

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

# FACULTAD DE QUÍMICA

Balance de materia y energía de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) para el tratamiento de un efluente proveniente de una planta azucarera

Tesis

# QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Ingeniero Químico

PRESENTA:

Julio Cesar Hernández González

DIRECTOR DE TESIS

Marisela Bernal González

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

## DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. Lucía Cornejo Barrera
VOCAL: M. en A.I. Landy Irene Ramírez Burgos
SECRETARIO: Dra. Marisela Bernal González
1ER. SUPLENTE: M. en C. Rolando Salvador García Gómez
2DO. SUPLENTE: Profa. Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorios 301, 302, 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, UNAM.

## ASESOR DEL TEMA:

Dra. Marisela Bernal González

## **SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

## SUSTENTANTE:

Julio Cesar Hernández González

# **Reconocimientos institucionales**

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM: Los reactivos, consumibles y materiales empleados en esta investigación fueron adquiridos con el apoyo financiero parcial del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME), "Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM", "Apoyo a la enseñanza experimental de los asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM", "Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM" y "Desarrollo de material didáctico para las asignaturas ingeniería ambiental y estancia académica de la carrera de ingeniería química con base en estudios de caso" Claves EN103704, PE101709 y PE-100514, respectivamente, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, DGAPA.

También contribuyó con recursos financieros parciales el Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Clave 50009067.

Ir	וחי	CO
	IUI	66

	Página
Resumen	1
CAPÍTULO 1	
PROBLEMA	
1.1. Introducción	2
1.1.1. Justificación	3
1.1.2. Objetivos	3
1.1.2.1. Objetivo general	3
1.1.2.2. Objetivos particulares	3
CAPÍTULO 2	
ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	
2.1. Tratamiento del agua	5
2.2. Tratamiento biológico	6
2.2.1. Sistemas anaerobios	7
2.2.2. Justificación por el uso del tratamiento anaerobio	7
2.3. Clasificación de los reactores anaerobios	8
2.3.1. Reactores anaerobios de la primera generación	9
2.3.1.1. Fosas sépticas	9
2.3.1.2. Tanques Imhoff	9
2.3.1.3. Lagunas anaerobias	10
2.3.1.4. Digestor o reactor anaerobio convencional (sin mezcla)	11
2.3.1.5. Digestor o reactor anaerobio de alta tasa (con mezcla y	11
calentamiento)	
2.3.1.6. Reactor de contacto anaerobio	12
2.3.2. Reactores de segunda generación	13
2.3.2.1. Filtro anaerobio	13
2.3.3. Reactores de tercera generación	14
2.3.3.1. Reactores de lecho expandido o fluidificado	14
2.4. Generalidades de proceso anaerobio (digestión)	15
2.4.1. Etapas de la digestión o degradación anaerobia	16
2.4.1.1. Hidrólisis	16
2.4.1.2. Acidogénesis	17
2.4.1.3. Acetogénesis	19
2.4.1.4. Metanogénesis	20
2.4.2. Parámetros que influyen en el proceso de digestión o degrada-	22
ción anaerobia	
2.4.2.1. Temperatura	23
2.4.2.2. Valor de pH y alcalinidad	24
2.4.2.3. Acidos grasos volátiles	25
2.4.2.4. Nutrimentos	26
2.4.2.5. Velocidad de carga orgánica y tiempo de retención	26
2.5. Tratamiento de las vinazas	27
2.6. Diseño de un RALLFA	28

	2.6.1.	Criterios de diseño	29
		2.6.1.1. Carga hidráulica volumétrica	29
		2.6.1.2. Tiempo de residencia hidráulica	30
		2.6.1.3. Velocidad de carga orgánica	30
		2.6.1.4. Velocidad de carga biológica (velocidad de carga de lo- dos)	31
		2.6.1.5. Velocidad ascendente y altura del reactor	31
2.7.	Cinéti	ca de la digestión	32
	2.7.1.	Tipos de reacciones cinéticas	32
		2.7.1.1. Reacciones de orden cero	34
		2.7.1.2. Reacciones de primer orden	36
		2.7.1.3. Reacciones de saturación	37
	2.7.2.	Cinética de la reproducción biológica	41
		2.7.2.1. Desarrollo exponencial (conocido como logarítmico): Cultivo con alimentación discontinua	41
		2.7.2.2. Crecimiento de la biomasa microbiana con limitación de sustrato	42
		2.7.2.3. Reproducción celular y utilización del sustrato	43
		2.7.2.4 Efectos del metabolismo endógeno	45
		2.7.2.5. Efectos de la temperatura en las constantes de veloci- dad específica	46
		2.7.2.6. Efectos de la temperatura en una reacción biológica	48
		2.7.2.7. Determinación de los coeficientes cinéticos	48
2.8.	Balan	ce de materia	51
	2.8.1.	Balance de masas	52
	2.8.2.	Cinética al tratamiento biológico	54
	2.8.3.	Balance de materia de un RALLFA	57
2.9.	Balan	ce de energía	58
	2.9.1.	Sistema	58
	2.9.2.	Tipos de energía	59
		2.9.2.1. Trabajo	59
		2.9.2.2. Calor	59
		2.9.2.3. Energía cinética	60
		2.9.2.4. Energía potencial	60
		2.9.2.5. Energía interna	60
		2.9.2.6. Entalpía	61
	2.9.3.	Balance general de energía	61
		2.9.3.1. Balances de energía para sistemas cerrados	62
		2.9.3.2. Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario	64
	2.9.4.	Mecanismos de transferencia de energía	64
	2.9.5.	Balances de energía con reacción química	67
		2.9.5.1. Calores de reacción	67
		2.9.5.2. Reacciones de formación	68
	2.9.6.	Balance de energía de un RALLFA	69

2.10. Producción de metano	
CAPÍTULO 3	
METODOLOGÍA	
3.1. Descripción de los reactores biológicos	
3.2. Condiciones de alimentación y seguimiento	76
3.3. Técnicas analíticas	
3.4. Registro de la producción de biogás y la cuantificación de metano por	77
cromatografía de gases	11
3.4.1. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	77
3.4.2. Procedimiento	77
3.4.3. Curvas de calibración	78
3.5. Generación teórica de metano en función de la DQO	80
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Temperatura	81
4.2. Valores de pH y alcalinidad	82
4.3. Determinación de la demanda química de oxígeno	83
4.4. Cuantificación de sulfatos (SO4 <sup>-2</sup> )	84
4.5. Cuantificación de sólidos totales (ST)	84
4.6. Cuantificación de sólidos volátiles totales (SVT)	86
4.7. Producción de metano teórico	
4.8. Características de la vinaza cruda y tratada	
4.9. Dimensiones del reactor y parámetros de operación	90
4.10. Balances de materia y energía	
4.11. Análisis estadístico de los datos experimentales	
4.11.1. Valores de temperatura	
4.11.2. Valores de pH	102
4.11.3. Valores de alcalinidad	103
4.11.4. Valores de DQO	104
4.11.5. Valores de sulfatos	106
4.11.6. Sólidos totales (ST)	107
4.11.7. Sólidos volátiles totales (SVT)	108
CAPÍTULO 5	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1. Conclusiones	
5.2. Recomendaciones	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	
Anexo 1. Disposición de los residuos generados en esta investigación 122	
Anexo 2. Acervo fotográfico: RALLFA utilizados en esta investigación	123

	Índice de Tablas	Página
Tabla 2.1.	Ventajas y desventajas de los tratamientos anaerobios (Met-	7
	calf & Eddy, 2003)	'
Tabla 2.2.	Comparación de un balance de energía entre los procesos	8
	aerobios y anaerobios. (Metcalf & Eddy. 2003)	
Tabla 2.3.	Reacciones acetogénicas que ocurren en los sistemas anae-	20
<b>T</b> 11 0 4	robios (Stams, 1994)	
Tabla 2.4.	Principales reacciones metanogenicas y otras consumidoras	22
	de hidrogeno (adaptada de Stams, 1994 y Ferguson et al.,	22
Tabla 2.5	Bandos de concentración de nutrientes, necesarios para el	
Tabla 2.5.	correcto crecimiento de las hacterias anaerobias (Henze	26
		20
Tabla 2.6	Resumen de constantes cinéticas propuestas para los dife-	
	rentes procesos (Pavlosthatis et al., 1991)	51
Tabla 2.7.	Características generales del biogás (Deublein y Steinhau-	74
	ser, 2008)	74
Tabla 3.1.	Seguimiento de los RALLFA operando a 45, 55 y 65°C (*al	70
	alcanzar la estabilidad)	70
Tabla 3.2.	Curva de calibración para % CH <sub>4</sub>	80
Tabla 4.1.	Porciento de remoción y gramos removidos de materia orgá-	00
	nica medida como DQO por los RALLFA en estudio	00
Tabla 4.2.	Resumen estadístico para el % de remoción de la DQO	89
Tabla 4.3.	Producción teórica de metano en los RALLFA	89
Tabla 4.4.	Caracterización de la vinaza cruda y diluida y de los dos	90
	efluentes	30
Tabla 4.5.	Variables conocidas y parámetros de diseño	90
Tabla 4.6.	Valores de diseño de un RALLFA	91
Tabla 4.7.	Parámetros cinéticos de los lodos de los reactores de 1.6 L	92
	evaluado con vinazas en viales (Castro-González, 2004)	
Tabla 4.8.	Datos de la dependencia de la densidad de la vinaza con la	97
Table 4.0	temperatura (Aristizabal-Alzate, 2015)	
Tabla 4.9.	Producción de metano, hidrogeno y acido acetico (Cheng et	98
Table 1 10	Al., 2000) Table 4.10 Propiedades térmises del vidrie (PALLEA) (Te	
1 4018 4.10.	mado de Vound y Freedman, 2009*)	98
Tabla 4 11	Resumen estadístico para el parámetro de temperatura	101
Tabla 4.11.	Análisis de varianza ANOVA para temperatura por reactor	101
Tabla 4 13	Resumen estadístico para el parámetro de pH	107
Tabla 4 14	Análisis de varianza ANOVA para pH por reactor	102
Tabla 4.15.	Resumen estadístico para el parámetro de alcalinidad	103
Tabla 4.16.	Análisis de varianza, ANOVA, para alcalinidad por reactor	103
Tabla 4.17.	Resumen estadístico para el parámetro de DQO	105
Tabla 4.18.	Análisis de varianza, ANOVA, para DQO por reactor	105
Tabla 4.19.	Resumen estadístico para el parámetro de sulfatos	106

Tabla 4.20.	Análisis de varianza, ANOVA, para sulfatos por reactor	106
Tabla 4.21.	Resumen estadístico para el parámetro de sólidos totales	107
Tabla 4.22.	Análisis de varianza, ANOVA, para sólidos totales	107
Tabla 4.23.	Resumen estadístico para el parámetro de sólidos volátiles totales	109
Tabla 4.24.	Análisis de varianza, ANOVA, para sólidos volátiles totales	109

Índice de Figuras		
Figura 2.1.	Tanque séptico (Noyola-Robles et al., 2013)	9
Figura 2.2.	Tanque Imhoff (Noyola-Robles et al., 2013)	10
Figura 2.3.	Laguna anaerobia (Noyola-Robles et al., 2013)	10
Figura 2.4.	Digestor de baja tasa (Noyola-Robles et al., 2013)	11
Figura 2.5.	Digestor de alta tasa (Noyola-Robles et al., 2013)	12
Figura 2.6.	Reactor anaerobio de contacto (Noyola-Robles et al., 2013)	12
Figura 2.7.	Filtro anaerobio (Noyola-Robles et al., 2013)	13
Figura 2.8.	Reactor anaerobio de lecho expandido (EGSB) (Noyola-Robles	14
Eigura 2.0	Processos de conversión en la digestión (Guier y Zehnder, 1083)	15
Figura 2.9.	Simplificación do las rutas motabólicas do dogradación do la glu	15
Figura 2.10.	cosa por las bacterias acidogénicas (Mosey, 1993)	18
Figura 2.11.	Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura	23
Eiguro 2.12	(Vall Liel et al., 1993) Reactor anacrohia da lacha da ladas da fluia ascondanta (RA	
Figura 2.12.	LIEA) (Mejorada de internet)	27
Figura 2.13	Determinación de la orden de la reacción en una escala logarít	
1 igura 2.15.	mica (Benefield y Randall, 1980)	34
Figura 2.14.	Reacciones de orden cero. (a) cambio de la reacción tipo dC/dt	
	con el tiempo. (b) cambio de la concentración C con el tiempo	35
	(von Sperling, 2007)	
Figura 2.15.	Reacciones de primer orden. (a) cambio de la reacción tipo dC/dt	
	con el tiempo. (b) cambio de la concentración C con el tiempo	37
	(von Sperling, 2007)	
Figura 2.16.	Representación gráfica de la reacción de saturación, conforme a	38
Eiguro 2.17	Cinética de Michaelis y Menten, Des condiciones extremes en la	
Figura 2.17.	reacción de saturación (von Sperling, 2007)	40
Figura 2.18.	Curva de aumento de la biomasa microbiana (Metcalf-Eddy,	11
_	1995)	41
Figura 2.19.	Gráfica representativa de los efectos de un nutriente limitante	
	sobre la velocidad específica de crecimiento (Metcalf & Eddy, 2003)	43
Figura 2.20.	Reactor de mezcla completa de laboratorio utilizado para la de-	
<b>J</b>	terminación de los coeficientes cinéticos sin recirculación de só-	40
	lidos (Varila, 2008)	49

Figura 2.21.	Cálculo de los parámetros cinéticos k y Ks (Castro-González (2004)	50
Figura 2.22.	Cálculo de los parámetros cinéticos kd y Y (Castro-González, 2004)	50
Figura 2.23.	Representación esquemática para la aplicación del análisis del balance de masas (Metcalf & Eddy, 2003)	53
Figura 2.24.	Esquema de un reactor de mezcla completa sin recirculación (Metcalf & Eddy. 2003)	55
Figura 2.24.	Representación esquemática para la aplicación del análisis de balance de energía de un RALLFA	69
Figura 3.1.	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RA-LLFA) (Castro-González, 2004)	75
Figura 3.2.	RALLFA a 45, 55 y 65°C con trampa de CO <sub>2</sub> , filtro de H <sub>2</sub> S y me- didor de biogás por desplazamiento de agua	78
Figura 3.3.	Tubos tipo Hungate	78
Figura 3.4.	Diagrama para la cuantificación del % de metano por CG-DIF (Poblano, 2015)	79
Figura 4.1.	Temperaturas registradas durante 14 semanas (45, 55 y 65°C RALLFA)	81
Figura 4.2.	Valores de pH de los RALLFA durante 14 semanas a 45, 55 y 65°C	82
Figura 4.3.	Valores de alcalinidad $\alpha$ de los RALLFA durante las 14 semanas a 45 55 y 65°C	83
Figura 4.4.	Datos de la DQO de la vinaza durante las 14 semanas, la ali- mentación y los efluentes líquidos de los tres RALLFA a 45, 55 y 65°C	84
Figura 4.5.	Valores de $SO_4^{2-}$ de la vinaza, alimentación durante las 14 semanas y los RALLFA a 45, 55 y 65°C	85
Figura 4.6.	Contenido de sólidos totales, ST, de la vinaza, alimentación durante las semanas 9 a 14 en los RALLFA a 45, 55 y 65°C	85
Figura 4.7.	Contenido de sólidos volátiles totales, SVT, de la vinaza, alimen- tación durante las semanas 9 a 14 en los RALLFA a 45, 55 y 65°C	87
Figura 4.8a.	Comportamiento de los gramos removidos de materia orgánica de los efluente en los RALLFA a 45 y 55°C	87
Figura 4.8b.	Comportamiento del % de remoción de materia orgánica de los efluente en los RALLFA a 45 y 55°C	88
Figura 4.9.	Comportamiento del volumen teórico de CH <sub>4</sub> de los efluente en los RALLFA a 45 y 55°C	89
Figura 4.10.	Capacidad calorífica de la vinaza (Aristizábal-Alzate, 2015)	97
Figura 4.11.	Temperatura versus tipo de reactor (RALLFA)	101
Figura 4.12	Valores de pH versus tipo de reactor (RALLFA)	103
Figura 4 13	Valores de alcalinidad versus tipo de reactor (RALLFA)	104
Figura 4.14	DQO removida <i>versus</i> tipo de reactor (RALLFA)	105
Figura 4.15.	Sulfatos <i>versus</i> tipo de reactor (RALLFA)	107

Figura 4.16.	Sólidos Totales versus tipo de reactor (RALLFA)	108
Figura 4.17.	Sólidos Volátiles Totales, SVT versus tipo de reactor (RALLFA)	109
Figura A1.	RALLFA operando a 45, 55 y 65°C (los matraces Erlenmeyer contienen el agua de calentamiento empleando las parrillas don- de están soportados)	123
Figura A2.	Constituyentes de cada uno de los RALLFA (Rincón-Acelas, 2006)	123

GLOSARIO	
$\Delta H_r^{\circ}$	Calor de reacción
$\Delta {\hat H}_{ m f}^{\circ}$	Calor de formación
ΔG°	Energía libre de Gibbs
٦°	Grados centígrados (medida de la temperatura)
А	Área transversal de la sección del reactor, en este caso el área su- perficial o alternativamente, de la relación entre la altura y el TRH
AGV	Ácidos grasos volátiles
Arqueas	Nombre dado a los organismos de un nuevo reino, Archaea, ya que aunque procarióticas son totalmente diferentes a las bacterias. Por ello, aunque a las arqueas metanogénicas todavía se les llama bac- terias metanogénicas este uso es taxonómicamente erróneo
Atm	Atmosferas
ATP	Adenosina trifosfato
В	Coeficiente de descomposición endógena
С	Concentración del reaccionante en el reactor y en efluente
Co	Concentración del reaccionante en flujo de entrada
CG	Cromatógrafo de gases
CH <sub>4</sub>	Metano
CHV	Carga hidráulica volumétrica
Cm	Centímetro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Ср	Capacidad calorífica
D	Día
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DIF	Detector de ionización de flama
Digestión	Proceso en ausencia de oxígeno que descompone materia orgánica, especialmente en el aparato digestivo de mamíferos. Por extensión, en los albores de la química a los procesos en ausencia de oxígeno se les denominó digestiones. Desafortunadamente, por ignorancia, se le agrega el adjetivo anaerobio que es totalmente innecesario ya
	que la digestión es inherentemente anaerobia. Hay algunos colegas, especialmente con poca formación química, que se atreven a usar los términos digestión aerobia por degradación aerobia, una aberra- ción, ya que la digestión NO ES AEROBIA
DQO	Demanda química de oxigeno

DQOCH4	DQO convertida en metano (gramos DQO removido)
Ea	Energía de activación
Ec	Energía cinética
ECSB	Reactores de lodo granular expandido por sus siglas en inglés (ex-
L03D	panded granular sludge blanket)
Ер	Energía potencial
Fermentación	Nombre dado a la reacción anaerobia de conversión de la glucosa a alcohol etílico y bióxido de carbono por Pasteur quien con ella en una retorta con la presencia de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> demostró que no hay generación espontánea sino que todas son reacciones químicas de unos componentes a otros. Ninguna otra biorreacción es una fermentación, solamente ésta, nombrada así por Louis Pas- teur
Fig.	Abreviatura de la palabra figura
G	Energía libre de Gibbs (Tabla 2.2)
G	Gramos
G	Estado gaseoso
Glúcido	Sinónimo de hidrato de carbono o carbohidrato. Dentro de los glúci- dos está en azúcar o sacarosa por lo que erróneamente se les llama azúcares pero solamente un glúcido es el azúcar
Н	Hora
Н	Altura del reactor
H⁺	Protón
H <sub>2</sub>	Hidrógeno molecular
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
HCI	Ácido clorhídrico
$HCO_3^-$	Bicarbonato
Не	Helio
K	Grados Kelvin
K	Constante de velocidad de reacción de primer orden
k	Constante de reacción
К	Tasa máxima de utilización del sustrato por unidad de masa de mi- croorganismos
K(t)	Factor de corrección
<b>K</b> <sub>1</sub>	Gramos DQO por 1 mol de CH <sub>4</sub>
Kd	Coeficiente de descomposición endógena
Kg	Kilogramo
kJ	Kilojoule
Kmol	Kilomol
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de potasio
kPa	Kilopascal
Ks	Concentración del sustrato para la media de la tasa máxima de proli- feración

kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt hora
L	Litro
L	Símbolo dimensional del Sistema Internacional (SI) para expresar
	longitud
Ls	Velocidad de carga biológica o de lodos
Lv	Velocidad de carga orgánica
М	Símbolo dimensional del Sistema Internacional (SI) para expresar
	masa
M	Masa de los microorganismos presentes en el reactor
Mg	Miligramo
Min	Minuto
mL	Mililitro
Mol	Unidad para expresar la cantidad de sustancia en el Sistema Inter- nacional de unidades (SI)
Ν	Orden de reacción
Ν	Símbolo dimensional del Sistema Internacional (SI) para expresar cantidad de sustancia
N2	Nitrógeno molecular
NaCl	Cloruro de sodio
NADH	Dinucleótido de nicotinamida y adenina
NH <sub>3</sub>	Amoniaco
NH <sub>4</sub>	Amonio
NMX	Norma Mexicana
NO <sub>2</sub>	Ion nitrito
NO <sub>3</sub>	Ion nitrato
NOM	Norma Oficial Mexicana
O <sub>2</sub>	Oxígeno
O3	Ozono
Р	Presión atmosférica
Peso	El peso, en física, es la medida de la fuerza que ejerce la gravedad sobre la masa de un cuerpo. Normalmente, se considera respecto de la fuerza de gravedad terrestre. El peso depende de la intensidad del campo gravitatorio, de la posición relativa de los cuerpos y de la masa de los mismos. La masa es una propiedad característica de los cuerpos: la cantidad de materia, y no depende de la intensidad del campo gravitatorio, ni de su posición en el espacio. Por ejemplo, una persona de 60 kg de masa, pesa 60 kg-fuerza en la superficie de la Tierra; pero, la misma persona, en la superficie de la Luna pe- saría sólo unos 10 kg-fuerza; sin embargo, su masa seguirá siendo de 60 kg. Las unidades de peso y masa tienen una larga historia compartida, en parte porque su diferencia no fue bien entendida cuando dichas unidades comenzaron a utilizarse. Cotidianamente, el término "peso" se utiliza a menudo erróneamente como sinónimo de masa. La unidad de masa del SI es el kilogramo, kg mientras que la de peso es el Newton (fuerza)

	Diferencias entre masa y peso		
	(http://cienciasprimeroeso.blogspot.mx/2015/04/masa-versus-		
	peso.numi).	Características do poso	
		Características de peso	
	1. Es la cantidad de materia que tiene un cuerpo.	1. Es la fuerza que ocasiona la caída de	
	2. Es una magnitud escalar.	los cuerpos.	
	3. Se mide con la balanza.	<ol> <li>a. Se mide con el dinamómetro.</li> </ol>	
	4. Su valor es constante, es decir,	4. Varía según su posición, es decir, de-	
	tud.	pende de la altitud y latitud.	
	5. Sus unidades de medida son el	5. Sus unidades de medida en el Sistema	
	gramo (g) y el kilogramo (kg).	6. Produce aceleraciones.	
	6. Sufre aceleraciones		
рН	Potencial de hidrógeno	waa ingléa, libua fuanga nan nuluada.	
Psig	cuadrada manométricas ( <i>pounds</i>	per square inch gauge)	
Q	Calor		
Q	Caudal volumétrico de flujo que e	entra y sale del reactor	
$\dot{Q}$	Velocidad de transferencia de ca	or	
R	Constante general de los gases		
RALLFA	Reactor anaerobio de lecho de lo	dos de flujo ascendente	
r	lipo de reacción		
$r_{20}$	Velocidad de reacción a 20°C		
$r_d$	Descomposición endógena		
r <sub>g</sub>	l asa de crecimiento bacteriano		
r'g	Tasa neta de crecimiento de micr	roorganismos	
<b>r</b> <sub>su</sub>	Grado de utilización del sustrato		
$r_T$	Velocidad de reacción a T °C		
S	Segundo		
S	Concentración del sustrato limitar	nte	
S <sup>2-</sup>	lon sulfuro		
S <sub>0</sub>	Concentración de sustrato en el i	nfluente	
SO4-2	Radical sulfato		
SDI	Solidos disueltos totales		
SI	Solidos totales		
SV			
	Temperatura		
I <sub>e</sub>	l emperatura de entrada y salida	del agua caliente	
Т	Simbolo dimensional del Sistem tiempo	a internacional (SI) para expresar	

t	Tiempo de residencia hidráulica (d)	
	Temperatura del delector	
	l'emperatura del norno	
	l'emperatura del inyector	
TíO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio (coloquialmente conocido como titania)	
TRC	Tiempo de retención celular (en la Convención Internacional de la Water Pollution Control Federation, se decidió dar residencia los lí- quidos dentro de un reactor y retención a los sólidos)	
TRH	Tiempo de residencia hidráulico (en la Convención Internacional de la Water Pollution Control Federation, se decidió dar residencia los líquidos dentro de un reactor y retención a los sólidos)	
U	Energía interna	
U	Coeficiente de transferencia de calor (dato empírico)	
UASB	Siglas en inglés para Upflow Anaerobic Sludge Blanket	
UV	Ultravioleta	
VCO	Velocidad de carga orgánica	
v	Velocidad ascendente	
V	Volumen del reactor	
Vсн4	Volumen teórico de CH4 liberado	
Vinaza	Residuo obtenido a partir de la destilación alcohólica	
VS.	Siglas en latín para contra: <i>versus</i>	
W	Trabajo	
Х	Concentración de microorganismos en el reactor	
Xo	Concentración de microorganismos en el efluente	
XX	Siglo 20	
Y	Coeficiente de producción máxima medido durante cualquier periodo finito de la fase de crecimiento logarítmico	
Yb	Coeficiente de rendimiento máximo medido durante cualquier perío- do finito de la fase de "crecimiento" o proliferación o desarrollo ex- ponencial definido como la relación entre la masa de células forma- das y la masa de sustrato consumido	

Símbolos	
0	Grados
%	Porciento
α	Factor usado para evaluar la alcalinidad "carbonática" a dos diferentes valores de pH (5.75 y 4.3) que permite realizar el seguimiento de reactores anaerobios para evitar su acidificación
θ	Coeficiente de actividad – temperatura
+	Más
_	Menos
±	Menos/Más
=	Igual

>	Mayor que
۷	Menor que
2II	Es congruente con
$\rightarrow$	Separa reactivos de productos

Esta tesis usa el punto decimal de acuerdo con la norma oficial mexicana correspondiente (DOF, 2009)

## RESUMEN

La vinaza es el efluente líquido resultante de la producción de etanol, ya sea por destilación de la melaza fermentada o de la fermentación directa de los jugos de la caña. Se describe como un líquido de color marrón, olor a miel final y sabor a malta. Es un residuo industrial que impacta negativamente al ambiente por su alto contenido de sólidos (100 - 150 g L<sup>-1</sup>), por sus valores elevados de demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub> = 40 - 100 g L<sup>-1</sup>) y de demanda química de oxígeno (DQO = 10 - 200 g L<sup>-1</sup>) <sup>1</sup>), bajo pH (3 - 5) y coloración intensa producto de polifenoles y otros compuestos orgánicos. Se han utilizado tratamientos biológicos para reaprovechar su carga orgánica transformando los compuestos carbonosos por digestión o degradación anaerobia y/o por transformación aerobia. Uno de los más notables desarrollos en tecnología de procesos de tratamiento anaerobio es el reactor conocido como RALLFA (UASB, en inglés, Upflow Anaerobic Sludge Blanket), reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, en la década de los 70 del siglo XX en Holanda. En esta investigación a nivel de laboratorio se realizó el tratamiento de vinazas para la cuantificación de gas metano a partir de la remoción de la materia orgánica medida como demanada química de oxígeno, DQO, por medio de tres RALLFA, operando a temperaturas de 45, 55 y 65°C, respectivamente, así como la evaluación de los parámetros que influyen en la producción de gas metano. En este estudio se diseñó un RALLFA con los criterios y dimensiones requeridos para el tratamiento anaerobio, además de establecer las ecuaciones generales de balance de materia y de energía. Los valores obtenidos en el diseño del RALLFA fueron la carga hidráulica volumétrica, 0.139 d<sup>-1</sup>, tiempo de residencia hidráulica, 7.2 d, velocidad o rapidez o tasa de carga orgánica, 911 kg DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, velocidad de carga biológica 9.51 x  $10^{-4}$ <sub>45°C</sub>, 1.1 x  $10^{-4}$ <sub>55°C</sub> y 5.10 x 10<sup>-4</sup>65°C kg DQO m<sup>3</sup> (kg SV)<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> y la velocidad ascendente 0.09 m h<sup>-1</sup>. Los resultados promedio obtenidos para cada uno de los tres reactores fueron los siguientes: para los valores de pH: 7.7±0.2745°C, 8.05±0.2655°C y 4.4±0.1865°C Para la temperatura: 44.8±3.245°C, 53.2±1.455°C y 58.7± 2.665°C. Para los sulfatos: 8188±1,55345°C, 7,428±108655°C y 13145±611365°C mg SO4-2L-1. En el caso de la DQO 45,400±1624<sub>45°C</sub>, 41,666±2,558<sub>55°C</sub> y 66,600±1,348<sub>65°C</sub>. La concentración de sólidos totales es 39±245°C, 35±455°C y 57±765°C en g L<sup>-1</sup>. Los gramos de DQO removidos en los reactores anaerobios estables fue de 18.46±1.245°C y 27.74±4.055°C DQO g L<sup>-1</sup> y las producciones teóricas de metano de 12.75±3.9645°C y 17.93±4.44 55°C L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>. Los resultados del balance de materia de los reactores operados a 45 °C y 55 °C son de 2,735.5 y 3,460 mg L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> para tasa de crecimiento de microorganismos así como 444.87 y 382.7 mg L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> para consumo de sustrato mientras los de balance de energía son 34,590.9 y 35,698.9 kJ/h respectivamente.

Palabras clave: Balance de materia y energía, reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, efluente líquido, planta azucarera

# Capítulo 1 Problemática

#### 1.1 Introducción

En México, anualmente se producen aproximadamente 1.5 millones de metros cúbicos de vinazas. Las vinazas son las aguas residuales provenientes de la destilación del alcohol etílico. Con los sistemas de tratamiento convencionales para el tratamiento de aguas residuales no se alcanza a cumplir con la norma oficial mexicana correspondiente, principalmente por la gran cantidad y heterogeneidad del material orgánico disuelto (DOF, 1997).

Uno de los subproductos de la obtención de azúcar de caña son las mieles incristalizables o finales (o también llamadas melazas), las cuales son empleadas como fuente de carbono para producir alcohol etílico mediante un proceso bioquímico llamado fermentación alcohólica por Pasteur. Una vez obtenido el mosto fermentado se lleva a destilación para concentrar el alcohol etílico. En este proceso se generan entre 12 y 14 litros de aguas residuales por litro de alcohol destilado. Estas aguas residuales son conocidas como vinazas y se caracterizan por tener un pH ácido en un intervalo de 3 a 4, va que se adiciona ácido sulfúrico para promover el desarrollo de las levaduras que producen el etanol, Saccharomyces cerevisiae. Tienen también un elevado contenido de materia orgánica e inorgánica disuelta, coloidal y en suspensión que, medida como demanda química de oxígeno, DQO, está entre 80-120 g DQO L<sup>-1</sup>; tiene sulfatos de 4 a 6 g L<sup>-1</sup>; potasio proveniente de los fertilizantes aplicados al cultivo de la caña entre 6 y 8 g L<sup>-1</sup> y sólidos totales de 80 a 120 g ST L<sup>-1</sup>. Otra problemática que presenta este líquido residual es la elevada temperatura a la cual es evacuado, entre 80 y 85°C, dificultando un tratamiento convencional mediante procesos biológicos anaerobios, ya que la temperatura más adecuada para los microorganismos en dicho tratamiento se encuentra entre 30 y 35°C, para obtener eficiencias de remoción entre 55 y 60% (Durán y col., 1994). Por otra parte, el biogás generado durante el tratamiento de la vinaza es rico en metano y puede ser utilizado en la planta de producción de etanol como fuente de energía, por lo cual, una planta tratamiento de vinazas representa una fuente de ahorro para la industria generadora (Durán-de-Bazúa y col., 1988, 1991; 1994).

## 1.1.1. Justificación

Debido a que las vinazas contienen una alta carga contaminante, en la presente investigación serán tratadas mediante reactores anaerobios para evaluar la producción de biogás generado e incentivar a la industria alcoholera a utilizar tratamientos de aguas residuales para este residuo.

## 1.1.2. Objetivos

## 1.1.2.1. Objetivo general

Realizar el seguimiento de la producción de metano por cromatografía de gases (CG) en tres reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, que operan a 45, 55 y 65°C evaluando la conversión de compuestos carbonosos medidos como demanda química de oxigeno solubles a metano y CO<sub>2</sub>.

## 1.1.2.2. Objetivos particulares

- Realizar la caracterización de las vinazas que llegan de un ingenio azucareroalcoholero midiendo el contenido de material orgánico como demanda química de oxígeno (DQO)
- Realizar la caracterización de los influentes diluidos con agua de la llave y efluentes tratados en tres reactores anaerobios operando a tres diferentes temperaturas midiendo el contenido de material orgánico como demanda química de oxígeno (DQO)
- Determinar la alcalinidad y el pH de los influentes y efluentes de tres reactores anaerobios, identificando la mejor temperatura de trabajo de los reactores anaerobios según la producción de metano

- Diseñar un RALLFA con los criterios requeridos para el tratamiento óptimo de las vinazas.
- Modelar las ecuaciones de balances de materia y energía para simular el comportamiento teórico de los reactores anaerobios operados a temperatura constante.

## Capítulo 2

## Marco teórico

## 2.1. Tratamiento del agua (Durán-de-Bazúa, 1994)

Los procesos de depuración de agua tienen como objetivo la eliminación de contaminantes mediante su transformación o degradación. Estos procesos se clasifican en físicos, biológicos y fisicoquímicos.

Procesos físicos:

- Cribado: Donde se da la remoción física de objetos grandes mediante rejillas, tamices o filtración
- ✓ Desarenado: Se caracteriza por la eliminación de sólidos pequeños (arena)
- ✓ Flotación: Es la eliminación de materiales en suspensión (natural o inducida)
- Sedimentación. En este paso se da la eliminación de materiales más densos que el agua
- ✓ Filtración: Se puede realizar por etapas lenta y rápida.

Procesos biológicos: Los puede haber aerobios, anaerobios y anóxicos

- Aerobios: Se basan en la utilización de microorganismos que transforman, vía una oxidación, compuestos orgánicos e inorgánicos a moléculas simples como CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y H<sub>2</sub>O. Los reactores biológicos aerobios pueden funcionar con biomasa en suspensión (lodos activados) o con biomasa fija sobre algún soporte (biofiltros). Se requiere la introducción de aire al reactor para proveer el oxígeno que necesitan los microorganismos.
- Anaerobios: Utilizan microorganismos que, en ausencia completa de oxígeno, reducen tanto compuestos inorgánicos (SO₄<sup>2-</sup>↔S<sup>2-</sup>) como orgánicos. La materia orgánica la transforman principalmente a biogás (CH₄,H₂S,NH₃,H₂O)
- Anóxicos: Los microorganismos para desarrollarse utilizan el oxígeno presente en especies inorgánicas ( ${}^{NO_3^1} \rightarrow {}^{NO_2^1} \rightarrow {}^{NO_2^1}$ ) presentes en el medio.

Procesos fisicoquímicos: Hay convencionales y avanzados

- Convencionales: Pueden ser la coagulación-floculación, precipitación química, electrocoagulación, separaciones electroquímicas
- Avanzados: Oxidación química (Uso de O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), oxidación fotoquímica (UV, UV-TiO<sub>2</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), procesos de membrana, adsorción, e intercambio iónico.

## 2.2. Tratamiento biológico

Cuando se habla de un procedimiento biológico al agua residual, se involucra el tratamiento mediante consorcios bacterianos en biorreactores adaptados previamente al tipo de efluente que se desea tratar para eliminar los contaminantes que, obviamente, deben ser biodegradables. Por ello, genéricamente se les llama materia orgánica. Los procesos biológicos, como ya se dijo arriba, pueden subdividirse en aerobios y anaerobios, de acuerdo con el tipo de metabolismo y al aceptor final de electrones empleado por los microorganismos.

El tratamiento anaerobio usa microorganismos que pueden asimilar la materia de diferentes formas. Se destacan tres grandes grupos que degradan estos compuestos orgánicos. El primero, responsable de la hidrólisis, se denomina hidrolítico, el segundo que lleva a cabo la acidogénesis, se forma por organismos que generan ácidos orgánicos conocidos como AGV (ácidos grasos volátiles) y el tercero, de las bacterias metanogénicas, realizan la metanogénesis.

Un biorreactor o reactor biológico es generalmente un recipiente cuyas características particulares se detallan por:

- a) Ser un lugar donde las reacciones bioquímicas y químicas ocurren para lograr el fin deseado
- b) Mantener el proceso aislado del medio ambiente, por motivos ecológicos, de seguridad y de control
- c) El control del proceso mediante la medición y manipulación de diversas variables para optimizarlo (sea cual sea), para hacerlo seguro y para evitar que las

perturbaciones en el sistema influyan de manera negativa en él (Ojeda-Berra, 2008).

### 2.2.1. Sistemas anaerobios

Los sistemas anaerobios son usados principalmente para tratar lodos y aguas residuales con alta concentración de materia orgánica, aunque las aplicaciones para aguas residuales diluidas, tales como las municipales, son ya una realidad en países de clima cálido. Dichos procesos presentan varias ventajas sobre los sistemas aerobios como que son de baja generación de biomasa y que producen energía en forma de metano (Metcalf & Eddy, 2003).

## 2.2.2. Justificación por el uso del tratamiento anaerobio

Los motivos por el empleo del proceso de tratamiento anaerobio puede explicarse teniendo en cuenta las ventajas de estos procesos En la Tabla 2.1 se resumen tanto las ventajas como las desventajas del tratamiento anaerobio.

Ventajas	Desventajas
<ul> <li>Se requiere menos energía</li> <li>Hay menor producción de lodos</li> <li>Menor cantidad de nutrientes requeridos</li> <li>Producción de metano, fuente potencial de energía</li> </ul>	<ul> <li>Largos períodos de arranque</li> <li>Puede requerir la adición de algún ión específico o de alcalinidad</li> <li>Puede requerir tratamientos posteriores para alcanzar la normatividad</li> <li>No es posible la remoción de fósforo y ni-</li> </ul>
<ul> <li>Menor volumen de los reactores</li> <li>Con aclimatación, se pueden transformar</li> </ul>	<ul> <li>trógeno</li> <li>Son más sensibles a los efectos adver- sos de las bajas temperaturas en las ta-</li> </ul>
<ul><li>una mayor cantidad de compuestos</li><li>Rápida respuesta a la adición de sustrato</li></ul>	<ul> <li>sas de reacción</li> <li>Son susceptibles de perturbarse debido a sustancias tóxicas</li> </ul>
después de largos períodos sin alimen- tarse	<ul> <li>Potencial producción de olores y gases corrosivos</li> </ul>

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de los tratamientos anaerobios (Metcalf & Eddy,
2003)

Los procesos anaerobios pueden ser productores de energía en vez de consumidores como los son los procesos aerobios. Un balance de energía comparando ambos procesos se muestra en la tabla 2.2, para un agua residual a 20° C, con las siguientes características: flujo de 100 m<sup>3</sup>/d y 10 kg/m<sup>3</sup> de DQO (Metcalf & Eddy, 2003).

Tabla 2.2. Comparación de un balance de energía entre los procesos aerobios y anaerobios. (Metcalf & Eddy. 2003)

Enorgía	Valores, kJ/d	
Ellergia	Anaerobio	Aerobio
Aireación <sup>a. b.</sup>		-1.9 x 10 <sup>6</sup>
Metano producido <sup>c, d</sup>	12.5 x 10 <sup>6</sup>	
Incremento de la temperatura de agua residual a 30° C	-4.2 x 10 <sup>6</sup>	
Energía neta, kJ/d	8.3x 10 <sup>6</sup>	-1.9 x 10 <sup>6</sup>

Oxígeno requerido = 0.8 kg/ kg DQO removida

• Eficiencia de aireación = 1.52 kg O<sub>2</sub>/kWh y 3600 kJ = 1 kWh

• Producción de metano = 0.35 m<sup>3</sup>/kg DQO removida.

<sup>d</sup>Contenido de energía del metano = 35 846 kJ/m<sup>3</sup> (a 0°C y 1 atm)

La fuerza del agua residual es importante para poder hacer un comparativo, ya que si la concentración del agua residual fuera de 1270 mg/L de DQO, se requeriría la misma cantidad de energía para ambos procesos. A una menor concentración de DQO, el proceso aerobio requerirá menor energía. Sin embargo, la recuperación de calor del proceso anaerobio modificaría estos valores. Además, la menor producción de biomasa, sigue siendo una de sus principales ventajas (Metcalf & Eddy, 2003).

## 2.3. Clasificación de los reactores anaerobios (Noyola-Robles et al., 2013)

La clasificación normal de las numerosas configuraciones de reactores anaerobios se hace con base en generaciones, considerando que cada una de ellas tiene características semejantes y que el paso de una a otra se debe a mejoras de proceso que los hacen más compactos y capaces de soportar mayores cargas orgánicas.

### 2.3.1 Reactores anaerobios de la primera generación

Fundamentalmente, los reactores de primera generación son sistemas en su mayoría con biomasa sedimentada y sin mezclado, lo que limita grandemente la trasferencia de masa (sustrato) entre el medio líquido y los microorganismos. Además, no tienen sistemas para incrementar su temperatura.

#### 2.3.1.1 Fosas sépticas

El tanque séptico es el dispositivo primordial del sistema de fosa séptica ya que en éste se separa la parte sólida de las aguas residuales por un proceso de sedimentación simple o bien por flotación natural. En los lodos sedimentados se ejecuta la digestión o degradación anaerobia en condiciones adversas, debido a la falta de mezclado y a la temperatura ambiente. Estas condiciones se ven reducidas en cierto grado por el largo tiempo de residencia del lodo dentro del sistema, regularmente de uno a dos años (Figura 2.1).



Fig. 2.1. Tanque séptico (Noyola-Robles et al., 2013)

#### 2.3.1.2 Tanques Imhoff

El tanque Imhoff tiene habitualmente una forma rectangular con una tolva en la parte inferior y está completado por una cámara superior que recibe el agua residual y que tiene la función de separar los sólidos de rápida sedimentación. Este material pasa a la cámara inferior a través de una apertura conformada por mamparas de concreto donde será sedimentada y digerida de manera parecida a lo que ocurre en una fosa séptica. De la configuración del tanque se obtienen las ventajas de corregir la sedimentación de los sólidos al no tener turbulencia por las burbujas de biogás concebidas en la zona de digestión y de retener en modo más eficiente los lodos al no ser deslizados por los flujos elevados que pueden aparecerse en ciertas horas del día (Figura 2.2).



Fig. 2.2. Tanque Imhoff (Noyola-Robles et al., 2013)

#### 2.3.1.3. Lagunas anaerobias

Las lagunas anaerobias consisten en tanques profundos (hasta 10 m) habitualmente sin cubierta para captar el biogás. En consecuencia, un punto primordialmente problemático son los malos olores concebidos en estos sistemas y la problemática del calentamiento global ya que el metano tiene casi 20 veces el efecto invernadero de una molécula de bióxido de carbono. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de una laguna anaerobia.



Fig. 2.3. Laguna anaerobia (Noyola-Robles et al., 2013)

### 2.3.1.4 Digestor o reactor anaerobio convencional (sin mezcla)

Este sistema se ha aplicado para la estabilización de sólidos de aguas residuales altamente concentradas, así como de los lodos de desecho procedentes del proceso de lodos activados. Consiste de un tanque cerrado sin agitación y sin calentamiento, en donde el desecho a tratar se estratifica en zonas definidas. La zona microbiana activa ocupa cerca del 30% del volumen total del tanque. Tiene tiempos de residencia hidráulica mayores a 60 días (Figura 2.4).



Fig. 2.4. Digestor de baja tasa (Noyola-Robles et al., 2013)

#### 2.3.1.5. Digestor o reactor anaerobio de alta tasa (con mezcla y calentamiento)

Este sistema posee la misma función que el digestor o reactor anaerobio convencional. No obstante, la diferencia entre este sistema y el convencional consiste en el mezclado y control de temperatura mediante calentamiento del medio. El mezclado del tanque favorece la interacción entre el sustrato a degradar y el microorganismo lo cual, asociado al incremento de la temperatura del interior al valor óptimo (entre 34 y 37°C), aumenta la eficacia de la digestión frente a la variante convencional. Esto provoca la reducción del tiempo de residencia hidráulica (y de retención celular) a valores que fluctúan entre los 15 a 20 d y tanques de volumen menor (Figura 2.5).



Fig. 2.5. Digestor de alta tasa (Noyola-Robles et al., 2013)

## 2.3.1.6. Reactor de contacto anaerobio

Consiste fundamentalmente en un reactor completamente mezclado y calentado conectado a un decantador que separa la biomasa para que sea recirculada al reactor. El inconveniente en este sistema lo establece la adecuada separación de los lodos anaerobios en el decantador, pues tienen tendencia a flotar, debido a las burbujas de biogás atrapadas en el interior del flóculo. Esto se soluciona colocando un sistema de desgasificación entre el reactor y el decantador, que funciona con mezclado y bajo un ligero vacío para su extracción (Figura 2.6).



## 2.3.2. Reactores de segunda generación

La segunda generación comienza al lograr retener la biomasa en el sistema mediante la formación de una biopelícula sobre un empaque, o bien por la retención por sedimentación de un lodo denso activo, con la suficiente mezcla en la cama de lodos para favorecer la transferencia de masa. En estos sistemas se acrecienta el tiempo de retención celular sobre el tiempo de residencia hidráulica, lo que se resulta en reactores más compactos y capaces de recibir una mayor carga orgánica volumétrica.

#### 2.3.2.1. Filtro anaerobio

Este sistema radica en un reactor inundado de flujo ascendente o descendente empacado con soportes plásticos o piedras de 3 a 5 cm de diámetro promedio. El agua residual traspasa el lecho empacado permitiendo la interacción entre el sustrato en el agua residual y el microorganismo adherido al empaque. Debido a que en este sistema el microorganismo se encuentra adjunto al empaque, su tiempo de retención celular es mayor al tiempo de residencia hidráulica manejado (Figura 2.7).



### 2.3.3. Reactores de tercera generación

En la tercera generación se mejora en la transferencia de masa del sistema al conjuntar una alta velocidad de flujo ascendente en el reactor, lo que asociado a la elevada producción de biogás, consecuencia a su vez de la mayor carga volumétrica que pueden recibir estos reactores, provoca una fuerte mezcla en la cama de lodos, alcanzando su expansión y fluidificación.

## 2.3.3.1. Reactores de lecho expandido o fluidificado

Los reactores de alta tasa de tercera generación son aquellos que manejan con la biomasa expandida o fluidificada. El nombre dado internacionalmente para este tipo de reactores es el de *EGSB* por sus siglas en inglés (*expanded granular sludge blanket*) y de lecho fluidificado, según sea el caso. El reactor *EGSB* es completamente dependiente de la adecuada granulación del lodo, ya que de otro modo, el lodo saldría con el efluente. El lecho fluidificado se apoya en material de empaque de pequeño tamaño (no mayor a un milímetro de diámetro por lo general) donde se adhiere la biopelícula anaerobia (Figura 2.8).



Fig. 2.8. Reactor anaerobio de lecho expandido (EGSB) (Noyola-Robles et al., 2013)

## 2.4 Generalidades de proceso anaerobio (digestión)

Se denomina digestión anaerobia al proceso en el cual la materia orgánica es convertida en metano, dióxido de carbono e hidrógeno, en ausencia de oxígeno y a causa de la acción combinada de diferentes poblaciones bacterianas. La formación de metano y dióxido de carbono corresponde a la última etapa de una serie de reacciones en las cuales los compuestos orgánicos son degradados completamente (Díaz-Baez et al., 2002). En la Figura 2.9 se muestra la secuencia de la degradación del sustrato durante la digestión propuesta por Gujer y Zehnder (1983).



Fig. 2.9. Procesos de conversión en la digestión anaerobia (Gujer y Zehnder, 1983)

#### 2.4.1. Etapas de la digestión

La digestión anaerobia se caracteriza por la existencia de varias fases consecutivas, las cuales se diferencian en el proceso en el que el sustrato (el alimento de los microorganismos) se va degradando, produciéndose en cadena los diferentes tipos de bacterias. Este proceso lo ejecuta un consorcio de microorganismos las cuales son responsables de la producción de biogás a partir de materiales orgánicos. Esta materia prima o sustrato se encuentra en muchos desechos en forma de polímeros como hidratos de carbono (celulosa, hemicelulosa, almidón, etc.), aceites, grasas y proteínas (Kothari et al., 2014). El proceso de descomposición anaerobia se divide en cuatro fases o etapas principales que se explican a continuación:

#### 2.4.1.1. Hidrólisis

La materia orgánica polimérica no puede ser aprovechada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles que puedan atravesar la membrana celular. La hidrólisis es, por tanto, el primer paso necesario para la degradación anaerobia de substratos orgánicos complejos. La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares excretadas por las bacterias. La etapa hidrolítica puede ser la etapa limitante de la velocidad del proceso global, sobre todo tratando residuos con alto contenido en sólidos. Incluso en casos donde las fases acidogénicas o metanogénicas son consideradas como pasos limitantes, la hidrólisis puede afectar el conjunto del proceso (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

Cualquier substrato orgánico se compone de los tres tipos básicos de macromoléculas: hidratos de carbono, proteínas y lípidos. La hidrólisis de cada tipo de compuesto se realiza por diferentes grupos enzimáticos. El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso dependen de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica particulada, etc. Los hidratos de carbono son compuestos orgánicos que se degradan directamente a CO<sub>2</sub> y agua en condiciones aerobias y a metano, hidrógeno, etc., en condiciones anaerobias. Las proteínas son hidrolizadas por proteasas en proteosas, peptonas, péptidos y aminoácidos. Hay proteasas extracelulares, conocidas como proteinasas que atacan la proteína entera y las peptidasas, intracelulares, que cortan aminoácidos del extremo de proteínas y péptidos. Los aminoácidos producidos son degradados a ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrógeno, amonio y sulfuro reducido.

La degradación de lípidos en ambientes anaerobios consiste en una ruptura inicial de las grasas por un grupo de enzimas hidrolíticas (lipasas) en los correspondientes ácidos grasos de cadena larga y moléculas de glicerol o galactasa. Una molécula de fosfolípidos produce un equivalente de ácido fosfórico, uno de glicerol y dos de ácidos grasos.

#### 2.4.1.2. Acidogénesis

Las moléculas orgánicas solubles son degradadas por varios organismos constituyendo compuestos que pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas (ácido acético, ácido propiónico, ácido butirico, H<sub>2</sub>) y compuestos orgánicos más reducidos (láctico, etanol, propiónico, butírico, principalmente) que tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas a substratos que puedan utilizar las metanogénicas (Stams, 1994). Las proporciones entre los productos de la biodegradación varían en función del consumo de H<sub>2</sub> por parte de las bacterias que utilizan hidrógeno. Cuando el H<sub>2</sub> es eliminado de forma eficiente las bacterias acidogénicas no producen compuestos reducidos como el etanol, favoreciendo la producción de H<sub>2</sub> y la liberación de energía en forma de ATP (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). La actividad de algunas bacterias hidrolíticas y acetogénicas depende de la concentración de H<sub>2</sub>, siendo posible sólo a valores muy bajos de presión parcial de H<sub>2</sub>. La eliminación continua de H<sub>2</sub> mediante oxidación por CO<sub>2</sub> (bacterias metanogénicas hidrogenotróficas) estimula la acción de las bacterias fermentativas, al eliminar un producto de la reacción (Boone y Xun, 1987). La principal ruta metabólica de degradación de glucosa para formar ácidos orgánicos es la de Embden-Meyerhof (Figura 2.10), que tiene como principal intermediario el piruvato (Mosey, 1983).



Fig. 2.10. Simplificación de las rutas metabólicas de degradación de la glucosa por las bacterias acidogénicas (Mosey, 1993)

La biodegradación de los glúcidos se efectúa por varios tipos de microorganismos, siguiendo diferentes rutas metabólicas en función del organismo responsable y obteniendo productos finales diferentes. Los principales microorganismos encontrados son los que producen ácido butírico o butanol, básicamente del género *Clostridium*, que convierten la glucosa y algunos aminoácidos en ácido butírico, ácido acético, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. La glucosa se convierte en piruvato mediante la ruta Embden-Meyerhof y el piruvato se desdobla a acetil-CoA y CO<sub>2</sub> (Madigan et al., 2003). El acetil-CoA se reduce en los productos de biodegradación empleando como transportador de electrones el NADH derivado de las reacciones glucolíticas de la ruta Embden-Meyerhof (Metzler, 1981). Las proporciones de los varios productos se modifican por la duración y las condiciones de la biodegradación, siendo el ácido butírico y el ácido acéti-co los productos mayoritarios si el pH se mantiene alcalino (Madigan et al., 1998).

Las bacterias ácido-propiónicas, del género Propionibacterium, llevan a cabo un proceso distinto, conocido como degradación ácido-propiónica, en el que se produce la degradación del ácido láctico, carbohidratos y polihidroxialcoholes, produciendo, principalmente, los ácidos propiónico, succínico y acético y CO<sub>2</sub>. Sus requerimientos nutricionales son complejos y se reproducen con lentitud. Las diferencias en el metabolismo respecto a los géneros Clostridium se producen a partir de la formación del piruvato por la ruta Embden-Meyerhof (Metzler, 1981).

#### 2.4.1.3. Acetogénesis

Mientras que algunos productos de la biodegradación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos (H<sub>2</sub> y acetato), otros (valeriato, butirato, propionato, algunos aminoácidos, etc.) necesitan ser transformados en productos más sencillos, acetato e hidrógeno, a través de las bacterias acetogénicas (Tabla 2.2). Representantes de los microorganismos acetogénicos son *Syntrophomonas wolfei* y *Syntrophobacter wolini* (Boone y Bryant, 1980). Los procesos acetogénicos son energéticamente difíciles, por lo que necesitan ser "ayudados" por los organismos metanogénicos u otros organismos consumidores de hidrógeno (Stams, 1994) y la energía libre de la reacción depende de la presión parcial de hidrógeno del medio. Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados *homoacetogénicos*, que consumen H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, y producen acetato. Los principales exponentes son *Acetobacterium woodii o Clostridium aceticum*. Este tipo de bacterias son capaces de desarrollarse heterotróficamente en glúcidos, al contrario de los metanogénicos, siendo más parecidos a los hidrolíticos que a los metanogénicos, a pesar de utilizar los mismos substratos (Madigan et al., 1998).

Reacciones acetogénicas	
Etanol y láctico	
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2$	+ 9,6
Lactato <sup>-</sup> + 2 $H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2 + HCO_3^-$	
Ácidos grasos	
$CH_{3}COO^{-} + 4 H_{2}O \rightarrow H^{+} + 4 H_{2} + 2 HCO_{3}^{-}$	+ 104,6
Popionato <sup>-</sup> + 3 $H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3 H_2$	+ 76,1
Butirato <sup>+</sup> + 2 $H_2O \rightarrow 2 CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2$	+ 48,1
Valerato <sup>-</sup> + 3 $H_2O \rightarrow 3 CH_3COO^- + 2 H^+ + 4 H_2$	+ 96,2
Aminoácidos	
Alanina + 3 $H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + NH_4^+ + H^+ + 2 H_2$	+ 7,5
Aspartato <sup>-</sup> + 4 $H_2O \rightarrow CH_3COO^-$ + 2 $HCO_3^-$ + $NH_4^+$ + $H^+$ + 2 $H_2$	- 14,0
Leucina + 3 $H_2O \rightarrow Isovalerato^- + HCO_3^- + NH_4^+ + H^+ + 2 H_2$	+ 4,2
Glutamato <sup>-</sup> + 4 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ Popionato <sup>-</sup> + 2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + 2 H <sub>2</sub>	
Glutamato <sup>-</sup> + 7 $H_2O \rightarrow 3 CH_3COO^- + HCO_3^- + 3 NH_4^+ + H^+ + 5 H_2$	+ 10,3

Tabla 2.3. Reacciones acetogénicas que ocurren en los sistemas anaerobios (Stams,1994)

#### 2.4.1.4. Metanogénesis

Los microorganismos metanogénicos pueden ser considerados como los más significativos dentro del consorcio de microorganismos anaerobios, ya que son los responsables de la formación de metano y de la eliminación del medio de los productos de los grupos anteriores, siendo, además, los que dan nombre al proceso general de *biometanización*. Las bacterias metanogénicas son las responsables de la formación de metano a partir de substratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, formato, metanol y algunas metilaminas. Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio *Archaea* y, morfológicamente, pueden ser bacilos cortos y largos, cocos de varias ordenaciones celulares, células en forma de placas y metanógenos filamentosos, existiendo tanto Gram positivos como Gram negativos.
Todas las bacterias metanogénicas que se han estudiado, realmente arqueas, aunque todavía hay muchas personas que les llaman bacterias, poseen varias coenzimas especiales, siendo la coenzima M, la que participa en el paso final de la formación de metano (Madigan et al., 1998).

Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del substrato principal, dividiéndose en los *hidrogenotróficos*, que consumen hidrógeno y ácido fórmico, y los metilotrópicos o *acetoclásticos*, que consumen grupos metilos del acetato, metanol y algunas aminas (Cairó y París, 1988). Las principales reacciones metanogénicas se recogen en la Tabla 2.3.

La mayoría de los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H<sub>2</sub> como aceptor de electrones, mientras que sólo dos géneros son capaces de utilizar el acetato (Koch y Zinder, 1984). A pesar de ello, en ciertos ambientes anaerobios, éste es el principal precursor del metano, considerándose que alrededor del 70% del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir de acetato. Los dos géneros que tienen especies acetotróficas son *Methanosarcina* y *Methanothrix*, siendo el principal exponente *Methanosarcina barkeri*, que es capaz de desarrollarse en diversos substratos, entre los que están H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, acetato, metanol, metilaminas y CO (Cairó y París, 1988).

Diversos compuestos se han descrito como inhibidores de la reproducción de los microorganismos metanogénicos. Entre los más conocidos están el nitrógeno amoniacal, los ácidos grasos de cadena larga, ácidos grasos volátiles, algunos cationes, etc. No todos los grupos de metanogénicos resultan igualmente inhibidos por los mismos compuestos. La inhibición por amoníaco libre es más fuerte para los metanogénicos acetoclásticos que para los hidrogenotróficos (Hansen et al., 1998).

Reacciones hidrogenotróficas	∆G° (kJ)
$4 \text{ H}_2 + \text{H}^+ + 2\text{HCO3}^- \rightarrow \text{Acetato} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	- 104,6
$4 \text{ H}_2 + \text{S} \rightarrow 4 \text{ HS}^- + 4\text{H}^+$	- 112
$4 \text{ H}_2 + 2 \text{ HCO3}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	- 135,6
$4 \text{ H}_2 + \text{H}^+ + 4 \text{ SO4}^{2\text{-}} \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$	- 151,9
$4 H_2 + 4 Fumarato \rightarrow 4 Succinato$	- 344,6
$4 \text{ H}_2 + \text{NO}_3^- + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{NH4}^+ + 3 \text{ H}_2\text{O}$	- 599,6
Interconversión Formato-Hidrógeno	
$H_2 + HCO3^- \rightarrow Formato + H_2O$	- 1,3
Metanogénesis acetoclástica	
Acetato + $H_2O \rightarrow HCO3^- + H_2O$	- 31,0
Metanogénesis a partir de otros sustratos	
Fórmico: 4 HCOOH $\rightarrow$ CH <sub>4</sub> + 3 CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	
Metanol: 4 CH <sub>3</sub> OH $\rightarrow$ 3 CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	
Trimetil-amina: 4 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N + 6 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 9 CH <sub>4</sub> + 3 CO <sub>2</sub> + 4 NH <sub>3</sub>	
Dimetil-amina: 2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3 CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> + 2 NH <sub>3</sub>	
Monometil-amina: 4 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3 CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> + 4 NH <sub>3</sub>	

Tabla 2.4. Principales reacciones metanogénicas y otras consumidoras de hidrógeno(adaptada de Stams, 1994 y Ferguson y Mah, 1987)

# 2.4.2 Parámetros que influyen en el proceso de digestión o degradación anaerobia

El producto de interés al momento de llevar a cabo un proceso de digestión anaerobia es el biogás, sin embargo existen un número de parámetros que influencian la formación del metano. La máxima producción se obtiene cuando estos parámetros se mantienen en los rangos óptimos (Kothari et al., 2014).

# 2.4.2.1. Temperatura

Comúnmente, a altas temperaturas las tasas de reacciones químicas y biológicas son más rápidas que a bajas temperaturas. La velocidad de reacción de los procesos biológicos dependen de la velocidad de reproducción de los microorganismos responsables, que a su vez es dependiente de la temperatura (van Lier, 1995).

El proceso anaerobio se origina en la naturaleza en un amplio rango de temperaturas, que van desde 0 a 97°C La eficiencia del proceso, no obstante, es muy diferente en función de la temperatura del medio. Se habla de tres rangos principales de temperatura, psicrofílico (por debajo de 25°C), mesofílico (entre 25 y 45°C) y termofílico (entre 45 y 65°C), siendo la tasa máxima específica de crecimiento ( $\mu_{max}$ ) mayor conforme aumenta la temperatura (van Lier et al., 1993). Dentro de cada rango de temperatura existe un intervalo en que dicho parámetro se hace máximo. Será interesante, por tanto, trabajar en torno a este punto (Figura 2.11).



Fig. 2.11. Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura (van Lier et al., 1993)

La temperatura más empleada en la digestión de residuos es dentro del rango mesofílico, alrededor de 35 a 37°C, aunque hay cierta tendencia en los últimos años a pasar al rango termofílico tanto para conseguir una mayor velocidad del proceso, como para mejorar la destrucción de organismos patógenos y, cuando se tienen efluentes calientes, pues no es necesario enfriarlos para introducirlos al reactor.

La producción de biogás, en ausencia de inhibidores, aumenta con la temperatura, puesto que aumenta la tasa de reproducción de los microorganismos. Temperaturas más bajas implican tiempos de retención y de residencia más largos y, por tanto, mayores volúmenes de reactor. La tasa de hidrólisis también aumenta con la temperatura (Veeken y Hamelers, 1999), por lo que el régimen termofílico puede tener gran interés al tratar residuos en los que la hidrólisis sea la etapa limitante, como los residuos con alto contenido en componentes lignocelulósicos.

La sensibilidad a los cambios de temperatura ambiental depende de diversos factores, principalmente del grado de adaptación del cultivo, del modo de operación y del tipo de biorreactor. En el rango termofílico un aumento brusco de la temperatura puede provocar un importante descenso en la producción de gas, mientras que una bajada puede suponer un descenso en la producción de gas, pero completamente reversible (van Lier et al., 1993).

# 2.4.2.2. Valores de pH y alcalinidad

Los diferentes grupos bacterianos presentes en el proceso de digestión anaerobia presentan unos niveles de actividad óptimos para valores de pH próximos a la neu-tralidad:

- Fermentativos: entre 7,2 y 7,4.
- Acetogénicos: entre 7,0 y 7,2.
- Metanogénicos: entre 6,5 y 7,5.

El pH es una de las variables utilizadas en el diagnóstico de los sistemas anaerobios ya que muchos fenómenos tienen influencia sobre el mismo. Un ejemplo de ello son las situaciones de acidificación de un reactor anaerobio provocadas por desequilibrios en la producción y consumo de ácidos orgánicos volátiles. La acumulación de éstos provoca un descenso en el pH, que será más o menos acusado en función de la alcalinidad del medio. Una de las consecuencias derivadas de un descenso del pH

a valores inferiores a 6 es que el biogás generado es muy pobre en metano y, por tanto, presenta peores cualidades energéticas (Wheatley, 1990).

La alcalinidad es la capacidad de un sistema para mantener un pH determinado. Es una medida de la capacidad amortiguadora (*buffer* en inglés) del sistema. En cuanto mayor sea la alcalinidad, se podrá mantener un pH a pesar de un aumento en la generación de H<sup>+</sup>. En los sistemas donde se realiza la digestión, el amortiguamiento del pH se debe a la presencia de carbonatos, en particular la capacidad amortiguadora de la especie bicarbonato Estudios previos han demostrado que valores de alcalinidad del bicarbonato por encima de 2500 mg/L, aseguran un buen control del pH y una adecuada estabilidad del sistema.

$$\alpha = \frac{Alcalinidad \ a \ pH \ 5.75}{Alcalinidad \ a \ pH \ 4.3}$$

Se propone simplemente determinar la alcalinidad titulando hasta un valor de pH 5.75 aparte del valor 4.3, ya que en este valor se mide la capacidad amortiguadora de los bicarbonatos del sistema respecto a la disociación de todos los ácidos débiles involucrados, precisamente los AGV. Cuanto más cercano a la unidad es el valor de  $\alpha$ , el sistema es más estable y se puede proceder al incremento de carga. (Jenkins et al, 1983).

# 2.4.2.3. Ácidos grasos volátiles

La concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) producto de la hidrólisis tiene una gran importancia en el proceso de digestión. Estos compuestos pueden llegar a acidificar el reactor provocando el fallo del proceso implicando la no transformación a metano de los compuestos carbonosos. En condiciones normales de operación la concentración de AGV en el efluente debe ser muy baja o inapreciable, inferior a 100 mg/L. Por el contrario, si existe una fuerte concentración puede provocar inhibición a las bacterias formadoras de metano. La relación de AGV/alcalinidad, también es indicadora de estabilidad; una relación superior a 0.4 es indicadora de fallo inmediato (WPCF, 1987).

# 2.4.2.4. Nutrimentos

El proceso anaerobio se caracteriza, frente a procesos aerobios, por los bajos requerimientos de nutrientes, debido primordialmente a los bajos índices de producción de biomasa. A pesar de ello, la biomasa necesita para su desarrollo el suministro de una serie de nutrientes minerales, además de una fuente de carbono y de energía. Para determinados procesos necesita, además, compuestos orgánicos especiales, como vitaminas. Los principales nutrientes del sistema anaerobio son nitrógeno, azufre, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio, riboflavina y vitamina B12 (Speece, 1985). Los valores mínimos necesarios para el correcto crecimiento de los microorganismos se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.5. Rangos de concentración de nutrientes, necesarios para el correcto desarro-         Ilo de las bacterias anaerobias (Henze, 1995)							
		g/kg SSV	g/kg DQO (B)				

	g/kg SSV	g/kg DQO (B)
Nitrógeno	80-120	55-85
Fósforo	10-25	7-18
Azufre	10-25	7-18
Hierro	5-15	4-11

# 2.4.2.5. Velocidad de carga orgánica y tiempo de retención

Los tiempos de retención y residencia, junto con la velocidad de carga orgánica, condicionado por el tipo de sustrato, son los principales parámetros de diseño ya que determinan el volumen del digestor. El tiempo de residencia hidráulica (TRH) indica el tiempo de permanencia de una fase acuosa en un digestor para que toda la materia orgánica biodegradable se transforme en biogás. Depende del tipo de materia orgánica y sus características, así como de las condiciones de operación. En los sistemas de mezcla completa, el TRH coincide con el tiempo de retención celular, TRC, por lo que el tiempo de residencia deberá ser suficiente para asegurar el desarrollo de la población bacteriana. Al aumentar el TRH, aumenta el grado de degradación de la materia orgánica y la producción de biogás, aunque este valor depende en gran medida del tipo de reactor utilizado y del residuo a tratar (Wheatley, 1990). La velocidad de carga orgánica (VCO) es la cantidad de materia orgánica añadida al reactor en un determinado tiempo y por unidad de volumen, siendo directamente dependiente de la concentración de sustrato y de los tiempos de residencia y retención fijados. En ausencia de inhibidores, altas cargas orgánicas proporcionan altas producciones volumétricas de biogás, aunque también aumenta el riesgo de sobrecargas puntuales que conllevan a la acidificación del reactor.

# 2.5. Tratamiento de las vinazas

El tratamiento puede realizarse mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, conocido con las siglas RALLFA, el cual se refiere a una clase especial de reactor también conocido como de "alta tasa" para el tratamiento de aguas residuales. En el RALLFA el agua residual asciende a través de un lecho de lodo anaerobio donde los microorganismos transforman la materia orgánica para llevar a cabo su metabolismo. El movimiento ascendente de las burbujas de gas realiza la labor de homogeneizar el reactor sin necesidad de partes mecánicas. En la parte superior del reactor, se encuentra una campana invertida en la cual la fase acuosa es separada de los sólidos del lodo y del gas de tal forma que el gas y el efluente se pueden colectar por separado, sin que se extraigan los gránulos de lodo (Figura 2.12).





El lecho de lodo está compuesto de microorganismos anaerobios pertenecientes a los dominios archaea y bacteria; que se distribuyen formando gránulos y llevando a cabo procesos de acidogénesis, acetogénesis, metanogénesis y reducción de sulfatos; además de producción de biogás compuesto por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S (Castro-González, 2004).

# 2.6. Diseño de un RALLFA

El diseño simple del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente lo ha colocado como un proceso muy eficaz para el tratamiento de aguas residuales. Este éxito se puede atribuir a la retención adecuada de los lodos granulares con alta actividad específica, que permite un buen rendimiento y, por lo tanto, un adecuado tratamiento a altas tasas de carga orgánica (Kato et al., 1994).

Para su diseño hay que considerar que influye:

- La dimensión.
- Sistemas de distribución del influente.
- Separador de tres fases.
- Sedimentador.
- Purga y posible reciclado del efluente.
- La determinación de la producción de biogás, que es un reflejo de la actividad microbiana y, por tanto, del nivel de degradación del sustrato alimentado.
- La medición del pH, ya que se debe mantener un valor de entre 6.6 y 7.6 para asegurar el desarrollo y la actividad óptimos de los microorganismos.
- La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).
- Velocidad superficial admisible.
- Temperatura mínima del agua residual.
- Máxima carga diaria.

- Eficiencia requerida.
- Se requiere estabilizar el lodo.

# 2.6.1. Criterios de diseño (Lettinga et al., 1980)

Uno de los aspectos más importantes de los reactores UASB es su capacidad para desarrollar y mantener un lodo con una actividad elevada y con excelentes características de sedimentación. Para lograr esto, se deben tomar varias medidas en relación con el diseño y operación del sistema. Los principales criterios de diseño de los reactores que tratan residuos orgánicos se muestran a continuación.

# 2.6.1.1. Carga hidráulica volumétrica

La carga hidráulica volumétrica es el volumen de agua residual que recibe diariamente el reactor, por unidad de volumen.

$$CHV = \frac{Q}{V}$$
(2.1)

donde:

CHV = carga hidráulica volumétrica (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>·d)

$$Q = \text{caudal} (\text{m}^3/\text{d})$$

V = volumen total del reactor (m<sup>3</sup>)

La carga hidráulica volumétrica no debería superar el valor de 5.0 m<sup>3</sup> /m<sup>3</sup>·d, lo que es equivalente a un tiempo mínimo de retención hidráulico de 4.8 horas. El diseño de reactores con valores mayores de carga hidráulica (o menores tiempos de retención hidráulico) pueden ser perjudicial para la operación del sistema en relación a los siguientes aspectos:

 Pérdida excesiva de biomasa que sufre lavado con la corriente efluente, debido a elevadas velocidades de flujo ascendente en las zonas de digestión y de sedimentación • Tiempo de retención de sólidos reducido (edad de lodos), y su consecuente descenso del grado de estabilización de los sólidos

• La posibilidad de fallo del sistema, cuando el tiempo de residencia de la biomasa en el sistema es más corto que la velocidad de crecimiento

### 2.6.1.2. Tiempo de residencia hidráulica

El tiempo de retención hidráulico es el recíproco de la carga hidráulica volumétrica.

$$t = \frac{1}{CHV} \tag{2.2}$$

donde:

t = tiempo de residencia hidráulica (d)

$$t = \frac{V}{Q} \tag{2.3}$$

Por lo tanto, conociendo el caudal de la corriente de entrada y suponiendo un cierto tiempo de residencia hidráulica de diseño, el volumen se puede calcular del siguiente modo:

$$V = Q \cdot t \tag{2.4}$$

### 2.6.1.3. Velocidad de carga orgánica

La velocidad de carga orgánica se define como la cantidad de materia orgánica aplicada diariamente al reactor, por unidad de volumen:

$$L_{v} = \frac{Q \cdot S_{o}}{V} \tag{2.5}$$

donde:

 $L_v$  = velocidad de carga orgánica (kgDQO/m<sup>3</sup>·d)

 $Q = \text{caudal} (\text{m}^3/\text{d})$ 

 $S_o$  = concentración de sustrato en el influente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

V = volumen total del reactor (m<sup>3</sup>)

#### 2.6.1.4. Velocidad de carga biológica (velocidad de carga de lodos)

La velocidad de carga biológica o de lodos se refiere a la cantidad de material orgánica aplicada diariamente al reactor, por unidad de biomasa presente:

$$L_s = \frac{Q \cdot S_o}{M} \tag{2.6}$$

donde:

 $L_s$  = velocidad de carga biológica o de lodos (kgDQO/kgSV·d)

Q = caudal medio del influente (m<sup>3</sup>/d)

 $S_o$  = concentración del sustrato del influente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

M = masa de los microorganismos presentes en el reactor (kgSV/m<sup>3</sup>)

Es recomendable que la velocidad de carga biológica inicial durante la puesta en marcha de un reactor anaeróbico varíe entre 0.05 y 0.15 kg DQO/kgSV·d, dependiendo que tipo de efluente se esté tratando. Estas cargas deberían ser incrementadas gradualmente, según la eficacia del sistema. La máxima velocidad de carga biológica depende de la actividad metanogénica del lodo.

### 2.6.1.5. Velocidad ascendente y altura del reactor

La velocidad ascendente del líquido se calcula a partir de la relación entre el flujo del influente y la sección transversal del reactor, según sigue:

$$v = \frac{Q}{A} \tag{2.7}$$

donde:

v = velocidad ascendente (m/hora)

 $Q = caudal (m^3/hora)$ 

A = área transversal de la sección del reactor, en este caso el área superficial (m<sup>2</sup>) o alternativamente, de la relación entre la altura y el TRH:

$$v = \frac{Q \cdot H}{V} = \frac{H}{t}$$
(2.8)

donde:

H =altura del reactor (m)

La velocidad máxima de la corriente ascendente en el reactor depende del tipo de lodo presente y de las cargas aplicadas. Para reactores operando con lodos floculentos o con velocidades de carga orgánica que van de 5.0 a 6.0 kg DQO/m<sup>3</sup>·d, la media de las velocidades de flujo ascendente deben encontrarse entre 0.5 y 0.7 m/hora, con cúspides temporales de hasta 1.5 y 2.0 m/h siendo tolerables durante 2 ó 4 horas. Para reactores operando con lodos granulares, las velocidades de flujo ascendente mayores, alcanzando 10 m/h.

### 2.7. Cinética de la digestión (von Sperling, 2007)

En esta sección se describen las reacciones cinéticas en un tratamiento de aguas residuales así como la cinética en la degradación anaerobia.

#### 2.7.1. Tipos de reacciones cinéticas

La mayoría de las reacciones que tienen lugar en el tratamiento de aguas residuales es lenta y la prueba de su cinética es importante. La *r* de velocidad de reacción es el término usado para representar la desaparición o la formación de una especie de constituyente o química. La relación entre la velocidad de reacción, concentración de los reactivos y el orden de la reacción está dada por la expresión:

$$r = kC^n \tag{2.9}$$

donde:

- $r = tipo de reacción (ML^{-3}T^{-1})$
- k = constante de reacción (T<sup>-1</sup>)
- C = concentración de reactivo (ML<sup>-3</sup>)
- n = orden de reacción

Para diferentes valores de n, existen los siguientes tipos de reacciones:

- *n* = 0 reacción de orden cero
- *n* = 1 reacción de primer orden
- *n* = 2 reacción de segundo orden

Cuando existe más de un reactivo, el cálculo de la tasa de reacción debe tomar en consideración sus concentraciones. Si hay dos productos químicos con concentraciones de *A* y *B*, la tasa es:

$$r = A^n B^m \tag{2.10}$$

La velocidad de orden global de reacción se define como (m + n). Por ejemplo, si el orden global de una reacción se determinó como  $r = kA^2B$ , la reacción es de segundo orden en relación con el reactivo *A* y de primer orden en relación con el reactivo *B*. La velocidad de reacción global es de tercer orden (Tchobanoglous y Schroeder, 1985).

Si se aplica el logaritmo en ambos lados de la ecuación para una reacción con el reactivo de uno solo orden, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\log r = \log k + n \log C \tag{2.11}$$

La visualización de la anterior relación para diferentes valores de n se presenta en la Figura 2.13. La interpretación de la Figura 2.13 es:

 La reacción de orden cero resultados en una línea horizontal. La velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactivo, es decir, es el mismo independientemente de la concentración de reactivos.

- La reacción de primer orden tiene una reacción directamente proporcional a la concentración de reactivo.
- La reacción de segundo orden tiene una reacción tasa proporcional al cuadrado de la concentración de reactivos.

Los órdenes de reacción más frecuentes en tratamiento de aguas residuales son de orden cero y de primer orden. El segundo orden de reacción puede ocurrir con algunas aguas residuales específicas industriales. El orden de reacción no necesariamente necesita ser un número entero y la determinación de laboratorio de las tasas de descomposición de ciertos componentes industriales puede llevar a órdenes de reacción intermedios.



Fig. 2.13. Determinación de la orden de la reacción en una escala logarítmica (Benefield y Randall, 1980)

### 2.7.1.1. Reacciones de orden cero

Las reacciones de orden cero son aquellas en que la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactivo. En estas circunstancias, la tasa de cambio de la concentración (C) del reactivo es constante. Esto supone que la reacción se produce en un reactor discontinuo en que no hay adición o retiro del reactivo durante la reacción. En el caso de un reactivo que desaparece en el reactor de (por ejemplo, a través de mecanismos de descomposición), la tasa de cambio está dada por la ecuación 2.12. El signo menos en el término del lado derecho de la ecuación indica la eliminación del reactivo, mientras que un signo más indica la producción de un componente.

$$\frac{dC}{dt} = -K.C^0 \tag{2.12}$$

$$\frac{dC}{dt} = -K \tag{2.13}$$

La integración de la ecuación 2.13 con C = Co en t = 0 conduce a:

0

$$C = C_0 - K.t \tag{2.14}$$

El desarrollo de la tasa de cambio (dC/dt) con el tiempo según la ecuación 2.13 se puede apreciar en la Figura 2.14. Se observa que la tasa es constante con respecto al tiempo.



Fig. 2.14. Reacciones de orden cero. (a) Cambio de la reacción tipo dC/dt con el tiempo. (b) cambio de la concentración C con el tiempo (von Sperling, 2007)

#### 2.7.1.2. Reacciones de primer orden

Las reacciones de primer orden son aquellas en las que el orden de reacción es proporcional a la concentración del reactivo. Por lo tanto, en un reactor discontinuo, la velocidad de cambio de la concentración de reactivo *C* es proporcional a la concentración de reactivo en un momento dado. Suponiendo que una reacción en la que se suprime el constituyente, la ecuación asociada es:

$$\frac{dC}{dt} = -K.C^{1}$$

$$o$$

$$\frac{dC}{dt} = -K.C$$
(2.15)
(2.16)

El desarrollo de la tasa de cambio (dC/dt) con el tiempo según la ecuación 2.16 se presenta en la Figura 2.15. Se observa que la tasa disminuye linealmente con el tiempo. Integrando la ecuación 2.16 de *C* = *Co* en t = 0 conduce a:

dt

$$\ln C = \ln C_o - K.t \tag{2.17}$$

$$C = C_o e^{-Kt} \tag{2.18}$$

La ecuación 2.18 se grafica en la Figura 2.15.

Varias reacciones en el tratamiento de aguas residuales siguen una cinética de primer orden. La estabilización biológica de la materia orgánica puede ser representada por la reacción de pseudo-primer orden. Aunque se trata de varios componentes, como la concentración de oxígeno, el número de microorganismos y la concentración de la materia orgánica, el orden puede ser proporcional a la concentración de un componente (materia orgánica, en este caso), siempre y cuando los demás están en la abundancia relativa (Arceivala, 1981). Sin embargo, si la materia orgánica está disponible en concentraciones bajas, la reacción se produce como una reacción de primer orden.



Fig. 2.15. Reacciones de primer orden. (a) Cambio de la reacción tipo dC/dt con el tiempo. (b) Cambio de la concentración C con el tiempo (von Sperling, 2007)

Este aspecto se discute en sustancias individualmente pueden mostrar cinética de orden cero, pero los sustratos complejos en que muchas de estas sustancias son agregados pueden sufrir una tasa de decaimiento que sigue una reacción de primer orden. Inicialmente, cuando la mayoría de los componentes ser simultáneamente (consumido), la velocidad de eliminación global es alta. Sin embargo, la velocidad puede ser más lenta, cuando sólo los componentes difícilmente degradables la mayoría todavía están presentes. En este caso, la velocidad de reacción global puede asemejarse a una típica reacción de primer orden (Arceivala, 1981).

### 2.7.1.3. Reacciones de saturación

Otra expresión utilizada para describir las velocidades de tratamiento de aguas residuales con sistemas biológicos se basa en reacciones enzimáticas, cuya cinética fue propuesta por Michaelis y por Menten. Puesto que la descomposición bacteriana consiste en una serie de reacciones catalizadas por enzimas, la estructura de la expresión de Michaelis-Menten puede utilizarse para describir reacciones la cinética de crecimiento bacteriano y la descomposición en las aguas residuales (Sawyer y McCarty, 1978). La velocidad de reacción sigue una forma hiperbólica, en la que la velocidad tiende a un valor saturado (ecuación 2.19):

$$r = r_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \tag{2.19}$$

donde:

r = velocidad de reacción (ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>)

 $r_{\rm max}$  = velocidad de reacción máxima (ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>)

S = concentración del sustrato limitante (ML<sup>-3</sup>)

 $K_s$  = constante de saturación media (ML<sup>-3</sup>)

Por medio de la ecuación 2.19, se observa que el K<sub>s</sub> es la concentración del sustrato en que el r de velocidad de reacción es igual a  $r_{max}/2$ . La ecuación 2.19 se ilustra en la Figura 2.16:



Fig. 2.16. Representación gráfica de la reacción de saturación, conforme a la ecuación de Michaelis–Menten (von Sperling, 2007)

La ecuación 2.19 es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales por métodos biológicos. Su gran importancia reside en su forma, que puede representar aproximadamente las cinéticas de orden cero y de primer orden (ver Figura 2.17), así como la transición entre ellas. Como se mencionó anteriormente, en el inicio de una

reacción de descomposición del sustrato (materia orgánica), cuando la concentración sigue siendo alta, no hay ninguna limitación de sustrato en el medio y la velocidad de eliminación global se acerca a la cinética de orden cero. Cuando el sustrato empieza a ser consumido, la velocidad de reacción empieza a disminuir, caracterizándose con una zona de transición o de orden mezclado. Cuando la concentración de sustrato es muy baja, la velocidad de la reacción comienza a ser limitada por la baja disponibilidad de materia orgánica en el medio. En estas condiciones, la cinética se convierte en una reacción de primer orden. Se producen estas situaciones en función de los valores relativos de S y K<sub>s</sub>, como se describe a continuación.

#### Concentración relativa del substrato: alta

# S >> K<sub>s</sub>: aproximadamente reacción orden cero

Cuando la concentración de sustrato es mucho mayor que el valor de K<sub>s</sub>, K<sub>s</sub> puede ser despreciada en el denominador de la ecuación 2.19. La ecuación se reduce así:

$$r = r_{\max} \tag{2.20}$$

En estas condiciones, la r de velocidad de reacción es constante e igual a la velocidad máxima  $r_{máx}$ . La reacción sigue la cinética de orden cero, en el que la velocidad de reacción es independiente de la concentración del substrato. En el tratamiento de aguas residuales domésticas esta situación tiende a ocurrir, por ejemplo, al inicio de un reactor de flujo pistón, donde la concentración de sustrato es todavía alta, como sería el RALLFA.

#### Concentración relativa del substrato: baja

#### *S* << *K*<sub>s</sub>: aproximadamente reacción de orden menor

Cuando la concentración de sustrato es mucho menor que el valor de K<sub>s</sub>, S puede ignorarse en el denominador de la ecuación 2.19. En consecuencia, se reduce la ecuación a:

$$r = r_{\max} \cdot \frac{S}{K_s} \tag{2.21}$$

Ya que  $r_{max}$  y K<sub>s</sub> son dos constantes, el término ( $r_{max}/K_s$ ) es también una constante y puede ser sustituida por una nueva constante K. Así, la ecuación 2.21 se reduce a:

$$r = K.S \tag{2.22}$$

En esta situación, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del substrato. La reacción sigue cinéticas de primer orden. Esta situación es típica en el tratamiento de aguas residuales domésticas, en reactores de mezcla completa, donde la concentración sustrato en el medio es baja, debido a los requisitos de tener niveles con sustrato en el efluente.





La Figura 2.17 ilustra las dos situaciones extremas, representando las cinéticas de orden cero y primer orden.

# 2.7.2. Cinética de la reproducción biológica (Metcalf & Eddy, 2003)

Para que los microrganismos se reproduzcan se les debe permitir que permanezcan en el sistema el tiempo suficiente para que se aumente su biomasa consumiendo los contaminantes carbonosos como fuente de alimento. Este periodo depende de la tasa de su reproducción, la cual está en relación directa con la tasa a la que metabolizan o utilizan el residuo. Suponiendo que las condiciones ambientales estén debidamente controladas, puede asegurarse una estabilización eficaz mediante el control de la tasa de reproducción de los microrganismos.

# 2.7.2.1. Desarrollo exponencial (conocido como logarítmico): Cultivo con alimentación discontinua

En el cultivo de alimentación discontinua las bacterias aumentan en proporción a su masa en la fase exponencial (conocida como logarítmico) que está en Figura 2.18.



La tasa de aumento de la biomasa para esta fase se define por la siguiente relación:

$$r_g = \mu X \tag{2.23}$$

donde:

 $r_g$  = tasa de crecimiento de la biomasa microbiana, masa/unidad de volumen·tiempo

 $\mu$  = tasa de crecimiento específico, tiempo<sup>-1</sup>

X = concentración de microorganismos, masa/unidad de volumen

El crecimiento se produce en un sistema de alimentación discontinua.

$$\frac{dX}{dt} = r_g \quad \text{para un cultivo discontinuo}$$
(2.24)

Por consiguiente, la relación siguiente es también válida para un reactor de alimentación discontinua

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad \text{para un cultivo discontinuo}$$
(2.25)

#### 2.7.2.2. Crecimiento de la biomasa microbiana con limitación de sustrato

En un cultivo el crecimiento está limitado. Experimentalmente se ha encontrado que el efecto de un sustrato o nutriente limitante puede definirse por medio de la expresión siguiente tal como propuso Monod.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \tag{2.26}$$

donde:

 $\mu$  = tasa de crecimiento específico, tiempo<sup>-1</sup>

 $\mu_{\rm max}$  = tasa de crecimiento específico máxima, tiempo<sup>-1</sup>

*S* = concentración del sustrato limitante del crecimiento en disolución, masa/unida de volumen

 $K_s$  = constante de velocidad mitad, concentración del sustrato para la mitad de la tasa máxima de crecimiento, masa/unidad de volumen.

El efecto de la concentración del sustrato sobre la tasa de crecimiento específico se ilustra en la Fig. 2.19. Si se sustituye el valor de la ecuación 2.26 en la 2.23, la expresión resultante para la tasa de crecimiento es:

$$r_g = \frac{\mu_{\max} XS}{K_s + S} \tag{2.27}$$



Concentración limitante de sustrato (g/m<sup>3</sup>)

# Fig. 2.19. Gráfica representativa de los efectos de un nutriente limitante sobre la velocidad específica de crecimiento (Metcalf & Eddy, 2003)

### 2.7.2.3. Reproducción celular y utilización del sustrato

Dado que se ha observado que la cantidad de nuevas células producidas es la misma para un sustrato determinado, se ha desarrollado la siguiente relación entre el grado de utilización del sustrato y la tasa de crecimiento.

$$r_g = -Yr_{su} \tag{2.28}$$

donde:

 $r_g$  = tasa de crecimiento bacteriano, masa/unidad de volumen·tiempo

Y = coeficiente de producción máxima medido durante cualquier periodo finito de la fase de crecimiento logarítmico, definido como la relación entre la masa de células formadas y la masa de substrato consumido, masa/masa

 $r_{su}$  = grado de utilización del sustrato, masa/unidad de volumen tiempo

La producción depende de:

1) el estado de oxidación – reducción de la fuente de carbono y de los elementos nutrientes

- 2) del grado de polimerización del sustrato
- 3) de las vías del metabolismo
- 4) de la tasa de crecimiento
- 5) de diversos parámetros físicos de cultivo

Si se sustituye el valor de  $r_g$  de la ecuación 2.27 en la 2.28, el grado de utilización del sustrato puede definirse como sigue:

$$r_{su} = -\frac{\mu_{\max} XS}{Y(K_S + S)}$$
(2.29)

En la ecuación 2.29, el término  $\mu_m / Y$  se sustituye por el término *k*, definido como la tasa máxima de utilización del sustrato por unidad de masa de microorganismos:

$$k = \frac{\mu_{\text{max}}}{Y} \tag{2.30}$$

Si se sustituye el término k por el término  $\begin{pmatrix} \mu_m \\ Y \end{pmatrix}$  se sustituye en la ecuación 2.29 y la expresión resultante es:

$$r_{su} = -\frac{KXS}{K_s + S}$$
(2.31)

#### 2.7.2.4. Efectos del metabolismo endógeno

En los sistemas bacterianos utilizados en el tratamiento del agua residual la distribución de edades de las células es tal que no todas las células del sistema están en la fase exponencial. Consecuentemente, la expresión de la tasa debe corregirse para tener en cuenta la energía necesaria para el mantenimiento celular. Otros factores, tales como la muerte y depredación deben ser, también objeto de consideración. Estos factores se engloban juntos y se supone que la disminución de masa celular causada por ellos, es proporcional a la concentración de organismos presentes. Esta disminución se identifica como descomposición endógena.

$$r_d$$
 (Descomposición endógena) =  $-kX$  (2.32)

donde:

 $k_{d}$  = coeficiente de descomposición endógena, tiempo<sup>-1</sup>

*X* = concentración de células, masa/unidad de volumen

Cuando esta ecuación 2.32 se combina con las ecuaciones 2.27 y 2.28 se obtienen las siguientes expresiones para la tasa neta de crecimiento:

$$r'_{g} = \frac{\mu_{\max} XS}{(K_{S} + S)}$$
(2.33)

$$r'_g = -Yr_{su} - k_d X \tag{2.34}$$

donde:

 $r_{g}^{'}$  = tasa neta de crecimiento bacteriano, masa/unidad de volumen tiempo.

La expresión correspondiente para la tasa de crecimiento específico viene dada por la siguiente ecuación 2.35:

$$\mu' = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} - k_d \tag{2.35}$$

donde:

 $\mu'$  = tasa neta de crecimiento específico, tiempo<sup>-1</sup>.

Los efectos de la respiración endógena sobre la producción neta de bacterias se tienen en cuenta al definir una producción observada como sigue:

$$Y_{obs} = -\frac{r_g}{r_{su}}$$
(2.36)

#### 2.7.2.5. Efectos de la temperatura en las constantes de velocidad específica

La dependencia de la temperatura por parte de las constantes de velocidad específica de reacción es un factor importante debido a la necesidad de utilizar constantes que han sido determinadas a una temperatura concreta, en sistemas sometidos a otra temperatura. La dependencia de la constante de reacción de la temperatura viene dada por la ecuación de Van't Hoff – Arrhenius.

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$
(2.37)

donde:

T = temperatura, K

R = constante de los gases perfectos, 8,314 J/mol·K (1.987 cal/K·mol)

*E* = constante característica de la reacción llamada energía de activación

La integración de la ecuación entre los límites  $T_1$  y  $T_2$  da:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$
(2.38)

Esta ecuación permite calcular  $k_2$  a partir de valores conocidos de  $k_1$  para una temperatura dada y de *E*. La energía de activación *E* puede calcularse determinando *k* a dos temperaturas diferentes y utilizando la ecuación 2.37. Los valores normales de *E* para procesos de tratamiento de residuos se encuentran en el intervalo de 8400 a 84 000 J/mol (2000 a 20 000 cal/mol). Dado que la mayoría de las operaciones de tratamiento de aguas residuales se llevan a cabo a la temperatura ambiente o cercana a ella la cantidad *E/RT*<sub>1</sub>*T*<sub>2</sub> puede suponerse constante a todos los efectos prácticos. En el caso de los biorreactores que se estudiarán en esta investigación sí sería importante considerar el efecto de la temperatura (Villegas-Bolaños, 2015). Si se designa por *C* el valor de esta cantidad, la ecuación 2.38 se convierte en:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = C(T_2 - T_1) \tag{2.39}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{C(T_2 - T_1)} \tag{2.40}$$

Sustituyendo  $e^{c}$  en la ecuación 2.40 por un coeficiente de temperatura  $\theta$ , resulta:

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \theta^{T_2 - T_1}$$
(2.41)

que se usa normalmente en el campo de la ingeniería sanitaria para corregir el valor de la constante de velocidad operativa, al tener en cuenta el efecto de la temperatura. A pesar de que el valor de  $\theta$  se supone constante, frecuentemente suele variar considerablemente con la temperatura. Por consiguiente hay que tener cautela al elegir los valores adecuados de  $\theta$  para diferentes intervalos de temperatura.

#### 2.7.2.6. Efectos de la temperatura en una reacción biológica

La dependencia de las constantes de velocidad de reacción biológica de la temperatura es primordial para asegurar la eficacia conjunta de un proceso de tratamiento. La temperatura no sólo influye en las actividades metabólicas de la población microbiana, sino que además tiene un profundo efecto factores tales como la velocidad de transferencia de gases y las características de sedimentación de los sólidos biológicos. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de un proceso biológico se expresa ordinariamente de la siguiente forma:

$$\frac{r_T}{r_{20}} = \theta^{(T-20)}$$
(2.42)

donde:

 $r_T$  = velocidad de reacción a T °C  $r_{20}$  = velocidad de reacción a 20 °C  $\theta$  = coeficiente de actividad – temperatura T = temperatura, °C

#### 2.7.2.7. Determinación de los coeficientes cinéticos

Los parámetros cinéticos son importantes para la descripción de la evolución de la población microbiana, ya que del conocimiento del comportamiento de estos parámetros depende la modelación adecuada del sistema. La utilización efectiva de un modelo determinado exige disponer de los valores correspondientes de los parámetros Y, k, K<sub>s</sub> y k<sub>d</sub>. Para determinar estos coeficientes, se usan reactores a escala de laboratorio, como el mostrado en la Figura 2.20 o sistemas a escala de planta piloto. En la determinación de estos coeficientes dentro de un intervalo de concentraciones de sustrato del efluente: Por consiguiente, deben seleccionarse varios valores de  $\theta_c$  (al menos cinco) para intervalos de operación entre 1 y 10 días. Utilizando los datos obtenidos en condiciones estacionarias, se pueden determinar los valores medios de  $\theta$ ,

 $S_{\theta}$ , S, X,  $r_{su}$ . Igualando la ecuación al valor de  $r_{su}$  dado por lo que resulta la siguiente expresión:

$$r_{su} = -\frac{KXS}{K_s + S} = \frac{S_o - S}{\theta}$$
(2.43)

dividiendo por *X* se obtiene:

$$\frac{KXS}{K_s + S} = \frac{S_o - S}{\theta X}$$
(2.44)

La forma lineal de la ecuación obtenida tomando su inversa, es:

$$\frac{X\theta}{S_o - S} = \frac{K_s}{K} \frac{1}{S} + \frac{1}{k}$$
(2.45)

Los valores de  $K_s$  y k pueden determinarse representando gráficamente el término  $[X\theta/(S_o - S)]$  respecto a (1/S). Los valores de Y y de  $k_d$  pueden determinarse utilizando la ecuación, representando (1/ $\theta_c$ ) respecto a ( $-r_{su}/X$ ). La pendiente de la línea recta que pasa por los puntos correspondientes a los datos experimentales es igual a Y, y la ordenada al origen es igual a  $k_d$ . El procedimiento se ilustra en la Figura 2.21.



Fig. 2.20. Reactor de mezcla completa de laboratorio utilizado para la determinación de los coeficientes cinéticos sin recirculación de sólidos (Varila-Quiroga y Díaz-López, 2008)



Fig. 2.21. Cálculo de los parámetros cinéticos k y Ks (Castro-González, 2004)





La Tabla 2.5 muestra una recopilación de datos cinéticos de la transformación de sustratos orgánicos por microorganismos anaerobios en condiciones mesofílicas (Malina y Pohland, 1992), se puede observar la gran variabilidad de valores obtenidos aún utilizando los mismos sustratos. De la misma forma se encuentran estudios establecidos en una etapa específica de la degradación.

Substrato	Etapa del Proceso	K (gDQO /gSSV•d)	<b>K</b> ₅ (mgDQO/L)	µ <sub>máx</sub> (d⁻¹)	<b>Y</b> (gSSV/gDQO)	<b>B</b> (d <sup>-1</sup> )	
Carbohidratos	Acidogénesis	1.33-0.76	22.5-630	7.2-30	0.14-0.17	6.1	
AGCL	Oxidación anaero- bia	0.77-6.76	105-3180	0.085-0.55	0.04-0.11	0.01- 0.015	
AGV	Acetogénesis	6.2-17.1	12-500	0.13-1.20	0.025-0.047	0.01- 0.027	
Acetato	Metanogénesis acetoclástica	2.6 -11.6	11-421	0.08-0.7	0.01-0.054	0.004- 0.037	
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Metanogénesis hidrogenotrófica	1.92-90	4.8x10 <sup>-5</sup> -0.60	0.05-4.07	0.017-0.045	0.088	

Tabla 2.6. Resumen de constantes cinéticas propuestas para los diferentesprocesos (Pavlosthatis y Giraldo-Gómez, 1991)

Los parámetros cinéticos considerados en la Tabla 2.5 son:

Y<sub>b</sub> es el coeficiente de rendimiento máximo medido durante cualquier período finito de la fase de "crecimiento" o proliferación o desarrollo exponencial definido como la relación entre la masa de células formadas y la masa de sustrato consumido (gSSV/gDQO)

K<sub>s</sub> es la constante de velocidad media, concentración del sustrato para la media de la tasa máxima de proliferación (gDQO/L)

µmax es la tasa máxima de "crecimiento" o proliferación específica (d-1)

k es la tasa máxima de utilización del sustrato por unidad de masa de microorganismos (gDQO/gSSV·d)

b es el coeficiente de descomposición endógena (d-1)

# 2.8 Balance de materia (Metcalf & Eddy, 2003)

Una vez establecidas las velocidades de reacción, su influencia en el balance general de masa de los reactantes es conforme a un análisis de evaluación cuantitativa. Esto es debido a que la concentración de un determinado constituyente en un reactor (o en cualquier lugar dentro) es una función, no sólo de las reacciones bioquímicas, sino también de los mecanismos de transporte (entrada y salida).

# 2.8.1 Balance de masas

Puesto que la masa no se crea ni se destruye, el balance de masa sirve como un modelo para concretar lo que sucede en las instalaciones de tratamiento en función del tiempo. Para representar los conceptos básicos, se procede a efectuar un análisis del balance de masa del contenido de reactor mostrado esquemáticamente en la Figura 2.22. Previamente, debe establecerse la frontera del sistema de tal modo, que puedan identificarse todos los flujos de masa que entran y salen del sistema. La frontera se representa por una línea a trazos. La elección adecuada de la frontera del sistema es extremadamente importante porque en muchos casos, permite simplificar el cálculo del balance. Para aplicar un análisis del balance de masa al contenido del líquido del reactor mostrado en la Figura 2.23 se parte de los siguientes supuestos:

- 1) El caudal que fluye a través del reactor es constante.
- El líquido contenido en el reactor no está sujeto a evaporación (condiciones isotérmicas)
- 3) El líquido contenido en el reactor se encuentra completamente mezclado.
- 4) En el interior del reactor se desarrolla una reacción química que afecta al componente reaccionante C
- 5) La velocidad del cambio de concentración del componente reaccionante C que se produce en el reactor viene gobernada por una reacción de primer orden
- 6) (rc=-*k*C).

A partir de estas proposiciones, el balance de masa de los reactivos puede expresarse como sigue:

# 1. Planteamiento general

## 2. Planteamiento simplificado

$$Acumulación = entrada - salida + utilización$$
 (2.47)

# 3. Representación simbólica:

$$V\frac{dC}{dt} = QC_o - QC + V(velocidad \ de \ reacción, \ r_c)$$
(2.48)

$$V\frac{dC}{dt} = QC_o - QC + V(-kC)$$
(2.49)

donde:

V = volumen del reactor (L<sup>3</sup>)

 $\frac{dC}{dt}$  = velocidad de variación de concentración del reactivo dentro del reactor (ML-3T-1)

Q = caudal volumétrico de flujo que entra y sale del reactor (L<sup>3</sup>T<sup>-1</sup>)

 $C_o$  = concentración del reactivo en flujo de entrada (ML<sup>-3</sup>)

C = concentración del reactivo en el reactor y en efluente (ML<sup>-3</sup>)

K = constante de velocidad de reacción de primer orden (T<sup>-1</sup>)



Fig. 2.23. Representación esquemática para la aplicación del análisis del balance de masas (Metcalf & Eddy, 2003)

En la ecuación 2.46 se usa un signo positivo para el término de velocidad de utilización, ya que el signo negativo necesario está incluido en la expresión de velocidad. Si la concentración de un reactivo se incrementa en lugar de utilizarse o consumirse en el reactor, la correspondiente expresión del balance de masa es básicamente idéntica, excepto en que el término de velocidad de utilización se remplaza por un término de velocidad de generación y no hay ningún cambio de signo.

En algunos casos puede comprobarse que la concentración de un reactivo determinado no se ve simultáneamente incrementada a través de la generación y disminuida a través del consumo dentro del reactor. Esta es la situación que se presenta cuando una parte del producto que se genera se utiliza para mantener la demanda de energía del proceso. En tal caso, las velocidades asociadas no son normalmente iguales. Las expresiones correspondientes del balance de masas para estos casos son:

1. Planteamiento general

$$\begin{pmatrix} Velocidad \ de \ acumulación \\ de \ reactivo \ dentro \ de \ los \\ límites \ del \ sistema \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Flujo \ másico \ del \ reactivo \\ que \ entra \ dentro \ de \ los \\ límites \ del \ sistema \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Flujo \ másico \ del \ reactivo \\ que \ sale \ de \ los \ límites \ del \\ sistema \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Velocidad \ de \ generación \\ del \ reactivo \ dentro \ de \ los \\ límites \ del \ sistema \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Velocidad \ de \ desaparición(utilización) \ del \\ reactivo \ dentro \ de \ los \ límites \ del \ sistema \end{pmatrix}$$
(2.50)

### 2. Planteamiento simplificado

$$Acumulación = entrada - salida + generación + utilización$$
 (2.51)

3. Representación simbólica:

$$V\frac{dC}{dt} = QC_o - QC + V(vel. generación, r_g) + V(vel. utilización, r_u)$$
(2.52)

### 2.8.2 Cinética al tratamiento biológico

En el proceso considerado (Figura 2.24.), para realizar el balance de microorganismos y de sustrato en el reactor de mezcla completa se tiene un desarrollo similar de las ecuaciones.



Fig. 2.24. Esquema de un reactor de mezcla completa sin recirculación (Metcalf & Eddy. 2003)

## 1. Planteamiento general

 $\begin{pmatrix} Velocidad \ de \ acumulación \\ de \ microrganismos \ dentro \\ de \ los \ límites \ del \ sistema \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Cantidad \ de \ microorganismos \\ que \ entran \ en \ el \ sistema \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Cantidad \ de \ microorganismos \\ que \ salen \ en \ el \ sistema \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Crecimiento \ neto \ de \ microorganismos \\ dentro \ de \ los \ límites \ del \ sistema \end{pmatrix}$ (2.53)

2. Planteamiento simplificado

$$\frac{dX}{dt}V = QX_o - QX + V(r_g')$$
(2.54)

donde;

 $\frac{dX}{dt}$  = tasa de crecimiento de microorganismos medida en términos de masa (sólidos

suspendidos volátiles), masa de SSV/unidad de volumen tiempo

V = volumen del reactor

Q = caudal, volumen/tiempo

 $X_o$  = concentración de microorganismos en el efluente, masa de SSV/unidad de vo-

*X* = concentración de microorganismos en el reactor, masa de SSV/unidad de volumen

 $r_g$  = tasa neta de crecimiento de microorganismos masa de SSV/unidad de volumen·tiempo.

En la ecuación 2.54 la fracción volátil del total de sólidos biológicos en suspensión se usa como una aproximación de la masa biológica activa. Este supuesto se basa en que la fracción volátil se considera proporcional a la actividad de la masa microbiana en cuestión.

El balance de sustrato se establece de acuerdo a la ley de conservación de masa:

$$\begin{pmatrix} Tasa neta de cambio \\ de la masa de S \\ en el reactor \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Tasa de aumento de S \\ debido a su presencia \\ en el efluente \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Tasa de disminución de S \\ debido a la eliminación \\ en el efluente \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Tasa de disminución de S debido \\ a la reacción con los \\ microorganismos en el reactor \end{pmatrix}$$
(2.55)

Este balance se representa matemáticamente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dS}{dt}V = QS_o - QS + V(r_{su})$$
(2.56)

donde:

 $\frac{dS}{dt}$  = tasa de consumo de sustrato medida en términos de masa (Demanda Química

de oxígeno), masa de DQO/unidad de volumen tiempo

V = volumen del reactor

Q = caudal, volumen/tiempo

 $S_o$  = concentración de DQO del influente a la entrada del reactor, masa/unidad de tiempo

S = concentración DQO del efluente a la salida del reactor, masa/unidad de tiempo
$r_{su}$  = tasa de utilización del sustrato, masa de DQO/unidad de volumen tiempo

#### 1.8.3. Balance de materia de un RALLFA

Para el balance de crecimiento de los microorganismos y de consumo de sustrato durante la retención de biomasa dentro del RALLFA se utilizan las ecuaciones planteadas anteriormente.

Empleando la ecuación 2.54 y sustituyendo el término  $r_{g}^{'}$  además de considerar la influencia de la temperatura en la reacción biológica se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dX}{dt}V = QX_o - QX + V\left(-Yr_{su}\theta^{T-20} - k_dX\right)$$
(2.57)

Sustituyendo  $-Yr_{su}$  por  $r_g$  de la ecuación 2.33 resulta:

$$\frac{dX}{dt}V = QX_o - QX + V\left(\frac{\mu_{\max}XS}{K_s + S}\theta^{T-20} - k_dX\right)$$
(2.58)

Acomodando las variables en función de la tasa de crecimiento de microorganismos:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q}{V}(X_o - X) + \left(\frac{\mu_{\max}S}{K_s + S}\theta^{T-20} - k_d\right)X$$
(2.59)

Posteriormente, con la ecuación 2.57 y sustituyendo el término  $r_{su}$  se obtiene:

$$V\frac{dS}{dt} = QS_o - QS + V\left(-\frac{\mu_{\max}XS}{Y(K_s + S)}\right)$$
(2.60)

Considerando otra vez la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción:

$$V\frac{dS}{dt} = QS_o - QS + V\left(-\frac{\mu_{\max}XS}{Y(K_s + S)}\right)\theta^{T-20}$$
(2.61)

Ordenando la expresión en función de consumo de sustrato resulta:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V}(S_o - S) - \left(\frac{\mu_{\max}XS}{Y(K_S + S)}\right)\theta^{T-20}$$
(2.62)

#### 2.9. Balance de energía (Himmelblau, 1997)

El balance de energía es un principio físico fundamental al igual que la conservación de masa, es utilizado para determinar las cantidades de energía que se intercambia y acumula dentro de un sistema. La velocidad a la que el calor se transmite depende directamente de dos variables: la diferencia de temperatura entre los sistemas y la superficie durante el intercambio de calor, también influyen otros factores como la geometría y propiedades físicas del sistema y si existe un fluido a alta o baja temperatura.

#### 2.9.1 Sistema

Un sistema es cualquier masa de material o segmento de equipo especificados arbitrariamente. Un sistema se define circundándolo con una frontera. La frontera del sistema no tiene que coincidir con las paredes de un recipiente. Un sistema encerrado por una frontera a través de la cual no hay transferencia de masa se denomina sistema cerrado o sistema sin flujo, en contraposición a un sistema abierto o sistema con flujo, en el que se permite el intercambio de masa. Toda masa o equipo externos al sistema definido se designan como entorno.

#### 2.9.2. Tipos de energía

La energía se define como la capacidad que tiene un sistema para producir trabajo. A continuación se describen seis tipos de energía.

#### 2.9.2.1. Trabajo

El trabajo (*W*) es una forma de energía que representa una transferencia entre el sistema y el entorno. El trabajo no puede acumularse. Es positivo si se efectúa sobre el sistema, el trabajo hecho por el sistema es negativo.

$$W = \int_{Estado 1}^{Estado 2} F \cdot ds$$
(2.63)

donde *F* es una fuerza externa en la dirección s que actúa sobre el sistema (o una fuerza del sistema que actúa sobre el entorno). La cantidad de trabajo mecánico realizada sobre un sistema o por él puede ser difícil de calcular porque a) es posible que no sea fácil definir el desplazamiento y b) la integración de *F*·*ds* según la ecuación (2.63) no necesariamente da como resultado la realización de una cantidad igual de trabajo por el sistema o sobre el sistema.

#### 2.9.2.2. Calor

El calor (Q) generalmente se define como la parte del flujo total de energía a través de la frontera de un sistema que se debe a una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno. El calor es positivo cuando se transfiere al sistema. El calor puede transferirse por conducción, convección o radiación. El calor, al igual que el trabajo, es una función de la trayectoria. Al evaluar la transferencia de calor cuantita-tivamente deberemos utilizar una fórmula empírica para estimar una transferencia de calor calor como (para un proceso en estado estacionario):

$$\dot{Q} = UA\Delta T$$
 (2.64)

donde:

 $\dot{Q}$  = velocidad de transferencia de calor

A =área de transferencia

*U* = coeficiente de transferencia de calor (dato empírico)

 $\Delta T$  = diferencia efectiva de temperatura entre el sistema y el entorno

## 2.9.1.3. Energía cinética

La energía cinética (K) es la energía que tiene el sistema asociada a su velocidad relativa al entorno en reposo:

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2$$
 (2.65)

### 2.9.1.4. Energía potencial

La energía potencial (P) es la energía que posee el sistema debido a la fuerza ejercida sobre su masa por un campo gravitacional o electromagnético con respecto a un plano de referencia. La energía potencial debida a un campo gravitacional:

$$P = mgh \tag{2.66}$$

h = distancia al plano de referencia, medida a partir del centro de masa del sistema m = masa del sistema

g = aceleración de gravedad

## 2.9.1.5. Energía interna

La energía interna (U), es la medida macroscópica de las energías molecular, atómica, y subatómica, lo cual sigue reglas microscópicas definidas para los sistemas dinámicos. La energía interna se mide indirectamente a través de la medición de otras variables, tales como presión, volumen, temperatura y composición. La energía interna se calcula como en relativa a un estado de referencia, pero no en forma absoluta.

#### 2.9.1.6. Entalpía

La entalpía se expresa como H = U + PV, donde *E* es la energía interna, *P* es la presión y *V* el volumen la entalpía no tiene un valor absoluto, sólo se miden los cambios de entalpía. Para determinar la entalpía se considera un estado de referencia:

Estado inicial del sistema  
Entalpía = 
$$H_1 - H_{ref}$$
  
Estado final del sistema  
 $H_2 - H_{ref}$ 

Cambio neto de entalpía del sistema al pasar del estado inicial al estado final:

$$(H_2 - H_{ref}) - (H_1 - H_{ref}) = H_2 - H_1 = \Delta H$$
(2.67)

Se tiene que del primer principio de la termodinámica:  $\Delta U = Q - W$ Siendo Q el calor absorbido y W el trabajo realizado,  $W = P\Delta V$ Si consideramos un proceso a presión constante tenemos:  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , en este caso  $\Delta H$  corresponde al calor absorbido por el sistema, luego

$$\Delta H = Q_p \tag{2.68}$$

Si el proceso se verifica a volumen constante  $\Delta V = 0$ , luego  $Q_V = \Delta U = \Delta H$ .

La entalpía es una función de estado y sólo depende de los estados inicial y final.

#### 2.9.3. Balance general de energía

La ecuación general del balance de energía se expresa de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} Acumulación de energía \\ dentro del sistema \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Transferencia de energía \\ a través de la frontera \\ del sistema \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Transferencia de energía \\ fuera de la frontera \\ del sistema \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Energía generada dentro \\ del sistema \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Energía consumida dentro \\ del sistema \end{pmatrix}$$
(2.69)

En la ecuación se pueden introducir algunas simplificaciones:

- 1. No hay acumulación de energía dentro del sistema
- 2. No hay generación de energía dentro del sistema
- 3. No se consume energía dentro del sistema

Si se introducen esas simplificaciones la ecuación se reduce a:

$$\begin{pmatrix} Transferencia \ de \ energía \ a \ través \\ de \ la \ frontera \ del \ sistema \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Transferencia \ de \ energía \ fuera \\ de \ la \ frontera \ del \ sistema \end{pmatrix}$$
(2.70)

Es primordial mencionar los nombres de algunos tipos de proceso especiales asociados a los problemas de balance de energía:

- (dT = 0): proceso a temperatura constante
- Isobárico (dp = 0): proceso a presión constante
- Isométrico o isocórico (dV = 0): proceso a volumen constante
- Adiabático (Q = 0: no hay intercambio de calor (es decir aislado)

## 2.9.3.1. Balances de energía para sistemas cerrados

Se dice que un sistema es abierto o cerrado dependiendo que exista o no transferencia de masa a través de la frontera del sistema durante el período de tiempo en que ocurre el balance de energía. Por definición, un proceso intermitente es un proceso cerrado y los procesos semiintermitentes y continuos son sistemas abiertos. Una ecuación integral de balance de energía puede desarrollarse para un sistema cerrado entre dos instantes de tiempo.

$$\begin{pmatrix} Energía final \\ del sistema \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Energía final \\ del sistema \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Energía neta \\ transferida \end{pmatrix}$$
(2.71)

Energía inicial del sistema =  $U_j + Eci + Epi$ Energía final del sistema =  $U_f + Ecf + Epf$ donde:  $(\Delta E) = Q + W$  U = energía interna Ec = energía cinética Ep = energía potencial Energía transferida

$$\Delta E = Et_2 - Et_1 \tag{2.72}$$

Los subíndices se refieren a los estados inicial y final

$$(U_{f} - U_{i}) + (Ecf - Eci) + (Epf - Epi) = Q + W$$
(2.73)

Si se utiliza el símbolo  $\Delta$  para indicar diferencia se tiene:

$$(U_f - U_i) + (Ecf - Eci) + (Epf - Epi) = Q + W$$
(2.74)

luego,

$$\Delta E = Q + W \tag{2.75}$$

donde  $\Delta E$  representa la acumulación de energía en el sistema asociada con la masa y está compuesta por: energía interna(*U*), energía cinética y energía potencial (*P*). La energía transportada a través de la frontera del sistema puede transferirse de dos modos: como calor (*Q*) o como y trabajo (*W*). Ambos, *Q* y *W* representan la transferencia neta de calor y trabajo, respectivamente, entre el sistema y su entorno:

Si 
$$\Delta E = 0$$
;  $Q = -W$  (2.76)

La ecuación 2.76 es la forma básica de la primera ley de la termodinámica, conocida también como el principio de conservación de la energía, brinda una base sólida para estudiar las relaciones entre las diversas formas de interacción de energía. La primera ley de la termodinámica establece que la energía no se puede crear ni destruir du-

rante un proceso; sólo puede cambiar de forma. Por lo tanto, cada cantidad de energía por pequeña que sea debe justificarse durante un proceso (Boles y Cengel, 2012)

#### 2.9.3.2. Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

Por definición en un sistema abierto se observa la transferencia de materia a través de sus fronteras cuando ocurre un proceso. Debe realizarse trabajo sobre el sistema para que exista una transferencia de materia hacia él y la masa que sale del sistema realiza trabajo sobre los alrededores (entorno) ambos términos de trabajo deben incluirse en la ecuación de balance de energía. En la ecuación de balance de energía para un sistema abierto debemos incluir la energía asociada a la masa que entra y sale del sistema, con lo cual se tiene:

$$\Delta E = E_{t_2} - E_{t_1} = Q + W - \Delta [H + K + P]$$
(2.77)

△ significa lo que entra lo que sale del sistema menos lo que entra. Si se considera un régimen estacionario: *E* entrada = *E* salida; △E = 0, no hay acumulación de energía por lo que se tiene:

$$Q + W = \Delta \left[ H + K + P \right] \tag{2.78}$$

Si se considera que no hay variación de energía potencial ni de energía cinética y que W = 0 se tiene:

$$Q = \Delta H = \Delta H_{productos} - \Delta H_{reactivos}$$
(2.79)

#### 2.9.4. Mecanismos de transferencia de energía (Boles y Cengel, 2012)

La energía se puede transferir hacia o desde un sistema en tres formas: calor, trabajo y flujo másico. Las interacciones de energía se reconocen en las fronteras del sistema cuando lo cruzan, y representan la energía que gana o pierde un sistema durante un proceso. Las únicas dos formas de interacción de la energía relacionadas con una masa fija o sistema cerrado son las transferencias de calor y de trabajo. **Transferencia de calor**, *Q*. La transferencia de calor hacia un sistema (ganancia de calor) incrementa la energía de las moléculas y por lo tanto la del sistema; asimismo, la transferencia de calor desde un sistema (pérdida de calor) la disminuye, ya que la energía transferida como calor viene de la energía de las moléculas del sistema.

**Transferencia de trabajo**, *W*. Una interacción de energía que no es causada por una diferencia de temperatura entre un sistema y el exterior es trabajo. La transferencia de trabajo a un sistema (es decir, el trabajo realizado sobre un sistema) incrementa la energía de éste, mientras que la transferencia de trabajo desde un sistema (es decir, el trabajo realizado por el sistema) la disminuye, puesto que la energía transferida como trabajo viene de la energía contenida en el sistema.

**Flujo másico,** *m*. El flujo másico que entra y sale del sistema funciona como un mecanismo adicional de transferencia de energía. Cuando entra masa a un sistema, la energía de éste aumenta debido a que la masa lleva consigo energía (de hecho, la masa es energía). De igual modo, cuando una cantidad de masa sale del sistema, la energía de éste disminuye porque la masa que sale saca algo de energía consigo.

Como la energía puede ser transferida en las formas de calor, trabajo y masa, y su transferencia neta es igual a la diferencia entre las cantidades transferidas hacia dentro y hacia fuera, el balance de energía se expresa de modo más explícito como:

$$E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}} = (Q_{\text{entrada}} - Q_{\text{salida}}) + (W_{\text{entrada}} - W_{\text{salida}}) + (E_{\text{masa,entrada}} - E_{\text{masa,salida}}) = \Delta E_{\text{sistema}}$$
(2.80)

donde los subíndices "entrada" y "salida" denotan cantidades que entran y salen del sistema, respectivamente. Los seis valores del lado derecho de la ecuación representan "cantidades" y, por lo tanto, son medidas positivas. La dirección de cualquier transferencia de energía se describe por los subíndices "entrada" y "salida".

La transferencia de calor Q es cero para sistemas adiabáticos, la transferencia de trabajo W es cero para sistemas en los que no intervienen interacciones de trabajo, y el transporte de energía con  $E_{masa}$  es cero para sistemas sin flujo másico a través de su frontera (es decir, sistemas cerrados).

El balance de energía para un sistema que experimenta cualquier clase de proceso se expresa de manera compacta como:

$$\underbrace{E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}}}_{\text{Transferencia neta de energía}} = \underbrace{\Delta E_{\text{sistema}}}_{\text{Cambio de energía interna}} (kJ)$$
(2.81)

o, en la forma de tasa, como:

$$\underbrace{\dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}}}_{\text{Tasa de transferencia neta de energía por calor, trabajo y masa} = \underbrace{\frac{dE_{\text{sistema}}}{dE_{\text{sistema}}} / dt}_{\text{Tasa de cambio de energía interna, cinética, potencial, etcétera}}$$
(kW) (2.82)

Para tasas constantes, las cantidades totales durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$  se relacionan con las cantidades por unidad de tiempo mediante:

$$Q = \dot{Q} \Delta t, \quad W = \dot{W} \Delta t \quad y \quad \Delta E = (dE/dt) \Delta t \quad (kJ) \quad (2.83)$$

El balance de energía se puede expresar por unidad de masa como:

$$e_{\text{entrada}} - e_{\text{salida}} = \Delta e_{\text{sistema}}$$
 (kJ/kg) (2.84)

que se obtiene dividiendo todas las cantidades de la ecuación 2.81 entre la masa *m* del sistema. El balance de energía se puede expresar también en forma diferencial como:

$$\delta E_{\text{entrada}} - \delta E_{\text{salida}} = dE_{\text{sistema}}$$
 o  $\delta e_{\text{entrada}} - \delta e_{\text{salida}} = \delta e_{\text{sistema}}$  (2.85)

Para un sistema cerrado que experimenta un ciclo, los estados inicial y final son idénticos, por lo que  $\Delta E_{sistema} = E_2 - E_1 = 0$ . Entonces, el balance de energía para un ciclo se simplifica a  $E_{entrada} - E_{salida} = 0$  o  $E_{entrada} - E_{salida}$ . Puesto que en un sistema cerrado no se tiene flujo másico en sus fronteras, el balance de energía para un ciclo se expresa en términos de interacciones de calor y de trabajo como:

$$W_{\text{neto, salida}} = Q_{\text{neto, entrada}}$$
 o  $\dot{W}_{\text{neto, salida}} = \dot{Q}_{\text{neto, entrada}}$  (2.86)

#### 2.9.5. Balances de energía con reacción química (Felder y Rousseau, 2004)

En los balances de energía para procesos reactivos se determinan con los cambios de entalpía que suceden en las reacciones químicas, a partir de las propiedades físicas de los reactivos y productos.

#### 2.9.5.1. Calores de reacción

El calor de reacción (o entalpia de reacción),  $\Delta \hat{H}_r(T,P)$ , es el cambio de entalpía para un proceso en el cual las cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura *T* y presión *P* reaccionan en su totalidad en una reacción única, para formar productos a las mismas temperatura y presión. Por ejemplo, el calor de la reacción del carburo de calcio es 25°C y 1 atm es:

$$CaC_{2}(s) + 2H_{2}O(1) \rightarrow Ca(OH)_{2}(s) + C_{2}H_{2}(g)$$
 (2.87)

$$\Delta \hat{H}_r(25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}) = -125.4 \text{ kJ/mol}$$
 (2.88)

Las ecuaciones 2.87 y 2.88 indican en conjunto que cuando 1 mol de carburo de calcio sólido reacciona con 2 moles de agua líquida para formar 1 mol de hidróxido de calcio sólido y 1 mol de acetileno gaseoso, y las temperaturas inicial y final son ambas 25°C, y las presiones inicial y final son ambas 1 atm, entonces  $H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ = -125.4 kJ. Si la reacción se realiza en condiciones de tal manera que el balance de energía se reduce a  $Q = \Delta H$ , entonces 125.4 kJ de calor deben transferirse desde el reactor en el curso de la reacción. Es importante mencionar que un Q negativo implica flujo de calor hacia fuera del sistema.

Los siguientes son varios términos y observaciones importantes relacionados con los calores de reacción:

- Si ΔĤ<sub>r</sub>(T, P) es negativo, la reacción es exotérmica a temperatura T y presión P, y si ΔĤ<sub>r</sub>(T, P) es positivo, la reacción es endotérmica a T y P.
- A presiones bajas y moderadas,  $\Delta \hat{H}_r(T, P)$  es casi independiente de la presión.

 El valor del calor de reacción depende de cómo está escrita la ecuación estequiométrica. Por ejemplo,

CH<sub>4</sub>(g) + 2O<sub>2</sub>(g) → CO<sub>2</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O(l): 
$$\Delta \hat{H}_{r1}(25^{\circ}C) = -890.3 \text{ kJ/mol}$$
  
2CH<sub>4</sub>(g) + 4O<sub>2</sub>(g) → 2CO<sub>2</sub>(g) + 4H<sub>2</sub>O(l):  $\Delta \hat{H}_{r2}(25^{\circ}C) = -1780.6 \text{ kJ/mol}$ 

Al duplicar la cantidad de reactivos en las condiciones dadas, se duplica la entalpía total de los reactivos en esas condiciones, y lo mismo sucede con los productos.

 El valor de un calor de reacción depende de los estados de agregación (gas, líquido o sólido) de reactivos y productos. Por ejemplo,

CH<sub>4</sub>(g) + 2O<sub>2</sub>(g) → CO<sub>2</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O(l): 
$$\Delta \hat{H}_r(25^\circ \text{C}) = -890.3 \text{ kJ/mol}$$
  
CH<sub>4</sub>(g) + 2O<sub>2</sub>(g) → CO<sub>2</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O(g):  $\Delta \hat{H}_r(25^\circ \text{C}) = -802.3 \text{ kJ/mol}$ 

La única diferencia entre estas reacciones es que el agua que se forma es líquida en la primera y vapor en la segunda.

El calor estándar de reacción, ΔĤ<sup>°</sup><sub>r</sub>, es el calor de reacción cuando reactivos y productos están a las temperatura y presión especificadas, por lo general 25°C y 1 atm.

## 2.9.5.2. Reacciones de formación

La reacción de formación de un compuesto es aquella por la cual se forma dicho compuesto a partir de sus constituyentes elementales en la forma en que se encuentra habitualmente en la naturaleza. El cambio de entalpía asociado con la formación de 1 mol del compuesto a la temperatura y presión de referencia (por lo general 25°C y 1 atm) es el calor estándar de formación de éste,  $\Delta H_r^{\circ}$ . Por ejemplo:

El nitrato de amonio cristalino

$$N_2(g) + H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow NH_4NO_3(c): \Delta \hat{H}_r^\circ = -365.14 \text{ kJ/mol}$$

El calor estándar de formación de una especie elemental es cero. Los calores estándar de formación de muchos compuestos se encuentran en la literatura correspondiente. Mediante la ley de Hess se puede demostrar que si  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de la i-ésima especie que participa en una reacción (+ para productos, - para reactivos) y  $\Delta \hat{H}_{f}^{\circ}$  es el calor estándar de formación de esta especie, entonces el calor estándar de la reacción es

$$\Delta \hat{H}_{\rm r}^{\circ} = \sum_{i} \nu_i \Delta \hat{H}_{\rm fi}^{\circ} = \sum_{\rm productos} \left| \nu_i \right| \Delta \hat{H}_{\rm fi}^{\circ} - \sum_{\rm productos} \left| \nu_i \right| \Delta \hat{H}_{\rm fi}^{\circ}$$
(2.89)

## 2.9.6. Balance de energía de un RALLFA

El balance de energía de un reactor indica el grado de calentamiento o enfriamiento requerido por el reactor para funcionar en las condiciones requeridas.

El balance de energía en forma general viene expresado de la siguiente forma:



En la figura 2.25 se representa la transferencia de calor por conducción del agua caliente que circula por un tubo concéntrico hacia el manto de lodos dentro del RALL-FA.

Para establecer la ecuación de balance de energía para el reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente se analiza cada término de la ecuación 2.90:

La velocidad de entrada de energía en el sistema es:

$$Q\rho C_p T_o$$
 (2.91)

donde:

Q = caudal volumétrico de flujo que entra y sale del reactor (L<sup>3</sup>T<sup>-1</sup>)

 $\rho$  = densidad de la solución (ML<sup>-3</sup>)

 $C_p$  = capacidad calorífica de la solución (L<sup>2</sup>T<sup>-2</sup> $\theta$ )

 $T_o$  = temperatura de entrada de la solución ( $\theta$ )

La velocidad de salida de energía del sistema es una expresión muy semejante:

$$Q\rho C_p T$$
 (2.92)

T = temperatura de salida de la solución ( $\theta$ )

La velocidad de producción de energía debida a la reacción biológica es la siguiente:

$$(-\Delta H_r^{\circ})(V)(r) \tag{2.93}$$

donde:

 $\Delta H_r^\circ$  = calor de reacción (MN<sup>-1</sup>L<sup>2</sup>T<sup>-2</sup>)

V = volumen del reactor (L<sup>3</sup>)

r = velocidad de reacción (ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>)

La velocidad de transferencia de energía a los alrededores es:

$$UA(T_o - T) \tag{2.94}$$

donde:

U = Coeficiente global de transferencia de calor (MN<sup>-1</sup>T<sup>-3</sup> $\theta$ <sup>-1</sup>)

A =Área de transferencia de calor (L<sup>2</sup>)

 $(T_o - T)$  = Cambio de temperatura de los alrededores del sistema ( $\theta$ )

La temperatura en el RALLFA es constante, entonces  $(T_o - T) = T_e$ .

donde:

 $T_e$  = temperatura de entrada y salida del agua caliente ( $\theta$ )

La velocidad de acumulación de energía en el sistema es la siguiente:

$$V\rho C_{p}\frac{dT}{dt}$$
(2.95)

donde:

 $\frac{dT}{dt}$  = variación de temperatura con el tiempo (T<sup>-1</sup> $\theta$ )

Sustituyendo los términos en el balance general de energía se obtiene:

$$VC_p \rho \frac{dT}{dt} = QC_p \rho T_0 - QC_p \rho T - (-\Delta H_r^\circ)(V)(r) - UAT_e$$
(2.96)

Acomodando la expresión:

$$VC_p \rho \frac{dT}{dt} = QC_p \rho (T_o - T) + (\Delta H_r^\circ)(V)(r) - UAT_e$$
(2.97)

Considerando la velocidad de reacción biológica y la influencia de la temperatura se obtiene la siguiente ecuación:

$$VC_{p}\rho\frac{dT}{dt} = QC_{p}\rho(T_{o} - T) + V\Delta H_{r}^{\circ}\left(\frac{\mu_{\max}S}{K_{s} + S}\theta^{T-20} - k_{d}\right)X - UAT_{e}$$
(2.98)

#### 2.10. Producción de metano

En el tratamiento del agua residual por medio de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) o en un filtro anaerobio de flujo ascendente (FAFA) se produce biogás, el cual está compuesto esencialmente por metano (70-80% en volumen). La producción específica de biogás en el reactor depende de la concentración del agua residual, de la temperatura de operación del reactor y de la DQO removida. Un dato promedio de producción específica de metano es de 0.13 m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>DQO removido, pero también se reportan valores mayores entre 0.19 y 0.16 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>DQO removido. La producción depende de la biodegradabilidad del sustrato y de la cantidad de lodo primario atrapado y convertido (Lettinga et al., 1980).

Para un sistema anaerobio, la DQO (demanda química de oxígeno) puede considerarse un parámetro conservativo, es decir, la suma de las DQO de entrada debe ser igual a la suma de las DQO de salida:

$$DQO_{\text{influente}} = DQO_{\text{efluente}} + DQO_{\text{biogás}}$$
 (2.99)

Con esto, se puede realizar un balance de DQO (utilizando este parámetro teórico como base), donde la pérdida o disminución de DQO en el efluente del proceso (material digerido) respecto al efluente de residuos alimentado, se puede cuantificar y teóricamente se debe considerar la producción de metano que sale en el biogás (Durán-Moreno, 2014). De esta manera puede calcularse por estequiometria la DQO equivalente del metano como la cantidad del oxígeno requerido para oxidar el metano a dióxido de carbono y metano como se observa en la ecuación 2.90 (Metcalf & Eddy, 2003).

$$\begin{array}{cccc} CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \\ (g/mol) & (16) & (64) & (44) & (36) \end{array}$$
(2.100)

En la ecuación anterior, la DQO por mol de metano es  $2x(32g_{O_2}) = 64 g_{O_2}/mol CH_4$ . De esta forma, la DQO equivalente del metano producido en condiciones anaerobias  $(DQO_{CH_4})$  puede calcularse como se indica en la ecuación siguiente:

$$DQO_{CH_4} = \frac{\left(32 \frac{g}{2} O_2 \right) \times 2 mol}{\left(16 \frac{g}{2} CH_4 \right) \times 1 mol} = 4 \frac{g}{g} \frac{DQO}{CH_4}$$
(2.101)

El volumen por mol de metano (considerando que sigue la ley de los gases ideales) en condiciones estándar (0°C y 1 atm) es de 22.4 L. Tomando en cuenta lo anterior, el volumen del metano producido por cada kg de DQO eliminada, en un ambiente anaerobio y en condiciones estándar  $V_{CH_4}^{\circ}$  puede calcularse como se demuestra en la siguiente ecuación:

$$V_{CH_{4}}^{o} = \frac{\frac{22.4 \ \ L}{mol \ CH_{4}}}{\frac{64 \ \ B}{64 \ \ DQO}} = 0.35 \frac{L_{CH_{4}}}{g \ \ DQO} = 0.35 \frac{m^{3}CH_{4}}{kg \ \ DQO_{REM}}$$
(2.102)

El biogás es una mezcla gaseosa formada principalmente de metano y dióxido de carbono, pero también contiene diversas impurezas. La composición del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. Cuando el biogás tiene un contenido de metano superior al 45% es inflamable por lo que puede aprovecharse como medio de calentamiento. Buswell y Boyle desarrollaron una fórmula científica describiendo la composición del biogás producido en función de la composición química del sustrato inicial de entrada al proceso de digestión que se representa en la ecuación 2.93 (Boyle, 2007). El biogás tiene propiedades específicas que se indican en la Tabla 2.6.

$$C_{a}H_{b}O_{c}N_{d}S_{e} + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}\right) \cdot H_{2}0 \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} - \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}\right) \cdot CO_{2}$$
$$+ \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} - \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}\right) \cdot CH_{4} + c \cdot NH_{3} + d \cdot H_{2}S \qquad (2.103)$$

<b>V</b>				
	55 a 70% metano (CH₄)			
Composición	30 a 45% dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )			
	Trazas de otros gases			
Contenido energético	6.0 a 6.5 kW h m <sup>-3</sup>			
Equivalente de combustible	0.60 a 0.65 L petróleo/m³ biogás			
Límite de explosión	6 a 12 % de biogás en el aire			
Temperatura de ignición	650 a 750°C (con el contenido de CH₄ mencio- nado)			
Presión crítica	74 a 88 atm			
Temperatura crítica	-82.5 °C			
Densidad normal	1.2 kg m <sup>-3</sup>			
Olor	Huevo podrido por la presencia del H <sub>2</sub> S (el olor del biogás desulfurado es imperceptible)			
Masa molar	16.043 kg kmol <sup>-1</sup>			

 Tabla 2.6. Características generales del biogás (Deublein y Steinhauser, 2008)

A continuación se presenta la metodología seguida en esta investigación experimental.

# Capítulo 3

# Metodología

# 3.1. Descripción de los reactores biológicos

En la presente investigación se utilizaron dos reactores (Figura 3.1) de un volumen de trabajo de 2.7 L de tipo RALLFA, (A, B y C), los cuales se mantuvieron a una temperatura de 45 y 55°C, respectivamente. Están construidos de vidrio. Tienen dos tubos concéntricos: uno con una altura de 65 cm y diámetro de 7.27 cm y el otro de la misma altura con un diámetro de 3.7 cm, a través del cual se hace pasar agua caliente a 45, 55 y 65°C, para mantener la temperatura constante de los tres reactores. La producción del biogás se cuantificó usando un medidor de desplazamiento de gas diseñado y construido en otra fase de la investigación (Villegas-Bolaños, 2015).



Fig. 3.1. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) Castro-González, 2004)

# 3.2. Condiciones de alimentación y seguimiento

Diariamente se alimentaron los reactores anaerobios con 50% de vinazas y 50% de agua de la llave, adicionando 100 mL de sulfato ferroso, lo que mantiene de alguna manera la vida de los microorganismos dentro de los reactores (Toscano, 2012). Para el buen funcionamiento de un RALLFA en general es muy importante el seguimiento en forma periódica de ciertos parámetros que están estrechamente vinculados con la generación del biogás. Dichos parámetros son: temperatura, pH, DQO y ácidos grasos volátiles, los cuales son indicadores y dan una idea del desarrollo del proceso de generación de biogás dentro de un reactor anaerobio, para lo cual cada propiedad tiene un intervalo de valores establecidos y se deben mantener estables para garantizar la buena y constante producción de biogás deseablemente con un alto contenido de metano (Villegas-Bolaños, 2015).

# 3.3. Técnicas analíticas

Los parámetros a medir (Tabla 3.1) son temperatura (DOF, 2013), pH (DOF, 2011) y alcalinidad (DOF, 2001a) del influente y los efluentes líquidos y el efluente gaseoso.

uau)						
Parámetro	Periodo de evaluación	Método				
рН	Diario	Potenciométrico				
Sólidos	Una vez por semana	Gravimétrico				
Alcalinidad	Diario	Titulación				
DQO	Cada 72 horas	Reflujo cerrado				
SO <sub>4</sub> =	Una vez por semana	Turbidimétrico				
% de metano y CO₂ me- diante CG-DIF	25 días	Cromatografía de gases con detec- tores de ionización de flama				

Tabla 3.1. Seguimiento de los RALLFA operando a 45 y 55°C (\*al alcanzar la estabilidad)

Estas variables indican la estabilidad a la que se encuentran los reactores. Para el influente y los efluentes líquidos cada 72 horas se realiza una prueba de demanda química de oxígeno, DQO (DOF, 2001b) para evaluar el desempeño de los sistemas en la transformación de los compuestos disueltos en la vinaza a biogás y nuevos microorganismos y un día a la semana se realizan pruebas de sólidos totales, ST y disueltos, SDT (DOF, 2001c), demanda bioquímica de oxígeno (DOF, 2001d), sulfatos

como parámetro del contenido de azufre en las vinazas, SO4<sup>=</sup> (DOF, 1981) y, en el caso del efluente gaseoso, medir el porcentaje de metano en el biogás por cromatografía de gases empleando un detector de ionización de flama (CG-DIF) (APHA-AWWA-WPCF, 1985).

# 3.4. Registro de la producción de biogás y la cuantificación de metano por cromatografía de gases

De acuerdo con la metodología montada por Poblano (2015) y Villegas-Bolaños (2015) se realizaron las siguientes actividades.

### 3.4.1. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras

Este procedimiento se realizó durante el periodo estable de los RALLFA (Fig. 3.2). Se inicia con la succión del biogás contenido en cada uno de los reactores que operan a 45, 55 y 65°C, mediante una jeringa de plástico PLASTIPAK de 5 mL. El volumen del biogás fue inyectado a un tubo Hungate de 15 mL que contenía 15 mL de una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) con ácido clorhídrico (HCl) de 10:1 además de indicador de rojo de metilo (Fig. 3.3). Al mismo tiempo, se colocó una aguja para liberar el volumen que ocupó el biogás.

#### 3.4.2. Procedimiento

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases, CG, fueron: Temperatura del inyector (TINY) 150°C, temperatura del detector (TDET) 190°C y temperatura del horno (TH) 170°C. El gas portador utilizado es He a un flujo de 1.5 mL min<sup>-1</sup>. El gas de combustión H<sub>2</sub> con un flujo de 30 mL min<sup>-1</sup>. Al combinarse con el aire cuyo flujo es de 300 mL min<sup>-1</sup> se genera la flama. El volumen de la muestra inyectado fue de 1 microlitro. Para llevar a cabo la cuantificación es necesario hacer una curva de calibración realizando la inyección de cada punto por triplicado y siguiendo la descripción que se presenta en la Fig. 3.4.



Fig. 3.2. Los reactores RALLFA a 45, 55 y 65°C (en esta investigación solamente se consideraron los de las dos primeras temperaturas) con trampa de  $CO_2$ , filtro de  $H_2S$  y medidor de biogás por desplazamiento de agua



#### Fig. 3.3. Tubos tipo Hungate

Nota: Dentro de los tubos Hungate los tubos deben estar completamente llenos de agua, el metano es inyectado y el agua se desplaza. De acuerdo con la dilución que se requiera; la presión dentro de los tubos es la misma que la del ambiente (1 mol de metano a 25°C 1 atm = 24.5 L en la Ciudad de México)

# 3.4.3. Curva de calibración

Dentro de los tubos Hungate de 15 mL se inyectan 5 mL del gas estándar de metano contenido en un tanque SCOTTY II UN1971 de 14 L a 1655 kPa (240 psig) marca Alltech.



Fig. 3.4. Diagrama para la cuantificación del % de metano por CG-DIF (Poblano, 2015)

Posteriormente, se toma una muestra con una jeringa Hamilton tipo "*pressure-lock*" 1005SL de 5 mL. El número de  $\mu_{moles}$  m L<sup>-1</sup> en la muestra se determina directamente de la curva de calibración (Tabla 3.2). Los resultados son reportados en  $\mu_{moles}$  m L<sup>-1</sup>.

Vol. CH₄ (mL) inyectado al CG	Vol. promedio mL Tubos Hungate de 15 mL	N° de moles Inyectados	Concentración µ <sub>moles</sub> mL <sup>-1</sup> fase gaseosa
1	15	4.08x10⁻⁵	0.77
2	15	8.16x10⁻⁵	1.54
3	15	1.22x10 <sup>-4</sup>	2.37
4	15	1.63x10 <sup>-4</sup>	3.08
5	15	2.04x10 <sup>-4</sup>	3.85

#### Tabla 3.2. Curva de calibración para %CH<sub>4</sub>

## 3.5. Generación teórica de metano en función de la DQO

Para determinar la producción de metano a partir de la remoción de DQO en el proceso se ha desarrollado una ecuación empírica para metano (Torres-Lozada y Pérez, 2010). El volumen teórico del metano puede calcularse con la siguiente expresión (Torres-Lozada y Pérez, 2010):

$$V.CH_4 = \frac{DQO.CH_4}{K(t)} \tag{3.1}$$

El factor de corrección para la temperatura y presión de la Ciudad de México puede calcularse por medio de la ecuación (Villegas-Bolaños, 2015):

$$K(t) = \frac{K_1 \cdot P}{R \cdot (273.15 + T)}$$
(3.2)

donde:

K(t) = factor de corrección (g DQO/L)

P = presión atmosférica (atm)

*T* = temperatura operacional (°C)

*R* = constante general de los gases (0.08206 atm L/mol K)

 $K_1$  = gramos DQO por 1 mol de CH<sub>4</sub> (64 gramos DQO/mol CH<sub>4</sub>)

 $V_{CH4}$  = volumen teórico de CH<sub>4</sub> liberado (en litros)

 $DQO_{CH4}$  = DQO convertida en metano (gramos DQO removido).

# Capítulo 4

# Resultados y discusión

# 4.1. Temperatura

La temperatura dentro de los reactores RALLFA es un parámetro importante para la óptima producción de biogás, como en cualquier reactor químico. Existen diferentes intervalos de temperatura de funcionamiento, entre los que se tienen los mesofílicos (25-35°C) y los termofílicos (>35°C), que son los más comúnmente utilizados. La temperatura deberá mantenerse lo más constante posible, ya que las variaciones perjudican en gran medida la acción bacteriana que se desarrolla dentro del reactor y que es la responsable de la biodegradación (Toscano, 2012). Por lo tanto, las mediciones de temperatura se realizaron diariamente para comprobar que no existieran cambios bruscos que afecten la productividad de las bacterias y que lleguen incluso a morirse. Los registros de las temperaturas se presentan en la Fig. 4.1. La desviación estándar que se presentó fue de 44.8±3.2, 53.2±1.4 y 58.7±2.6. En esta investigación no consideraron los datos del reactor a 65 °C, ya que eran incoherentes.



Fig. 4.1. Temperaturas registradas durante 14 semanas (45, 55 y 65°C RALLFA)

# 4.2 Valores de pH y alcalinidad

El pH indica si el reactor está operando en un medio ácido o básico. Por lo general, un reactor anaerobio debe estar operando en un medio neutro para asegurar que las condiciones sean las adecuadas para mantener a las arqueas (organismos metanogénicos) en un ambiente idóneo para su supervivencia y reproducción (Castro-González, 2004; Rincón-Acelas, 2006). En la Fig. 4.2 se presentan los registros de pH<sub>alimentación</sub> 4.5±0.13, pH<sub>45°C</sub>7.7±0.27, pH<sub>55°C</sub>8.05±0.26 y pH<sub>65°C</sub> 4.4±0.18. Aquí puede verse claramente que el reactor a 65°C ya mostraba problemas de acidificación y, al quitar el recubrimiento que mantenía la temperatura constante, se descubrió que tenía una.



Fig. 4.2. Valores de pH de los RALLFA durante 14 semanas a 45, 55 y 65°C

La alcalinidad α es una medida de la capacidad amortiguadora del medio en los reactores RALLFA, con lo cual evita la acidificación y que se produzca una menor cantidad de biogás y una menor proporción de metano (Poblano, 2015). En la Fig. 4.3 se presentan los registros de  $\alpha_{45^{\circ}C}$  0.4±0.13,  $\alpha_{55^{\circ}C}$  0.3±0.07 y  $\alpha_{65^{\circ}C}$  no puede ser determinada ya que el pH del sistema se encuentra a 4.4.



Fig. 4.3. Valores de alcalinidad  $\alpha$  de los RALLFA durante las 14 semanas a 45 55 y 65°C

# 4.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) mide la porción de materia orgánica sea biodegradable o no de una muestra que es susceptible a oxidación por un fuerte oxidante químico. Esta prueba se realiza para establecer una comparación entre el influente y el efluente y así determinar la carga orgánica que queda sin transformación en el RALLFA y la diferencia posiblemente se esté convirtiendo en biogás rico en metano y en biomasa anaerobia (Villegas-Bolaños, 2015). En la Fig. 4.4 se presentan los registros de DQO<sub>vinaza</sub> 107566±8514 mgO<sub>2</sub>/L, DQO<sub>alimentación</sub> 65666±7092 (vinaza diluida con agua de la llave), DQO<sub>45°C</sub> 45400±1624, DQO<sub>55°C</sub> 41666±2558 y DQO<sub>65°C</sub> 66600±1348.



Fig. 4.4. Datos de la DQO de la vinaza durante las 14 semanas, la alimentación y los efluentes líquidos de los tres RALLFA a 45, 55 y 65°C

# 4.4 Cuantificación de sulfatos (SO4-2)

En la Fig. 4.5 se presentan los registros de vinaza 21923±3532 mg SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup>/L, de la vinaza diluida con agua de la llave, SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup><sub>alimentación</sub> = 9270±631, SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup><sub>45°C</sub> = 8188±1553, SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup><sub>55°C</sub> = 7428±1086 y SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup><sub>65°C</sub> = 13145±6113. Nuevamente, en el reactor de 65°C se ve un comportamiento de acumulación de sulfatos debido a que no estaba trabajando adecuadamente.

# 4.5. Cuantificación de sólidos totales (ST)

La concentración de sólidos totales es una medida de la concentración total de compuestos inorgánicos y orgánicos que se encuentran en cierta muestra de cualquier líquido; en las vinazas esta medida proporcionaba información acerca de su composición y los beneficios que aporta al conjunto microbiano que se encuentra en cada reactor.



Fig. 4.5. Valores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de la vinaza, alimentación durante las 14 semanas y los RALLFA a 45, 55 y  $65^{\circ}$ C



Fig. 4.6. Contenido de sólidos totales, ST, de la vinaza, alimentación durante las semanas 9 a 14 en los RALLFA a 45, 55 y 65°C

En la Fig. 4.6 se presentan los resultados del segundo periodo de experimentación de la semana 9 a la 14 en la que los resultados que arrojan son para los ST de la vinaza 133±8 g/L, de la vinaza diluida al 50% con agua de la llave,  $ST_{alimentación} = 54\pm2$ ,  $ST_{45^{\circ}C} = 39\pm2$ ,  $ST_{55^{\circ}C} = 35\pm4$  y  $ST_{65^{\circ}C} = 57\pm\%.7$ . Como se puede ver en los resultados la remoción de sólidos totales para los reactores de 45 y 55°C fue de 27 y 36% respectivamente mientras que el reactor de 65°C nuevamente presenta un comportamiento errático debido a que no ha logrado la estabilidad y por tanto no hay remoción de sólidos totales.

### 4.6. Cuantificación de sólidos volátiles totales (SVT)

La cantidad de sólidos volátiles totales que se presentaron en el segundo periodo de experimentación fueron para la vinaza SVT  $95\pm17$  g/L, de la vinaza diluida al 50% con agua de la llave, SVT<sub>alimentación</sub> =  $39\pm2.5$ , SVT<sub>45°C</sub> =  $23\pm18$ , SVT<sub>55°C</sub> =  $20\pm3$  y SVT<sub>65°C</sub> =  $38\pm\%.1$ . Como se puede ver en los resultados la remoción de sólidos volátiles totales para los reactores de 45 y 55°C fue de 41 y 49%, respectivamente, mientras que el reactor de 65°C nuevamente presenta un comportamiento fuera del equilibrio debido al problema ya mencionado (Fig. 4.7).

## 4.7. Producción de metano teórico

El metano teórico producido fue calculado mediante la ecuación 3.1, a partir de los gramos de DQO removida (Tabla 4.1), en cada uno de los reactores anaerobios operando a 45 y 55°C. El porcentaje promedio de materia carbonosa removidos medida como DQO se encuentra entre 29.97±3.7 a 35.22±6.9%. Con este valor se calcularon los gramos removidos de DQO en cada una de las temperaturas de operación (Fig. 4.8a).



Fig. 4.7. Contenido de sólidos volátiles totales, SVT, de la vinaza, alimentación durante las semanas 9 a 14 en los RALLFA a 45, 55 y 65°C



Fig. 4.8a. Comportamiento de los gramos removidos de materia orgánica de los efluentes en los RALLFA a 45 y 55°C

RALLFA	% Remoción	g DQO removidos		
45°C	29.97±3.7	18.46±1.2		
55°C	35.22±6.9%	27.74±4.0		

 Tabla 4.1. Porciento de remoción y gramos removidos de materia orgánica medida

 como DQO por los RALLFA en estudio

El porcentaje de remoción de la carga orgánica, que fue ligeramente mayor entre los dos reactores que se encuentran funcionando, se presentó en el reactor que opera a 55°C con un valor de 35.22±6.9%. Evaluando esos porcentajes de remoción (Figura 4.8b) se observa que el reactor de 45°C presenta una remoción un poco más baja comparada con el reactor a 55°C (Tabla 4.2). Esto habla de un buen desempeño dentro de los reactores que se encuentran operando a 45 y 55°C y una disminución de la carga orgánica presente en la vinaza de alimentación de casi el 50%, así como de la actividad de los consorcios microbianos en la transformación de materia orgánica a metano.



Fig. 4.8b. Comportamiento del % de remoción de materia orgánica de los efluentes en los RALLFA a 45, 55 y 65°C

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
%R <sub>(45°C)</sub>	15	29.97	12.5	3.7	2.2	2.6
%R (55°C)	15	35.22	13.5	6.9	1.9	4.1

Tabla 4.2. Resumen estadístico para el % de remoción de la DQO

Las producciones teóricas de metano calculadas fueron de  $12.75\pm3.96$   $_{45^{\circ}C}$ ;  $17.93\pm4.44$   $_{55^{\circ}C}$  litros de metano o  $1.82\pm0.56$   $_{45^{\circ}C}$ ;  $2.56\pm0.68$   $_{55^{\circ}C}$  L d<sup>-1</sup> (Tabla 4.3 y Figura 4.9).

Tabla 4.3. Producción teórica de metano en los RALLFA

RALLFA	CH₄ L (7 días)	CH₄ L día ⁻¹
45°C	12.75±3.96	1.82±0.56
55°C	17.93±4.44	2.56±0.68



Fig. 4.9. Comportamiento del volumen teórico de CH<sub>4</sub> de los efluente en los RALLFA a 45, 55 y 65°C

# 4.8. Características de la vinaza cruda y tratada

Los valores medidos de los SV, ST y la DQO (Tabla 4.4), se encuentran dentro del intervalo reportado por otros autores (Bautista-Zúñiga y Durán-de-Bazúa, 1998). La temperatura de alimentación a los RALLFA no refleja la realidad ya que son transportadas desde el ingenio azucarero-alcoholero cooperante manteniéndose a una temperatura ambiente y para reducir su descomposición se guardan en refrigeración en un cuarto frío a 6±2°C, por lo que deben ser precalentadas al ingresar al reactor correspondiente.

Parámetros	Unidades	Promedio para	Promedio para vinazas diluidas	Efluente	Efluente
		vinazas cruda	(Alimentación*)	45°C	55°C
Ph		4.3±0.20	4.5±0.13	7.7±0.27	8.08±0.26
DQO	mg L <sup>-1</sup>	107566±8514	65666±7924	45400±1624	41666±2558
ST	g L-1	133±8	54±2	39±2	35±4
SV	g L-1	95±17	39±2.5	23±8	20±3
SO4 <sup>2-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	21923±3532	9270±631	8188±1553	7428±1086
Т	°C	n.d.	n.d.	44.8±3.2	53.2±1.4
A	adim.	n.d.	n.d.	0.4±0.13	0.3±0.07
CH <sub>4</sub>	L día <sup>-1</sup>	n.d.	n.d.	1.82±0.56	2.56±0.68

 Tabla 4.4. Caracterización de la vinaza cruda y diluida y de los dos efluentes

\*Alimentación: 45:45:10 (vinaza cruda:agua de la llave:sulfato ferroso); n-d. no determinada

## 4.9. Dimensiones del reactor y parámetros de operación

En este apartado se presentan los resultados para el diseño de un RALLFA utilizando los valores como área y volumen del reactor, la altura efectiva, carga típica máxima de diseño y concentración promedio de lixiviado. Los datos se presentan en las Tablas 4.5 y 4.6.

rabia 4.5. Variables conocidas y parametros de diseño						
Volumen del reactor (m³)	Área del reactor (m²)	Altura del reactor (m)	Diámetro del reactor (m)	Espesor de la pared del reactor (m)	Flujo de ali- mentación (m³/d)	
2.7x10 <sup>-3</sup>	5.186	0.65	0.0727	2.0x10 <sup>-3</sup>	3.33x10 <sup>-4</sup>	

#### Tabla 4.5. Variables conocidas y parámetros de diseño

Tabla 4.6.	Valores	de	diseño	para	un	RALLFA
	Value C3	ac	alseno	puru	un	

Concentración de sustrato en el influente (promedio), kg DQO/m <sup>3</sup>	Masa de microorganismos (promedio), kgSV/m³		
	RALLFA 45°C	RALLFA 55°C	
65.67	23	20	

# Carga hidráulica volumétrica

$$CHV = \frac{3.33 \times 10^{-4}}{2.4 \times 10^{-3}} = 0.139 \text{ d}^{-1}$$

# Tiempo de retención hidráulico

$$t = \frac{1}{0.139} = 7.2 \text{ d}$$

# Velocidad de carga orgánica

$$L_{v} = \frac{\left(3.33 \times 10^{-4} \frac{m^{3}}{d}\right) \left(65.67 \frac{kgDQO}{m^{3}}\right)}{\left(2.7 \times 10^{-3} m^{3}\right)} = 8.1 \frac{kgDQO}{m^{3} \cdot d}$$

# Velocidad de carga biológica (velocidad de carga de lodos)

RALLFA 45 °C

$$L_{v} = \frac{\left(3.33 \times 10^{-4} \frac{m^{3}}{d}\right) \left(65.67 \frac{kgDQO}{m^{3}}\right)}{\left(23 \frac{kgSV}{m^{3}}\right)} = 9.51 \times 10^{-4} \frac{kgDQO \cdot m^{3}}{KgSV \cdot d}$$

RALLFA 55 °C

$$L_{\nu} = \frac{\left(3.33 \times 10^{-4} \frac{m^{3}}{d}\right) \left(65.67 \frac{kgDQO}{m^{3}}\right)}{\left(20 \frac{kgSV}{m^{3}}\right)} = 1.1 \times 10^{-3} \frac{kgDQO \cdot m^{3}}{kgSV \cdot d}$$

Velocidad ascendente

$$v = \frac{\left(3.33 \times 10^{-4} \, \frac{m^3}{d}\right) \left(0.65m\right)}{\left(2.4 \times 10^{-3} \, m^3\right)} = 0.09 \, \frac{m}{d}$$

## 4.10. Balances de materia y energía

Se presentan los resultados considerados para los balances de materia y de energía en los reactores que operan a 45 y 55°C. Se utilizaron las ecuaciones planteadas en el Capítulo 2, los datos promedio de DQO y sólidos volátiles totales de los efluentes así como la DQO de la alimentación de la Tabla 4.4. Al buscar antecedentes cinéticos de tratamiento anaerobio en este tipo de reactores tratando vinazas se ha notado que existe relativamente poca información en este campo y por esta razón esta investigación se fundamenta en el trabajo de Castro-González (2004) (Tabla 4.7).

	Ks	K	Yb	<b>k</b> d	μ <sub>max</sub>		
	(gDQO/L)	(día⁻¹)	(g/g)	(día⁻¹)	(día⁻¹)		
45 °C	103.87	0.10323	0.8818	0.0509	0.091		
45 C	108.18	0.10489	0.749	0.0286	0.0786		
Promedio	106.02	0.10406	0.8154	0.0397	0.0848		
55 °C	87.36	0.45917	0.9171	0.0745	0.4211		
55 C	90.59	0.35143	0.9585	0.0555	0.3368		
Promedio	88.97	0.4053	0.9378	0.065	0.3789		

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos de los lodos de los reactores de 1.6 L evaluado con vinazas en viales (Castro-González, 2004)

Con objeto de determinar el coeficiente de actividad de la temperatura, se considera el rango termofílico (45 a 65° C) a la que operan los reactores anaerobios, se emplea la Figura 2.11 sobre la dependencia de la constante de crecimiento con respecto de la temperatura (van Lier et al., 1993), las  $r_{45}$  y  $r_{55}$  podrían estimarse y los coeficientes de actividad calcularse. Se explica el procedimiento:

Para establecer la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción biológica se hace uso de la ecuación de Arrhenius:
$$r_T = r_{20} \theta^{T-20}$$

Para la temperatura de 45°C y usando logaritmos en cada lado de la ecuación se obtiene:

$$\log r_{45} = (T - 20)\log(\theta) + \log(r_{20})$$

Considerando

$$r_{45} = 2.86r_{20}$$

Sustituyendo en la ecuación

$$\log(\theta) = \frac{\log(2.86)}{45 - 20}$$

Calculando  $\theta$  se obtiene:

$$\theta = 1.043$$

Para obtener el coeficiente de actividad a la temperatura de 55 °C se realiza el mismo procedimiento anterior.

$$\log r_{55} = (T - 20)\log(\theta) + \log(r_{20})$$

Considerando:

$$r_{55} = 1.37 r_{20}$$

Sustituyendo en la ecuación

$$\log(\theta) = \frac{\log(1.37)}{55 - 20}$$

Calculando  $\theta$  se obtiene:

$$\theta = 1.0$$

#### Balance de materia

#### RALLFA 45°C

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación 2.59 se obtiene:

$$\frac{Q}{V}(X_o - X) = \frac{0.333 \frac{L}{d}}{2.7 L} (39,000 - 23,000) \frac{mg}{L} = 1,973.3 \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\left(\frac{\mu_{\max}S}{K_s + S} \theta^{T-20} - k_d\right) X = \left(\frac{(0.0848 \ d^{-1}) \left(45,400 \ \frac{mg}{L}\right) \left(1.043^{45-20}\right)}{\left(106,020 \ \frac{mg}{L} + 45,400 \ \frac{mg}{L}\right)} - 0.0397 \ d^{-1}\right) 23,000 \ \frac{mg}{L} = 762.24 \ \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{dX}{dt} = 1,973.3 \ \frac{mg}{L \cdot d} + 762.24 \ \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{dX}{dt} = 2,735.5\frac{mg}{L \cdot d}$$

Asimismo, sustituyendo los valores requeridos en la ecuación 2.62 da como resultado:

$$\frac{Q}{V}(S_o - S) = \frac{0.333 \frac{L}{d}}{2.7L}(65,666 - 45,400)\frac{mg}{L} = 2,499.5\frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{\mu_{\max}XS}{Y(K_s + S)}\theta^{T-20} = \left[\frac{\left(0.0848 \ d^{-1}\right)\left(23,000\frac{mg}{L}\right)\left(45,400\frac{mg}{L}\right)}{\left(0.8154\frac{g}{g}\right)\left(106,020 + 45,400\right)\frac{mg}{L}}\right]1.043^{45-20} = 2,054.63\frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{dS}{dt} = 2,499.5\frac{mg}{L \cdot d} - 2,054.63\frac{mg}{L \cdot d}$$

## RALLFA 55°C

Se realiza el mismo procedimiento anterior:

$$\frac{Q}{V}(X_o - X) = \frac{0.333 \frac{L}{d}}{2.7L} (39,000 - 20,000) \frac{mg}{L} = 2,343.3 \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\left(\frac{\mu_{\max}S}{K_s + S} \theta^{T-20} - k_d\right) X = \left(\frac{(0.3789d^{-1})\left(41,666\frac{mg}{L}\right)\left(1.0^{55 - 20}\right)}{(88,970 + 41,666)\frac{mg}{L}} - 0.065 d^{-1}\right) 20,000 \frac{mg}{L} = 1,116.9 \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{dX}{dt} = 2,343.3 \frac{mg}{L \cdot d} + 1,116.9 \frac{mg}{L \cdot d}$$

Se calcula la utilización de sustrato:

$$\frac{Q}{V}(S_o - S) = \frac{0.333 \frac{L}{d}}{2.7L} (65,666 - 41,666) \frac{mg}{L} = 2,960 \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{\mu_{\max} XS}{Y(K_s + S)} \theta^{T-20} = \left[ \frac{(0.3789 \ d^{-1}) \left( 20,000 \frac{mg}{L} \right) \left( 41,666 \frac{mg}{L} \right)}{\left( 0.9378 \frac{g}{g} \right) \left( 88,970 + 41,666 \frac{mg}{L} \right)} \right] (1.0^{55 \cdot 20}) = 2,577.3 \frac{mg}{L \cdot d}$$

$$\frac{dS}{dt} = 2,960 \frac{mg}{L \cdot d} - 2,577.3 \frac{mg}{L \cdot d}$$

#### Balance de energía

Para obtener la variación de la temperatura con el tiempo se utilizan los datos de las dimensiones de los RALLFA, considerándolos idénticos, las propiedades térmicas del vidrio con la que están construidos, así como la entalpía de reacción y las propiedades físicas de las vinazas.

Como en la digestión anaerobia ocurren diferentes reacciones bioquímicas, si se considera la conversión de la materia carbonosa en condiciones anaeróbicas sigue la siguiente ecuación:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 CH_4 + 3 O_2 + Energía$$
  
materia orgánica

Esta ecuación es general y simplificada, y representa sólo el producto final de las etapas intermedias. Los siguientes aspectos pueden resaltarse en la ecuación:

- No exclusividad de la oxidación. El carbono de CO<sub>2</sub> está presente en su punto más alto estado de oxidación (+4). Sin embargo, lo contrario ocurre con CH<sub>4</sub>, en que el carbono está en su estado más reducido (-4), pudiendo posteriormente ser oxidado (por ejemplo, por combustión – el metano es inflamable).
- Ninguna utilización de oxígeno.
- Producción de metano y dióxido de carbono.
- Liberación de energía (menos que en la respiración aeróbica).

La materia orgánica sólo se convirtió en una forma más oxidada (CO<sub>2</sub>) y otra más reducida (CH<sub>4</sub>). Sin embargo, la mayor parte del CH<sub>4</sub> se libera a la fase gaseosa, lo que conduce a una eliminación efectiva de la materia orgánica (von Sperling, 2007).

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm³)
60.5	1.0197
57	1.0222
41	1.0375
40	1.0371
39	1.0369
38	1.0367
37	1.0360
36	1.0370
35	1.0370
34	1.0372
32	1.0383
30	1.0390
29	1.0404
27.5	1.0405

Tabla 4.8. Datos de la dependencia de la densidad de la vinaza con la temperatura (Aristizábal-Alzate, 2015)

De la misma referencia se obtuvo el valor de la capacidad calorífica de las vinazas (Aristizábal-Alzate, 2015). La Figura 4.10 muestra los resultados.



Fig. 4.10. Capacidad calorífica de la vinaza (Aristizábal-Alzate, 2015)

Reacción	Valor calórico (kJ/mol)
$C_6H_{12}O_6$	2,888
H <sub>2</sub>	242
CH₄	801
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$	2,403
$C_6H_{12}O_6 + H_20 \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	484
$\rm 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_4 + 4H_2$	1,602
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_4 + 4CO_2 + 4H_2$	2,570

Tabla 4.9. Producción de metano, hidrógeno y ácido acético (Cheng et al., 2008)

# Tabla 4.10. Propiedades térmicas del vidrio (RALLFA) (Tomado de Young y Freedman, 2009\*)

Coeficiente de conductividad térmica (λ)	Resistencia térmica (R)	Coeficiente global de transferencia de calor (U)
(W/m·K)	(m²·K·h/kJ)	(kJ/m²·K∙h)
0.8*	6.94X10 <sup>-4**</sup>	1,440**

#### \*\*Calculados en esta investigación

Sustituyendo estos datos en la ecuación 2.88 además de realizar las conversiones necesarias se obtuvieron los siguientes resultados:

RALLFA 45°C

$$QC_{p}\rho(T_{o} - T) = \left(1.3875 \times 10^{-2} \frac{L}{h}\right) \left(3.9 \frac{kJ}{kg \cdot K}\right) \left(1.04 \frac{kg}{L}\right) (318 - 298) K = 1.123 \frac{kJ}{h}$$

$$V\Delta H_{r}^{o} \left(\frac{\mu_{\max}S}{K_{s} + S} \theta^{T-20} - k_{d}\right) X = (2.7L) \left(2,403 \frac{kJ}{mol}\right) \left(\frac{1 mol}{16,040 mg}\right) \left(762.24 \frac{mg}{L \cdot d}\right) \left(\frac{1 d}{24 h}\right) = 12.8 \frac{kJ}{h}$$

$$UAT_{e} = \left(1,440 \frac{kJ}{m^{2} \cdot h \cdot K}\right) \left(0.0756 m^{2}\right) (318 K) = 34,604.827 \frac{kJ}{h}$$

$$VC_{p}\rho \frac{dT}{dt} = 1.123 \frac{kJ}{h} + 12.8 \frac{kJ}{h} - 34,604.827 \frac{kJ}{h}$$

$$VC_{p}\rho \frac{dT}{dt} = -34,590.9 \frac{kJ}{h}$$

Por convención se obtiene:

$$VC_p \rho \frac{dT}{dt} = 34,632.673 \frac{kJ}{h}$$

RALLFA 55°C

$$QC_{p}\rho(T_{o} - T) = \left(1.3875 \times 10^{-2} \frac{L}{h}\right) \left(3.9 \frac{kJ}{kg \cdot K}\right) \left(1.04 \frac{kg}{L}\right) (328 - 298) K = 1.7 \frac{kJ}{h}$$

$$V\Delta H_{r}^{o} \left(\frac{\mu_{\max}S}{K_{s} + S} \theta^{T-20} - k_{d}\right) X = (2.7L) \left(2,403 \frac{kJ}{mol}\right) \left(\frac{1 mol}{16,040 mg}\right) \left(\frac{1 g}{1000 mg}\right) \left(1,116.9 \frac{mg}{d \cdot L}\right) \left(\frac{1 d}{24 h}\right) = 18.8 \frac{kJ}{h}$$

$$UAT_{e} = \left(1,440 \frac{kJ}{m^{2} \cdot h \cdot K}\right) \left(0.0756 m^{2}\right) (328 K) = 35,707.4 \frac{kJ}{h}$$

$$VC_{p}\rho \frac{dT}{dt} = 1.7 \frac{kJ}{h} + 18.8 \frac{kJ}{h} - 35,707.4 \frac{kJ}{h}$$

 $VC_p \rho \frac{dT}{dt} = -35,686.9 \ \frac{kJ}{h}$ 

Por convención se obtiene:

$$VC_p \rho \frac{dT}{dt} = 35,686.9 \frac{kJ}{h}$$

#### 4.11. Análisis estadístico de los datos experimentales

Se realizó un análisis estadístico utilizando el software Statgraphics Centurion XVI versión 16.2.04 (64 bits) con una diferencia de un 5% ( $\rho$ <5) en los datos registrados para las variables medidas durante la experimentación, con el propósito de determinar la existencia de alguna diferencia en cada parámetro seguido en los reactores anaerobios.

Las tablas de análisis de varianza, ANDEVA (*ANOVA*, en inglés) divide la variabilidad que existe en las mediciones experimentales entre los RALLFA.

1. Un componente "intra grupos", que mide la variabilidad de las mediciones experimentales en un mismo reactor.

2. Un componente "entre grupos", que mide la variabilidad de las mediciones experimentales entre los dos reactores estables.

De particular importancia es la razón de F, que prueba la hipótesis nula

H<sub>0</sub>:  $\mu$ 1 =  $\mu$ 2 = ... =  $\mu$ q

versus la hipótesis alterna

HA: no todas las µj son iguales

Si F es lo suficientemente grande, se rechaza la hipótesis nula.

La significancia estadística de la razón de F es mucho más fácil de juzgar por su valor de P. Si el valor de P es menor que 0.05, la hipótesis nula de medias iguales se rechaza al nivel de significancia del 5% y se determina que existe diferencia estadísticamente significativa.

#### 4.11.1. Valores de temperatura

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de temperatura se registraron los resultados de las Tablas 4.11, 4.12 y la Figura 4.11.

RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación
45°C	37	44.8649	45.0	3.25885	7.26371%
55°C	37	53.2973	54.0	2.24679	4.21557%

Tabla 4.11. Resumen estadístico para el parámetro de temperatura

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1315.46	1	1315.46	167.91	*0.0000
Intra grupos	564.054	72	7.83408		

\*indica que existe una diferencia significativa

Gl grados de libertad



Fig. 4.11. Temperatura versus tipo de reactor (RALLFA)

El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.11 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.12 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 167.91, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Debido a que el valor-P de la prueba-F fue menor que 0.05, si existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.

#### 4.11.2. Valores de pH

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de pH se registraron los resultados de las Tablas 4.13, 4.14 y la Figura 4.12.

RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación estándar	Coeficiente de Variación
45°C	37	7.780	7.815	0.272737	3.50574%
55°C	37	8.057	8.043	0.263864	3.27504%

Tabla 4.13. Resumen estadístico para el parámetro de pH

			,		
Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.42032	1	1.42032	19.73	*0.0000

0.0720049

72

Tabla 4.14. Análisis de varianza, ANOVA, para pH por reactor

\*indica que existe una diferencia significativa Gl grados de libertad

Intra grupos

5.18435

El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.13 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.14 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 19.73, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F fue menor que 0.05, si existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.



Fig. 4.12. Valores de pH versus tipo de reactor (RALLFA)

#### 4.11.3. Valores de alcalinidad

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de alcalinidad se registraron los resultados de las Tablas 4.15, 4.16 y la Figura. 4.13.

10			o para or parar		Indud
RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación estándar	Coeficiente de Variación
45°C	37	0.430811	0.40674	0.134417	31.201%
55°C	37	0.307676	0.30952	0.0728915	23.691%

Tabla 4.15. Resumen estadístico para el parametro de alcalínida	Tabla 4.15.	Resumen	estadístico	para el	parámetro	de	alcalinidad
---	-------------	---------	-------------	---------	-----------	----	-------------

Tabla 4.16. Análisis de varianza	, ANOVA, para	a alcalinidad	por reactor
----------------------------------	---------------	---------------	-------------

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.280502	1	0.280502	23.99	*0.0000
Intra grupos	0.841724	72	0.0116906		

\*indica que existe una diferencia significativa Gl grados de libertad El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.15 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.16 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 23.99, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, si existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.



Fig. 4.13. Valores de alcalinidad versus tipo de reactor (RALLFA)

#### 4.11.4. Valores de DQO

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de DQO se registraron los resultados de las Tablas 4.17, 4.18 y la Figura 4.14.

RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación estándar	Coeficiente de Variación			
45°C	15	45400.0	46000	16241.7	35.7747%			
55°C	15	41666.7	31500	25582.3	61.3974%			

#### Tabla 4.17. Resumen estadístico para el parámetro de DQO

#### Tabla 4.18. Análisis de varianza, ANOVA, para DQO por reactor

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.04533X10 <sup>8</sup>	1	1.04533X10 <sup>8</sup>	0.23	*0.6370
Intra grupos	1.28554X10 <sup>10</sup>	28	4.59123X10 <sup>8</sup>		

\*indica que no existe una diferencia significativa

Gl grados de libertad





Fig. 4.14 DQO versus tipo de reactor (RALLFA)

El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.17 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.18 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 0.23, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto

que el valor-P de la prueba-F fue mayor que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.

#### 4.11.5. Valores de sulfatos

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de sulfatos se registraron los resultados de las Tablas 4.19, 4.20 y la Figura 4.15.

RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación		
45°C	12	8188.33	7.815	1553.31	18.9697%		
55°C	12	7428.33	8.043	1086.73	14.6295%		

Tabla 4.19. Resumen estadístico para el parámetro de sulfatos

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3.4656X10 <sup>6</sup>	1	3.4656X10 <sup>6</sup>	1.93	*0.1788
Intra grupos	3.95311X10 <sup>7</sup>	22	1.79687X10 <sup>6</sup>		

\*indica que no existe una diferencia significativa Gl grados de libertad

El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.19 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.20 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 1.93, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F fue mayor que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.





#### 4.11.6. Sólidos Totales (ST)

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de sólidos totales se registraron los resultados de las Tablas 4.21, 4.22 y la Figura 4.16.

RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación estándar	Coeficiente de Variación			
45°C	6	39.7683	24.035	2.01491	5.06662%			
55°C	6	35.9967	20.505	4.89804	13.6069%			

Fabla 4.21. Resumen estadíst	co para el parái	metro de sólidos totales
------------------------------	------------------	--------------------------

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	42.6764	1	42.6764	3.04	0.1117
Intra grupos	140.253	10	14.0253		

\*indica que no existe una diferencia significativa

Gl grados de libertad



Fig. 4.16. Sólidos Totales versus tipo de reactor (RALLFA)

El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.21 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.22 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 3.04, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F fue mayor que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.

#### 4.11.7. Sólidos Volátiles Totales (SVT)

En el análisis estadístico que se realizó para el parámetro de sólidos volátiles totales se registraron los resultados de las Tablas 4.23, 4.24 y la Figura 4.17.

RALLFA	Recuento	Promedio	Mediana	Desviación estándar	Coeficiente de Variación
45°C	6	26.375	40.22	7.39671	28.0444%
55°C	6	22.7533	36.04	5.7690	25.3545%

#### Tabla 4.23. Resumen estadístico para el parámetro de sólidos volátiles totales

#### Tabla 4.24. Análisis de varianza, ANOVA, para sólidos volátiles totales

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	39.3494	1	39.3494	0.89	0.3666
Intra grupos	760.195	10	43.9964		

\*indica que no existe una diferencia significativa

Gl grados de libertad



Fig. 4.17. Sólidos Volátiles Totales, SVT versus tipo de reactor (RALLFA)

El resumen estadístico mostrado en la Tabla 4.23 presenta una desviación estándar y un coeficiente de variación de cada uno de los reactores y la Tabla 4.24 descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso fue igual a 0.89, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto

que el valor-P de la prueba-F fue mayor que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos variables con un nivel del 5% de significación.

Con los resultados del análisis estadístico con una diferencia de un 5% para los datos registrados de las variables estudiadas en esta investigación puede decirse que los reactores operados a 45 y 55°C son estadísticamente iguales para la temperatura, pH y alcalinidad; al contrario son casi iguales para la DQO, sulfatos, sólidos totales y sólidos volátiles totales

# Capítulo 5

## **Conclusiones y recomendaciones**

#### 5.1. Conclusiones

De acuerdo con el objetivo de esta investigación, que era el de realizar el seguimiento de la producción de metano por cromatografía de gases (CG) en dos reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, que operan a 45 y 55°C evaluando la conversión de compuestos carbonosos medidos como demanda química de oxigeno solubles a metano y CO<sub>2</sub>, se tienen las siguientes conclusiones:

 Se logró cuantificar la producción teórica de metano de dos de los sistemas siendo de 1.82±0.56 L/día para el sistema que operaba a 45°C y de 2.56±0.6856 L/día para el sistema que operaba a 55°C.

Dentro de los objetivos particulares se contemplaba realizar la caracterización de las vinazas que llegan de un ingenio azucarero-alcoholero midiendo el contenido de material orgánico como demanda química de oxígeno (DQO), así como la caracterización de los influentes diluidos con agua de la llave y efluentes tratados en tres reactores anaerobios operando a tres diferentes temperaturas midiendo el contenido de material orgánico como demanda química de oxígeno (DQO) y, finalmente, determinar la alcalinidad y el pH de los influentes y efluentes de tres reactores anaerobios, identificando la mejor temperatura de trabajo de los reactores anaerobios según la producción de metano. A continuación se dan las conclusiones a este respecto:

- <u>pH</u>: La concentración de iones hidrógeno es un importante parámetro tanto de las aguas naturales como de las aguas residuales, pues la existencia de gran parte de la vida biológica sólo es posible dentro de los estrechos límites de variación de esta medida en el caso de esta investigación los RALLFA se encontraron entre 7.7±0.27 y 8.08±0.26, lo cual indica una buena operación.
- <u>Temperatura</u>: Éste es un factor fundamental en la vida de los organismos ya que regula las funciones vitales que realizan las enzimas de carácter proteínico.

Cuando la temperatura es muy elevada o muy baja, estas funciones se paralizan llevando a la destrucción de los orgánulos celulares o la propia célula para el caso que nos ocupa se encontraron los reactores anaerobios a las temperaturas de operación de 44.8±3.2, 53.2±1.4 y 58.7±2.6, cercanas a lo esperado.

- <u>Alcalinidad alfa</u>: La alcalinidad alfa es la relación que existe entre los carbonatos y los ácidos grasos volátiles, AGV, e indica la capacidad amortiguadora del sistema para que sus valores de pH estén cerca de la neutralidad. Para que un sistema esté en equilibrio debe tener una relación de alcalinidad entre 0.2 y 0.4 para los reactores que operaron a de 45 y 55°C su factor de alcalinidad α se encontró entre 0.4±0.13 y 0.3±0.07, respectivamente, lo cual indica una buena operación.
- <u>DQO</u>: La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide de manera indirecta la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos que haya en una muestra líquida. La remoción que presentaron los sistemas fue de 29.97±3.7 y 35.22±6.9 g/L para los RALLFA de 45 y 55°C respectivamente. Estos valores son todavía bajos pero se espera que al lograr la estabilización total de los tres reactores se tengan remociones similares a las encontradas en estudios previos (Castro-González, 2004; Rincón-Acelas, 2006).
- <u>Sulfatos</u>: Los sulfatos se encuentran en este tipo de aguas residuales en un amplio intervalo de concentraciones. En el caso de las vinazas en estudio se tienen concentraciones de 21923±3532, lo cual probablemente cree problemas de formación de ácido sulfhídrico como ya ha sido estudiado (Castro-González, 2004). Se verá su eliminación por lavado del biogás al salir de los biorreactores.

Entre los otros objetivos de esta investigación era plantear las ecuaciones de balance de materia y energía así como el diseño de un RALLFA, a continuación se mencionan las conclusiones:

 <u>Diseño de un RALLFA</u>: Como las dimensiones y criterios del RALLFA fueron establecidas en investigaciones anteriores, los resultados obtenidos indican la velocidad de carga orgánica y biológica, así como la velocidad de flujo ascendente durante el tratamiento de las vinazas.

- <u>Balances de microorganismos y de sustrato</u>: Los balances de microorganismos y de sustrato establecen la tasa de crecimiento de microorganismos y consumo de biomasa dentro del reactor en estado estacionario, los valores obtenidos para los reactores operados a 45 °C y 55 °C son de 2,735.5 y 3,460 mg/L·d para tasa de microorganismos así como 444.87 y 382.7 mg/L·d, para consumo de sustrato; puesto que la temperatura influye en la reacción biológica de los microorganismos es primordial determinar las constantes cinéticas en cada rango de temperatura.
- Los balances de masa sobre los microorganismos, el sustrato, o los productos, en el RALLFA, son muy útiles para el cálculo de parámetros en estado estacionario (cuando no existe acumulación de ningún tipo en el sistema).
- Balance de energía: Los resultados obtenidos del balance de energía en los reactores son de 34,590.9 y 35,698.9 kJ/h funcionando a 45 °C y 55 °C, es evidente que a una mayor temperatura suceda un mayor flujo de calor alrededor del manto de lodos dentro del reactor anaerobio.

#### 5.2. Recomendaciones

- Se propone continuar con las mediciones de los parámetros para identificar la temperatura en que se produce una mayor cantidad de biogás durante el proceso anaerobio en los RALLFA, porque en el reactor operado a 65 °C tenía una fractura evitando su adecuado funcionamiento.
- 2. En el balance general de materia en el RALLFA tiene que incluirse el balance de producto como la producción teórica de metano.
- 3. Realizar el estudio de la cromatografía de gases para las muestras de biogás cuando los tres reactores anaerobios estén en condiciones estables.

# **BIBLIOGRAFÍA**

**Arceivala, S.J.** 1981. Wastewater Treatment and Disposal. Marcel Dekker Inc. Nueva York, EE.UU. P. 892.

**Aristizábal-Alzate, C.E**. 2015. Caracterización físico-química de una vinaza resultante de la producción de alcohol de una industria licorera, a partir del aprovechamiento de la caña de azúcar. Ing. USBMed. 6(2):38-40.

**APHA-AWWA-WPCF.** 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16<sup>a</sup> edición. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, D.C. EE.UU.

Bautista-Zúñiga, F., Durán-de-Bazúa, C. 1998. Análisis del beneficio y riesgo potenciales de la aplicación al suelo de vinazas crudas y tratadas biológicamente. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 14(1):13-19. ISSN 0188-4999. Disponible a través de: <u>http://www.academia.edu/4250036/\_Analisis\_del\_beneficio\_y\_riesgo\_potenciales\_de\_la\_aplicacion\_al\_suelo\_de\_vinazas\_crudas\_y\_tratadas\_biologicamente</u>

**Benefield, L.D., Randall, C.W.** 1980. Biological process design for wastewater treatment. Prentice-Hall. Nueva York, EE.UU. P. 526.

**Boles, M.A., Cengel, Y.A.** 2012. Termodinámica. 7a edición. Mcgraw-Hill/Interamericana Editores. Nueva York, EE. UU. Pp. 70-74.

**Boone, D., Bryant, M.** 1980. Propionate-degrading bacterium, Syntrophobacter wolinii sp. nov.gen.nov., from methanogenic ecosystems. Applied and Environmental Microbiology. 40(3):626-632.

**Boone, D., Xun, L.** 1987. Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by methanogenic enrichment culture. Applied and Environmental Microbiology. 53(3):1589-1592.

**Boyle, W.C.** 1976. Energy Recovery from Sanitary Landfills—A Review. In Microbiol Energy Conversion; Schlegel, H.G., Barnea, S., Eds. Pergamon Press. Oxford, Reino Unido. Pp. 119-138.

**Cairó, J.J., París, J.M.** 1988. Microbiología de la digestión *anaerobia*, metanogénesis. Actas del 4º Seminario de Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales. Valladolid, España. Pp. 41-51.

**Castro-González, A.** 2004. Efecto de la temperatura en la actividad metanogénica y sulfatorreductora de consorcios microbianos en condiciones anaerobias / Temperatu-

re effect on methanogenic and sulfatoreducing activity in microbial consortia at anaerobic conditions. Tesis Doctoral en Ciencias (Ingeniería Química). UNAM, Facultad de Química. México D.F., México. Pp. 30-37, 65, 106-116, 119, 149.

**Cheng, J., Zhou, J., Song, W., Liu, J. Cen, K., Xie, B.** 2008. Production of hydrogen and methane from potatoes by two-phase anaerobic fermentation. Bioresource Technology. 99(13):5942-5946.

**Deublein, D., Steinhauser, A.** 2008. Biogas from waste and renewable resources: An Introduction. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. Weinheim, Alemania. P. 443.

**Díaz-Báez, M.C., Espitia S., Molina, F.** 2002. Digestión "anaerobia" una aproximación a la tecnología. 1ª edición. Universidad de Colombia Instituto de Biotecnología, Colombia, Bogóta. Pp. 41-43.

**DOF.** 2013. Análisis de agua- Medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2013. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 2011. Análisis de agua - Determinación del pH – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 2009. Norma Oficial Mexicana. Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. Jueves 24 de septiembre de 2009. Diario Oficial (Primera Sección). Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal. El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.

**DOF.** 2001a. Análisis de aguas - Determinación de alcalinidad – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-036-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 2001b. Análisis de aguas - Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 2001c. Análisis de aguas - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 2001d. Análisis de Aguas - Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 1997. Aguas tratadas. Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se *reúsen* en servicios al público. Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**DOF.** 1981. Análisis de aguas- Determinación del ión sulfato – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-074-1981. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

**Durán, C., Noyola, A., Poggi, H., Zedillo, L.E.** 1994. Water and energy use in sugar mills and ethyl alcohol plants. In Efficient Water Use. Eds. H. Garduño-Velasco, F. Arreguín-Cortés. Pub. UNESCO-ROSTLAC. ISBN 92-9089-340-0. Montevideo, Uruguay. Pp. 361-370.

**Durán-de-Bazúa, C.** 1994. TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA QUÍMICA Y DE PROCESO. **QUINTA EDICIÓN**. Pub. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM. Junio 1994. México D.F., México.

**Durán-de-Bazúa, C., Medellín, P., Noyola, A., Poggi-Varaldo, H., Zedillo, L.E.** 1988. Caracterización de vinazas y su degradación en un sistema combinado de tres reactores anaerobios y un reactor aerobio de biodiscos. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 3(2):33-43.

**Durán-de-Bazúa, C., Noyola, A., Poggi-Varaldo, H. M., Zedillo, L. E.** 1991. Biodegradation of process industry wastewater. Case problem: Sugarcane industry. En Biological Degradation of Wastes. Ed. A. M. Martin. Ch. 17. Elsevier Science Pub. Ltd. ISBN 1-85166635-4. Londres, Reino Unido. Pp. 363-388.

Durán-de-Bazúa, C., Noyola-Robles, A., Poggi-Varaldo, H., Zedillo-Ponce-de-León, L.E. 1994. Paquete tecnológico para tratar vinazas de ingenios azucareros alcoholeros: sistema anaerobio/aerobio. Rev. IMIQ, 35(8):42-47. **Durán-Moreno, A.,** 2014. Bases de diseño del proceso de digestión "anaerobia". UNAM. 1ª edición. ISBN-10: 6070251040, ISBN-13: 978-6070251047. México D.F. México. Pp. 4-7

**Felder, M. R., Rousseau W. R.** 2004. Principios elementales de los procesos químicos. 3ª edición. Limusa Wiley. México. Pp. 441-450.

**Gujer, W.**, **Zehnder, A.** 1983. Conversion Processes En Anaerobic Digestion. Water Science and Technology, 15(8-9):127-167.

Hansen, K., Angelidaki, I., Ahring, B.K. 1998. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. Water Research. Vol 32 (1), Pp. 5-12.

Henze, M., Harremöes, P., Cour Jansen, J., Arvin, E. 2002. Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. Springer-Verlag Heidelberg, RFA. Pp. 337-340.

**Himmelbau, M.D.** 1997. Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 6<sup>a</sup> edición. México D.F. México. Pp. 392-458.

**Jenkins, S. R., Morgan, J. M., Sawyer, C. L.** (1983). Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 55:448-453.

Kato, M.T., Field, J.A., Kleerebezem, R., Lettinga, G. 1994. Treatment of low strength soluble wastewaters in UASB reactors. Journal of Fermentation and Bio-engeneering. 77(6):679-686.

**Koch M., Zinder S.H.** 1984 Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture Archives of Microbiology Volume 138 Pp. 263-272.

**Kothari, R., Pandey, A., Kumar, S., Tyagi, V., Tyagi, S.** 2014. Different aspects of dry "anaerobic" digestion for bio-energy: An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39:174-195.

Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., De Zeeuw, W., Klapwijc, A. 1980. Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnology Bioengineering. 22:699-734.

**Malina, J.F., Pohland, F.G.** 1992. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Technomic Publishing Co. Nueva York, EE.UU. P. 214.

Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. 2003. Brock: Biología de los microorganismos. Pearson Prentice Hell. 10<sup>a</sup> edición. Illinois, E.E.U.U. Pp. 121-22, 411-412, 406, 472, 574, 576-577.

**Metcalf & Eddy,** 2003. Wastewater Engineering. Treatment and reuse. 4<sup>th</sup> edition. Ed. Mc Graw Hill. Pp. 55-56, 222-226, 565-622, 984-986.

**Metzler, D. E.** 2003. Biochemistry the chemical reactions of living cells Volumen 1, volumen 2 2<sup>a</sup> edición. Academic Press. Nueva York, E.E.U.U. Pp. 508-510, 969-970.

**Mosey, F.E.** 1983. Mathematical modeling of the *anaerobic* digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. Water Science and Technology. 15:209-232.

**Noyola-Robles, A., Morgan-Sagastume, J.M., Güereca, X.** 2013. Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas UNAM, Instituto de Ingeniería. 1ª edición. Selección L.P. México D.F. México. Pp. 23-32.

**Ojeda-Berra, L.** 2008. Modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera. Tesis de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Química, Campo disciplinario: Ingeniería de Procesos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Junio 24. México D.F. México. Pp. 47-48.

**Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gómez, E.** 1991. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. Critical Reviews in Environmental Control. 21(5,6):411-490.

**Poblano, A. 2015.** Contenido de metano en biogás producido a nivel laboratorio en tres reactores de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) operando a 45, 55 y 65°C. Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Marzo 25. México D.F. México. Pp. 26-29, 42.

**Rincón-Acelas, I.R.** 2006. Cinética de la degradación anaerobia termofílica de vinaza de caña. Tesis de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Junio 30. México D.F. México. Pp. 84-89

**Sawyer, C.N., McCarty, P.L.** 1978. Chemistry for environmental engineering. 3<sup>a</sup> edición. Mc Graw-Hill, Inc. Nueva York, EE.UU. P. 532.

**Speece, R.E., Parkin, G.F.** 1985. Nutrient Requirements. For *Anaerobic* Digestion Kn: A:A: A:ntopoulos, ed., Biotechnological advances En Processing Municipal Waste for Fuels and Chemicals Argone National Laboratory. Pp. 195-221.

**Stams, A.J.M.** 1994. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. Antonie van Leeuwenhoek. 66:271-294.

**Tchobanoglous, G., Schroeder, E.D.** 1985. Water quality: characteristics, modeling, modification. Addison-Wesley, Reading, MA. EE.UU.

**Torres-Lozada, P., Pérez, A.** 2010. Actividad metanogénica específica: Una herramienta de control y optimización de sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente. Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle. Cali, Colombia. Disponible a través de: <u>http://revistaeidenar.univalle.edu.co/revista/ejemplares/9/b.htm</u> enero-diciembre.

**Toscano, D.** 2012. Estudio de la diversidad filogenética de arqueas metanogénicas en tres reactores tipo RALLFA operado a 45, 55 y 65°C para el tratamiento de vinazas. Tesis profesional de Química Farmacéutica Biológica. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Diciembre 11. México D.F. México. Pp. 4-5, 59-66.

**van Lier, J.B., Hulsbeek, J., Stams, A.J., Lettinga, G.** 1993. Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: Implication for reactor start-up and operation. Bioresource Technology. 43:227-235.

**van Lier, J.B.** 1995. Thermophilic anaerobic wastewater treatment; temperature aspects and process stability. Tesis doctoral. Universidad de Wageningen. Disponible a través de: http://edepot.wur.nl/200091

**Varila-Quiroga, J.A., Díaz-López, F.E.** 2008. Tratamiento de aguas residuales mediante lodos activados a escala laboratorio. Revista de Tecnología - Journal of Technology. 7(2):, Julio-Diciembre P. 23. ISSN1692-1399

**Veeken, A., Hamelers, B.** 1999 Effect of temperature on hydrolysis rates of selectes biowaste components. Bioresource Technology. 29:249-254.

**Villegas-Bolaños, O.** 2015. Comparación de la producción de metano teórico y experimental en reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) termofílicos a partir de vinazas azucareras. Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Septiembre 25. México D.F. México. Pp. 30-35, 54.

**von Sperling, M.** 2007. Basic Principles of Wastewater Treatment. Volumen 2.Primera publicación. IWA Pub. Londres, Reino Unido. Pp. 24-30, 78.

**Wheatley, A.D.** 1990. *Anaerobic* digestion: industrial waste treatment. En *Anaerobic* digestion: A waste treatment technology. Editado por Wheatley, A.D. Critical Reports on Applied Chemistry. 31:171-223.

**WPCF.** 1987. Anaerobic sludge digestion. Manual of practice No. 16. Water Pollution Control Federation. 2nd Edition.. EE.UU. P. 118.

**Young, H.D., Freedman, R.A.** 2009. Física universitaria, con física moderna. Volumen 1. 13<sup>a</sup> edición. Pearson Educación, México D.F. México. P. 592.

# ANEXOS

Anexo 1. Disposición de los residuos generados en esta investigación



R1 = Corresponde a los desechos de las mediciones en muestras de influentes y efluentes de los reactores (pH, temperatura, alcalinidad, sólidos totales y totales volátiles) que, como son solamente la vinaza se neutralizaban y las cenizas de las vinazas también se vertían a la "tarja" para que llegaran diluidos a la planta de tratamiento de aguas residuales de la Ciudad Universitaria

R2= Corresponde a los productos de la digestión con dicromato de potasio y sulfatos de mercurio y plata en ácido sulfúrico, por lo que se consideran peligrosos y se envían a la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, para su disposición controlada

R3= Corresponde a los productos de la medición en las botellas a presión. Tiene la misma composición que las vinazas de R1, por lo que se vertían también a la "tarja" neutralizados. El hidróxido de litio ya convertido en carbonato era introducido a la estufa para regenerarlo como hidróxido liberando la pequeña cantidad de CO2 a la atmósfera capturada en las mediciones de DBO de cada botella

Anexo 2. Acervo fotográfico: RALLFA utilizados en esta investigación



Fig. A1. RALLFA operando a 45, 55 y 65°C (los matraces Erlenmeyer contienen el agua de calentamiento empleando las parrillas donde están soportados)



Fig. A2. Constituyentes de cada uno de los RALLFA (Rincón-Acelas, 2006)