{dec,X_{aa}}X_{aa}$ | (118) |
| Decadencia de X _{fa} | ρ_{15} | $k_{dec,X_{fa}}X_{fa}$ | (119) |
| Decadencia de X _{c4} | ρ ₁₆ | $k_{dec,Xc4}X_{c4}$ | (120) |
| Decadencia de X _{pro} | ρ ₁₇ | $k_{dec,X_{pro}}X_{pro}$ | (121) |
| Decadencia de X _{ac} | ρ ₁₈ | $k_{dec,X_{ac}}X_{ac}$ | (122) |
| Decadencia de X _{h2} | ρ_{19} | $k_{dec,X_{H_2}}X_{H_2}$ | (123) |

Las ecuaciones para los procesos de inhibición se describieron en el apartado 5.2.1 de la metodología, sin embargo, Aquí se definen las funciones de inhibición para las ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos (*In*):

| $I_5 = I_6 = I_{pH,aa} I_{IN,lim}$ | (124) |
|---|-------|
| $I_7 = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{H_2,fa}$ | (125) |
| $I_8 = I_9 = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{H_2,c4}$ | (126) |
| $I_{10} = I_{pH,aa} I_{IN,lim} I_{H_2,pro}$ | (127) |
| $I_{11} = I_{pH,ac} I_{IN,lim} I_{NH_3}$ | (128) |
| $I_{12} = I_{pH,H_2} I_{IN,lim}$ | (129) |

Apéndice D. Ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos que incluyen el factor de dispersión propuesto (*D*)

Tabla 21. Ecuaciones cinéticas de los procesos bioquímicos que incluyen el factor de dispersión propuesto (*D*).

| Proceso | Término | Ecuación cinética (kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ | |
|--------------------------------|-----------------|---|-------|
| Desintegración | ρ1 | $k_{dis}X_CD$ | (130) |
| Hidrólisis de carbohidratos | ρ2 | $k_{hyd,ch}X_{ch}D$ | (131) |
| Hidrólisis de proteínas | ρ_3 | $k_{hyd,pr}X_{pr}D$ | (132) |
| Hidrólisis de lípidos | ρ_4 | $k_{hyd,li}X_{li}D$ | (133) |
| Consumo de azúcares | ρ5 | $k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} X_{su} I_5 D$ | (134) |
| Consumo de aminoácidos | ρ ₆ | $k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{s,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_6 D$ | (135) |
| Consumo de AGCL | ρ_7 | $k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_7 D$ | (136) |
| Consumo de valerato | ρ8 | $k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{s,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}} I_8 D$ | (137) |
| Consumo de butirato | ρ9 | $k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{s,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_9 D$ $k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{s,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{10} D$ | (138) |
| Consumo de propionato | ρ10 | $k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{s,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{10} D$ | (139) |
| Consumo de acetato | ρ11 | $k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{s,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{11} D$ | (140) |
| Consumo de hidrógeno | ρ ₁₂ | $k_{m,H_2} \frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} X_{H_2} I_{12} D$ | (141) |

Apéndice E. Ecuaciones de procesos ácido-base

a) Ecuaciones ácido-base

Tabla 22. Ecuaciones de procesos ácido-base (Anexo).

| Término | Ecuación | |
|-----------------------|---|-------|
| S_{H}^{+} | $S_{cat} + S_{NH_4^+} + S_{HCO_3^-} - 2S_{CO_3^{-2}} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{an^-} = 0$ | (142) |
| | $(S_{OH^-}) - \frac{K_W}{S_{H^+}}$ | (143) |
| | $(S_{va^{-}}) - \frac{K_{a,va} S_{va,total}}{K_{a,va} + S_{H^{+}}} = 0$ | (144) |
| \mathcal{S}_{bu} - | $(S_{bu^{-}}) - \frac{K_{a,bu} S_{bu,total}}{K_{a,bu} + S_{H^{+}}} = 0$ | (145) |
| \mathcal{S}_{pro} - | $\left(S_{pro^{-}}\right) - \frac{K_{a,pro} S_{pro,total}}{K_{a,pro} + S_{H^{+}}} = 0$ | (146) |
| \mathcal{S}_{ac} | $(S_{ac}^{-}) - \frac{K_{a,ac} S_{ac,total}}{K_{a,ac} + S_{H^{+}}} = 0$ | (147) |
| S _{HCO3} - | $\left(S_{HCO_3}^{-}\right) - \frac{K_{a,CO_2} S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0$ | (148) |
| S _{HCO3} -2 | $\left(S_{CO_3^{-2}}\right) - \frac{K_{a,CO_3} - S_{CO_3} - K_{a,CO_3} - S_{CO_3} - K_{a,CO_3} - S_{CO_3} - K_{a,CO_3} - $ | (149) |
| S_{CO2} | $(s_{IC}) - (s_{CO_3}) - (s_{HCO_3}) - (s_{CO_3}) = 0$ | (150) |
| S_{NH4}^+ | $\left(S_{NH_4^+}\right) - \frac{K_{H^+} S_{IN}}{K_{a_{NH_4}} + S_{H^+}} = 0$ | (151) |
| S _{NH3} | $(S_{IN}) - (S_{NH_3}) - (S_{NH_4+}) = 0$ | (152) |

b) Ecuaciones complementarias ácido-base

De manera adicional, es posible tomar las siguientes consideraciones para hacer los cálculos:

Tabla 23. Ecuaciones complementarias ácido-base (Anexo).

| Término | Ecuación |
|-------------|---|
| S_{H^+} | $-\frac{\theta}{2} + \sqrt{\frac{\theta^2 + 4K_W}{2}} \tag{153}$ |
| θ | $S_{cat} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - 2S_{CO_3^{-2}} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{an^-} (154)$ |
| S_{NH4}^+ | $S_{IN} - S_{NH_3} \tag{155}$ |
| S_{CO2} | $S_{IC} - S_{CO_3} - \tag{156}$ |

Apéndice F. Ecuaciones de la fase gaseosa

a) Ecuaciones para la transferencia de masa en la interfaz líquido-gas

$$\frac{d(S_{gas,H_2})}{dt} = \frac{V_{liq}}{V_{gas}} K_L \alpha_{,H_2} \left(S_{liq,H_2} - 16K_{H,H_2} P_{gas,H_2} \right) - \left(\frac{q_{gas} S_{gas,H_2}}{V_{gas}} \right)$$
(157)

$$\frac{d(S_{gas,CH_4})}{dt} = \frac{V_{liq}}{V_{gas}} K_L a_{,CH_4} \left(S_{liq,CH_4} - 64K_{H,CH_4} P_{gas,CH_4} \right) - \left(\frac{q_{gas} S_{gas,CH_4}}{V_{gas}} \right)$$
(158)

$$\frac{d(S_{gas,CO_2})}{dt} = \frac{V_{liq}}{V_{gas}} K_L a_{,CO_2} \left(S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} P_{gas,CO_2} \right) - \left(\frac{q_{gas} S_{gas,CO_2}}{V_{gas}} \right)$$
(159)

b) Razones cinéticas para la transferencia de masa en la interfaz gaseosa

$$\rho_{T,8} = (K_L a_{H2})(S_{liq,H_2} - 16K_{H,H_2} P_{qas,H_2}) \tag{160}$$

$$\rho_{T,9} = (K_L a_{,CH_4}) \left(S_{liq,CH_4} - 64 K_{H,ch4} P_{gas,CH_4} \right) \tag{161}$$

$$\rho_{T,10} = (K_L a_{,CO_2}) \left(S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} P_{gas,CO_2} \right)$$
(162)

c) Ecuaciones algebraicas para la transferencia de masa en la interfaz líquido-gas

$$P_{gas,H_2} = \frac{RT}{16} S_{gas,H_2} \tag{163}$$

$$P_{gas,CH_4} = \frac{RT}{64} S_{gas,CH_4} \tag{164}$$

$$P_{gas,CO_2} = RT S_{gas,CO_2} \tag{165}$$

$$q_{gas} = \frac{RT}{p_{atm} - P_{gas, H_2O}} V_{liq} \left(\frac{\rho_{T,8}}{16} + \frac{\rho_{T,9}}{64} + \rho_{T,10} \right) \tag{166}$$

Apéndice G. Matrices para constituir las ecuaciones de diseño

a) Matriz de componente solubles

| | 12 | _ ',ee | xc | | | | | | | | | | | | | | | | | | | saidnioc sariaur |
|-----------------------------------|-----------|-----------|----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| | 1, | S | $f_{si,xc}$ | | | | | - | * | | | E E | | | | | | | | | | Inertes Solubles |
| | 11 | S_{in} | | | | | $-\mathbf{Y}_{su}\mathbf{N}_{bac}$ | $-\mathrm{Y}_{aa}\mathrm{N}_{bac}$ | $-\mathbf{Y}_{fa}\mathbf{N}_{bac}$ | $-\mathrm{Y}_{c4}\mathrm{N}_{bac}$ | $-\mathrm{Y}_{c4}\mathrm{N}_{bac}$ | $-Y_{pro}N_{ba}$ | -Y _{ac} N _{bac} | -YacNbac | | | | | | | | oninsgron Inorgènti [J\V lom] |
| | 10 | S_{ic} | | | | | $\sum C_i v_{i,5}$ | $\sum C_i v_{i,6}$ | | | | $\sum C_i v_{i,10}$ -Y _{pro} N _{bac} | $\sum C_i v_{i,11}$ | $\sum C_i v_{i,12}$ | | | | | | | | Carbono Inorgánico [mol C/L] |
| | 6 | S_{ch4} | | | | | | | | | | | $(1-Y_{ac})$ | $(1-Y_{h2})$ | | | | | | | | Gas metano |
| | 8 | S_{h2} | | | | | $(1-Y_{su})f_{h2,su}$ | $(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$ | $(1-Y_{fa})0.3$ | $(1-Y_{c4})0.15$ | $(1-Y_{c4})0.2$ | $(1-Y_{pro})0.43$ | | -1 | | | | | | | | Oregeno Gas |
| ADM-1 | 7 | S_{ac} | | | | | $(1-Y_{su})f_{ac,su}$ | $(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$ | $(1-Y_{fa})0.7$ | $(1-Y_{c4})0.31$ | $(1-Y_{c4})0.8$ | $(1-Y_{pro})0.57$ | -1 | | | | | | | | | Acetato total |
| MODELO DIGESTIÓN ANAERÓBICA ADM-1 | 9 | S_{pro} | | | | | $(1\text{-}\mathrm{Y}_{su})\mathrm{f}_{pro,su}$ | $(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$ | | $(1-Y_{c4})0.54$ | | -1 | | | | | | | | | | Propionate tetal |
| IGESTIÓN A | 2 | S_{bu} | | | | | $(1-Y_{su})f_{bu,su}$ | $(1-Y_{aa})f_{bu,a}$ | | | -1 | | | | | | | | | | | Butirato total |
| MODELO I | 4 | S_{va} | | | | | | $(1-Y_{aa})f_{va,aa}$ | | -1 | | | | | | | | | | | | Valerato total |
| | 3 | S_{fa} | | | | $f_{fa,li}$ | | | -1 | | | | | | | | | | | | | rgea |
| | 2 | S_{aa} | | | 1 | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | sobioŝonimA |
| | 1 | S_{su} | | 1 | | 1 -f $_{fa,li}$ | -1 | | | | | | | | | | | | | | | Monosacáridos |
| | Estados i | Procesos | Desintegración | Hidrólisis de Carbohidratos | Hidrólisis de proteínas | Hidrólisis de lípidos | Consumo de azucares | Consumo de aminoácidos | Consumo de LCFA | Consumo de Valerato | Consumo de Butirato | Consumo de Propionato | Consumo de Acetato | Consumo de Hidrógeno | Decaimiento de Xsu | Decaimiento de Xaa | Decaimiento de Xfa | Decaimiento de Xc4 | Decaimiento de Xpro | Decaimiento de Xac | Decaimiento de Xh2 | Descripción de los Estados [gDQO/L] |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 9 | 2 | ∞ | 6 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | Des |

b) Matriz de componentes insolubles

| | Tasa Cinética[gDQO/L] | | $\mathrm{K}_{dis}\mathrm{X}_c$ | $K_{hyd,ch}X_{ch}$ | $K_{hyd,pr}X_{pr}$ | $\mathrm{K}_{hyd,li}\mathrm{X}_{li}$ | $K_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$ | $K_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$ | $K_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$ | $K_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$ | $K_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$ | $K_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$ | $K_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$ | $K_{m,h_2} \frac{S_{h_2}}{K_s + S_{h_2}} X_{h_2} I_1$ | $K_{dec,Xsu}X_{su}$ | $K_{dec,Xaa}X_{aa}$ | $K_{dec,Xfa}X_{fa}$ | $\mathrm{K}_{dec,Xc4}\mathrm{X}_{c4}$ | $K_{dec,Xpro}X_{pro}$ | $K_{dec,Xac}X_{ac}$ | $K_{dec,Xh2}X_{h2}$ | Factores de Inhibición | $\begin{split} I_1 = I_{pH}I_{INJim} \\ I_2 = I_{pH}I_{INJim}I_{H_2} \\ I_3 = I_{pH}I_{INJim}I_{H3,X_{ac}} \end{split}$ |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--|---|
| | 24 | X_I | $\mathbf{f}_{xi,xc}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Particulado Inerte | |
| | 23 | X_{h2} | | | | | | | | | | | | \mathbf{Y}_{h2} | | | | | | | -1 | Consumidoras de Hidrogeno | |
| DM-1 | 22 | Xac | | | | | | | | | | | Yac | | | | | | | -1 | | Oopsymidoras de | |
| MODELO DIGESTIÓN ANAERÓBICA ADM-1 | 21 | X_{pro} | | | | | | | | | | Y_{pro} | | | | | | | -1 | | | Consumidoras obsnorgorq eb | |
| ERÓB | 20 | X_{c4} | | | | | | | | \mathbf{Y}_{c4} | \mathbf{Y}_{c4} | | | | | | | -1 | | | | Consumidoras de Valerato y Butirato | |
| ANAI | 19 | X_{fa} | | | | | | | Y_{fa} | | | | | | | | 7 | | | | | Consumidoras ATOJ 9b | |
| TIÓN | 18 | X_{aa} | | | | | | Y_{aa} | | | | | | | | 7 | | | | | | Sonsumidoras de sobiosonims | |
| IGES | 17 | X_{su} | | | | | V_{su} | | | | | | | | 7 | | | | | | | Copentagidoras de | |
| TO I | 16 | X_{li} | fli,xc | | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | sobiqìl | |
| MOD | 15 | X_{pr} | $\mathbf{f}_{pr,xc}$ | | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | гвпіэтот | |
| | 14 | X_{ch} | $f_{ch,xc}$ | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sorbidodas | |
| | 13 | X_c | -1 | | | | | | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | Complestos complejos | |
| | Estados i | Procesos | Desintegración | Hidrólisis de Carbohidratos | Hidrólisis de proteínas | Hidrólisis de lípidos | Consumo de azucares | Consumo de aminoácidos | Consumo de LCFA | Consumo de Valerato | Consumo de Butirato | Consumo de Propionato | Consumo de Acetato | Consumo de Hidrógeno | Decaimiento de Xsu | Decaimiento de Xaa | Decaimiento de Xfa | Decaimiento de Xc4 | Decaimiento de Xpro | Decaimiento de Xac | Decaimiento de Xh2 | Descripción de los Estados | [1/0bd8] |
| | | ·Ľ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 9 | 7 | ∞ | 6 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | | |

Apéndice H. Métodos numéricos

a) Runge-Kutta-Fehlberg

Para el control del error mediante el tamaño de paso, supongamos que aplicamos dos métodos de ordenes n y n+1 para resolver el problema de valor inicial donde:

$$y_{i+1} = y_i + h\Phi(x_i, y_i, h) \text{ con un error local } |y(x_i) - y_i| < Kh^n$$
(167)

$$\tilde{y}_{i+1} = \tilde{y}_i + h\tilde{\Phi}(x_b, y_b, h) \text{ con un error local } |y(x_i) - \tilde{y}_i| < \tilde{K}h''$$
(168)

Entonces si e_i representa el error local de un método, $e_{i+1} = (\tilde{y}_{i+1} - y_{i+1}) + \tilde{e}_{i+1}$ como e_{i+1} es de orden $O(h^{n+2})$, es evidente que $|\tilde{y}_{i+1} - y_{i+1}| = Mh^{n+1}$, donde $M = \frac{|\tilde{y}_{i+1} - y_{i+1}|}{h^{n+1}}$, si ahora usamos un tamaño de paso qh que debe satisfacer $|y(x_i + qh) - y_{i+1}|$

El algoritmo se utiliza un método de Runge-Kutta de orden 5,

 $\tilde{y}_{i+1} = y_i + \frac{16}{135}K_1 + \frac{6656}{12825}K_3 + \frac{28561}{56430}K_4 + \frac{9}{50}K_5 + \frac{2}{55}K_6$, para estimar, utilizando la cota anterior, el error local de un método de Runge-Kutta de orden 4:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{25}{216}K_1 + \frac{1408}{2565}K_3 + \frac{2197}{4104}K_4 - \frac{1}{5}K_5$$
 (170)

siendo:

$$K_1 = hf(x_i, y_i), \tag{171}$$

$$K_2 = hf\left(x_i + \frac{h}{4}, y_i + \frac{1}{4}K_1\right) \tag{172}$$

$$K_3 = hf\left(x_i + \frac{3h}{8}, y_i + \frac{3}{32}K_1 + \frac{9}{32}K_2\right) \tag{173}$$

$$K_4 = hf\left(x_i + \frac{12h}{3}, y_i + \frac{1932}{2197}K_1 + \frac{7200}{2197}K_2 + \frac{7296}{2197}K_3\right)$$
 (174)

$$K_5 = hf\left(x_i + h, y_i + \frac{439}{216}K_1 - 8K_2 + \frac{3680}{513}K_3 + \frac{845}{4104}K_4\right)$$
 (175)

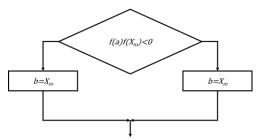
$$K_6 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i - \frac{8}{27}K_1 + 2K_2 + \frac{3544}{2565}K_3 + \frac{1859}{4104}K_4 - \frac{11}{40}K_5\right)$$
(176)

El tamaño de paso tiene a ser muy conservador, el más usado es:

 $q < \left[\frac{\epsilon h}{2|\hat{y}i+1-yi+1|}\right]^{1/4}$ si q < 1, se rechaza la elección inicial para el paso *i-ésimo* y se repiten los cálculos usando qh. Pero si $q \ge 1$, se acepta el valor calculado en el paso *i-ésimo* con paso h y se cambia el tamaño de paso a qh para el paso (i+1)-ésimo.

b) Método de bisección

Este método consiste en obtener una mejor aproximación de la raíz a partir de un intervalo inicial (a,b) en el cual hay un cambio de signo en la función, es decir: f(a)f(b) < 0. Se obtiene el punto medio: $X_m = \frac{a+b}{2}$ donde X_m es la nueva aproximación a la raíz, y se vuelve a tomar un intervalo, pero ahora más pequeño, considerando que siga existiendo un cambio de signo en la función, es decir, el nuevo intervalo queda determinado por:



El método termina cuando se cumple con alguna condición de paro, en este programa la condición es la tolerancia: $|x_{i+1} - x_i| \le \epsilon$. Este es un método "de encierro", para aplicarlo se debe contar con un intervalo inicial, en donde f(a)f(b) < 0. Se emplea este método ya que requiere de menos pasos en un programa, sin embargo, converge más lentamente que el de *Newton-Raphson*.

Los pasos del método son los siguientes: 1.- Localizar un intervalo que contenga al menos una raíz. 2.- Dividir el intervalo en dos partes iguales reteniendo la mitad en donde f(x) cambia de signo, para conservar al menos una raíz. 3.- Repetir el procesó varias veces hasta

cumplir con la tolerancia deseada. $m = \frac{(a+b)}{2}$, si f(m) f(b) < 0 entonces conservar (m,b) como el intervalo que contiene al menos una raíz. A cada paso se le llama "iteración" y reduce el intervalo a la mitad. Después de cada iteración el intervalo re reduce a la mitad, después de n iteraciones, el intervalo original se había reducido 2^n veces, por lo tanto, si el intervalo original es de tamaño "a" y el criterio de convergencia aplicado al valor absoluto de la diferencia de dos Xm consecutivas es " ϵ ", entonces se requerían "n" iteraciones donde "n" se calcula con la igualdad de la expresión: $\frac{a}{2^n} \le \epsilon$ en donde $n = \frac{lna-ln\epsilon}{\ln 2}$ numero de iteraciones que se requieren.

Apéndice I. Tablas con medianas de las diferentes caracterizaciones

Tabla 24. Parámetros fisicoquímicos y análisis bromatológico de las zonas de las LACs. (valores con medianas y desviación estándar de la media) [Anexo].

| Parámetros | | | Zona de la lagu | ına |
|-----------------------|---|---------------|-----------------|---------------|
| Fisicoquímicos | Unidades | Sobrenadante | Zona activa | Lodos |
| рН | - | 7.49 (0.84) | 7.39 (0.64) | 6.45 (0.99) |
| DQO | g COD L-1 | 16.61 (7.55) | 12.80 (5.05) | 38.53 (16.61) |
| CE | mS cm ⁻¹ | 2.60 (0.58) | 3.07 (1.10) | 6.14 (1.17) |
| Redox | mV | -214.11 (136) | -244.20 (93) | -314.22 (85) |
| AT | g CaCO3eq L-1 | 5.72 (1.65) | 5.19 (0.54) | 2.44 (1.07) |
| AP | g CaCO3eq L-1 | 4.87 (0.87) | 3.78 (0.91) | 1.79 (0.67) |
| ST | g L-1 | 22.56 (12.81) | 17.63 (10.56) | 52.45 (36.12) |
| SV | g L-1 | 11.70 (5.23) | 9.02 (4.32) | 27.14 (11.77) |
| Biodegradabilidad* | % | 71.23 (18.21) | 79.62 (19.22) | 34.01 (12.26) |
| Potencial metanogénic | co* mLCH ₄ gSV ⁻¹ | 87.50 (40.01) | 110.09 (26.55) | 46.14 (13.90) |
| AGVs | g L-1 | 0.52 (0.12) | 0.29 (0.11) | 1.50 (0.44) |
| NTK | mg L ⁻¹ | 679 (278) | 709 (283) | 1,549 (687) |
| NH ₃ -N | mg L ⁻¹ | 101 (37) | 132 (57) | 245 (99) |
| N-Org | mg L ⁻¹ | 568 (137) | 605 (284) | 1,315 (562) |
| Análisis bromatológ | ico | | . , | . , |
| Carbohidratos | %SV | 64.21 (25.22) | 45.18 (16.66) | 55.83 (20.20) |
| Proteínas | %SV | 14.37 (7.22) | 13.66 (7.25) | 25.64 (12.21) |
| Lípidos | %SV | 4.05 (1.25) | 1.36 (0.55) | 3.48 (1.15) |
| Fibras | %SV | 29.01 (11.01) | 10.10 (5.59) | 38.65 (15.15) |
| Lignina | %SV | 3.44 (1.22) | 2.52 (1.22) | 2.90 (1.09) |

^{*}De acuerdo con las pruebas de potencial bioquímico de metano

Tabla 25. Parámetros fisicoquímicos y análisis bromatológico del influente y efluente (valores en medianas y desviación estándar de la media) [Anexo].

| Parámetros | | Zona de l | a laguna | |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Fisicoquímicos | Unidades | Influente | Efluente | Variación |
| рН | - | 7.15 (0.69) | 7.3 (0.64) | 2.10% (0.19) |
| DQO | g COD L-1 | 4.28 (1.99) | 2.50 (1.00) | -41.59% (18.34) |
| CE | mS cm ⁻¹ | 2.15 (0.26) | 2.31 (0.27) | 7.44% (0.88) |
| Redox | mV | -225.13 (93.90) | -331.11 (96.85) | 47.08% (16.14) |
| AT | g CaCO3eq L-1 | 1.25 (0.77) | 0.99 (0.42) | -20.80% (11.05) |
| AP | g CaCO3eq L-1 | 0.75 (0.23) | 0.55 (0.19) | -26.67% (8.62) |
| ST | g L-1 | 8.57 (3.15) | 5.77 (1.21) | -32.67% (9.93) |
| SV | g L-1 | 5.99 (1.80) | 3.58 (0.86) | -40.23% (11.18) |
| Biodegradabilidad* | 0/0 | 83.52 (12.63) | 70.25 (15.99) | -15.89% (2.96) |
| Potencial metanogénico | * mLCH ₄ gSV ⁻¹ | 365.84 (73.07) | 60.59 (22.53) | -83.44% (15.71) |
| AGVs | g L-1 | 1.44 (0.77) | 0.89 (0.42) | -38.19% (19.51) |
| NTK | ${\sf mg}\ {\rm L}^{\text{-}1}$ | 1,251 (555) | 1,050 (442) | -16.07% (6.96) |
| NH ₃ -N | mg L ⁻¹ | 101.20 (50.10) | 88.80 (30.30) | -12.25% (5.18) |
| N-Org | mg L ⁻¹ | 1,116 (506) | 691 (135) | -38.08% (13.51) |

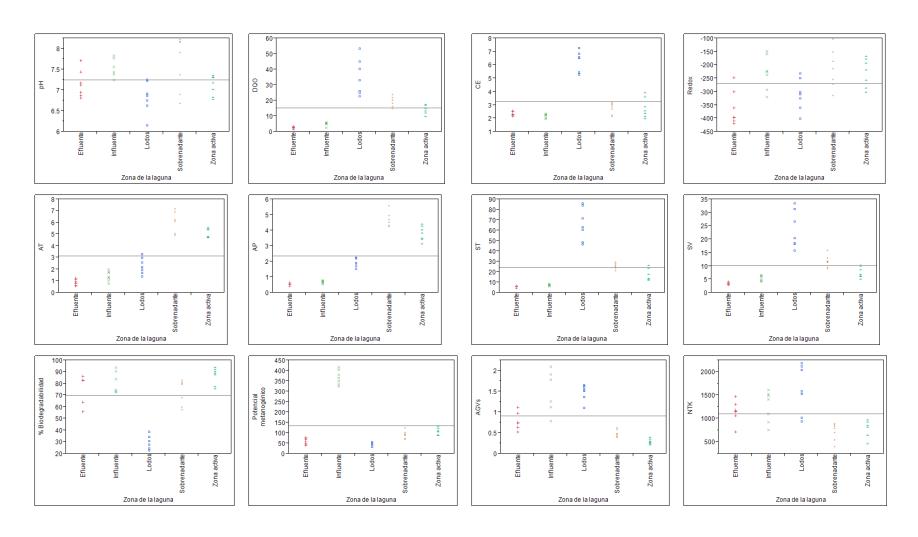
| Análisis bromatológico | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|---------------|---------------|-----------------|--|--|--|--|--|--|
| Carbohidratos | %SV | 60.49 (20.80) | 57.03 (19.49) | -5.72% (1.96) | | | | | | |
| Proteínas | %SV | 12.64 (2.12) | 9.15(4.50) | -27.61% (8.39) | | | | | | |
| Lípidos | %SV | 3.80 (2.09) | 2.51 (0.88) | -33.95% (15.98) | | | | | | |
| Fibras | %SV | 28.99 (15.22) | 18.10 (8.60) | -37.56% (19.00) | | | | | | |
| Lignina | %SV | 3.42 (1.70) | 3.27 (0.99) | -4.39% (1.76) | | | | | | |

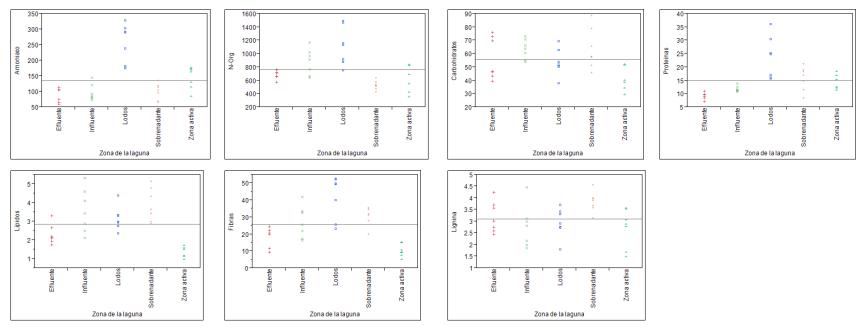
^{*}De acuerdo con las pruebas de potencial bioquímico de metano

Tabla 26. Resultados del análisis elemental y relación C/N (valores con medianas y desviación estándar de la media) [Anexo].

| Zona de la | | | | | Relación |
|--------------|-------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| laguna | %N | % C | %H | %S | C/N |
| Influente | 2.41 (0.17) | 35.34 (4.46) | 14.24 (0.50) | 0.037 (0.006) | 14.65 (1.23) |
| Efluente | 2.07 (1.00) | 28.07 (5.91) | 13.54 (1.09) | 0.010 (0.003) | 13.58 (8.15) |
| Sobrenadante | 3.11 (0.75) | 42.56 (13.30) | 7.15 (6.64) | 0.011 (0.005) | 13.67 (3.33) |
| Zona activa | 1.62 (0.59) | 34.83 (13.30) | 4.77 (3.20) | 0.016 (0.013) | 21.49 (6.50) |
| Lodos | 4.83 (1.93) | 34.41 (13.76) | 15.67 (6.27) | 0.052 (0.031) | 7.12 (2.23) |

Apéndice J. Valores de los distintos parámetros analizados en cada zona de las lagunas anaerobias cubiertas





Donde: DQO en g COD L^{-1} ; CE en mS cm $^{-1}$; Redox en mV; AT en gCaCO $_3$ eq L^{-1} ; AP en gCaCO $_3$ eq L^{-1} ; ST en g L^{-1} ; SV en g L^{-1} ; Biodegradabilidad en %; Potencial metanogénico en mLCH $_4$ gSV $^{-1}$; AGVs en g L^{-1} ; NTK en mg L^{-1} ; NH3-N en mg L^{-1} ; N-Org en mg L^{-1} ; y Carbohidratos, proteínas, lípidos, Fibras y lignina en %SV.