



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AIRE

CONTROL DEL OXÍGENO DISUELTO EN LAGUNAS DE ALTA CARGA (HRAP)
EMPLEADAS PARA EL ENRIQUECIMIENTO DE BIOGÁS BAJO CONDICIONES
DE INTEMPERIE

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. MISAEL RAMÍREZ LOZANO

TUTOR PRINCIPAL
DR. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

DR. GUILLERMO QUIJANO GOVANTES
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM-UNIDAD ACADÉMICA JURQUILLA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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:	Dr. Guillermo Quijano Govantes
Secretario:	Dr. Ignacio Monje Ramírez
1 er. Vocal:	Dr. Marcia G. Morales Ibarría
2 do. Vocal:	Dr. María Teresa Orta Ledesma
3 er. Vocal:	Dr. Armando González Sánchez

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015

No. de Certificado CMX C SGC 209 2020, válido en el período del 12 de noviembre de 2020 al 11 de noviembre de 2023.

TUTOR DE TESIS:

ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

FIRMA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto de Ingeniería-UNAM.

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada CVU 884495.

Al proyecto PAPIIT número IT-100121 por el financiamiento parcial.

Al proyecto CEMIEBIO 247006 del fondo SENER-CONACyT por su apoyo financiero.

Al Dr. Armando González Sánchez por abrirme las puertas a su grupo de trabajo y brindarme su apoyo, confianza y conocimientos para llevar a cabo la tesis, en verdad gracias por todo.

A los Doctores María Teresa Orta Ledesma y Guillermo Quijano Govantes por sus observaciones y comentarios durante este proceso del trabajo de investigación.

Al Ing. Roberto Briones, por el apoyo técnico en todo momento.

A mis compañeros y amigos del cubículo 314 que me acompañaron en todo momento con sus ideas y los buenos momentos que pasamos.

A mi padre donde quiera que esté por dejarme el gusto por el estudio como su más grande herencia, decía él. Totalmente agradecido.

A mi madre por ser la persona más fuerte y el pilar en mi familia apoyándome incondicionalmente en todo momento y por la influencia que ha tenido en la persona que soy ahora.

A mis hermanas por su apoyo incondicional.

A mis familiares y conocidos que ya no se encuentran físicamente aquí y sin embargo los llevo en mi mente y corazón.

A mis amigos Alexis, Néstor, Paty y Brenda que han estado en los momentos más especiales de mi vida.

A mis amigos de la carrera Adam, Gus, Juan y Paz por seguirme motivando en mi crecimiento personal y profesional.

A todos los que han influido en mi vida de alguna manera.

A ti por hacer de estos últimos años lo mejor que me ha pasado.

Resumen

Con el propósito de aprovechar y alentar el uso de algunos biocombustibles gaseosos, se ha desarrollado y evaluado un sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás basado en microalgas con el fin de aumentar la concentración de CH_4 y disminuir la concentración de CO_2 y H_2S ajustando el valor calorífico, dicho sistema está conformado por un Reactor Algal de Alta Carga por sus siglas en inglés (HRAP) y una columna de absorción (ABS), capaz de remover el CO_2 y H_2S .

En este trabajo se propone la implementación de dos nuevas estrategias de operación de un sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás, conformado por un HRAP y una columna ABS, dirigidas a la eliminación de oxígeno disuelto en el caldo de cultivo mediante su desorción a la atmósfera y su consumo promovido por la dosificación controlada de digestato y biogás sintético. La columna ABS se alimentó con un flujo de biogás sintético de 22 Ld^{-1} (equivalente a un tiempo de residencia de lecho vacío de 23 min) con el fin de transferir el CO_2 y H_2S a la fase líquida. La composición del biogás sintético fue (%v/v): CH_4 (69.5), CO_2 (30), y H_2S (0.5). La columna ABS fue operada permanentemente a una relación volumétrica con un flujo líquido de recirculación igual al flujo gaseoso de entrada de biogás ($L/G=1$).

El trabajo se dividió en dos etapas, la primera fue alimentada continuamente con un medio mineral salino y la segunda con digestato sintético mezclado con medio mineral, en ambas etapas el tiempo de residencia hidráulico fue de 10 días. Cada etapa constó de cuatro tratamientos, el T1 y T5, T2 y T6, T3 y T7, T4 y T8 son análogos entre sí, siendo T1 y T5 los controles (sin ninguna medida de control de O_2). Para los tratamientos T2 y T6 se implementó una columna empacada a la salida del HRAP como medio de desorción donde el efluente es recuperado en un recipiente oscuro para su posterior alimentación a la ABS. En los tratamientos T3 y T7 se insertaron en el HRAP dos pozos de desorción, donde se burbujeó aire para tal objetivo y posteriormente alimentar el medio acuoso a la ABS. Los tratamientos T4 y T8 son una combinación de los tratamientos previos respectivamente. Los tratamientos que mostraron los mejores resultados en la remoción de O_2 en el biogás enriquecido fueron T3 en la etapa 1 y T7 en la etapa 2. T7 en el periodo nocturno mostró una concentración de (%v/v) $0.5 \pm 0.1 \text{ O}_2$, $91.9 \pm 2.1 \text{ CH}_4$, $5.84 \pm 1.5 \text{ CO}_2$, $0 \pm 0 \text{ H}_2\text{S}$, con una eficiencia de remoción $80.5 \pm 1.54 \%$ de CO_2 y del 100% de H_2S . La mayor productividad de biomasa se obtuvo en T5 y fue de $0.16 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$. El sistema de control de OD mostró el mejor desempeño en T7, registrando los valores más bajos en el HRAP $< 8 \text{ mg L}^{-1}$ durante los picos de mayor intensidad fotosintética, debido a la acción sumada de la desorción y consumo de OD.

Finalmente se formuló un modelo matemático del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás, el cual fue calibrado y validado con los resultados experimentales, y que puede ser usado para optimizar el control de O_2 en el biogás y en el medio acuoso.

Abstract

In order to take advantage of and encourage the use of some gaseous biofuels, a biogas-based photosynthetic upgrading system has been developed and evaluated, in order to increase the concentration of CH₄ and decrease the concentration of CO₂ and H₂S by adjusting the calorific value. This system is made up of a High Load Algal Reactor (HRAP) and an absorption column (ABS), capable of removing CO₂ and H₂S.

In this work, the implementation of two new strategies of a upgrading biogas photosynthetic system is proposed, consisting of a HRAP and an ABS column, aimed at the elimination of dissolved oxygen in the culture broth through its desorption into the atmosphere and its consumption promoted by the controlled dosage of digestate and synthetic biogas. The ABS column was fed with a synthetic biogas flow of 22 Ld⁻¹ (equivalent to an empty bed residence time of 23 min) in order to transfer the CO₂ and H₂S to the liquid phase. The composition of the synthetic biogas was (%v/v): CH₄ (69.5), CO₂ (30), and H₂S (0.5). The ABS column was permanently operated at a volumetric ratio with a recirculating liquid flow equal to the biogas inlet gas flow (L/G=1).

The work was divided into two stages, the first was fed continuously with a saline mineral medium and the second with synthetic digestate mixed with mineral medium, in both stages the hydraulic residence time was 10 days. Each stage consisted of four treatments, T1 and T5, T2 and T6, T3 and T7, T4 and T8 are analogous to each other, being T1 and T5 the controls (without any O₂ control measure). For treatments T2 and T6, a packed column was implemented at the HRAP outlet as a desorption medium where the effluent is recovered in a dark container for subsequent feeding to the ABS. In treatments T3 and T7, two desorption wells were inserted in the HRAP, where air was bubbled for this purpose and then the aqueous medium was fed to the ABS. Treatments T4 and T8 are a combination of the previous treatments, respectively. The treatments that showed the best results in the removal of O₂ in the enriched biogas were T3 in stage 1 and T7 in stage 2. T7 in the night period showed a concentration of (%v/v) 0.5 ± 0.1 O₂, 91.9 ± 2.1 CH₄, 5.84 ± 1.5 CO₂, 0 ± 0 H₂S, with a removal efficiency of 80.5 ± 1.54% CO₂ and 100% H₂S. The highest biomass productivity was obtained in T5 and was 0.16 g L⁻¹d⁻¹. The DO control system showed the best performance in T7, registering the lowest values in the HRAP < 8 mg L⁻¹ during the peaks of higher photosynthetic intensity, due to the combined action of DO desorption and consumption.

Finally, a mathematical model of the biogas photosynthetic enrichment system was formulated, which was calibrated and validated with the experimental results, and which can be used to optimize the control of O₂ in the biogas and in the aqueous medium.

Índice

Resumen	5
Abstract.....	6
Índice de figuras	10
Índice de tablas	12
Capítulo 1 Introducción	13
Capítulo 2 Antecedentes.....	15
2.1 Productos de una digestión anaerobia.....	15
2.1.1 Digestato.....	15
2.1.2 Biogás.....	18
2.1.2.3 Tratamiento del biogás	23
2.1.2.4 Eliminación de contaminantes	24
2.2 Tecnologías que emplean microalgas y bacterias en un mismo sistema para la eliminación de CO ₂ y H ₂ S.....	26
2.2.1 Simbiosis microalga-bacteria	27
2.2.2 Sistema de tratamiento microalgal de alta carga -Columna de absorción.....	34
2.3 Transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida.....	37
2.4 Acumulación de oxígeno disuelto en el caldo de cultivo HRAP-Columna de absorción.....	41
2.4.1 Contaminación del biogás enriquecido con O ₂	41
2.4.2 Fotorrespiración	42
2.5 Modelos matemáticos del enriquecimiento de biogás	42
2.5.1 Modelos para el enriquecimiento de biogás.....	43
Planteamiento del problema	46
Hipótesis	46
Objetivo general	46
Objetivos particulares	46
Capítulo 3 Materiales y metodología	47
3.1 Microorganismos de estudio.....	47
3.2 Sistema experimental.....	47
3.2.1 Condiciones de operación	48
3.3 Módulos para el control del oxígeno disuelto.....	50
3.3.1 Configuración modular I (Tratamiento 2 y 6).....	50

3.3.2 Configuración modular 2 (Tratamiento 3 y 7)	52
3.4 Diseño experimental	53
3.4.1 Etapa 1 (operación con medio mineral salino).....	53
3.4.2 Etapa 2 (operación con medio mineral salino más digestato sintético)	54
3.5 Determinación del coeficiente global de transferencia de oxígeno (K_{La}) en los pozos de desorción y columna de absorción	55
3.6 Determinaciones analíticas	56
3.7 Metodologías analíticas e instrumentales	56
3.7.1 Biomasa microalgal.....	56
3.7.2 Cálculo de productividad de biomasa	57
3.7.3 Determinación de CI, NT y COT en el medio de cultivo	58
3.7.4 Determinación de la concentración de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S y O ₂	58
3.7.6 Cálculo del rendimiento de nitrógeno y carbono inorgánico respecto a la biomasa	60
3.8 Planteamiento del modelo matemático del proceso de enriquecimiento de biogás....	61
3.8.1 Balance de masa de Oxígeno	62
3.8.2 Balance de masa del Carbono Orgánico Total (COT) en la fase líquida del HRAP	64
3.8.3 Balance de masa del dióxido de carbono (CO ₂).....	65
3.8.4 Cálculo de CI disuelto	67
3.8.5 Balance de masa del Ácido Sulhídrico (H ₂ S)	67
3.8.6 Balance de masa de especies nitrogenadas	69
Capítulo 4 Resultados y discusión.....	74
4.1 Caracterización de la transferencia de masa interfacial	74
4.1.1 Coeficientes globales de transferencia masa (K_{La}) en la columna de absorción .	74
4.1.2 Coeficientes globales de transferencia de masa (K_{La}) en el pozo de desorción... 75	
4.2 Desempeño del Sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás aplicando diferentes condiciones de operación	77
4.2.1 Desempeño en la fase acuosa del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás	78
4.2.2. Estimación de parámetros de crecimiento del CAM bajo operación estable del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás	87
4.2.2 Desempeño en la fase gaseosa del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás	89

4.3 Modelación y simulación de proceso de enriquecimiento de biogás.....	94
4.3.1. Calibración y validación del modelo matemático	94
4.3.2 Estimación de las tasas de producción, desorción y consumo de oxígeno durante la operación del sistema de enriquecimiento de biogás, empleando el modelo matemático.	96
4.3.2 Simulación del O ₂ a la salida en el biogás enriquecido.....	98
4.3.2 Simulación del CO ₂ a la salida en el biogás enriquecido	101
Capítulo 5 Conclusiones.....	103
Capítulo 6 Bibliografía	104
Anexo 1: Propuesta y dimensionamiento para una columna de absorción comercial.....	114
Anexo 2: Plano de la propuesta para el aprovechamiento del biogás enriquecido	116
Anexo 3: Parámetros relacionados con la operación del modelo para cada tratamiento ...	117

Índice de figuras

Fig. 2.1 Descripción general de las diferentes opciones para el procesamiento de digestato adaptación (Fuchs y Drosig, 2013).....	17
Fig. 2.2 Digestión anaerobia (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). Los números indican la población bacteriana responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas.	18
Fig. 2.3 Uso de biogás para varias aplicaciones, Adaptación (Kaparaju, Prasad, 2008).....	20
Fig. 2.4 Adaptación Simbiosis microalgabacteria en una columna de absorción (Bahr et al., 2014).....	28
Fig. 2.5 Pigmentos que capturan diferentes longitudes de onda de luz (Curtis y Barnees, 2008).....	29
Fig. 2.6 Esquema de la morfología y las dimensiones de las lagunas de alta carga experimentales (Franco- Morgado, 2018)	34
Fig. 2.7 Modelo de una columna de absorción por burbujeo con microalgas.....	36
Fig. 3.1 Sistema general (Fotobiorreactor de Laguna y Columna de Absorción)	47
Fig. 3.2 Configuración modular I. Columna abierta empacada para la desorción de oxígeno disuelto.	51
Fig. 3.3 Columna abierta empacada colocada en el efluente del HRAP	51
Fig. 3.4 Configuración modular II. Pozos de desorción de oxígeno disuelto.....	52
Fig. 3.5 Pozos de desorción de OD en el HRAP	52
Fig. 3.6 Recipiente con microalgas durante periodo de pandemia COVID 2019	52
Fig. 3.7 Curvas de concentración de OD vs Tiempo.....	55
Fig. 3.8 Determinación del coeficiente global de transferencia en el pozo de desorción	55
Fig. 3.9 Determinación del coeficiente global de transferencia en la columna de absorción	55
Fig. 3.10 Filtro Whatman con biomasa seca (SST).....	57
Fig. 3.11 ULTRAMAT 23, SIEMENS®, Alemania.....	59
Fig. 3.12 Biogás 5000 LANDTEC®, USA	59
Fig. 4.1 Concentración de OD vs Tiempo en la columna de absorción	74
Fig. 4.2 Concentración de OD vs Tiempo en el pozo de desorción	76
Fig. 4.3 Irradiancia medida como fotosintéticamente activa (PAR) durante el periodo de trabajo. Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)	78
Fig. 4.4 Desempeño del OD en el fotobiorreactor vs concentración de biomasa microalgal medida como SST Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)	80
Fig. 4.5 Desempeño del pH en el HRAP vs Temperatura HRAP. Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3),	

alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7).....	81
Fig. 4.6 Desempeño del pH en la columna de absorción vs la temperatura. Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)	82
Fig. 4.7 Compuestos disueltos en el fotobiorreactor (CI, CT, NT, COT y DQO). Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)	84
Fig. 4.8 Ampliación de 2 días consecutivos por tratamiento de la fase 1, (se lee como columna por cada tratamiento). Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3), alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7) .	85
Fig. 4.9 Ampliación de 2 días consecutivos por tratamiento de la fase 2, (se lee como columna por cada tratamiento). Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3), alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7) .	86
Fig. 4.10 Concentración de biogás a la salida en un periodo diurno	92
Fig. 4.11 Concentración de biogás a la salida en un periodo nocturno	93
Fig. 4.12 Concentración de gas natural según la NOM-001-SECRE-2010	93
Fig. 4.13 Correlación de la calibración lineal para el tratamiento 4.....	95
Fig. 4.14 Comparación de OD en el HRAP (datos experimentales vs modelo).....	96
Fig. 4.15 Producción y desorción de O ₂ [mg L ⁻¹ d ⁻¹] en etapa 1	97
Fig. 4.16 Producción y desorción de O ₂ [mg L ⁻¹ d ⁻¹] en etapa 2	98
Fig. 4.17 O ₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 1	99
Fig. 4.18 O ₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 2	100
Fig. 4.19 O ₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 2	100
Fig. 4.20 CO ₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 1	101
Fig. 4.21 CO ₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 2.....	102

Índice de tablas

Tabla 2-1 Características generales del biogás (adaptación, Deublein y Steinhauser, 2008)	19
Tabla 2-2 Composición de biogás a partir de plantas de digestión anaerobia, tratamiento de aguas residuales, vertederos y gas natural.	20
Tabla 2-3 Concentraciones requeridas para el uso de biogás en diferentes aplicaciones.	22
Tabla 2-4 Tecnologías de eliminación de impurezas	25
Tabla 2-5 Métodos para la determinación del coeficiente global de transferencia (K_{La}), modificado (García H., 2010).	40
Tabla 3-1 Características y diseño de operación del fotobiorreactor HRAP	48
Tabla 3-2 Características y diseño de operación de la columna de absorción (ABS).	48
Tabla 3-3 Concentraciones de digestatos líquidos reales	49
Tabla 3-4 Concentraciones del medio para alimentar el fotobiorreactor	49
Tabla 3-5 Tratamientos en la etapa 1	53
Tabla 3-6 Tratamientos en la etapa 2	54
Tabla 3-7 Análisis de parámetros analíticos	56
Tabla 3-8 Exactitud del medidor de biogás (Biogás5000)	59
Tabla 3-9 Exactitud del medidor de biogás (ULTRAMAT 23)	59
Tabla 4-1 Coeficientes de transferencia determinados por flujos de aire en la columna de absorción (evaluadas a condiciones medio ambientales)	75
Tabla 4-2 Coeficientes de transferencia determinados por flujos de aire en los pozos de desorción (evaluadas a condiciones medioambientales)	76
Tabla 4-3 Parámetros considerados para el modelo	77
Tabla 4-4 Productividad de biomasa por tratamiento	87
Tabla 4-5 Rendimientos de (NT/Biomasa) y (CO ₂ /Biomasa)	89
Tabla 4-6 Composición de biogás a la salida y las eficiencias de remoción por tratamiento	91
Tabla 4-7 Correlación de las simulaciones para los tratamientos validados T1 y T6 entre los datos medidos vs modelados	95
Tabla 0-1 Parámetros físicos de modelación y condiciones de operación	117
Tabla 0-2 Parámetros químicos y biocinéticos para la operación del modelo por tratamiento	119
Tabla 0-3 Ecuaciones consideradas para el modelo generales y por tratamiento	121
Tabla 0-4 Constantes de solubilidad	125

Capítulo 1 Introducción

El agua para consumo humano es un recurso natural escaso, se estima que sólo el 0.77 % del agua en el mundo es agua dulce accesible al ser humano, un 30 % son aguas subterráneas de difícil acceso y un 70 % son glaciares, nieve o hielo, representando un 2.5 % como agua dulce de un total de 1, 326 billones de hm^3 (FCEA, 2021). La población mundial está creciendo rápidamente, con las prácticas actuales que se tienen sobre el uso del agua, el mundo enfrentará un déficit del 40% entre la demanda prevista y el suministro de agua disponible para el 2030 (GBM, 2017). El reconocimiento del papel que juegan la escasez del agua y la sequía en el agravamiento de la fragilidad y el conflicto social está aumentando (Worldbank, 2017).

El uso del agua puede ser para múltiples propósitos. En México la Comisión Nacional del Agua agrupa para fines prácticos en usos; consuntivos como: agrícolas, abastecimiento público, industria autoabastecida, termoeléctricas e hidroeléctricas y no consuntivos como: conservación ecológica, respectivamente. Del total del volumen concesionado para usos agrupados consuntivos, al año 2017 el 76% de agua le correspondía al uso agrícola. Al ser usada el agua tiene una composición variada (agua residual) y ésta se dispone como descarga a un sistema de alcantarillado o bien a un cuerpo de agua o suelo.

El tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo eliminar o reducir la concentración de contaminantes para un reúso posterior o una descarga del efluente tratado a un cuerpo de agua y bienes nacionales. El método más utilizado para el tratamiento de aguas residuales son las PTAR. En estas plantas los métodos más utilizados son los primarios, secundarios y terciarios. Los tratamientos primarios consisten en tratamientos físicos encargados de remover los sólidos de mayor tamaño, las grasas y aceites. Los tratamientos secundarios son procesos biológicos en los que actúan microorganismos encargados de la degradación de la materia orgánica de forma aerobia, o anaerobia. El tratamiento terciario consiste en procesos adicionales para la remoción de nutrientes (INECC, 2018).

El tratamiento de aguas residuales por proceso anaerobio transforma la materia orgánica y produce efluentes líquidos (digestato) y gaseosos (biogás) cuyos componentes principales son el CH_4 , CO_2 , H_2S entre otros compuestos gaseosos. Dicho sistema tiene la virtud de ser técnicamente sencillo, reduciendo costos en operación, mantenimiento y energía, en comparación con los sistemas aerobios, además de las aplicaciones de sus efluentes como el biogás que puede ser usado para la generación de energía eléctrica y calor, que lo convierte en un suministro de energía sostenible (Da Costa, 2013).

Al término del 2019 la operación de plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) aumento con una capacidad de instalación de $194,715 \text{ L s}^{-1}$ y un caudal tratado de $141,479 \text{ L s}^{-1}$ lo que significa una cobertura nacional de tratamiento de agua residual municipal del 65.7 %, (CONAGUA, 2019). Los países ricos tratan aproximadamente el 70% de las aguas residuales urbanas e industriales que generan, esta diferencia se debe a la carencia de infraestructura, operación y mantenimiento, a la capacidad técnica e institucional y finalmente al

financiamiento, (UNESCO, 2017). Por este motivo se requieren de tecnologías de bajo coste y mantenimiento con una operación continua para poder incrementar el porcentaje de agua residual tratada.

Debido al constante incremento en los precios de energía y las consecuencias indeseables de calentamiento global atribuibles a la emisión descontrolada de gases de efecto invernadero como el biogás, se propone alentar el aprovechamiento del biogás, enriqueciendo el metano para usarlo como gas natural.

Por lo anterior se ha desarrollado un sistema capaz de capturar, enriquecer y depurar el biogás, removiendo el CO_2 y H_2S que contiene, por medio de un Reactor Algal de Alta Carga por sus siglas en inglés (HRAP) y una columna de absorción (ABS), colonizados por un consorcio microalga-bacteria. En este sistema las microalgas utilizan la energía solar como fuente de energía fijando el CO_2 que proviene del biogás vía fotosíntesis, generando O_2 . Este O_2 generado es usado por las bacterias oxidantes de H_2S (Bahr et al., 2014). La aplicación de esta biotecnología microalgal puede revalorizar los efluentes de desecho de la digestión anaerobia confiriéndole a este sistema ventajas tanto económicas como medioambientales, evitando la preparación de medios sintéticos minerales para proveer nutrientes, reduciendo así las descargas de dichos nutrientes a cuerpos de agua y consecuentemente evitando la eutrofización en lagunas y mares además de fijar el CO_2 como gas de efecto invernadero.

Como ya se mencionó la biotecnología microalgal permite capturar el CO_2 y con ello la fijación del carbono y la liberación de O_2 como oxígeno disuelto, éste último en grandes concentraciones favorece las condiciones de la fotorrespiración provocando una disminución considerable en la biomasa (Toro-Huertas et al., 2019), además de contaminar el biogás enriquecido con O_2 gaseoso, el cual puede reducir el poder calorífico del biogás para su combustión y provocar corrosión en los gasoductos y otros equipos (Kaparaju, P., 2013).

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Productos de una digestión anaerobia

La demanda de combustibles renovables aumenta con la creciente preocupación por el cambio climático, la calidad del aire y la dependencia de muchos países de la importación de energía, además del agotamiento de los combustibles fósiles (Arellano et al., 2017).

Esto ha generado que el número de plantas de biogás y también su capacidad haya aumentado significativamente durante la última década, bajo este escenario, el tratamiento y procesamiento apropiado del digestato se ha convertido en una preocupación creciente (Sánchez et. al., 1995; Moller et. al., 2007). Las plantas de biogás más grandes son de un tamaño mayor a 20 MW, donde se acumulan más de 400, 000 ton/año de digestato completo (Fuchs y Drosch, 2013).

2.1.1 Digestato

El digestato está definido como el material producido por el proceso de digestión anaerobia de elementos biodegradables y está constituido como una mezcla de biomasa microbiana (producido por el proceso de digestión) y materia sin digerir. El digestato contiene todo el nitrógeno, fósforo y potasio residual de la materia prima original y como consecuencia de esto tiene propiedades como fertilizante orgánico (Chambers y Taylor, 2011). Se puede identificar al digestato completo en dos fracciones de acuerdo al tratamiento después de su producción en el digestor anaerobio (Fuchs y Drosch, 2013):

- a. Fracción sólida: se refiere a la torta de sólidos que se obtiene después de una separación sólido/líquido.
- b. Fracción líquida: la corriente de agua con materia soluble y en suspensión resultante de la operación de separación anterior.

El uso más común actual de los residuos agrícolas y su digestión anaerobia son su aplicación directa en áreas agrícolas donde sirve como fertilizante debido al alto contenido de nutrientes (Fuchs y Drosch, 2013). Aunque una aplicación excesiva de este tipo de residuos sobre los suelos puede provocar la penetración de los mismos al subsuelo y acuíferos, aumentando la concentración de fósforo y nitrógeno en los cuerpos de agua contribuyendo a la eutrofización.

2.1.1.1 Tratamiento y aplicaciones

Los objetivos principales del procesamiento del digestato son: la reducción del volumen para mejorar la manejabilidad y reducir los costos de transporte y la recuperación de los nutrientes

en forma concentrada. En general, los conceptos de tratamiento aplicado se pueden clasificar en dos enfoques diferentes (Fuchs y Drosig, 2013):

- a. Tratamiento parcial: el proceso de tratamiento parcial tiene como objetivo una reducción o separación de la cantidad en fracciones individuales que pueden manejarse o almacenarse más fácilmente.
- b. Purificación completa: este enfoque tiene la intención de separar y concentrar los componentes valiosos mientras se purifica la fracción líquida restante, lo que permite su reutilización o descarga directa en un cuerpo de agua.

Las aplicaciones del digestato después de un procesamiento varían dependiendo del uso que se pretenda dar (figura 2.1), podría usarse para una agricultura inteligente para aumentar la producción de compuestos bioactivos en cultivos para producir alimentos funcionales (Panuccio et al. 2019). Se puede almacenar en condiciones mucho más simples, para posteriormente aplicar directamente al suelo logrando una mayor estabilización, uso como fertilizante sólido, comercialización como fertilizante líquido.

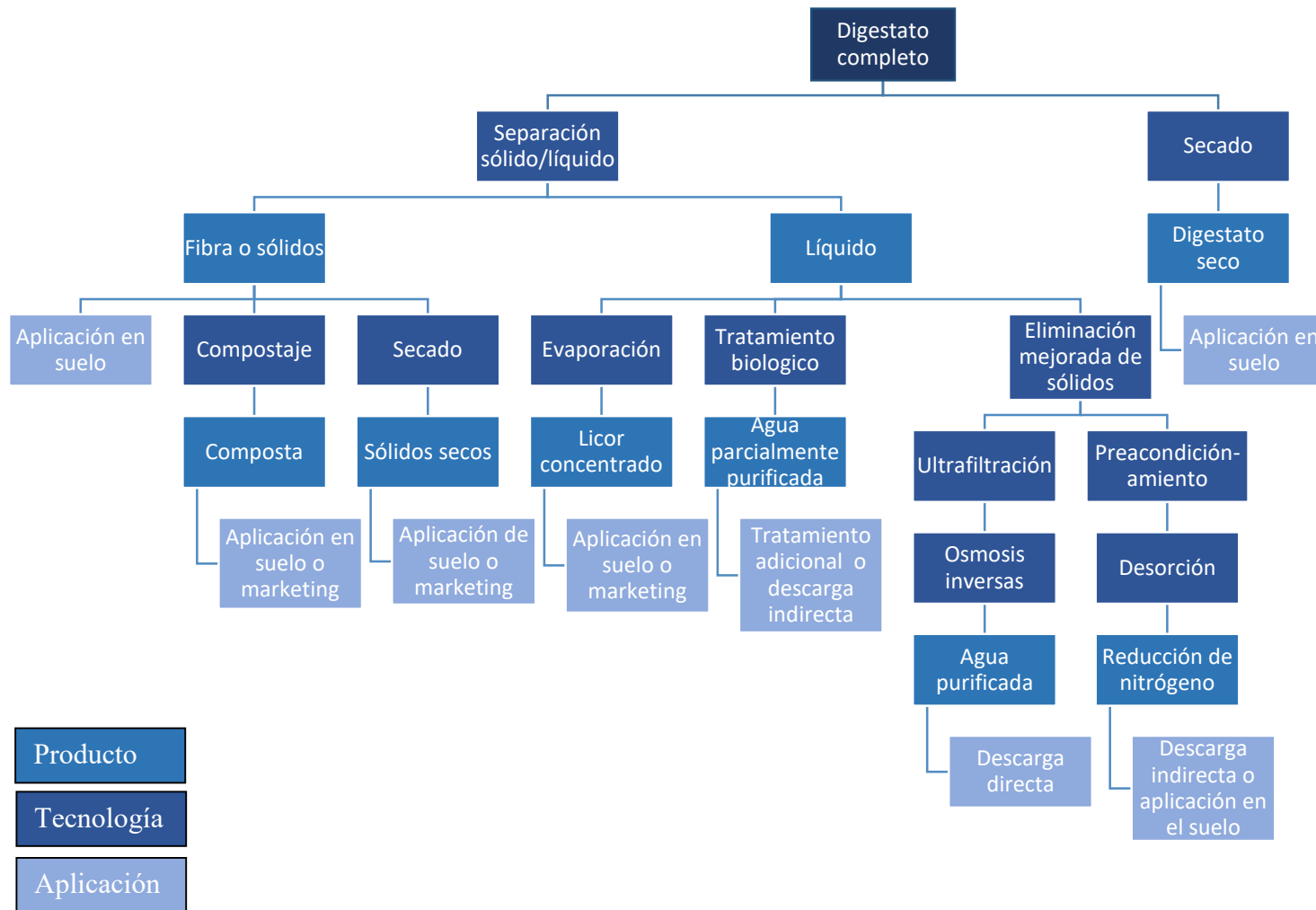


Fig. 2.1 Descripción general de las diferentes opciones para el procesamiento de digestato adaptación (Fuchs y Drosig, 2013).

2.1.2 Biogás

La digestión anaeróbica es un proceso muy complejo tanto por el número de reacciones bioquímicas que tienen lugar como por la cantidad de microorganismos involucrados en ellas. De hecho, muchas de estas reacciones ocurren de forma simultánea (FAO, 2011). Los estudios bioquímicos y microbiológicos realizados hasta ahora, dividen el proceso de descomposición anaeróbica de la materia orgánica en cuatro pasos: hidrólisis, acidificación, acetogénesis y metanogénesis como se muestra en la (fig. 2.2). Hay tres categorías de biomasa: origen agrícola, desechos de hogares y municipios, productos industriales (Da Costa, 2013). El componente principal del biogás es el metano y dependiendo del sustrato en la digestión anaerobia, el contenido fluctúa de la siguiente manera CH_4 (40-75%v), dióxido de carbono CO_2 (15-60%v), vapor de agua H_2O (2-7%v), oxígeno molecular O_2 (<2%v), nitrógeno molecular N_2 (<2%), hidrógeno H_2 (<1%v) y trazas de azufre H_2S (<2%v), (Red Mexicana de Bioenergía, 2014).

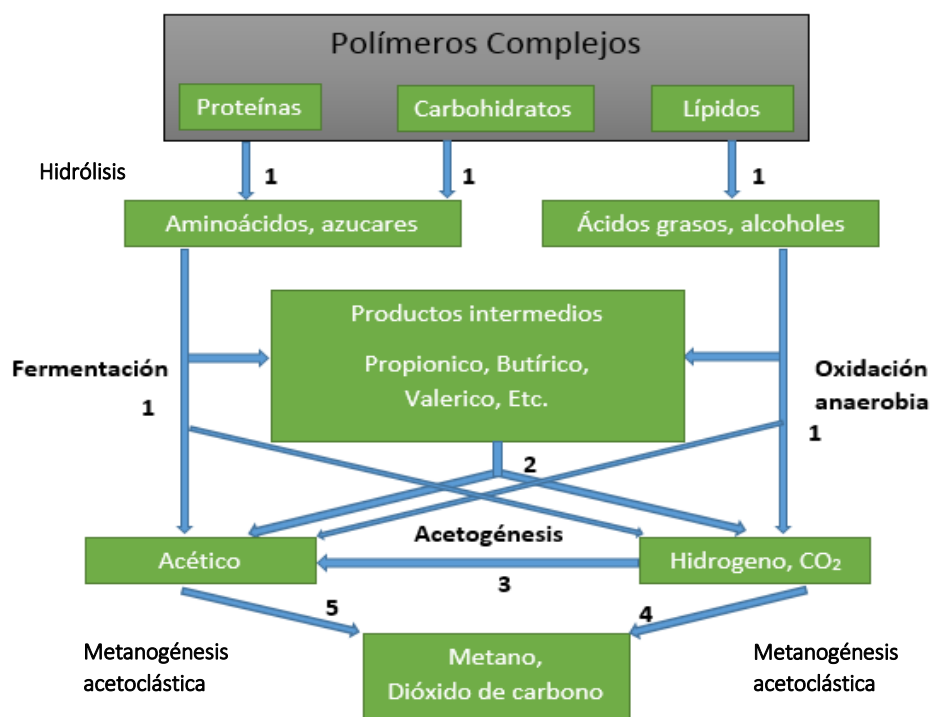


Fig. 2.2 Digestión anaerobia (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). Los números indican la población bacteriana responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas.

El biogás puede contribuir considerablemente a la emisión de gases de efecto invernadero particularmente si no se usa como combustible (Tilche y Galatola, 2008). El metano contribuye un 20% al efecto invernadero antropogénico. Entre las fuentes de metano de

origen humano, más del 50% corresponde a la ganadería y hasta el 30% provienen a partir del cultivo de arroz (FAO, 2011).

Con el fin de comparar el efecto de los diferentes gases de efecto invernadero se utiliza el CO₂ como gas de referencia, indicando la cantidad de CO₂ que produciría el mismo efecto invernadero en 100 años utilizando otro gas, es decir, el CH₄ es un gas de efecto invernadero 21 veces más potente que el CO₂ (FAO,2011). Por lo tanto, el aprovechamiento apropiado de biogás tiene un gran potencial para contribuir a reducir el impacto como gas de efecto invernadero.

Alternativamente el biogás se puede convertir en electricidad y calor en una unidad combinada de calor y energía (CHP), (IEA, 2005). Por lo tanto, el biogás es un combustible renovable debido a su obtención a partir de materia orgánica con alta demanda de oxígeno teniendo un gran potencial de producción. El biogás utiliza fuentes renovables, como los productos de desecho, por ejemplo: aguas residuales, estiércol, residuos de alimentos, rellenos sanitarios, etc. Por estas razones el biogás puede volverse una alternativa viable al gas natural fósil usándose para todos los fines para los que se usa el gas natural y con la misma infraestructura, contribuyendo a resolver las cuestiones apremiantes de la energía segura y sostenible, (Souza et al., 2012).

Las características generales del biogás se muestran en la siguiente tabla (Tabla 2-1)

Tabla 2-1 Características generales del biogás (adaptación, Deublein y Steinhauser, 2008)

Composición	55-70% CH ₄ 30-45% CO ₂ 0.5-1% H ₂ S
Contenido energético	6.0-6.5 kWh m ⁻³
Combustible equivalente	0.60-0.65 L petróleo m ⁻³ biogás
Límite de explosividad inferior y superior	4.6 -15.8 % v de metano en el aire
Temperatura de ignición	650 – 750 °C (con el contenido de CH ₄ mencionado)
Presión crítica	74 – 88 atm
Temperatura crítica	-82.5 °C
Densidad normal	1.2 kg m ⁻³
Masa molar	25.926 kg kmol ⁻¹

Como se ha mencionado el biogás industrial se obtiene por tres fuentes principales: el que se recupera directamente de los rellenos sanitarios, proceso que se describe como la digestión anaerobia pasiva; el proveniente de las aguas residuales urbanas y de efluentes industriales tratados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (fase de fermentación) y, por último, el producido con propósitos energéticos en plantas de digestión anaeróbica, tanto mesófilas (35 °C) como termófilas (55 °C), especialmente diseñadas para granjas, que incluyen digestores de residuos de procesamiento de la industria agroalimentaria, como cultivos intermedios y energéticos agrícolas, y de la basura doméstica (Arellano et. al., 2017). A continuación, se presenta una tabla con la composición de biogás proveniente de diferentes plantas de digestión anaerobia, (Tabla 2-2).

Tabla 2-2 Composición de biogás a partir de plantas de digestión anaerobia, tratamiento de aguas residuales, vertederos y gas natural.

Parámetro	Planta de DA a escala de granja	Planta de DA Centralizada	Relleno sanitario	Tratamiento de agua residual	Gas Natural
CH ₄ %v	55-60	60-70	35-65	60-65	81-89
Otros Hidrocarburos %v	0	0	0	0	3.5-9.4
H ₂ %v	0	0	0-3	0	-
CO ₂ %v	35-40	30-40	25-45	35-40	0.67-1
N ₂ %v	< 1-2	2-6	< 1-7	< 1-2	0.28-14
O ₂ %v	< 1	0.5-1.6	< 1-3	< 0.05-0.7	0
H ₂ S (ppm)	25-30	0-2000	30-500	< 0.5-6800	0-2.9
NH ₃ (ppm)	~ 100	~ 100	~ 5	< 1-7	0
Halógenos(mg m ⁻³)	< 0.01	< 0.25	0.3-225	0-2	-
Siloxanos (mg m ⁻³)	< 0.03-0.2	< 0.68-0.05	< 0.3-36	< 1-4000	-
Índice de Wobbe	24-33	24-33	20-25	25-30	44-55
Valor mínimo de calefacción (MJNm ⁻³)	19.7-21.5	21.5- 25.1	10.7-23.3	21.5-23.3	31-40

Nota: 1KWhNm⁻³ = 3.6 MJNm⁻³, DA = Digestión anaerobia, Adaptación por Arellano et al., (2007); and Peterson, 2013

El biogás tiene numerosas aplicaciones de uso final en comparación con otros recursos de energía renovable (figura 2.3). Tradicionalmente, el biogás se ha utilizado para aplicaciones estacionarias como: calderas, motores de gas, turbinas, celdas de combustibles y plantas de generación de calor y energía (CHP).

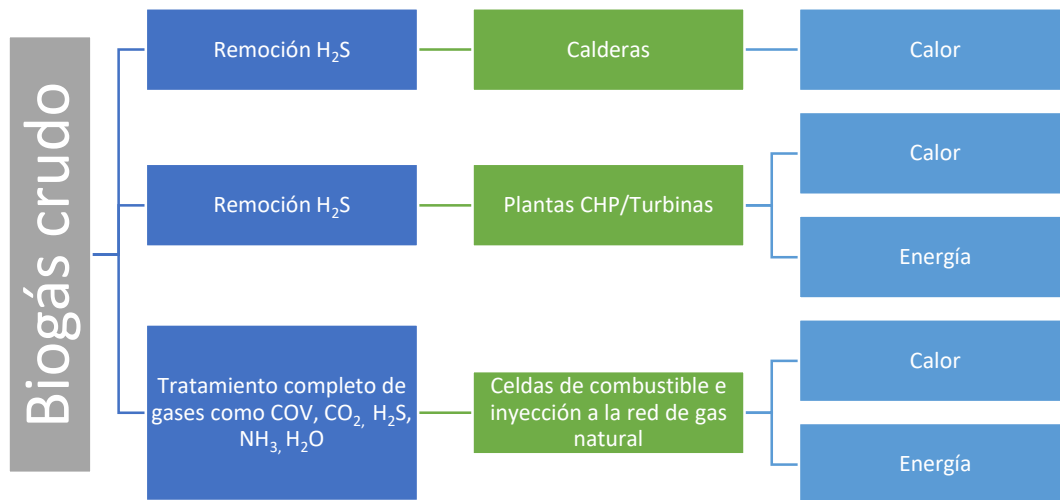


Fig. 2.3 Uso de biogás para varias aplicaciones, Adaptación (Kaparaju, Prasad, 2008)

Aunque las concentraciones de las impurezas son relativamente bajas pueden tener un efecto negativo en la utilización de biogás, pudiendo causar problemas como corrosión y desgaste mecánico.

2.1.2.1 Efectos de las impurezas para el uso del biogás en aplicaciones estacionarias:

- Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono (CO_2) puede considerarse como una impureza que debe eliminarse, debido a que este compuesto puede disminuir el contenido de energía volumétrica en el biogás, además de que es un gas de efecto invernadero.

- Agua

El biogás en el efluente del digestor siempre está saturado de agua. El agua puede causar corrosión en las tuberías en presencia de otros compuestos como el CO_2 , formando ácido carbónico y H_2S y NH_3 . (Peterson, 2013), reduce el contenido de energía del gas, además la acumulación de agua en las tuberías puede provocar condensación y/o congelación debido a las altas presiones y/o bajas temperaturas (Arellano et al., 2017).

- Ácido Sulfhídrico

La presencia de ácido sulfhídrico (H_2S), puede provocar corrosión, La combustión de biogás que contiene H_2S dará lugar a emisiones óxidos de azufre (SO_x) que en combinación con el vapor de agua se formaría ácido sulfúrico (H_2SO_4), además es importante tener en cuenta que este compuesto es altamente tóxico y puede provocar graves riesgos para la salud (Peterson, 2013).

- Oxígeno y Nitrógeno molecular

El oxígeno puede conducir a la formación de mezclas inflamables con el metano en el contenido del biogás. La presencia de oxígeno y nitrógeno se debe a que a veces se agrega aire al proceso para reducir el sulfuro de hidrógeno como una forma de limpiar el biogás, o bien por un mal control de la captación del biogás. Se retiran los compuestos que contienen N_2 , debido a su potencial para aumentar las emisiones de NO_x y potencial para formar óxido nitroso (N_2O), un gas de efecto invernadero (Peterson, 2013; Arellano et al., 2017).

- Amoniaco

El amoniaco (NH_3) es una impureza que a menudo se encuentra en el biogás crudo, se forma en el digestor durante la hidrólisis de materiales que contienen proteínas. Altos niveles de amoniaco en el digestor pueden causar problemas de inhibición en la producción de metano (Peterson, 2013). Además, genera corrosión cuando se disuelve en agua y es tóxico, con olor picante y lacrimógeno. El límite de exposición ocupacional (OES) es de 10 ppmv.

- Hidrocarburos halogenados

Los hidrocarburos halogenados pueden causar corrosión y acidificación cuando se queman, debido a la formación de ácidos (Peterson, 2013). Los efectos negativos del contenido de hidrocarburos hidrogenados comienzan a manifestarse en concentraciones totales de cloro superiores a 50 mg Nm^{-3} (Arellano et al., 2017).

- Siloxanos

Los siloxanos son un grupo de componentes que contienen un enlace Si-O obligados y radicales orgánicos (metilo, etilo y otros grupos orgánicos) unidos al átomo de silicio. (Arellano et al., 2017). Durante la combustión, los siloxanos forman óxido de siloxano, que puede dañar los motores. El óxido de siloxano formado es insoluble y formará deposiciones no deseadas en el equipo de combustión, (Peterson, 2013). Es importante la eliminación principalmente la de los que proceden de vertederos y del tratamiento de residuos municipales, ya que están presentes en concentraciones significativas (400 mg m^{-3}), (Arellano et al., 2017).

- Partículas de polvo

En muchos casos las partículas forman núcleos en los que se condensan las gotas de agua. Las partículas pueden causar desgaste del equipo debido a sus propiedades abrasivas (Peterson, 2013).

2.1.2.2 Uso del biogás.

La limpieza del biogás depende de cómo se utilizará el biogás. Es importante tomar en cuenta el aspecto técnico relacionado con las limitaciones del equipo utilizado. En general, se puede decir que cuanto más limpio sea el biogás, menor será el costo del mantenimiento, por lo tanto, el uso del biogás juega un balance entre el costo de limpieza y el mantenimiento del equipo a aprovechar. En la siguiente tabla se muestra una recomendación del uso del biogás para diferentes aplicaciones estacionarias. (Tabla 2-3)

Tabla 2-3 Concentraciones requeridas para el uso de biogás en diferentes aplicaciones.

Aplicación	[CO₂]	[H₂O]	[H₂S]	[COV]	[Partículas]
Calderas (a)(b)	Baja	Baja	Baja	Sin presencia de siloxanos	Baja
Micro turbinas (a)		Sin presencia	< 1000 ppmv	Baja o sin presencia	Baja o sin presencia
Turbinas (a)	-	Sin presencia	Baja	Baja o sin presencia	Baja o sin presencia
Motores para producción de calor y energía (a)	-	-	Muy baja	Sin presencia de siloxanos	-
Motor Stirling (b)	-	Sin presencia	Baja	Baja	Baja
Celdas de combustible (a)	Sin presencia	-	Sin presencia	Sin presencia	-
Como combustible para transporte (a)	Muy baja	-	Baja	-	-

a) Fuente: Peterson, Biogás cleaning, SP Technical Research Institute of Sweden, Sweden.

b) Fuente: Kaparaju, Prasad, Generación de calor y energía a partir de biogás para aplicaciones estacionarias: calderas, motores de gas, turbinas, plantas de calor y energía combinadas y celdas de combustible, University of Jyväskylä, Finland.

(-) No se considera, [] Concentraciones.

El biogás no siempre estará disponible en cantidad, calidad o flujo y por ello muchas veces se requiere de su almacenamiento, esto funciona para suavizar las variaciones en la producción de gas, la calidad y el consumo del mismo modo funciona como un amortiguador permitiendo a los equipos operen con un flujo constante (Arellano et al., 2017).

La mezcla de metano con oxígeno puede tener como consecuencia una reacción explosiva. Se le conoce como límite o rango de explosión al rango de concentración de un gas combustible para el que pueden originarse explosiones. El rango de explosividad para la concentración mínima de metano en el aire se le conoce como límite inferior de explosividad (LIE) y su concentración máxima conocida como límite superior de explosividad (UEL). El LIE del metano es $4.6 \pm 0.3\%v$ y el UEL es de $15.8 \pm 0.4\%v$, esto quiere decir que cuando la concentración de metano está por debajo del LIE no se enciende el metano y de manera contraria cuando es mayor la concentración de metano al UEL no se puede llevar a cabo la ignición (Kundu et al., 2016).

Existen diferentes tipos de generadores eléctricos y térmicos comerciales en México, el uso o diseño de estos dependerá del flujo de biogás necesario para cada equipo de generación y este flujo varía de acuerdo al porcentaje de metano en el biogás y a las condiciones del sitio de instalación, a mayor concentración de metano se requiere menor flujo de biogás para generar la misma capacidad de kWe.

2.1.2.3 Tratamiento del biogás

El tratamiento del biogás está enfocado en dos aspectos: el primero, en la eliminación de los distintos componentes nocivos para la red de transporte (del gas natural), equipos de cogeneración y aparatos de los usuarios finales; el segundo hace referencia al enriquecimiento del biogás mediante la eliminación del CO_2 con la finalidad de ajustar el valor calorífico y la densidad relativa del biogás para cumplir con las especificaciones del índice de Wobbe (Arellano et al., 2017) el cual es un criterio que permite determinar si el biogás tiene calidad intercambiable relacionada con la velocidad de flujo de energía a través de los conductos de entrada de los equipos que utilizan biogás.

Como ejemplo de un proceso de limpieza, se obtiene un biogás enriquecido, que puede alcanzar una concentración de entre 95 y 97 %v de CH_4 (Arellano et al., 2017). En resumen, el biogás enriquecido a biometano ofrece varias ventajas sobre la utilización directa de biogás crudo (por ejemplo, en plantas combinadas de calor y energía (CHP) en el sitio de producción). En áreas remotas, el consumo de calor durante todo el año a menudo no está garantizado y, por lo tanto, debe ventilarse. La mejora del biogás y la inyección de biometano en la red permiten el transporte del gas a lugares donde se necesita la energía completa (energía y calor), lo que ofrece la oportunidad de aumentar la eficiencia general de la utilización del gas. Por lo tanto, el biometano se convertirá en un importante sistema energético basado en energías renovables (Beil et al., 2013).

Según el uso energético que se le da al biogás, así será la tecnología de purificación, que consiste, generalmente en un proceso de limpieza físico-químico industrial o procesos biológicos en el que se eliminan los compuestos dañinos para la red de gas natural, los equipos y el medio ambiente o para los usuarios finales (Ryckebosch et al., 2011).

2.1.2.4 Eliminación de contaminantes

- Eliminación de agua o vapor de agua

El agua puede eliminarse cambiando los parámetros que afectan la solubilidad del agua en el gas, es decir la presión y la temperatura (Peterson, 2013). De esta manera los métodos para la eliminación del agua presentados en la tabla 2-4 están basados generalmente en la separación física del agua condensada y el secado químico (Arellano et al., 2017).

- Eliminación de impurezas

- Siloxanos: algunas partículas se eliminan cuando el gas se seca o pueden eliminarse mediante filtros o ciclones, otras tecnologías se muestran en la tabla 2-4.

- Hidrocarburos halogenados

- Amoniaco

- Eliminación de H₂S

En general, la elección del sistema de desulfuración más apropiado está dictada por varios criterios, tales como las condiciones de operación del proceso (dimensiones y diseños del digestor, producción y flujo de biogás, concentración de contaminantes, temperatura, humedad, etc.) y factores económicos (costos de inversión y operación, subproductos valiosos, recuperación, etc.) (Devinny et al., 1998; Kennes y Veiga 2001).

- Eliminación del CO₂

A medida que se elimina el CO₂, disminuye la densidad relativa del biogás y se incrementa su valor calorífico, es esencial al conocer las tecnologías disponibles para la limpieza y la mejora del biogás (Arellano et al., 2017).

La descripción de la tecnología para la eliminación del compuesto a tratar se muestra en la siguiente tabla 2-4.

Tabla 2-4 Tecnologías de eliminación de impurezas

Proceso	Tecnología	Descripción general	Ventaja	Desventaja
Remoción de vapor de agua	Fisicoquímico	Condensación, refrigeración, desnebulizadores o separadores de gotas, separadores de ciclón, trampas de humedad ^{1,3}	Alta eficiencia de eliminación, eliminación de varias impurezas ¹	Es necesario operar a alta presión, inversión y operación costosas ¹
Siloxanos	Fisicoquímico	Absorción con solventes orgánicos, absorción en ácidos fuertes, absorción en base fuerte, adsorción en gel de sílice, adsorción sobre carbón activado, separación criogénica ¹	Alta eficiencia de eliminación, eliminación de varias impurezas ¹	No es posible la extracción completa, corrosión, manejo de sustancias químicas peligrosas, inversión y operación costosa ¹
Hidrocarburos halogenados	Fisicoquímico	Adsorción con carbón activado	n.d.	n.d.
Amoniaco	Fisicoquímico	Lavado con ácido nítrico o ácido sulfúrico diluidos, adsorción y absorción. ¹	n.d.	n.d.
O ₂ y N ₂	Fisicoquímico	Membranas, adsorción con carbón activado, oscilación de presión a temperaturas bajas ¹	n.d.	Eliminación costosa ¹
Remoción de H ₂ S	Fisicoquímico	Por adsorción sobre carbón activado: se necesita oxígeno ¹ . Adsorción usando óxido e hidróxido de hierro ^{2,3} . Separación por membranas ⁴	Costos bajos de inversión, menor demanda de energía eléctrica, menor volumen de reactor ⁶	Altos costos de operación, sensible al agua, presiones altas y bajas temperaturas ⁶

Continuación de la tabla 2-4 Tecnologías de eliminación de impurezas				
Proceso	Tecnología	Descripción general	Ventaja	Desventaja
H₂S	Biológico	Microorganismos especializados sulfuroxidantes realizan la oxidación biológica de H ₂ S en presencia de oxígeno. ^{2,5}	Bajos costos de inversión y operación, bajos requerimientos de electricidad, no se necesitan de reactivos extras ⁶	Inhibición de bacterias sulfuroxidantes a altas concentraciones ⁶
Remoción de CO₂	Fisicoquímico	Absorción con agua, disolventes orgánicos (selexol o genosorb), adsorción por oscilación de presión ¹ , Separación con membrana ³ , separación criogénica ⁷ .	Altos contenidos de metano, eliminación simultánea de H ₂ S, posibilidad de regeneración, técnica compacta, se puede obtener CO ₂ puro. ⁶	Costos de operación altos, formación de espuma, calor necesario para la regeneración, corrosión, membranas de baja selectividad ⁶
	Biológico	El uso de microorganismos quimiótrofos, heterótrofos, fotótrofos y autótrofos para el enriquecimiento del biogás ^{8,6}	Bioconversión de CO ₂ a biomasa microalgal	Hay que proveer al sistema de CO ₂ . La velocidad de fijación depende de la máxima carga de CO ₂ aplicada al sistema. Sistemas regidos por la cantidad de luz, pH, temperatura entre otros factores ⁶

*n.d: no disponible, 1: Arellano et al., 2017, 2: Varnero et al., 2012, 3: Ryckebosch et al., 2011, 4: Shomakes et al., 2004, 5: Tomas et al., 2009, 6: Franco-Morgado, 2018, 7: Beil et al., 2013, 8: Bahr et al., 2014

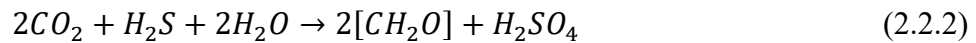
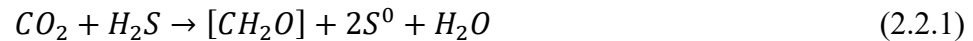
2.2 Tecnologías que emplean microalgas y bacterias en un mismo sistema para la eliminación de CO₂ y H₂S

La mayoría de los procesos biológicos como tecnología para la remoción de compuestos no deseados en el biogás, están basadas en la transferencia de materia de la fase gaseosa a la fase líquida conformado por un caldo de cultivo de microorganismos para la posterior transformación óxido-reducción de los compuestos solubilizados.

Existen ciertas bacterias que pueden crecer en presencia de luz y tienen la capacidad de eliminar el H₂S y el CO₂ sin embargo la capacidad de eliminación de CO₂ no es la suficiente como para considerarla como un medio de tratamiento biológico simultáneo, estas bacterias

son oxidantes de azufre (BOA), las cuales utilizan el H₂S como donador de electrones y el CO₂ como fuente de carbono (bacterias fotoautótrofas). Sin embargo, la eliminación de CO₂ del biogás es insignificante comparada a la del H₂S (prácticamente superior al 99%) debido a las bajas concentraciones de H₂S respecto al CO₂ y los bajos coeficientes de rendimiento de las BOA (Y_{X/S}=0.3 gssv/gS), (Mora et al., 2015).

Dependiendo de la cepa responsable con metabolismo fototautotrófo (Madigan et al., 2003), se podría convertir sulfuros a azufre o alternativamente a sulfato, como se indica en las ecuaciones siguientes:



Hasta el momento, no existe una tecnología biológica única capaz de asimilar eficiente y simultáneamente H₂S y CO₂, ya que la biofiltración aeróbica o desnitrificante solo elimina H₂S, mientras que los fotobiorreactores de microalgas convencionales solo son eficientes para la captura de CO₂ (Bahr et al., 2014).

Los sistemas de microalga-bacterias se han aplicado con éxito en el enriquecimiento del biogás, el cual se ha complementado con el tratamiento del digestato como fuente de nutrientes (Bahr et al., 2014; Franco-Morgado et al., 2017). Esta biotecnología produce cantidades significativas de biomasa de microalgas, que podrían usarse como fertilizantes, alimento para aves, ganado, peces y crustáceos (Chu, 2012). Para lo anterior se desarrolló un sistema capaz de capturar, enriquecer y depurar el biogás, eliminando el CO₂ y H₂S que contiene, por medio de un fotobiorreactor (HRAP) y un biofiltro de columna de absorción colonizados por un consorcio microalga-bacteria (Toro-Huertas et al., 2019).

2.2.1 Simbiosis microalga-bacteria

Los sistemas que usan la simbiosis entre microalga-bacteria tienen la finalidad de usar las microalgas para fijar el CO₂ del biogás a través de la fotosíntesis, con la producción de O₂, usando la energía solar, este O₂ generado *in situ* es utilizado posteriormente por las bacterias alcalófilas sulfurooxidantes (BAS) para transformar el H₂S a sulfato como se muestra en la figura 2.4 (Bahr et al., 2014). Otra ventaja de usar esta simbiosis entre microalgas y bacterias es la posibilidad de utilizar digestato de una digestión anaerobia como fuente de nutrientes para apoyar el crecimiento del consorcio mencionado anteriormente (ecuación 2.2.5) y para producir cantidades significativas de biomasa para la posterior generación de biogás (Alcántara et al., 2013).

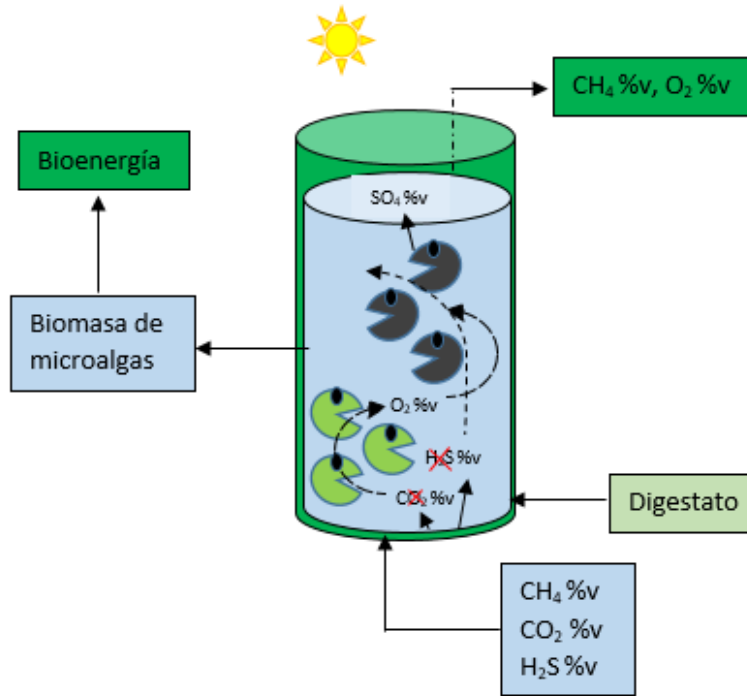
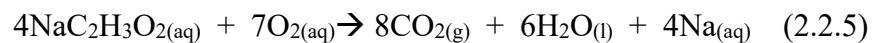
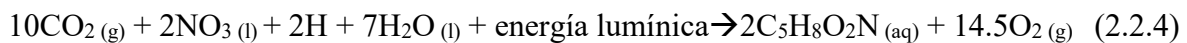
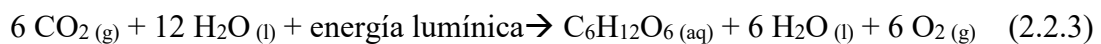


Fig. 2.4 Adaptación Simbiosis microalgabacteria en una columna de absorción (Bahr et al., 2014).

2.2.1.1 Fotosíntesis

La fotosíntesis es un proceso biológico que ciertos organismos son capaces de realizar y son llamados fotoautótrofos, los cuales pertenecen a diferentes reinos taxonómicos (Nelson y Cox, 1994). Estos organismos utilizan la energía de la luz solar para sintetizar compuestos orgánicos. El proceso conlleva la liberación de oxígeno molecular y la utilización de dióxido de carbono atmosférico para la síntesis de compuestos orgánicos, llamándose así una fotosíntesis oxigénica. Sin embargo, algunos tipos de bacterias utilizan la energía de la luz para formar compuestos orgánicos, pero no producen oxígeno, en este caso se trata de una fotosíntesis anoxigénica (Perez-Urria, 2009).

A partir de las moléculas sencillas de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), la fotosíntesis convierte la energía de la luz solar en energía química que se almacena en los enlaces de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y libera oxígeno O_2 (Audesirk y Audesirk, 2008). De forma general el proceso de la fotosíntesis puede describirse con las siguientes ecuaciones 2.2.3 y 2.2.4:



La fórmula química enmascara el hecho de que ésta, en realidad, implica docenas de enzimas que catalizan docenas de reacciones individuales. Tal reacción se puede dividir en reacciones dependientes de luz y reacciones independientes de luz. Cada grupo de reacciones se lleva a cabo dentro de una región diferente del cloroplasto: pero las dos reacciones se enlazan mediante moléculas portadoras de energía (Audesirk y Audesirk, 2008).

Las reacciones dependientes de la luz son nombradas así, debido a que, los productos que se generan en esta fase requieren de la energía lumínica. Todos los organismos con capacidad fotosintética tienen pigmentos para absorber radiación visible y obtener la energía que desencadenará las reacciones fotoquímicas figura 2.5. Los pigmentos se organizan en una membrana, la membrana plasmática en cianobacterias y la membrana tilacoidal en el caso de los cloroplastos (Perez-Urria, 2009). Estos organismos fotoautótrofos aprovechan los fotones de un rango de longitudes de onda conocido como PAR (Irradiación Fotosintética Activa), este rango abarca de los 400 a los 700 nm del espectro electromagnético (figura 2.5). La energía lumínica captada por estos pigmentos se convierte en energía química almacenada en moléculas portadoras de energía (ATP y NADPH). Como producto se libera gas oxígeno (Audesirk y Audesirk, 2008).

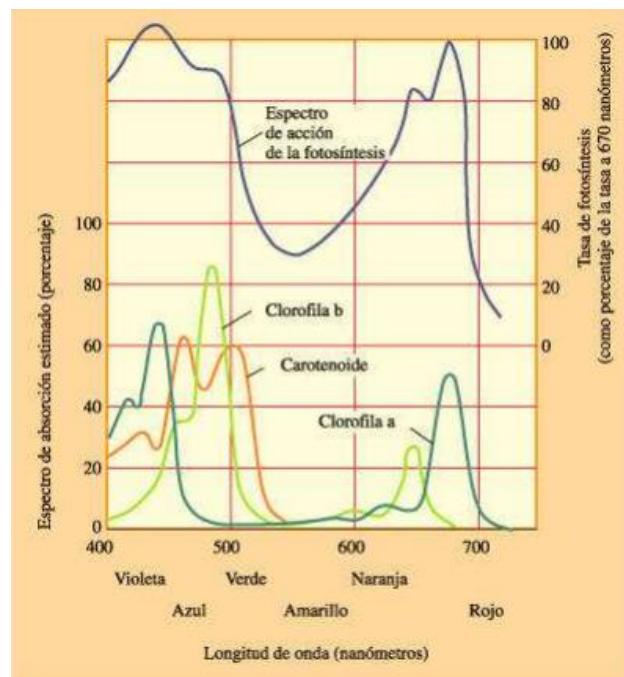


Fig. 2.5 Pigmentos que capturan diferentes longitudes de onda de luz (Curtis y Barnees, 2008)

En las reacciones independientes de la luz, las enzimas del estroma utilizan la energía química de las moléculas portadoras (ATP y NADPH) para impulsar la síntesis de la glucosa u otras moléculas orgánicas (Audesirk y Audesirk, 2008).

2.2.1.2 *Microalgas*

Las microalgas son un conjunto heterogéneo de microorganismos fotosintéticos unicelulares procariontes (cianobacterias) y eucariontes, que se localizan en hábitats diversos tales como aguas marinas, dulces, salobres, residuales o en el suelo, bajo un amplio rango de temperaturas, pH y disponibilidad de nutrientes; se les considera responsables de la producción del 50% del oxígeno y de la fijación del 50% del carbono en el planeta (Garibay et al., 2009). Estos microorganismos miden de 2 a 50 μm y su tamaño varía según la especie (Olaizola, 2003).

Las microalgas presentan una composición bioquímica intracelular uniforme (% peso seco): 30 de lípidos, 45 de proteínas y 25 de carbohidratos, esta composición puede variar dependiendo del tipo de cultivo y condiciones de crecimiento (Torres et al., 2013).

Se clasifican de acuerdo al tipo de pigmento y morfología que posean, así como a las sustancias de reserva, generalmente se encuentran clasificadas de acuerdo a su abundancia (Khan et al., 2009) en:

- Diatomeas: Las diatomeas predominan en aguas oceánicas, no obstante, también se les puede encontrar en aguas dulces y residuales. Se caracterizan por contener silicio en sus paredes celulares. Almacenan carbono de maneras diversas, ya sea como aceites o como crisolaminarina (polímero glucídico), (Hu et al., 2008).
- Algas verdes: Algunas son filamentosas y forman estructuras macroscópicas, en su mayoría (90%) son de agua dulce, pero existen especies marinas. Contienen clorofila a y b, carotenoides, almacenan su alimento en forma de almidón y tienen paredes celulares rígidas formadas generalmente por celulosa (Van Den Hock et al., 2002).
- Algas verde-azules: También conocidas como cianobacterias, poseen una amplia distribución ecológica, ocupando un rango de hábitats que incluyen desde zonas oceánicas hasta desiertos o aguas termales además pueden crecer en aguas residuales, debido a su contenido en bicarbonatos, nitratos y fosfatos que son su fuente primaria para su nutrición (Ernst et al., 2005).
- Algas doradas: División constituida por una gran diversidad de clases dentro de las cuales destaca la *Cryophyceae* (algas doradas), conformada por especies similares a las diatomeas en términos de composición bioquímica y contenido de pigmentos. Las algas doradas se distinguen por los complejos pigmentos que las conforman, los cuales les proporcionan tonalidades amarillas, cafés o naranjas. Las especies de este grupo son principalmente de agua dulce. Sus reservas de carbono son los lípidos y los carbohidratos (Hu et al., 2008).

2.2.1.3 Sistemas de cultivo

El uso de las microalgas en sistemas de tratamiento de aguas residuales, tiene sus orígenes en los trabajos de Oswald y sus colaboradores en la Universidad de California (Orlando et al., 2017; Olanado et al., 2014; Sacristan et al., 2018; Hernandez-Garcia et al., 2019), donde se reconocía las ventajas de la simbiosis entre microalgas y microorganismos aeróbicos en aguas residuales, las microalgas produciendo oxígeno que requieren los microorganismos para poder oxidar la materia orgánica y estos microorganismos a su vez generan dióxido de carbono siendo el sustrato de las microalgas. Al tratarse de organismos vivos involucran una serie de parámetros que deben ser considerados y evaluados para el desarrollo exitoso de un cultivo.

Las microalgas en un cultivo para ficorremediación deben cumplir con 3 condiciones: alta tasa de crecimiento, alta tolerancia a la variación estacional y diurna si es un sistema abierto, y buena capacidad para formar agregados para una cosecha por simple gravedad (Park et al., 2011).

Bajo concentraciones de nutrientes no limitantes y regímenes con alta luz, la temperatura, el pH y las concentraciones de oxígeno disuelto (OD) son probablemente los factores ambientales más importantes que influyen en el crecimiento de microalgas a lo largo del tiempo, a continuación, se describen los parámetros que influyen en el desarrollo microalgal.

- Luz

La intensidad lumínica es uno de los principales parámetros a considerar en un cultivo (Contreras-Flores et al., 2003). En ausencia de limitación por nutrientes, la fotosíntesis se incrementa con el aumento de la intensidad lumínica, hasta alcanzar la máxima tasa de crecimiento específica para cada especie en la zona de saturación por luz (Park et al., 2011). Pasada esta zona de saturación, se alcanza la zona de fotoinhibición, con resultados perjudiciales para la misma célula e incluso la muerte, implicando pérdida de la capacidad de convertir la energía lumínica en energía química (eficiencia fotosintética) y productividad del cultivo, el valor donde se encuentran estas zonas dependen del tipo de cultivo y condiciones de crecimiento. (Hernández y Labbé., 2014; Contreras-Flores et al., 2003; Park et al., 2011).

- Temperatura

La producción algal aumenta proporcionalmente con la temperatura hasta alcanzar la temperatura óptima de cada especie. Por encima de esta, aumenta la respiración y la fotorrespiración reduce la productividad global. La temperatura óptima varía entre las especies, pero en general está entre 28° y 35°C (Park et al., 2011).

- pH

Como en los otros parámetros, cada especie necesita un rango determinado de pH que permite un crecimiento óptimo (Martínez y Martínez, 1999), siendo pH 8 el más indicado para especies dulceacuícolas (Park et al., 2011). Por encima o debajo de éste, presentan un descenso en la productividad, que no solo afecta el crecimiento algal, sino también la capacidad de remover el nitrógeno en sistemas de tratamientos de aguas (Park et al., 2011).

- Nutrientes

El nitrógeno es el nutriente más importante para las microalgas (después del carbono) y se incorpora como nitrato (NO_3^-) o como amonio (NH_4^+) (Martínez y Martínez, 1999).

El fósforo es fundamental en muchos procesos celulares, tales como la formación de ácidos nucleicos y transferencia de energía (Grobbelaar 2003). Aunque el contenido en fósforo de las microalgas es menor al 1% peso, su deficiencia en el medio de cultivo es una de las mayores limitaciones al crecimiento. En los medios de cultivo suele incorporarse en forma de HPO_4^{2-} o H_2PO_4^- (Grobbelaar 2003, Martínez y Martínez, 1999).

Entre otros nutrientes. El magnesio participa en procesos vitales de la célula tales como las reacciones de ATP para la fijación del carbono y es el promotor para la mayoría de las enzimas. También es un constituyente del aparato fotosintético y en particular de la clorofila (Hopkins y Hüner, 2019), el contenido de este elemento varía entre el 0.35% y 0.7%, (Tokusoglu y Ünal, 2003). El azufre es un componente de la bicapa lipídica de la membrana celular, compuestos reguladores y de algunos metabolitos, el contenido de este elemento varía de 0.15% a 1.6% (Grobbelaar, 2003). El calcio es un elemento necesario para el crecimiento de las microalgas, debido a que es constituyente de la pared celular, el contenido de calcio en la biomasa microalgal varía de 0.2 % a 1.4%, (Tokusoglu y Ünal, 2003). El hierro participa en procesos enzimáticos como el metabolismo del oxígeno, en transferencia de electrones, en la asimilación de nitrógenos, en los ácidos nucleicos y en la síntesis de la clorofila (Naito et al., 2005). Adicionalmente las microalgas requieren para su crecimiento micronutrientes o elementos traza como: boro (B), cobre (Cu), magnesio (Mn), molibdeno (Mo), Zinc (Zn), vanadio (V) y selenio (Se), (Ramírez, 2018).

- Oxígeno disuelto, OD

El alto nivel de OD $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ conduce a una inhibición fotosintética y estimula la fotorrespiración (Toro-Huertas et al., 2019), mientras que Kazbar et al., (2019) reporta fotorrespiración e inhibición fotosintética en un sistema de cultivo cerrado a una concentración de OD $> 31 \text{ mg L}^{-1}$, más información se encuentra en el apartado 2.4 de esta tesis.

- Sistema de cultivo abierto (FBA):

Los sistemas de cultivo abiertos son los más comunes. Comprenden medios naturales (lagunas, lagos, estanques), artificiales con variedad de diseños, de superficie inclinada y estanques tipo circuito (raceway ponds), que son de uso extendido (Montesinos et al., 2017).

Las ventajas de los sistemas abiertos radican en su bajo costo de construcción/inversión (debido a la diversidad de materiales para construirlo), de operación, de producción y de mantenimiento, así como su alta durabilidad, sencillez y flexibilidad con respecto al diseño (Gupta et al., 2015), inclusive su buena producción de biomasa (Agnieska y Katarzyna, 2014).

Algunas de las desventajas de estos FBA son el poco control de las condiciones (temperatura, pH, evaporación, etc.) generales de cultivo (Agnieska y Katarzyna, 2014), la baja accesibilidad de las células a la luz, la necesidad de grandes extensiones de terreno y exposición a contaminación por parte de organismos heterótrofos de rápido crecimiento y plancton pastoreador (Contreras-Flores et al., 2003). También presentan transferencia limitada de CO₂ al cultivo por la baja concentración de éste en el aire (0.035% v/v), su difusión hacia la atmósfera, y por el control limitado de las condiciones de cultivo (Montesinos et al., 2017; Li et al., 2008).

- Sistemas de cultivo cerrado (FBC):

Los sistemas cerrados de cultivo de algas surgieron para solucionar la problemática de los sistemas de cultivo abiertos, como la contaminación del medio, ya que están en total aislamiento con el ambiente exterior y, por tanto, sin contacto directo con la atmósfera, además se puede tener un mayor control de las condiciones de cultivo y, en general, una mayor rentabilidad. Son sistemas más caros, pero suplen en su mayoría carencias de los sistemas tradicionales (Montesinos et al., 2017).

En comparación con los sistemas abiertos, éstos se caracterizan por ofrecer numerosas ventajas (Montesinos et al., 2017):

- Pérdidas mínimas de CO₂
- Reducción de contaminación, debido a que se puede mantener o producir un monocultivo con cierta pureza, útil para el procesado en la industria farmacéutica o alimentaria
- Control y reproducibilidad de las condiciones de cultivo
- Ahorro de agua y nutrientes
- Menores requerimientos de espacio para su instalación
- Flexibilidad de diseño: los hay planos, tubulares, horizontales/verticales, inclinados, espirales, semicircular, de columna con agitación, cónicos, entre otros.
- Cortos períodos de producción de biomasa (de dos a cuatro semanas).

La elección del tipo de fotobiorreactor es complicada y no debe hacerse sin un estudio previo de la especie a cultivar que incluya la resistencia a condiciones ambientales o hidrodinámicas, los costos de operación, la necesidad de esterilidad, el valor del producto final o de los recursos hídricos o de la superficie o espacio de instalación disponibles (Ugwu et al., 2008).

2.2.2 Sistema de tratamiento microalgal de alta carga -Columna de absorción

2.2.2.1 Laguna microalgal de alta carga HRAP

Las denominadas lagunas de alta carga HRAP se desarrollaron durante los años 1960 con el objetivo de reducir la superficie de las lagunas convencionales y mejorar la eliminación del fitoplancton (Oswald, 1995). Las lagunas de alta carga son menos profundas (0.3- 0.6 m) que las lagunas convencionales y disponen de agitación mecánica para mezclado del líquido, por lo que requieren un pequeño aporte de energía (figura 2.6). La escasa profundidad, la agitación constante para mezclado del líquido y la concentración elevada de nutrientes del agua residual promueven el crecimiento del fitoplancton, por lo que también se han llamado lagunas de algas. Dado que los productores primarios son los microorganismos con mayor biomasa relativa su estudio se ha enfocado frecuentemente a la producción de biomasa algal más que al tratamiento de aguas residuales (García, et al., 2006).

El mezclado es realizado normalmente a través de una rueda de paletas para alcanzar una velocidad media horizontal del agua de aproximadamente $0.15\text{--}0.3\text{ m s}^{-1}$ (Craggs, 2005).

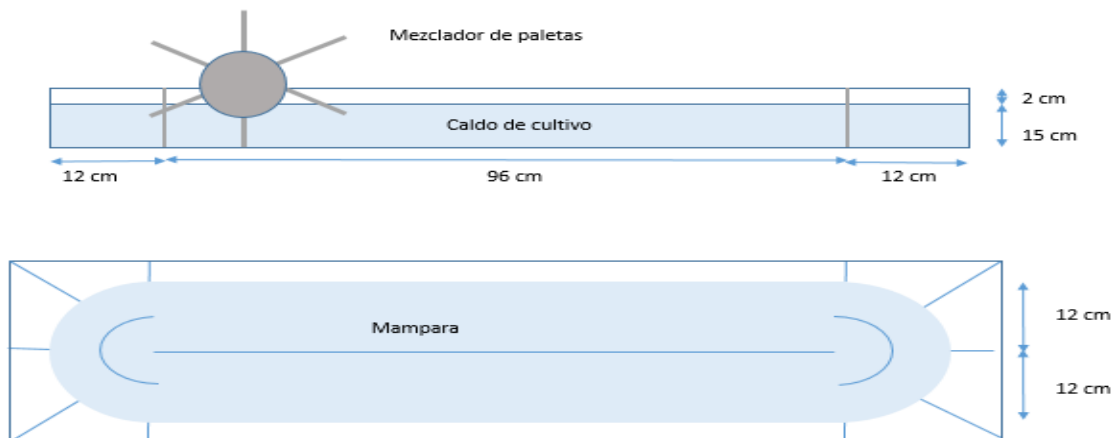


Fig. 2.6 Esquema de la morfología y las dimensiones de las lagunas de alta carga experimentales (Franco- Morgado, 2018)

2.2.2.2 Columna de absorción por burbujeo

La biofiltración es un grupo de tecnologías de base biológica como biofiltros de lecho empacado, biofiltros de membrana, biolavadores y permiten eliminar compuestos gaseosos contaminantes o indeseables y transformarlos en compuestos inertes, dicha tecnología es de gran aplicación cuando el gas contaminante a eliminar se encuentra en bajas concentraciones y altos flujos. El desempeño de sistema de biofiltración está caracterizarse por los conceptos indicados en las siguientes ecuaciones:

- Carga del gas contaminante:

$$M = \frac{Q * Cg_i}{V_{BF}} \quad (2.2.6)$$

- Tiempo de residencia de lecho vacío (TRLV)

$$TRLV = \frac{V_{BF}}{Q} \quad (2.2.7)$$

- Capacidad de eliminación

$$CE = \frac{Q(Cg_i - Cg_s)}{V_L} \quad (2.2.8)$$

- Eficiencia de eliminación

$$\%E = \frac{Cg_i - Cg_s}{Cg_i} \quad (2.2.9)$$

Donde:

Q : Flujo de entrada [$L d^{-1}$]

Cg_i : Concentración de entrada del gas contaminante [mgL^{-1}]

Cg_s : Concentración de salida del gas contaminante tratado [mgL^{-1}]

V_{BF} : Volumen del biofiltro [L^{-1}]

Los procesos/fenómenos involucrados en tecnología de tratamiento de gases, en este caso la biofiltración por medio de una columna de absorción que funciona como un biolavador en donde la entrada de gas está en corriente o contracorriente con el flujo del medio líquido. El proceso en la columna de absorción inicia por la absorción, que es un proceso físico donde el contaminante es transferido del gas a un líquido absorbente por un gradiente de concentración. Las soluciones absorbentes incluyen al agua. La solubilidad del gas a tratar definirá el tipo de absorbente líquido empleado.

Una columna de absorción es un módulo de tratamiento donde su principio básico es la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida, permitiendo la separación selectiva de gases cuando se ponen en contacto con un líquido y promoviendo la asimilación biológica por los microorganismos presentes en la columna.

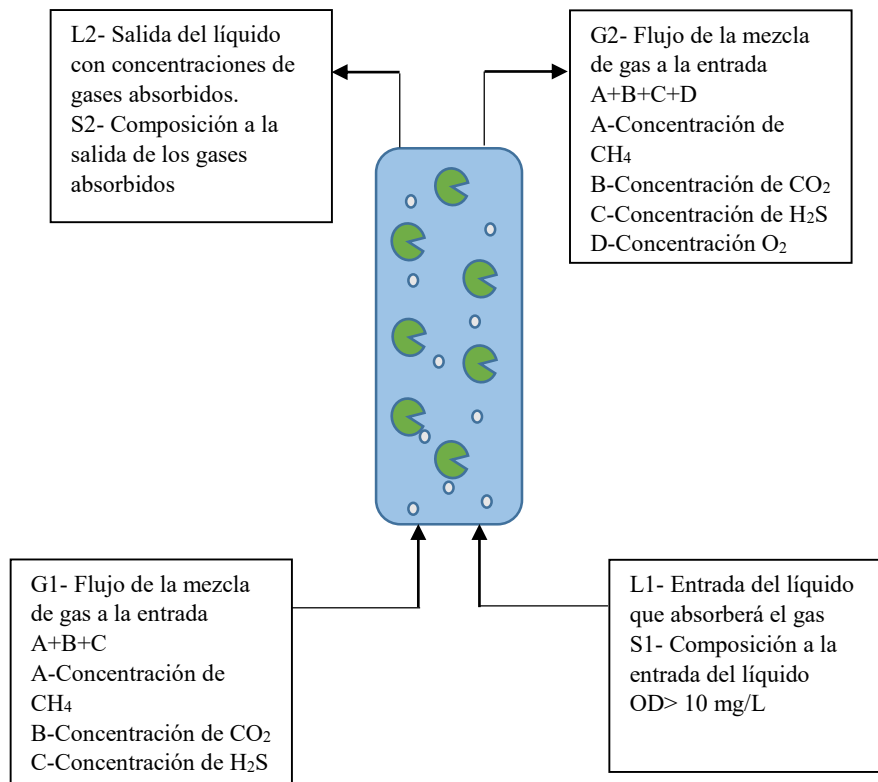


Fig. 2.7 Modelo de una columna de absorción por burbujeo con microalgas.

La columna de absorción descrita en la figura 2.7 cuenta con dos entradas con una fase líquida y una fase gaseosa y dos salidas con las mismas fases. La entrada por la fase gaseosa representa al biogás sin tratamiento, el cual está compuesto por CH₄, H₂S, CO₂ en diferentes concentraciones

Por la parte inferior entrará el líquido que tendrá como objetivo absorber los componentes del gas, por medio de un bombeo el líquido ascenderá al igual que la mezcla de gas, al entrar en contacto y por apoyo del burbujeo se logrará la transferencia de masa por absorción.

Transferidos los compuestos a removerse en la fase líquida, serán transformados o asimilados por el consorcio microalga-bacteria presentes en el medio, quienes llevarán a cabo la simbiosis entre microalga-bacteria donde las microalgas fijaran el CO₂ disuelto proveniente del biogás y producirán más biomasa y oxígeno que será utilizado por bacterias sulfuroxidantes (BAS) para oxidar el H₂S proveniente del biogás.. Finalmente, a la salida de la fase gaseosa se tendrán los mismos componentes en diferentes concentraciones o bien se lograrán remover totalmente y en el efluente de la fase líquida se tendrá la parte gaseosa absorbida.

2.3 Transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida

La medición de la capacidad de transferencia de masa de un gas como el oxígeno, en un biorreactor aerobio (cultivo continuo en tanque agitado, columna de burbujeo, lecho escurrido, reactores de membrana) es de suma importancia ya que dicho valor determinará la productividad del sistema.

La característica general de los problemas de transferencia de masa en un sistema con microorganismos es que el oxígeno pasa desde una fase a otra presentando distintas etapas en este fenómeno:

1. Transporte del oxígeno desde la fase gaseosa hacia la película estancada gaseosa próxima a la interfase gas-líquido
2. Difusión del oxígeno a través de la película estancada gaseosa próxima de la interfase gas-líquido
3. Equilibrio de fases en la interfase gas-líquido
4. Difusión del oxígeno a través de la película estancada líquida próxima de la interfase gas-líquido
5. Transporte del oxígeno a través de la fase líquida hasta las vecindades del microorganismo (célula)
6. Difusión del oxígeno a través de la célula
7. Reacción bioquímica intracelular

El producto del coeficiente de transferencia de oxígeno y el área de la interfase gas-líquido representan un índice de la capacidad de aireación de un biorreactor. Los valores de este parámetro dependen del diseño del biorreactor, del grado de agitación, del flujo de aire (medidos como Volumen aire Volumen de líquido por Minuto; vvm), del tamaño de la burbuja, de la viscosidad del medio, de la presencia de antiespumantes, entre otros. En consecuencia, el diseño y las condiciones de operación del biorreactor deben ser tal que satisfacen los requerimientos de oxígeno por el microorganismo.

Considerando una burbuja de aire moviéndose en un medio de cultivo. El oxígeno debe pasar desde el interior de la burbuja hacia el líquido y posteriormente ser consumido por los microorganismos. Se han señalado una serie de pasos o etapas en este fenómeno complejo; sin embargo, el estudio se va a restringir a solo tres etapas como son:

- El transporte de oxígeno desde el seno de la burbuja de aire hacia la interfase.
- El equilibrio de fases en la interfase gas-líquido
- El transporte a través del líquido.

Por lo tanto, evaluar la transferencia de oxígeno en un sistema de medio de cultivo implica el cálculo de las resistencias diversas al paso del oxígeno desde la burbuja de aire hasta su difusión en la célula. Los gradientes de concentración son las fuerzas impulsoras de la transferencia de masa. De acuerdo con la teoría de las dos películas supone que existe una película delgada de fluido a cada lado de la interfaz. Fuera de estas películas, se supone que

cada fluido se encuentra en un flujo turbulento. Por lo tanto, no hay resistencia a la transferencia de masa dentro de las fases y las concentraciones de gas y líquido (C_G y C_L) son uniformes en cada fase. En la interfaz de fase en sí, se supone que no hay resistencia a la transferencia de masa y, por lo tanto, las concentraciones interfaciales, C_{Gi} y C_{Li} están en equilibrio local entre sí, (Dunn et al., 2003). En cada película, se supone que el flujo está estancado y que la transferencia de masa ocurre solo por la difusión molecular expresada en la ecuación de Fick (2.3.1).

$$j_A = -D \frac{dC}{dz} = D_G \frac{C_G - C_{Gi}}{Z_G} = D_L \frac{C_L - C_{Li}}{Z_L} \quad (2.3.1)$$

Donde:

j_A : Flujo para la difusión molecular [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$]

D : Coeficiente de difusión [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

$\frac{dC}{dz}$: Gradiente de concentración en estado estacionario [mol m^{-3}]

D_G y D_L : Coeficientes de difusión efectivos de cada película [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

Z_G y Z_L : Espesores de cada película [m]

La ecuación (2.3.1) se puede expresar en términos de coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) para las películas de gas-líquido en la siguiente ecuación (2.3.2):

$$j_A = k_G(C_G - C_{Gi}) = k_L(C_L - C_{Li}) \quad (2.3.2)$$

La tasa total de transferencia de masa queda descrita por la siguiente ecuación 2.3.3

$$Q_t = j_A * A = j_A * (a * V) \quad (2.3.3)$$

Donde:

A : área interfacial total disponible para transferencia de masa [m^2]

a : área específica para transferencia de masa [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$]

V : volumen del reactor [m^3]

La tasa de transferencia está determinada por la siguiente ecuación:

$$Q_t = k_G A * (C_G - C_{Gi}) = k_L A * (C_{Li} - C_L) \quad (2.3.4)$$

O también en términos del volumen

$$Q_t = k_G a * (C_G - C_{Gi}) * V_L = k_L a * (C_{Li} - C_L) * V_L \quad (2.3.5)$$

La diferencia de concentración ($C_{Li}-C_L$) debe ser mayor a cero para la transferencia de oxígeno a través de la película líquida estancada próxima a la interfase (difusión). La ecuación (2.3.5) es de difícil aplicación, pues raramente se conoce la concentración en la interfase C_{Gi} y C_{Li} por lo que se recurre al uso de los coeficientes globales de transferencia de masa (K_G y K_L) tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa. Entonces se llega a aproximar la concentración de la interfase como la concentración en equilibrio de la fase

gaseosa en saturación con la fase líquida por medio de la Ley de Henry se tiene la siguiente ecuación (2.3.6)

$$p_i = H * C_{Li} \quad (2.3.6)$$

Donde:

p_i : Presión parcial de la especie en fase gaseosa [Pa]

C_{Li} : Concentración de una especie en el medio acuoso [mol m^{-3}]

H: Constante de solubilidad de Henry [$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$]

En la interfaz, la concentración de líquido, C_{Li} , está en equilibrio con la del gas, C_{Gi} , y dado que C_{Gi} tiene una magnitud muy cercana a la concentración de gas, C_{Li} debe estar casi en equilibrio con la concentración de fase de gas C_{Gi} , esto se conoce como control de película líquida y corresponde a la situación en la que la resistencia general a la transferencia de masa reside casi por completo dentro de la fase líquida, (Dunn et al., 2003).

Por lo tanto, la ecuación que representa la velocidad de transferencia de masa en términos del área específica queda determinada de la siguiente manera:

$$Q_t = K_G a * (C_L^* - C_L) * V_L \quad (2.3.7)$$

donde C_L^* está en equilibrio con C_G , como lo da la ley de Henry, y H es adimensional en términos de [mol m^{-3} de gas / $\text{mol}^{-1} \text{m}^{-3}$ de líquido en la interfase]

$$C_G = H * C_L^* \quad (2.3.8)$$

En síntesis, los coeficientes de transferencia de masa dependen de:

- Las propiedades de las dos fases.
- La geometría del sistema. (burbujas, gotas, lechos continuos)
- El tipo de régimen que existe entre las dos fases (laminar o turbulento)

La determinación experimental del coeficiente de transferencia de oxígeno se puede realizar siguiendo los métodos siguientes (tabla 2-5):

Tabla 2-5 Métodos para la determinación del coeficiente global de transferencia (K_La), modificado (García H., 2010)

Método	Fundamento	Referencia
Gassing-in (dinámico)	Intercambio de gases con distinta presión parcial de oxígeno	Dunn y Einsele, 1975
Gassing-in de inicio	Inicio de la aireación junto con la agitación del líquido	Linek et al., 1987
Sulfito (estacionario)	Oxidación del sulfato en presencia del oxígeno	Denose et al., 1990
Glucosa Oxidasa (estacionario)	Reacción enzimática de la glucosa con oxígeno para producir óxido glucónico.	Sobotka et al., 1982
Método dinámico de presión	Incremento de la presión parcial del oxígeno al aumentar la presión total del sistema	Linek et al., 1988b
Gassing-out (dinámico)	Paro e inicio de la aireación con la determinación conjunta de la tasa de consumo y transferencia de oxígeno	Tuffile y Pinho, 1970
Balance de gas (estacionario)	Análisis de la composición de las corrientes de entrada y salida de la fase gaseosa	Sobotka et al., 1982

Para un cultivo por lote, un balance molar para el oxígeno en un biorreactor con agitación y transferencia de masa a través de una interfase gas-líquido, conduce a la ecuación siguiente :

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a (C_L^* - C_L) - Q_{O_2} X \quad (2.3.9)$$

Debido a la baja concentración de microorganismos en el medio de cultivo y a la ausencia de materia orgánica para oxidar se desprecia el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos, la ecuación se reduce:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (2.3.10)$$

La ecuación anterior se puede linealizar considerando condiciones iniciales $C_L = C_{L0}$ y $t = 0$

$$\ln \left(\frac{C_g^* - C_L}{C_g^* - C_{L0}} \right) = -K_L a * t \quad (2.3.11)$$

Donde:

C_{L0} = Concentración de oxígeno inicial en el líquido al tiempo $t = 0$ [$mg L^{-1}$]

C_L = Concentración de oxígeno en el líquido al tiempo t [$mg L^{-1}$]

C_g^* = Concentración de oxígeno disuelto en equilibrio [$mg L^{-1}$]

$K_L a$ = Coeficiente global de transferencia de masa [d^{-1}]

2.4 Acumulación de oxígeno disuelto en el caldo de cultivo HRAP-Columna de absorción

En sistemas de cultivo HRAP, la fotosíntesis intensa se realiza durante el día y puede aumentar los niveles de OD y puede sobrepasar los niveles de saturación $> 200\%$. Se cree que una sobre-saturación podría afectar la productividad de las microalgas. Se determinó que para una sobre-saturación del 200% existe una reducción del 17% en la productividad, mientras que a un valor de sobre-saturación del 300% se reduce 25% (Molina et al., 2001), con estas concentraciones se puede inducir a la fotorrespiración de las células de microalgas (Birmingham et al., 1982; Toro-Huertas et al., 2019).

Además, la mayoría de los estándares para el uso de biometano requieren un contenido de oxígeno en el biogás mejorado inferior al 1%vol (Marcogaz, 2006; Mandeno et al., 2005). Por esto mismo, el contenido de O_2 en el biogás efluente de la columna de absorción deberá reducirse al mínimo (Ruttedge, 2014). Entonces, un proceso de mejora de biogás basado en microalgas necesitaría ser cuidadosamente diseñado y controlado para separar la desorción de O_2 de la captura de CO_2 .

2.4.1 Contaminación del biogás enriquecido con O_2

Debido a la intensa actividad fotosintética al fijar el CO_2 y, producir biomasa además existe producción de oxígeno que puede acumularse en el medio de cultivo como oxígeno disuelto (OD) por arriba de la saturación con respecto al oxígeno presente en el aire, por lo tanto el OD puede desorberse en la columna de absorción y finalmente pasar a la corriente de biogás enriquecido con O_2 , disminuyendo el contenido de metano y por tanto contaminándolo.

Adicionalmente, el O_2 representa un riesgo de explosión en presencia de gas metano (Varnero et al., 2012). Las mezclas de metano y oxígeno son explosivas con un contenido de metano entre 5 y 16%v/v (Kundu et al., 2016) así que debe controlarse cuidadosamente. Por otro lado, la presencia de O_2 en el biogás puede reducir el poder calorífico del biogás para su combustión y provocar corrosión en los gasoductos y otros equipos (Kaparaju, 2013). Además, la eliminación de O_2 , si está presente en grandes cantidades puede ser costosa e impedir el uso del biogás como combustible o para poder ser inyectado a la red de gas natural.

En el caso de ser inyectado el biogás enriquecido a la red de gas natural debe cumplir con especificaciones: $CH_4 > 80-90\%v/v$, $CO_2 < 2-3\%v/v$, $O_2 < 0.2-0.5\%v/v$, $H_2S < 5-10 \text{ mgm}^{-3}$ (Bailón y Hinge, 2012). La composición del biogás para ser inyectado en la red de gas natural difiere para cada país, incluye el nivel de oxígeno permisible, en México la NOM-001-SECRE-2010 tiene como límite máximo una concentración de 0.2%v, y en el caso de países europeos como Alemania, Francia, Suecia, Austria, las concentraciones máximas permisibles según su normatividad son de 3%v, 0.01%v, 1%v, 0.5%v respectivamente y para el caso de California en EU el límite máximo permisible es de 0.2 %v (Bailón y Hinge, 2012).

2.4.2 Fotorrespiración

El OD en grandes concentraciones ($>10 \text{ mgL}^{-1}$) favorece las condiciones de la fotorrespiración provocando una disminución considerable del 66% en la biomasa (Toro-Huertas et al., 2019). Por otro lado, Kasbar et al., 2019, reporto condiciones de fotorrespiración en un fotobiorreactor cerrado con una concentración de $\text{OD} > 31 \text{ mgL}^{-1}$

Este fenómeno podría disminuir hasta un 50% la fotosíntesis neta (Masojídek et al., 2013) afectando en consecuencia la tasa de crecimiento. La fotorrespiración consume energía (ATP) y NADPH^+ mientras libera CO_2 y NH_3 (Peterhansel, 2010; Orf et al., 2015; Peterhansel et al., 2010).

La aparición de fotorrespiración puede abordarse evaluando en un sistema de cultivo de microalgas el cociente fotosintético (PQ) (Geider y Macintyre, 2002), que correlaciona la tasa de fijación de carbono sobre la tasa de producción de oxígeno logradas durante un tiempo específico (Eriksen et al., 2007). Un $\text{PQ} < 0.5$ podría indicar la ocurrencia de fotorrespiración de microalgas (Geider y Macintyre, 2002), mientras Kazbar et. al., 2019 reporta que para un $\text{PQ} < 0.4$ se presenta la fotorrespiración perdiendo el 10% de la producción de biomasa.

La fotorrespiración intercambia la actividad carboxilasa de Rubisco por actividad de oxigenasa a alta concentración de OD. Rubisco es la enzima encargada de la fijación de carbono y la hidroxilación de ribulosa-1,5-difosfato para la obtención de dos moléculas de 3-fosfoglicerato (Bracher et al., 2017). Rubisco tiene también actividad oxigenasa, la cual competirá con la actividad de carboxilasa (Bloom y Lancaster, 2018). Esta competencia está regulada por concentraciones de CO_2 y O_2 , especificidad de Rubisco, el metal divalente (Mg^{2+} o Mn^{2+}) y la temperatura. La actividad oxigenasa promueve la fotorrespiración (Bloom y Lancaster, 2018; Bathellier et al., 2018). Por lo tanto, Rubisco cataliza a la ribulosa-1,5-bifosfato para que reaccione con el oxígeno y dé como resultado una molécula de 2-fosfoglicolato (2PG). Esta última molécula puede inhibir la regeneración de intermediarios del ciclo de Calvin-Benson, por lo que la fotorrespiración es la ruta metabólica multicompartimental encargada de metabolizar 2PD reciclando el carbono para su reingreso en el ciclo de Calvin-Benson.

En respuesta al estrés oxidativo, las microalgas podrían protegerse por fotorrespiración, pero también puede ocurrir muerte celular programada autocatalítica (PCD por sus siglas en inglés) (Latifi et al., 2009). De esta manera si se detecta carbono orgánico en el caldo de cultivo, podría ser otra señal de una muerte celular programada (PCD) y con ello prevalece la fotorrespiración.

2.5 Modelos matemáticos del enriquecimiento de biogás

Un modelo matemático pretende describir un proceso por medio de la representación con ecuaciones que representan los fenómenos físicos a representar y que tienen parámetros y variables. Cuando se resuelven dichas ecuaciones se simula o predice el comportamiento del proceso ante ciertas condiciones planteadas (Dunn et al., 2003).

Una vez formulado, el modelo permite comparar el resultado predicho por el modelo con los datos experimentales a esto se le llama validación. La mayor ventaja de programar un modelo matemático y simularlo es lograr una mayor comprensión del proceso. A continuación, se exponen los enfoques que puede darse a la validación de los modelos (Dunn et al., 2003).

- Enfoque empírico: medir la productividad para todas las combinaciones de condiciones de funcionamiento del reactor y hacer correlaciones, la ventaja es que se necesita pensar poco y la desventaja, se requieren muchos experimentos.
- Enfoque del modelado: establecer un modelo y el diseño de experimentos para determinar los parámetros del modelo; comparar el comportamiento del modelo con las medidas experimentales; utilizar el modelo para el diseño, el control y la optimización. La ventaja es que se requieren menos experimentos y se obtiene una mayor comprensión.

Las ecuaciones que a continuación se presentaran son un ejemplo de los modelos matemáticos que se han desarrollado para describir las condiciones reales de la actividad fotosintética, transferencia de masa, capacidad de eliminación, efectos de irradiancia y temperatura, para el enriquecimiento de biogás en metano esto con el propósito de mostrar los modelos empleados actualmente.

2.5.1 Modelos para el enriquecimiento de biogás

En general, los modelos matemáticos que tratan de describir los fenómenos que ocurren en el enriquecimiento de biogás, tienen consideradas variables y parámetros ambientales y de operación. Específicamente las variables que se quieren conocer a partir de la solución del modelo matemático, son las concentraciones de O₂, CO₂, H₂S y CH₄ a la salida, sin embargo, para poder modelar esas concentraciones es necesario conocer las condiciones como la irradiancia, pH, temperatura y su impacto sobre los procesos físicos como la transferencia de masa y procesos biológicos como el consumo de nutrientes, producción de OD por la actividad fotosintética. Para esto se han desarrollado ciertas ecuaciones empíricas para describir el crecimiento de las microalgas, la producción de OD, la fijación de CI, la influencia de la irradiancia media I_{av} , la transferencia de masa, etc.

La productividad de biomasa en un cultivo con alimentación continua en estado estacionario considerando la fotosíntesis y la respiración endógena fue descrita por Kazbar et al., (2019), en la ecuación 2.5.3 se puede observar la complejidad de las variables que se necesitan para crear un modelo matemático que pueda describir algo muy parecido a la realidad:

$$r_x = D * Cx \quad (2.5.1)$$

Donde:

r_x : Tasa de crecimiento de biomasa volumétrica media [$mg L^{-1}d^{-1}$]

D : Tasa de dilución [d^{-1}]

Cx : Concentración de biomasa [$mg L^{-1}$]

rx es la tasa de crecimiento la cual está relacionada por un modelo matemático que contempla más variables:

$$rx = \frac{J_0 C_x M_x}{V_{O_2-x}} \quad (2.5.2)$$

Donde:

M_x : Concentración de masa molar para la biomasa [$mg_x mol_x^{-1}$]

V_{O_2-x} : Coeficiente estequiométrico para la producción de oxígeno [adimensional]

C_x : Concentración de biomasa [$mg L^{-1}$]

J_0 : Tasa local específica de producción o consumo de oxígeno [$mol_{O_2} mg_x^{-1} d^{-1}$]

Esta ecuación (2.5.2) a su vez está relacionada con variables ambientales:

$$J_{O_2} = J_{O_{2,photo}} - J_{O_{2,resp}} \left[\rho_M \overline{\phi}_{O_2} \frac{K \cdot A}{K+A} - \frac{J_{NADH_2}}{v_{NADH_2-O_2}} * \frac{K_r}{K_r+A} \right] \quad (2.5.3)$$

Donde:

$J_{O_{2,photo}}$: Tasa de producción de oxígeno debido a la fotosíntesis [$mol_{O_2} mg_x^{-1} s^{-1}$]

$J_{O_{2,resp}}$: Tasa de consumo de oxígeno debido a la respiración [$mol_{O_2} mg_x^{-1} s^{-1}$]

ρ_M : rendimiento energético máximo para la conversión de fotones [-]

$\overline{\phi}_{O_2}$: rendimiento de masa media para la fotosíntesis [$mol_{O_2} \mu mol_{hv}^{-1}$]

A : Tasa local específica de fotoabstracción [-]

K : Constante de saturación media para la fotosíntesis [-]

J_{NADH_2} : Tasa específica de regeneración de cofactores en la cadena respiratoria [$mol_{NADH_2} mg^{-1} d^{-1}$]

$v_{NADH_2-O_2}$: Coeficiente estequiométrico de regeneración del cofactor de la cadena respiratoria [-]

K_r : Constante de saturación de inhibición de la respiración en la luz [-]

Para la producción de oxígeno por la actividad fotosintética Toro-Huertas et al. (2019) definieron un modelo matemático cuyas variables ambientales usadas fueron la irradiancia y la temperatura, como se muestra a continuación en la ecuación 2.5.6. Sanchez-Zurano et al., (2021) uso un modelo correspondiente a la tasa de crecimiento de microalgas la cual depende de la irradiancia promedio considerada para la actividad fotosintética, la tasa máxima de crecimiento de microalgas y la irradiancia requerida para lograr la mitad de la tasa de crecimiento máxima.

$$R_{O_2} = R_{O_{2max}} * \left[A_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) - A_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \right] * \left[\frac{I_{av}}{K_{S_{av}} + I_{av}} \right] \quad (2.5.6)$$

Donde:

$R_{O_{2max}}$: es la tasa máxima de producción de oxígeno volumétrico [$mol L^{-1} d^{-1}$]

A_1 y A_2 : factores pre exponenciales [-]

E_{a1} y E_{a2} : Energía de activación [$Jmol^{-1}$]
 Ks_{av} : Constante de saturación de irradiancia [$\mu mol m^{-2} d^{-1}$]
 I_{av} : irradiancia promedio para la actividad fotosintética [$\mu mol m^{-2} d^{-1}$]

Esta última ecuación depende de otras variables del cultivo definidas:

$$I_{av} = I_{ext} * \exp(-h * C_b * K) \quad (2.5.7)$$

Donde:

I_{ext} : Irradiancia exterior [$\mu mol m^{-2} d^{-1}$]
 h : Tirante del medio de cultivo [m]
 C_b : Concentración de biomasa [$mg L^{-1}$]
 K : Constante de atenuación [-]

Para la concentración de OD en el sistema (Rodero et al., 2020) describe un modelo en función de la transferencia de O_2 a OD, la producción y el consumo de OD, (Flores-Salgado et al., 2021) también reporta un modelo de consumo y producción de oxígeno por medio de fotorrespirometría donde reporta la respiración endógena, el consumo heterotrófico y la producción de oxígeno a través de un balance macroscópico mostrado en la ecuación 2.5.8.

$$\frac{dC_L}{dt} = OTR + OPR - OUR \quad (2.5.8)$$

Donde:

$\frac{dC_L}{dt}$: Concentración de OD acumulado [$mg L^{-1} d^{-1}$]
 OTR : Transferencia de oxígeno de la fase gaseosa a la fase líquida [$mg L^{-1} d^{-1}$]
 OPR : Producción de oxígeno por la actividad fotosintética [$mg L^{-1} d^{-1}$]
 OUR : Consumo de oxígeno por respiración endógena y por oxidación del H_2S [$mg L^{-1} d^{-1}$]

Finalmente, la acumulación de oxígeno puede representarse en términos de la tasa de transferencia de la fase gaseosa a la fase líquida, la producción de oxígeno por la actividad fotosintética menos el consumo por respiración endógena y oxidación del H_2S .

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a * (C^* - C_L) + PO_2 * X - (R_{end} + R_{ex}) \quad (2.5.9)$$

Donde:

$K_L a$: Coeficiente global de transferencia [d^{-1}]
 C^* : Concentración de oxígeno saturado en la fase líquida [$mg L^{-1}$]
 C_L : Concentración de OD en la fase líquida [$mg L^{-1}$]
 PO_2 : Concentración específica de producción de oxígeno [d^{-1}]
 X : Concentración de biomasa [$mg L^{-1}$]
 R_{end} : Tasa de consumo por respiración endógena [$mg L^{-1} d^{-1}$]
 R_{ex} : Tasa de consumo por oxidación del H_2S [$mg L^{-1} d^{-1}$]

Planteamiento del problema

Durante el enriquecimiento fotosintético de biogás en un HRAP interconectado a una columna ABS operados bajo condiciones de intemperie, se pueden alcanzar altas concentraciones de oxígeno disuelto ($>10 \text{ mg L}^{-1}$) debido al proceso fotosintético intensivo de las microalgas, lo anterior ocasiona dos problemas principales: 1. Se incrementa el contenido de oxígeno molecular en el biogás enriquecido en metano (biometano), que genera corrosión subsecuente, 2. Se disminuye la productividad de biomasa microalgal debido a que se promueve la fotorrespiración.

Por lo tanto, se propone la implementación de dos nuevas estrategias de operación del sistema fotosintético de biogás, dirigidas a la eliminación del oxígeno disuelto en el caldo de cultivo, mediante su desorción en el HRAP a la atmosfera por medio de pozos de desorción y por su consumo promovido por la dosificación de digestato sintético además del H_2S contenido en el biogás.

Hipótesis

Durante el enriquecimiento fotosintético de biogás realizado en un sistema laguna HRAP-columna ABS bajo condiciones de intemperie, se obtendrá biometano con un contenido de oxígeno molecular menor a 0.2 %v/v, como consecuencia de disminuir la concentración de OD en el HRAP por desorción y por el consumo microbiano heterótrofo de oxígeno en la columna ABS, éste último promovido por la oxidación del digestato sintético y H_2S .

Objetivo general

Implementar nuevas estrategias de operación de un sistema fotosintético con base en microalgas encaminadas a la desorción y consumo del oxígeno disuelto con la finalidad de lograr un biogás enriquecido.

Objetivos particulares

Evaluar el efecto de dos módulos de desorción de oxígeno disuelto sobre el contenido de O_2 en el biogás enriquecido y la productividad de biomasa microalgal

Evaluar el efecto de la alimentación de digestato sintético y $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ sobre el contenido de O_2 en el biogás enriquecido y la productividad de biomasa microalgal

Describir por medio de un modelo matemático el proceso de enriquecimiento de biogás incorporando las estrategias de desorción y consumo de O_2 .

Capítulo 3 Materiales y metodología

3.1 Microorganismos de estudio

El consorcio alcalófilo microalgal (CAM) conformado por cianobacterias y microalgas eucariontes fue recolectado del HRAP-Columna ABS, ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I), operado a la intemperie por un año. El CAM en suspensión se combinó con un consorcio de bacterias alcalófilas sulfuroxidantes (BAS) (Granada-Moreno et al., 2017). Ambos consorcios se cultivaron en un medio mineral con la composición mostrada en la tabla 3.2.4.

Las bacterias alcalófilas sulfuroxidantes (BAS) se obtuvieron por una donación de un grupo de investigación a cargo del Dr. Sergio Revah del Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa (UAM-C). El origen del CAM es el ex Lago de Texcoco localizado al este de la Ciudad de México a 19° 30' 41.1" N, latitud; N98° 59' 31.6" W, longitud; y una elevación por encima del nivel del mar de 2254 m (Granada-Moreno et al., 2017).

3.2 Sistema experimental

La experimentación se realizó en un sistema que consiste de un Reactor Algal de Alta Carga por sus siglas en inglés (HRAP) y una columna de absorción (ABS) (Bahr et. al., 2014) de acuerdo al esquema mostrado en la figura 3.1. El cual se operó en condiciones a la intemperie en la azotea del edificio 5 del Instituto de Ingeniería, UNAM.

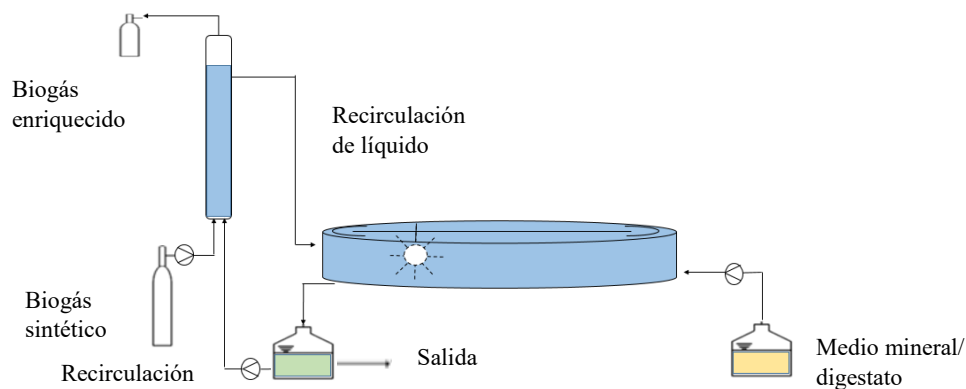


Fig. 3.1 Sistema general (Fotobiorreactor de Laguna y Columna de Absorción)

El HRAP se operó en modo continuo, alimentando con medio mineral mostrado en la tabla 3-4 asegurando que el cultivo de microalgas no se encontrara limitado por nutrientes (fósforo y nitrógeno). El diseño evaluado en esta tesis consideró la parametrización mostrada en la Tabla 3-1. (Franco-Morgado et. al., 2017), lo cual aseguró que el cultivo de microalgas no se encontrara limitado por luz basado en el mezclado homogéneo y por la altura del líquido del HRAP que permitió la penetración de la luz adecuada hasta el fondo del fotobiorreactor.

Tabla 3-1 Características y diseño de operación del fotobiorreactor HRAP

Largo (L)	1.20 m
Largo mampara (LR)	0.96 m
Ancho (w)	0.12 m
Tirante de agua (d)	0.15 m
Altura nominal (AR)	0.17 m
Área	0.28 m ²
Volumen total	28.8 L
Volumen de operación	25 L

La columna de absorción de gases (Tab 3-2) fue construida de policloruro de vinilo cristal, el biogás fue alimentado por la parte inferior de la columna en co-corriente con el líquido de recirculación proveniente del HRAP.

Tabla 3-2 Características y diseño de operación de la columna de absorción (ABS).

Largo	0.80 m
Diámetro interno	0.019 m
Volumen de la columna	0.35 L

3.2.1 Condiciones de operación

El trabajo de investigación constó de dos etapas, cada etapa tuvo cuatro tratamientos diferentes, dando como resultado un total de 8 tratamientos mostrados en la tabla 3-5 y 3-6. Para la etapa 1 el fotobiorreactor fue alimentado con medio mineral salino durante los cuatro tratamientos y para la etapa 2 fue alimentado en sus cuatro tratamientos con medio mineral salino y digestato sintético.

El caldo de cultivo en el HRAP fue homogenizado con un mezclador de paletas de acero a una velocidad de rotación de 14 rpm, lo que indujo una velocidad en el líquido de 15 cm s⁻¹. La altura del caldo de cultivo fue de 15 cm permitiendo la penetración de la luz hasta el fondo del fotobiorreactor.

En las etapas experimentales que implicaron el uso de un digestato, este fue preparado en el laboratorio con los compuestos que se muestran en la tabla 3-3 y alimentado en el HRAP cuando se trataba de medio mineral salino (MMS) y en la columna de absorción con el digestato sintético (DS). El digestato sintético (tabla 3-3) tiene una composición similar a un digestato real, como por ejemplo el proveniente de un digestor anaerobio de origen porcino,

que se encuentra instalado en la planta de tratamiento de la empresa PROAN en San Juan de los Lagos, Jalisco. También se comparó con el digestato de un biorreactor UASB de la UAM Iztapalapa, cuyo material orgánico digerido es agua residual municipal.

Para alimentar el fotobiorreactor con DS se hizo una dilución de 5.6 veces al digestato sintético de la tabla 3-3 y se mezcló con el medio mineral sintético. Esta dilución fue planteada mediante un promedio de las cargas máxicas de NT reportadas en trabajos previos (Franco-Morgado et. al., 2017; Bahr et. al., 2014; Rodero et. al., 2020; Toledo-Cervantes et, al., 2016; Franco-Morgado et. al., 2021), con la finalidad de prevenir la acidificación o la muerte celular de microalgas por una alta concentración de NH_3 , (Angeles-Flores, 2016) donde reporta concentraciones de inhibición para la actividad fotosintética con concentraciones entre 7.8 - 23 $\text{mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$, además Azov y Goldman (1982) reportaron una concentración de inhibición de 2 mM (34 $\text{mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$) o bien de 10 $\text{mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$ se reduce la tasa de crecimiento al 50 %. Nagasoe et. al., (2010) reporta valores para la lisis celular de las microalgas de 26.75 a 53.5 $\text{mg NH}_4\text{Cl L}^{-1}$ estableciendo que para estas condiciones las células explotan inmediatamente.

Tabla 3-3 Concentraciones de digestatos líquidos reales

Parametros	Digestato San Juan de los Lagos (g L^{-1})	Digestato UAM Iztapalapa (g L^{-1})	Digestato sintético (g L^{-1})
COT	0.04	0.05	0.27
CI	1.16	0.46	2.40
NT	1.46	0.02	0.65

Tabla 3-4 Concentraciones del medio para alimentar el fotobiorreactor

Parámetros	Medio Mineral Salino (g L^{-1}) (Etapa 1)	Digestato sintético (g L^{-1}) (Etapa 2)
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0	0.28
NH_4Cl	0	0.45
K_2HPO_4	1	1.42
Na_2CO_3	4.03	3.30
NaHCO_3	13.61	11.16
NaCl	1	0.82
K_2SO_4	1	0.82
$\text{CaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.04	0.33
KNO_3	2.5	2.05
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 ml L^{-1}	0.82 ml L^{-1}
Elementros traza	2 ml L^{-1}	1.64 ml L^{-1}

El NaHCO_3 , Na_2CO_3 y $\text{CaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en el medio mineral sirven para mantener la capacidad amortiguadora de pH en el caldo de cultivo. El medio mineral salino fue alimentado al HRAP en modo continuo, con un flujo constante de 2.9 L h^{-1} . Mientras que el digestato fue alimentado de manera directa en la columna de absorción para promover la oxidación aerobia

del acetato contenido en el digestato sintético y consecuentemente disminuir la concentración de OD en la columna de absorción. Posteriormente tanto el medio mineral salino mezclado con el digestato en la columna de absorción, salen de la misma, para ser recirculados hacia el HRAP y de ahí enviado de vuelta a la columna de absorción la cual esta cubierta para evitar el paso de la luz. El sistema tiene una única salida en forma de desborde en un contenedor oscuro (2 L) conectado al HRAP cuyo fin es evitar la producción de oxígeno por parte de la actividad fotosintética de las microalgas y promover el consumo de OD (Fig 3.2 y 3.3).

Por otra parte, se administró biogás continuamente durante día y noche en la columna de absorción (inundada con medio alcalino con un pH mayor a 9), la composición del biogás sintético (Praxair, México) fue (%v/v): CH₄ (69.5), CO₂ (30) y H₂S (0.5), con un flujo de 22 L d⁻¹ (registrando un tiempo de residencia de lecho vacío de 23 min. Posteriormente este biogás enriquecido a la salida de la columna de absorción se almacenó en periodos diurno y nocturno para la medición de su composición. Finalmente en el HRAP se adicionó manualmente todos los días agua destilada para recuperar el volumen perdido por evaporación.

3.3 Módulos para el control del oxígeno disuelto

A continuación, se describen las configuraciones propuestas para el control de OD en el HRAP-columna ABS por medio de la transferencia de oxígeno (desorción) de la fase líquida a la fase gaseosa (aire). Se probaron dos configuraciones que implicaron la instalación de diferentes módulos al sistema experimental original, el cual es mostrado en la figura 3.1. Estas dos configuraciones se muestran en las figuras 3.2 y 3.3.

3.3.1 Configuración modular I (Tratamiento 2 y 6)

En esta primera configuración modular, se conecto a la salida del efluente del HRAP con la finalidad de desorber el OD a través del contacto del medio líquido con el empaque de poliuretano, y posteriormente su efluente fue enviado al contenedor oscuro con la finalidad de consumir el poco oxígeno por un proceso heterotrofico y evitar la actividad fotosintética de las microalgas. Posteriormente el efluente del contenedor oscuro fue enviado a la columna de absorción con un contenido de OD teóricamente mucho más bajo que el OD registrado en el HRAP. Con esta configuración modular se realizaron los tratamiento 2 y 6, los cuales se describen en detalle más adelante (figura 3.2 y 3.3).

Las características de la columna abierta son: 64.5 cm de alto y 3.7 cm de diámetro, empacada con espuma de poliuretano de poro abierto (EDT, Alemania) con un área específica de 600 m²m⁻³, una densidad de 35 kg m⁻³ y una porosidad de 0.97.

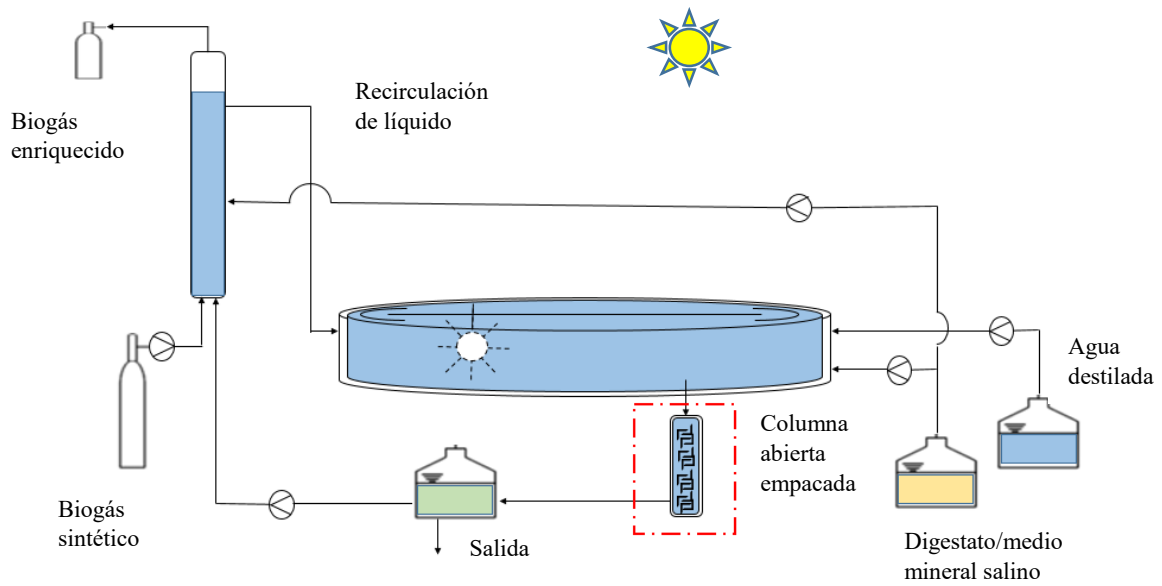


Fig. 3.2 Configuración modular I. Columna abierta empacada para la desorción de oxígeno disuelto.



Fig. 3.3 Columna abierta empacada colocada en el efluente del HRAP

3.3.2 Configuración modular 2 (Tratamiento 3 y 7)

Esta segunda configuración modular, se instalaron dos pozos cilíndricos de desorción en la base del HRAP (ver figura 3.4 y 3.5). Cada pozo tiene un volumen de 1.52 L, una altura de 0.32 m y un diámetro de 0.08 m. A cada pozo se le aplicó un flujo de aire de 0.4 L min^{-1} a través de una manguera difusora (Aero-Tube™) con una transferencia de oxígeno de 0.061 Kg O_2 por metro según la ficha técnica, un diámetro interno de 1.27 cm, grosor de 0.64 cm y una longitud de 3 cm colocados desde el fondo de los mismos. Con esta configuración se llevaron a cabo los tratamientos 3 y 7.

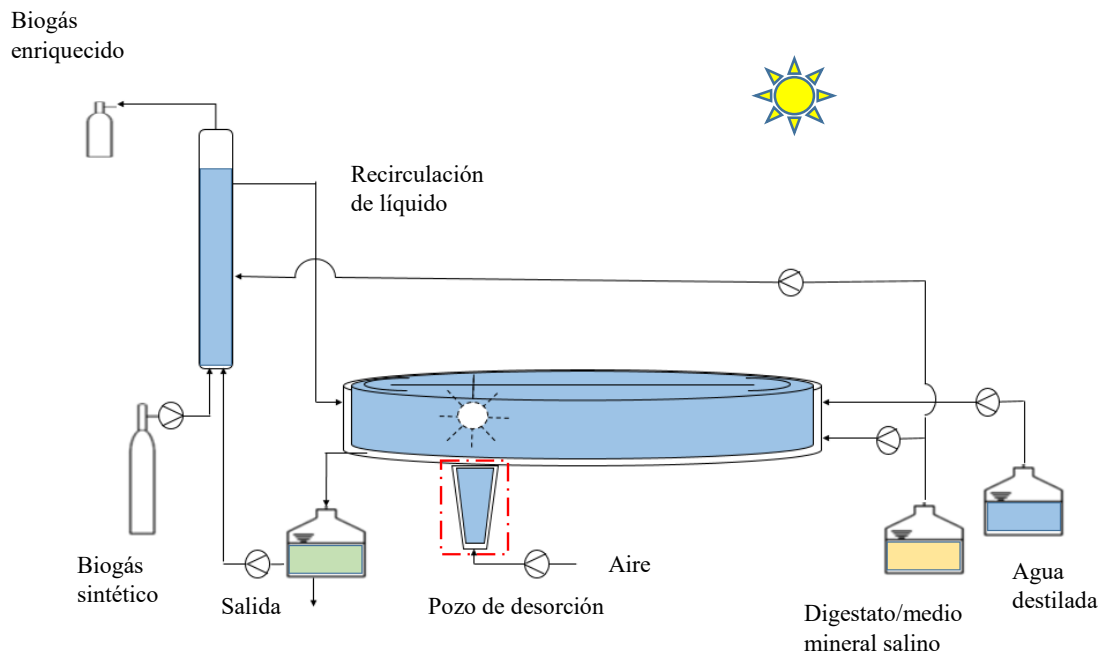


Fig. 3.4 Configuración modular II. Pozos de desorción de oxígeno disuelto



Fig. 3.5 Pozos de desorción de OD en el HRAP



Fig. 3.6 Recipiente con microalgas durante periodo de pandemia COVID 2019

3.4 Diseño experimental

Se propuso trabajar en dos etapas experimentales, cada etapa comprendió la alimentación inorgánica (medio mineral salino) u orgánica (medio mineral salino suplementado con digestato), y combinadas con las dos configuraciones modulares descritas anteriormente. Este diseño experimental se muestra en las tablas 3-5 y 3-6. Con esta estrategia de trabajo se determinó cual configuración o tratamiento tuvo la mejor eficiencia para la disminución de OD en el caldo de cultivo. El OD, pH, temperatura se midió en el HRAP y en la columna ABS.

3.4.1 Etapa 1 (operación con medio mineral salino)

La etapa 1 comprendió cuatro tratamientos, todos alimentados continuamente por un *medio mineral salino* durante 7 días cada uno, con un flujo de 2.9 Ld^{-1} , la columna de absorción fue alimentada con biogás día y noche con un flujo de 22 Ld^{-1} , el flujo de recirculación del HRAP a la columna de absorción fue también de 22 Ld^{-1} con la finalidad de mantener una relación L/G de 1.0. Para comenzar con el tratamiento 1 se dió un tiempo de adaptación al fotobiorreactor de 15 días, comenzando con el tratamiento 1 el día 2 de noviembre del 2020.

Tabla 3-5 Tratamientos en la etapa 1

Tratamientos	1	2	3	4
Configuración modular	Control	I	II	I y II
Alimentación	MMS	MMS	MMS	MMS
Inicio	16-Nov-2020	30-Nov-2020	07-Dic-2020	15-Feb-2021
Fin	30-Nov-2020	07-Dic-2020	17-Dic-2020	19-Feb-2021
Recirculación	HRAP - Columna ABS	HRAP - CE - Columna ABS	HRAP - Columna ABS	HRAP - CE - Columna ABS
Horas de operación de pozos	N. A.	N.A.	10:00 - 18:00	10:00 - 18:00

MMS: Medio Mineral Salino; CE: Columna Empacada; N.A.: no aplica; ABS: Columnas de absorción.

Hubo un tiempo del 17 de diciembre de 2020 al 10 de febrero de 2021 que no se tuvo acceso al Instituto de Ingeniería debido a la pandemia por COVID-19, durante este periodo se mantuvieron las microalgas activas depositadas en un recipiente de 20 litros (figura 3.6), expuestas a la intemperie. Este cultivo se aireó permanentemente para promover la desorción de oxígeno y generar mezclado de las microalgas, evitando la sedimentación y ayudando a la exposición a la luz del cultivo microalgal contenido en el depósito.

3.4.2 Etapa 2 (operación con medio mineral salino más digestato sintético)

La etapa 2 comprendió cuatro tratamientos análogos a la etapa 1, los cuales fueron alimentados con *medio mineral salino* suplementado con un *digestato sintético*. Esta mezcla fue alimentada a la columna de absorción durante los 7 días que duró cada tratamiento. Cada tratamiento se alimentó con la mezcla líquida antes mencionada con un flujo de 2.9 L d⁻¹ además, la columna de absorción se alimentó con biogás día y noche con un flujo de 22 L d⁻¹, el flujo de recirculación del HRAP a la columna de absorción fue el correspondiente para operar la columna de absorción con una relación L/G de 1.0.

Se debe mencionar, que previo a comenzar con los tratamientos de la etapa 2, el sistema experimental se operó por 24 días con la mezcla medio mineral salino/digestato sintético, con la finalidad de que las poblaciones microbianas presentes en el sistema experimental pudieran adaptarse a la presencia de la materia orgánica representado por el acetato presente en el digestato sintético. Después de ese tiempo se comenzó con el tratamiento 5.

Tabla 3-6 Tratamientos en la etapa 2

Tratamientos	5	6	7	8
Configuración modular	Control	I	II	I y II
Alimentación	MMS/DS	MMS/DS	MMS/DS	MMS/DS
Inicio	05-Abr-2021	12-Abr-2021	19-Abr-2021	12-May-2021
Fin	11-Abr-2021	18-Abr-2021	26-Abr-2021	21-May-2021
Recirculación	HRAP - Columna ABS	HRAP - CE - Columna ABS	HRAP - Columna ABS	HRAP - CE - Columna ABS
Horas de operación de pozos	N.A.	N.A.	08:15 - 16:15	08:15 - 16:15
Horas de alimentación de DS	7:00 – 19:00	7:00 – 19:00	7:00 – 19:00	10:00 – 18:00

MMS:Medio Mineral Salino; CE:Columna Empacada; DS:Digestato sintético ;NA:no aplica; ABS:Columnas de absorción.

Hacia el final de tratamiento 7 se tuvieron niveles de pH por debajo de 9, esto hizo que disminuyera la biomasa microalgal, por lo tanto, se recurrió a otro periodo de acondicionamiento para poder recuperar la biomasa microalgal y continuar con el último tratamiento.

3.5 Determinación del coeficiente global de transferencia de oxígeno (K_{LA}) en los pozos de desorción y columna de absorción

Para el caso de estudio para la determinación del coeficiente global de transferencia (K_{LA}), se usó la técnica de eliminación de gas (gassing-out) descrita en los siguientes pasos:

1. Se almacenó nitrógeno molecular (N_2) en una bolsa Tedlar de 10 L para su posterior burbujeo en la fase acuosa contenida en las columnas sujetas de evaluación.
2. El pozo de desorción se llenó con medio mineral salino, se consideró que las propiedades reológicas del medio eran las mismas con o sin el cultivo microalgal, por lo tanto, está estimado en la transferencia de masa gas-líquido, en cuanto a la hidrodinámica del medio se estima que no hay una diferencia significativa ya que se tomó en cuenta los 15 cm del tirante de agua del canal y se ajustó el coeficiente K_{LA} .
3. Se sumergió en la fase acuosa una sonda de OD (Aplissens Z10023525), registrando el cambio de concentración cada 5 segundos en un ordenador portátil (fig. 3.7).
4. Por medio de una bomba peristáltica (Cole-parmer 7553-80 de 1-100 rpm) se alimentó un flujo de N_2 (2 L min^{-1}) a la respectiva columna sujeta de evaluación, con el fin de llevar la concentración de oxígeno disuelto a valores muy bajos, cercanos a 0 mg L^{-1} .
5. Posteriormente para el caso de un pozo de desorción, se alimentó aire mediante la misma bomba peristáltica a flujos de 0.4, 1.0, 2.0 L min^{-1} , que resultaron en valores específicos de aeración de 0.25, 0.65, 1.33 vvm (volumen de aire por volumen de líquido por minuto). Se hicieron tres repeticiones por cada vvm propuesto (ver figura 3.8)
6. Para la columna de absorción se hizo el mismo proceso que en el punto 5, sólo que se probaron 0.04, 0.1, 0.2 vvm. (Ver figura 3.9)
7. El coeficiente global de transferencia (K_{LA}) se calculó por medio la forma linealizada de la ecuación (2.311)

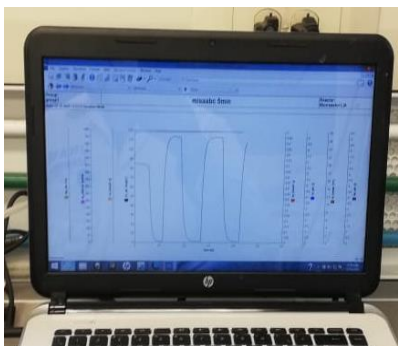


Fig. 3.7 Curvas de concentración de OD vs Tiempo

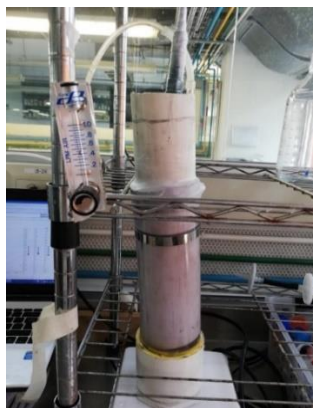


Fig. 3.8 Determinación del coeficiente global de transferencia en el pozo de desorción

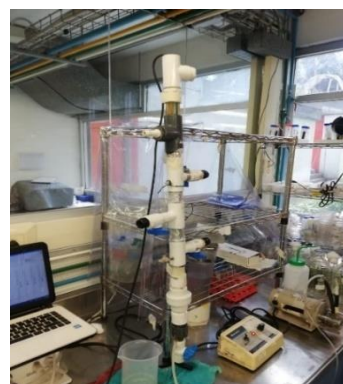


Fig. 3.9 Determinación del coeficiente global de transferencia en la columna de absorción

3.6 Determinaciones analíticas

Durante la operación del sistema experimental, se realizaron determinaciones analíticas en la fase acuosa y en el biogás, tanto en el influente como en el efluente. La tabla 3-7 muestra las variables a las cuales se hizo el seguimiento a lo largo de las dos etapas.

Tabla 3-7 Análisis de parámetros analíticos

Parámetro	Equipo o método
Concentración de oxígeno disuelto	Sonda Aplissens Z10023525, Holanda y medidor multiparametrico (HI9828-0, Hanna Instruments, USA)
pH	Sonda Van London Phoenix Co. 715-772-0041, USA, y Sona Oakton WD-35801-00, USA.
Temperatura	Thermon Scientific Orion, USA.
Irradiación	Estación meteorológica CCA-UNAM, CDMX Programa de Estaciones meteorológicas del Bachillerato Universitario con un sensor de radiación solar (Piranometro, Davis Instruments 6450).
Concentración de carbón orgánico total (COT), carbón inorgánico (CI), nitrógeno total (NT)	TOC-LCSH acoplado a un módulo de quimioluminiscencia TNM-L (Shimadzu, Japón).
Demanda química de oxígeno (DQO)	Espectofotómetro HACH DR3900 con el método de digestión de reactor (método 8000) y con el kit de bajo rango 0 a 150 mg L ⁻¹
Concentración de CO ₂ , H ₂ S, O ₂ y CH ₄ en el biogás	Analizador continuo de gases (Ultramat 23, Siemens, Alemania) y Biogás5000 (LANDTEC®).USA
Concentración de biomasa	Standard Methods (APHA 2012) para sólidos suspendidos totales (SST)

Debido a las variaciones de temperatura en el caldo de cultivo, que en algunos casos la diferencia entre la temperatura mínima y máxima llegó a hacer de 3.95 °C hasta 33.71 °C, se corrigió el valor experimental del pH por la temperatura desarrollando la ecuación de Nernst (Baeza y García, 2011), de acuerdo a la ecuación 3.5.1, donde la temperatura se expresa en °C.

$$pH_{real} = \frac{-59.16 * pH_{medido} + 1.3888 * (25 - T)}{-0.1984 * T - 54.2} \quad (3.5.1)$$

3.7 Metodologías analíticas e instrumentales

3.7.1 Biomasa microalgal

La biomasa suspendida contenida en el HRAP fue recolectada en tubos falcón de 50 ml, diariamente de lunes a viernes a las 11:00 h, en un periodo de otoño - invierno para la etapa

1 y primavera – verano para la etapa 2. La concentración de la biomasa se midió con base en la prueba de sólidos suspendidos totales (SST) de acuerdo al método estándar 2540-D (APHA 2012). A cada muestra se le determinó por duplicado los SST, filtrando 20 ml de la suspensión microalgal en un filtro de 1.5 μm de tamaño de poro (Whatman®). El filtro con la biomasa retenida, se llevó a secado en una estufa a 105° C durante 24 h, Se pesó el filtro seco y el filtrado con la muestra después de ser llevado cada uno a la estufa (figura 3.9). Finalmente, la biomasa se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación (3.7.1).

$$X_{SST} \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{P_f - P_s}{V_f} \quad (3.7.1)$$

Donde:

P_f = Peso del filtro, 24 h después de ser filtrado y colocado en la estufa a 105 °C [g]

P_s = Peso del filtro antes de filtrar [g]

V_f = Volumen filtrado [L]

X_{SST} = Concentración de biomasa [g L^{-1}]



Fig. 3.10 Filtro Whatman con biomasa seca (SST)

3.7.2 Cálculo de productividad de biomasa

Con los resultados obtenidos por la ecuación 3.7.1, se calculó la productividad de biomasa considerando el tiempo de residencia hidráulico en el sistema y suponiendo una concentración de biomasa en estado estable correspondiente a cada tratamiento aplicado, para lo anterior se emplearon las siguientes ecuaciones 3.7.2 y 3.7.3.

$$P = \frac{X_{SST\ ee}}{TRH} \quad (3.7.2)$$

Donde:

P : Productividad de biomasa [$\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$]

$X_{SST\ ee}$: Concentración de biomasa en estado estable [g L^{-1}]

TRH : Tiempo de retención hidráulico [d^{-1}]

$$TRH = \frac{V_T}{F} \quad (3.7.3)$$

Donde:

F : Flujo de alimentación de entrada [$L d^{-1}$]

V_T : Volumen total de operación entre el HRAP y la columna de absorción [L]

3.7.3 Determinación de CI, NT y COT en el medio de cultivo

La concentración de CI, NT y COT se determinó por medio de un analizador de carbono y nitrógeno de muestras líquidas (TOC-L CSH/CSN marca SHIMADZU®). Se tomaron dos muestras diarias filtradas en un filtro de poro de 0.45 μm , estas muestras fueron diluidas 8 veces con agua de tipo 1 y guardadas en viales previamente lavados, almacenándolos en la cámara fría a 4°C hasta su día de análisis. Previamente se determinaron estándares de concentración de NT, CI y CT preparados a partir de biftalato de potasio para el CT, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio para el CI y finalmente nitrato de potasio para medir NT, con una concentración de 0.2125, 0.4412, 0.3947 y 0.7219 $g ml^{-1}$ respectivamente. El valor del COT se calculó con la diferencia entre el CT y el CI.

3.7.4 Determinación de la concentración de CH_4 , CO_2 , H_2S y O_2

Durante la etapa 1, y por medio de un medidor de gases ULTRAMAT 23, (SIEMENS®, Alemania) se cuantificó la concentración de CH_4 , CO_2 , H_2S y O_2 en el biogás de entrada y el biogás de salida (figura 3.11), diariamente en dos periodos diurno y nocturno, automatizando la medición cada 12 horas, la cuantificación diurna era a las 7 am y la nocturna a las 7 pm, esto por medio de bolsas Tedlar de 10 L que se llenaban por medio de válvulas de paso programadas para abrirse y cerrarse en cada periodo, para no mezclar el biogás enriquecido a la salida durante el día y la noche. Para la etapa 2 se determinó con un medidor portátil de biogás (Biogás 5000 LANDTEC®, USA) mostrado en la figura 3.12, la medición fue manual tomando la muestra acumulada durante la noche a las 9 am y la acumulación de la muestra diurna a las 3 pm en bolsas Tedlar de 25 L.



Fig. 3.11 ULTRAMAT 23, SIEMENS®, Alemania.



Fig. 3.12 Biogás 5000 LANDTEC®, USA

Cabe señalar que es importante la exactitud de medición de biogás por medio del Biogás5000 (Tabla 3-8) y el ULTRAMAT 23 (Tabla 3-9).

Tabla 3-8 Exactitud del medidor de biogás (Biogás5000)

Biogás 5000 Compuesto	Concentración		Exactitud
	Mínimo	Máximo	
CH ₄ %v/v	0	5	±0.3
	0	70	±0.5
	70	100	±1.5
CO ₂ %v/v	0	5	± 0.3
	0	60	± 0.5
	60	100	± 1.5
O ₂ %v/v	0	25	± 1
H ₂ S ppmv	0	5000	± 2%

Tabla 3-9 Exactitud del medidor de biogás (ULTRAMAT 23)

ULTRAMAT 23 Compuesto	Concentración		Exactitud
	Mínimo	Máximo	
CH ₄ %v/v	100 ppmv	500 ppmv	±15
	500 ppmv	2500 ppmv	±75
	0.5	2.5	±0.07
	2	10	± 0.3
	5	25	± 0.7
	20	100	± 3
CO ₂ %v/v	0.5	2.5	± 0.07
	1	5	± 0.15
	2	10	± 0.3
	5	25	± 0.8
	10	50	± 1.5
	20	100	±3
O ₂ %v/v	0	5	±0.2
	5	25	± 1
H ₂ S ppmv	0	50	± 5
	0	5000	± 120

3.7.6 Cálculo del rendimiento de nitrógeno y carbono inorgánico respecto a la biomasa

La ecuación 3.7.4 muestra cómo se evaluó el rendimiento de Nitrógeno total/ X_{SST} el cual fue determinado a partir de la concentración de nitrógeno total de entrada y de la concentración de nitrógeno medido a la salida del HRAP, asumiendo en esta última concentración un estado estable de funcionamiento del sistema HRAP-columna ABS y correspondiente a cada tratamiento. La diferencia calculada, se asume corresponde al nitrógeno que se asimiló en las microalgas y adicionalmente en la etapa 2 a la desorción del NH_3 favorecida a pH básicos. Esta diferencia en nitrógeno total se refiere a la concentración de biomasa evaluada bajo las mismas condiciones (X_{SSTee}) que el nitrógeno total a la salida. Finalmente se utilizó la ecuación estequiométrica 2.2.4 convirtiendo el NO_3^- en NT para poder hacer la comparación teórica con la experimental.

$$R_{NT/X_{SSTee}} = \frac{(NT_e - NT_s)}{X_{SSTee}} [=] \frac{N_T \text{ mg L}^{-1}}{X_{SSTee} \text{ mg L}^{-1}} \quad (3.7.4)$$

Donde:

$R_{NT/X_{SSTee}}$ = Rendimiento de N_T/X_{SSTee}

NT_s = Concentración de nitrógeno total medido a la salida [mg L^{-1}]

NT_e = Concentración de nitrógeno total medido a la entrada [mg L^{-1}]

Para el cálculo del rendimiento CO_2/X_{SST} considera únicamente el carbono del CO_2 fijado en la biomasa. Sin embargo, se debe contemplar que existen otras rutas del CO_2 en el sistema de enriquecimiento de biogás que se deben considerar y cuantificar. Por ejemplo: el CO_2 que se desorbe a la atmósfera a través de la desorción, las entradas y salidas de CO_2 por el medio mineral y el biogás. Todos estos procesos se incluyen en un balance de masa de CO_2 global en el sistema HRAP-columna ABS y asumiendo estado estacionario que se muestra en la ecuación 3.7.5.

$$Q_{CO_2G_{in}} + Q_{CO_2L_{in}} = Q_{CO_2G_{out}} + Q_{CO_2L_{out}} + Q_{CO_2X_{out}} + Q_{CO_2Stripping} \quad (3.7.5)$$

Se despeja la carga de CO_2 fijada en la biomasa, ecuación 3.7.6 ($Q_{CX_{out}}$)

$$Q_{CX_{out}} = Q_{CG_{in}} + Q_{CL_{in}} - Q_{CG_{out}} - Q_{CL_{out}} - Q_{CStripping} \quad (3.7.6)$$

De las cargas anteriores, todas se evaluaron experimentalmente a excepción de la carga de desorción de CO_2 , la cual se calcula mediante las ecuaciones 3.7.7 y 3.7.8

$$Q_{CStripping} = \frac{V_H}{V_T} * KLa_H * \left(\frac{CO_{2air}}{HCO_2} - DCO_2 \right) \quad (3.7.7)$$

$$DCO_2 = \frac{IC}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 * K_2}{[H^+]^2} \right)} \quad (3.7.8)$$

Finalmente la concentración de CO₂ fijada en la biomasa en estado estable (C_{xout}) y el rendimiento CO₂ fijado/biomasa, se calculan con la ecuación 3.7.9 y 3.7.10.

$$C_{xout} = \frac{Q_{C_{xout}} * V_T}{F} \quad (3.7.9)$$

$$R_{CO_2/X_{SSTee}} = \frac{C_{xout} \text{ mg L}^{-1}}{X_{SSTee} \text{ mg L}^{-1}} \quad (3.7.10)$$

Donde:

$Q_{C_{xout}}$ = Carga de CO₂ fijada en la biomasa [mg L⁻¹ d⁻¹]

Q_{CGin} = Carga de CO₂ del biogás a la entrada [mg L⁻¹ d⁻¹]

Q_{CLin} = Carga de CO₂ del medio de alimentación a la entrada [mg L⁻¹ d⁻¹]

Q_{CGout} = Carga de CO₂ a la salida del biogás enriquecido [mg L⁻¹ d⁻¹]

Q_{CLout} = Carga de CO₂ a la salida del fotobiorreactor [mg L⁻¹ d⁻¹]

$Q_{Cstripping}$ = Carga de desorción de CO₂ en el HRAP [mg L⁻¹ d⁻¹]

C_{xout} = Concentración de CO₂ fijada en la biomasa [mg L⁻¹]

V_H = Volumen total del HRAP [L]

V_T = Volumen total del HRAP y la columna de ABS [L]

KLa_H = Coeficiente global de transferencia en el HRAP [d⁻¹]

CO_{2air} = Concentración de CO₂ en la atmósfera [mg L⁻¹]

HCO_2 = Constante de Henry [-]

DCO_2 = Concentración de CO₂ disuelto en el HRAP [mg L⁻¹]

IC = Concentración de carbón inorgánico en el HRAP [mmol L⁻¹]

K_1 = Constante de equilibrio 1 [-] función mostrada en 3.8.7

K_2 = Constante de equilibrio 2 [-] función mostrada en 3.8.8

$[H^+]$ = iones de hidrógeno [mol L⁻¹]

F = Flujo del medio de alimentación [L d⁻¹]

$R_{CO_2/X_{SSTee}}$ = Rendimiento de dióxido de carbono respecto a la biomasa $\left[\frac{\text{mgCO}_2\text{L}^{-1}}{\text{mgX}_{SSTee}\text{L}^{-1}} \right]$

3.8 Planteamiento del modelo matemático del proceso de enriquecimiento de biogás

El modelo matemático del proceso de enriquecimiento fotosintético de biogás está basado en el establecimiento de los balances de masa tanto en la columna de absorción como en el HRAP, en estado no estacionario en la fase gaseosa y la fase líquida para simular el desempeño de la remoción de oxígeno y por tanto el enriquecimiento de biogás. Los balances de masa incluyen los principales fenómenos involucrados durante el enriquecimiento fotosintético de biogás. La solución (integración) de estos balances nos entrega la concentración de los diferentes componentes a lo largo del tiempo tanto en la fase gaseosa y en la fase líquida. Estas ecuaciones fueron resueltas numéricamente en el programa de Berkeley Madonna versión 8.3.18 con el método numérico Runge-Kutta 4 (RK4).

En la formulación de los balances de masa se hacen las siguientes suposiciones:

- a. Se supuso una mezcla homogénea del medio de cultivo tanto en la columna de absorción provista por un difusor del biogás, como en el HRAP por el movimiento mecánico de las paletas de acero.
- b. Se supuso composición y actividad constantes a lo largo del periodo de simulación que fue de dos días continuos.
- c. La biomasa se supuso como fotoautótrofa y heterótrofa con composición y actividad constante.
- d. La transferencia de masa interfacial se caracterizó mediante coeficientes globales de transferencia de masa, en la columna ABS, HRAP, pozos de desorción, columna empacada.
- e. Se utilizó una función dependiente del tiempo para la irradiancia (ecuación 2.5.7), la temperatura, el pH y la producción de oxígeno (ecuación 2.5.6), todas ellas basadas en mediciones experimentales durante un par de días continuos.
- f. Parámetros de los modelos de control de OD con los pozos de desorción, la columna empacada y la combinación de ambos

3.8. 1 Balance de masa de Oxígeno

Balance de masa de oxígeno en la columna de absorción

Fase gaseosa

El primer término de la ecuación 3.8.1 es la tasa de acumulación de oxígeno molecular en la columna de absorción. El primer término después de la igualdad refleja el gradiente de la concentración de oxígeno en la entrada y salida debido al flujo biogás a través de la columna y, el último término es la transferencia interfacial de oxígeno entre la fase gaseosa y la fase líquida.

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{G}{V_{gc}} * (C_{O_{2in}} - C_{O_2}) - k_L a_c * \left(\frac{C_{O_{2in}}}{H_{O_2}} - OD_c \right) * \frac{V_{lc}}{V_{gc}} \quad (3.8.1)$$

Donde:

$\frac{dC_{O_2}}{dt}$: Acumulación de oxígeno molecular en la columna [mg L⁻¹ d⁻¹]

G : Flujo de biogás [L d⁻¹]

V_{gc} : Volumen de gas en la columna de absorción [L]

$C_{O_{2in}}$: Concentración de oxígeno molecular en la entrada [mg L⁻¹]

C_{O_2} : Concentración de oxígeno en el biogás enriquecido [mg L⁻¹]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d⁻¹]

H_{O_2} : Constante de solubilidad de Henry [-]

OD_c : Concentración de oxígeno disuelto en la columna [mg L⁻¹]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L]

Fase líquida

El primer término de la ecuación 3.8.2 es la acumulación de oxígeno disuelto. El siguiente término refleja el gradiente de concentración de OD en la entrada y la salida. El tercer término es la transferencia que hubo de la fase líquida a la fase gaseosa y los siguientes términos son por consumo de H₂S, acetato y amonio por parte de los microorganismos para la oxidación aerobia.

$$\frac{dOD_c}{dt} = \frac{Fr}{V_{lc}} (OD - OD_c) + k_L a_c \left(\frac{C_{O_2 in}}{H_{O_2}} - OD_c \right) - \frac{R_{O_2-S}}{V_{lc}} - \frac{R_{O_2-COT}}{V_{lc}} - \frac{R_{O_2-NT}}{V_{lc}} \quad (3.8.2)$$

Donde:

$\frac{dOD_c}{dt}$: Acumulación de oxígeno disuelto en la columna de absorción [mg L⁻¹ d⁻¹]

Fr: Flujo de recirculación [L d⁻¹]

V_{lc}: Volumen de líquido en la columna [L]

OD_c: Concentración de oxígeno disuelto en la columna [mg L⁻¹]

OD: Oxígeno disuelto en el HRAP [mg L⁻¹]

C_{O₂ in}: Concentración de oxígeno molecular en la entrada [mg L⁻¹]

k_La_c: Coeficiente global de transferencia [d⁻¹]

H_{O₂}: Constante de solubilidad de Henry [-]

R_{O₂-S}: Consumo de oxígeno por parte de las BAS [mg d⁻¹]

R_{O₂-COT}: Consumo de oxígeno para la oxidación de la materia orgánica [mg d⁻¹]

R_{O₂-NT}: Oxidación del amoníaco (Nitrificación) [mg d⁻¹]

Balance de masa de oxígeno en el HRAP

Debido a la necesidad de determinar la concentración de oxígeno disuelto respecto al tiempo en todo el sistema de enriquecimiento, se realizó solamente el balance de masa para el oxígeno disuelto en el HRAP, donde se incluye el término del coeficiente global de transferencia provocado por la desorción de los pozos de aireación y el coeficiente superficial provocado por la acción mecánica del agitador: el primer término de la ecuación 3.8.3 antes de la igualdad representa la acumulación de oxígeno disuelto que se tiene en el HRAP, el primer término después de la igualdad representa el OD que está entrando al HRAP por medio del MMS, el siguiente término que continua refleja la carga de OD que entra a la columna menos la carga de OD que sale de la columna (término de recirculación), el tercer término después de la igualdad representa la transferencia de oxígeno del HRAP a la atmósfera, los siguientes términos se deben a procesos biológicos como la producción de oxígeno por medio de la actividad fotosintética de las microalgas, posteriormente el consumo de oxígeno por las BAS para la oxidación de H₂S, el consumo de oxígeno por los microorganismos heterotróficos que oxidan al acetato de sodio y finalmente el consumo de oxígeno por los microorganismos nitrificantes para oxidar el NH₄.

Fase líquida

$$\frac{dOD}{dt} = \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} (OD_{in}) + \frac{Fr}{V_{lh} + V_{lm}} * (OD_c - OD) - \frac{(k_L a_H * V_{lh} + k_L a_M * J * V_{lm})}{V_{lh} + V_{lm}} \left(OD - \frac{O_{2aire}}{H_{O_2}} \right) + r_{O_2} - \frac{R_{O_2-s}}{V_{lh} + V_{lm}} - \frac{R_{O_2-COT}}{V_{lh} + V_{lm}} - \frac{R_{O_2-NT}}{V_{lh} + V_{lm}} \quad (3.8.3)$$

Donde:

OD_{in} : Oxígeno disuelto de entrada [$mg L^{-1}$]

OD_c : Oxígeno disuelto en la columna de absorción [$mg L^{-1}$]

OD : Oxígeno disuelto en el HRAP [$mg L^{-1}$]

F : Flujo de MMS o DS [$L d^{-1}$]

Fr : Flujo de recirculación [$L d^{-1}$]

V_{lh} : Volumen del medio en el HRAP [L]

V_{lm} : Volumen del medio líquido en el pozo de desorción [L]

$k_L a_H$: Coeficiente global de transferencia en el HRAP [d^{-1}]

$k_L a_M$: Coeficiente global de transferencia en el módulo de control [d^{-1}]

H_{O_2} : Constante de solubilidad de Henry [-]

r_{O_2} : Producción de oxígeno por parte de las microalgas [$mg L^{-1} d^{-1}$]

R_{O_2-s} : Consumo de oxígeno por parte de las BAS [$mg d^{-1}$]

R_{O_2-COT} : Consumo de oxígeno para la oxidación de la materia orgánica [$mg d^{-1}$]

R_{O_2-NT} : Oxidación del amoníaco (Nitrificación) [$mg d^{-1}$]

J : Un controlador de activación para los pozos de desorción []

3.8.2 Balance de masa del Carbono Orgánico Total (COT) en la fase líquida del HRAP

Debido a la alimentación por medio de un efluente orgánico residual, se tiene presencia de COT el cual será transformado por los microorganismos a carbón inorgánico, este mismo será fijado por las microalgas (ecuación 3.8.4).

$$\frac{dCOT}{dt} = \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} (COT_{in} - COT) - \frac{R_{O_2-COT}}{V_{lh} + V_{lm}} \quad (3.8.4)$$

Donde:

COT_{in} : Carbono orgánico total de entrada [$mg L^{-1}$]

COT : Carbono orgánico total en el HRAP [$mg L^{-1}$]

F : Flujo del digestato sintético [$L d^{-1}$]

R_{O_2-COT} : Consumo de carbono orgánico total [$mg d^{-1}$]

V_{lh} : Volumen del medio en el HRAP [L]

V_{lm} : Volumen del medio líquido en el pozo de desorción [L]

3.8.3 Balance de masa del dióxido de carbono (CO₂)

- Balance de masa de CO₂ en la columna de absorción

Fase gaseosa

El primer término en la ecuación 3.8.5 es el valor de la acumulación de dióxido de carbono en la columna. El siguiente término refleja el gradiente de la concentración de dióxido de carbono en la entrada presente en el biogás y salida presente en el biogás enriquecido y, el último término es la transferencia de dióxido de carbono de la fase gaseosa a la fase líquida.

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \frac{G}{V_{gc}} * (C_{CO_{2in}} - C_{CO_2}) - k_L a_c * \left(\frac{C_{CO_{2in}}}{H_{CO_2}} - CO_2 D_c \right) * \frac{V_{lc}}{V_{gc}} \quad (3.8.5)$$

Donde:

$\frac{dC_{CO_2}}{dt}$: Acumulación de dióxido de carbono en la columna [mg L⁻¹ d⁻¹]

G : Flujo de biogás [L d⁻¹]

V_{gc} : Volumen de gas en la columna de absorción [L⁻¹]

$C_{CO_{2in}}$: Concentración de dióxido de carbono en la entrada [mg L⁻¹]

C_{CO_2} : Concentración de dióxido de carbono en el biogás enriquecido [mg L⁻¹]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d⁻¹]

H_{CO_2} : Constante de solubilidad de Henry [-]

$CO_2 D_s$: Concentración de dióxido de carbono disuelto a la salida de la columna [mg L⁻¹]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L⁻¹]

Fase líquida

El primer término en la ecuación 3.8.6 es la acumulación de dióxido de carbono disuelto en la columna de absorción, después de la igualdad, el siguiente término refleja un gradiente de concentración de dióxido de carbono disuelto en la entrada y la salida de la columna de absorción proveniente de la recirculación. El tercer término es la transferencia que hubo de CO₂ de la fase gaseosa a la fase líquida.

$$\frac{dCO_2 D_s}{dt} = \frac{Fr}{V_{lc}} (CO_2 D_c - CO_2 D_s) + k_L a_c \left(\frac{C_{CO_{2in}}}{H_{CO_2}} - CO_2 D_s \right) \quad (3.8.6)$$

Donde:

$\frac{dCO_2 D_s}{dt}$: Acumulación de dióxido de carbono disuelto en la columna de absorción [mg L⁻¹ d⁻¹]

Fr : Flujo de recirculación [L d⁻¹]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L⁻¹]

$C_{CO_{2in}}$: Concentración de dióxido de carbono en la entrada [mg L⁻¹]

$CO_2 D_s$: Concentración de dióxido de carbono disuelto a la salida de la columna [mg L⁻¹]

$CO_2 D_c$: Concentración de dióxido de carbono a la entrada de la columna [mg L⁻¹]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d^{-1}]
 CO_{2inc} : Concentración de dióxido de carbono en la columna [$mg L^{-1}$]
 H_{CO_2} : Constante de solubilidad de Henry [-]

- Balance de masa de CO₂ en el HRAP

Fase líquida

Se realizó el siguiente balance de masa de CO₂ en el HRAP (ecuación 3.8.7), se incluye el término del coeficiente global de transferencia provocado por la desorción de los pozos de aireación: el primer término antes de la igualdad representa la acumulación de dióxido de carbono disuelto que se tiene en el HRAP, después de la igualdad, el primer término representa el carbono inorgánico que proviene de la alimentación de MMS o bien DS mezclado y es transformado a dióxido de carbono con apoyo de la ecuación 3.8.6 con el fin de tener todo en términos de CO₂, el término que continua refleja la carga de dióxido de carbono que entra a la columna menos la carga de CO₂ disuelto que sale de la columna (termino de recirculación), en el siguiente termino se representa la transferencia de dióxido de carbono del HRAP a la atmósfera por medio de la desorción generada en el HRAP ya sea por la agitación mecánica representada por el coeficiente global de transferencia ($K_L a_H$) y por los pozos de desorción ($K_L a_M$), los siguientes términos se deben a procesos biológicos como la fijación de carbono por parte de las microalgas, y la producción de CO₂ como consecuencia de la actividad heterotrófica bacteriana que oxida el acetato de sodio.

$$\begin{aligned} \frac{dCO_2 D_C}{dt} = & \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} \left(\frac{IC_{in}}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 * K_2}{[H^+]^2}\right)} \right) + \frac{Fr}{V_{lh} + V_{lm}} (CO_2 D_s - CO_2 D_C) \\ & - \frac{(K_L a_H * V_{lh} + K_L a_M * V_{lm})}{V_{lh} + V_{lm}} * \left(CO_2 D_C - \frac{CO_{2aire}}{HCO_2} \right) - RIC \\ & + \frac{RCO_2}{V_{lh} + V_{lm}} \end{aligned} \quad (3.8.7)$$

Donde:

IC_{in} : Carbono inorgánico de entrada en el HRAP [$mg L^{-1}$]
 $CO_2 D_C$: Dióxido de carbono disuelto en el HRAP [$mg L^{-1}$]
 $CO_2 D_s$: Dióxido de carbono disuelto en la columna de absorción [$mg L^{-1}$]
 F : Flujo de MMS o DS [$L d^{-1}$]
 Fr : Flujo de recirculación [Ld^{-1}]
 V_{lm} : Volumen del módulo [L]
 V_C : Volumen de la columna de absorción [L]
 V_{lh} : Volumen del medio líquido en el HRAP [L]
 $k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia en la columna de absorción [d^{-1}]
 $k_L a_H$: Coeficiente global de transferencia en el HRAP [d^{-1}]
 $k_L a_M$: Coeficiente global de transferencia en el módulo de control agregado [d^{-1}]
 H_{CO_2} : Constante de solubilidad de Henry [-]

RIC : Fijación de carbono por parte de las microalgas [$\text{mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$]

RCO_2 : Producción de CO_2 por parte de los microorganismos al oxidar el acetato [mg d^{-1}]

3.8.4 Cálculo de CI disuelto

Con la finalidad de validar el modelo matemático se realizaron comparaciones con mediciones experimentales, como el CO_2 disuelto no puede medirse con facilidad, entonces se midió CI con un equipo especializado a partir de una muestra en el HRAP. Para el cálculo de la concentración de carbono inorgánico a partir de los resultados del modelo matemático, se empleó la ecuación 3.8.8 que incluye las constantes de equilibrio $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ utilizadas en (Toro- Huertas et al., 2019)

$$IC = CO_2D_c * \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 * K_2}{[H^+]^2}\right) \quad (3.8.8)$$

Donde:

IC : Concentración de carbono inorgánico [mg L^{-1}]

CO_2D_c : Dióxido de carbono disuelto en el HRAP [mg L^{-1}]

K_1 : Constante de equilibrio 1 [-]

K_2 : Constante de equilibrio 2 [-]

$[H^+]$: Iones de hidrógeno [-]

Las constantes de equilibrio fueron calculadas en función de la temperatura por las siguientes ecuaciones 3.8.9 y 3.8.10 utilizadas en (Toro-Huertas et al., 2019).

$$pK_1 = \left(\frac{6320.81}{T} - 126.3405 + 19.5681 * \ln T\right) \quad (3.8.9)$$

$$pK_2 = \left(\frac{5143.69}{T} - 90.1833 + 14.613 * \ln T\right) \quad (3.8.10)$$

Donde:

T: Temperatura en grados Kelvin

3.8.5 Balance de masa del Ácido Sulhídrico (H_2S)

- Balance de masa de H_2S en la columna de absorción

Fase gaseosa

El primer término de la ecuación 3.8.11 es el valor de la acumulación de ácido sulfhídrico en la columna. El siguiente término refleja el gradiente de la concentración de oxígeno en la entrada y salida y, el último término es la transferencia de oxígeno de la fase gaseosa a la fase líquida.

$$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = \frac{G}{V_{gc}} * (C_{H_2S_{in}} - C_{H_2S}) - k_L a_c * \left(\frac{C_{H_2S_{in}}}{H_{H_2S}} - H_2SD_c\right) * \frac{V_{lc}}{V_{gc}} \quad (3.8.11)$$

Donde:

$\frac{dC_{H_2S}}{dt}$: Acumulación de ácido sulfhídrico en la columna [$\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$]

G : Flujo de biogás [$\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$]

V_{gc} : Volumen de gas en la columna de absorción [L^{-1}]

$C_{H_2S_{in}}$: Concentración de ácido sulfhídrico en la entrada [mg L^{-1}]

C_{H_2S} : Concentración de ácido sulfhídrico en el biogás enriquecido [mg L^{-1}]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d^{-1}]

H_{H_2S} : Constante de solubilidad de Henry [-]

H_2SD_c : Concentración de ácido sulfhídrico disuelto en la columna [mg L^{-1}]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L^{-1}]

Fase líquida

El primer término de la ecuación 3.8.12 es la acumulación de ácido sulfhídrico. El siguiente término refleja el gradiente de concentración de H_2S disuelto en la entrada proveniente del HRAP y la salida de la columna de absorción. El tercer término es la transferencia que hubo de la fase gaseosa a la líquida y el último termino es el consumo de azufre por parte de las BAS.

$$\frac{dH_2SD_c}{dt} = \frac{Fr}{V_{lc}} (H_2SD_s - H_2SD_c) + k_L a_c \left(\frac{C_{H_2S_{in}}}{H_{H_2S}} - H_2SD_c \right) - \frac{R_S}{V_{lc}} \quad (3.8.12)$$

Donde:

$\frac{dH_2SD_c}{dt}$: Acumulación de ácido sulfhídrico disuelto en la columna de absorción [$\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$]

Fr : Flujo de recirculación [L d^{-1}]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L^{-1}]

H_2SD_c : Concentración de ácido sulfhídrico disuelto en la columna [mg L^{-1}]

H_2SD_s : Concentración de ácido sulfhídrico disuelto en la entrada de la columna [mg L^{-1}]

$C_{H_2S_{in}}$: Concentración de ácido sulfhídrico en la entrada [mg L^{-1}]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d^{-1}]

H_2S_{in} : Concentración de ácido sulfhídrico en la columna [mg L^{-1}]

H_{H_2S} : Constante de solubilidad de Henry [-]

R_S : Consumo de azufre por parte de las BAS [mg d^{-1}]

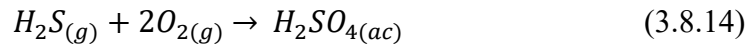
- Balance de masa de H_2S en el HRAP

Fase líquida

El ácido sulfhídrico es transferido del biogás a la fase líquida en la columna de absorción para posteriormente ser consumido por las BAS y, producir sulfatos. El primer término de la ecuación 3.8.13 es la acumulación de H_2S disuelto en el HRAP, después de la igualdad, el primer término representa la entrada de H_2S en la alimentación por parte del MMS o el DS mezclado, posteriormente el termino de recirculación donde se genera un gradiente de concentraciones del H_2S disuelto a la salida con la entrada de la columna, el termino siguiente es la transferencia de H_2S disuelto a la atmósfera por medio de la desorción fomentada por

la agitación mecánica en el HRAP y la agitación de los pozos de desorción representados por el coeficiente global de transferencia (k_{LAH} y k_{LAM}) que y finalmente R_S es el consumo de ácido sulfhídrico por parte de las BAS mostrado en la ecuación 3.8.14 que lo relaciona con el consumo de oxígeno en condiciones de exceso, produciendo sulfato.

$$\frac{dH_2SD_s}{dt} = \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} * H_2S_{in} + \frac{Fr}{V_{lh} + V_{lm}} (H_2SD_c - H_2SD_s) - \frac{(k_{LAH} * V_{lh} + k_{LAM} * V_{lm})}{V_{lh} + V_{lm}} * \left(H_2SD_s - \frac{CH_2S_{aire}}{HH_2S} \right) - \frac{R_S}{V_{lh} + V_{lm}} \quad (3.8.13)$$



Donde:

H_2SD_s : Ácido sulfhídrico disuelto en el HRAP [mgL^{-1}]

H_2SD_c : Ácido sulfhídrico disuelto en la columna de absorción [$mg L^{-1}$]

V_{lh} : Volumen del medio líquido en el HRAP [L]

V_{lm} : Volumen del medio líquido en el módulo [L]

F: Flujo de MMS o DS [$L d^{-1}$]

Fr: Flujo de recirculación [Ld^{-1}]

k_{LAH} : Coeficiente global de transferencia en el HRAP [d^{-1}]

k_{LAM} : Coeficiente global de transferencia en el módulo de control agregado [d^{-1}]

CH_2S_{aire} : Concentración de ácido sulfhídrico en el aire [$mg L^{-1}$]

H_{H_2S} : Constante de solubilidad de Henry [-]

R_S : Consumo de H_2S por medio de las BAS [$mg d^{-1}$]

3.8.6 Balance de masa de especies nitrogenadas

Para el balance del nitrógeno total se considera como la suma de la concentración del amonio, el amoniaco y nitrato como se muestra en la ecuación 3.8.21, donde el amoniaco se presenta en el medio de cultivo debido al equilibrio químico generado por el pH que es mayor a 9, cuando esta condición se presenta el amonio se transforma en amoniaco alrededor del 50 %, finalmente el nitrato considerado es por la alimentación del MMS y DS los cuales contienen nitrato de potasio. En los siguientes balances se considera la asimilación por parte de las microalgas de los tres compuestos anteriormente mencionados y la desorción del NH_3 .

- Balance de especies nitrogenadas en la columna de absorción

Fase gaseosa

Balance de masa del NH_3

En este balance representado con la ecuación 3.8.15 el primer término representa el amoníaco acumulado en la columna de absorción, después de la igualdad se muestra el gradiente de concentración entre el amoníaco que entra en el biogás y el que se obtiene a la salida y finalmente la transferencia de amoníaco a la fase líquida.

$$\frac{dNH_{3S}}{dt} = \frac{G}{V_{gc}} * (NH_{3in} - NH_{3S}) - k_L a_c * \left(\frac{NH_{3in}}{H_{NH_3}} - NH_3 D_c \right) * \frac{V_{lc}}{V_{gc}} \quad (3.8.15)$$

Donde:

$\frac{dNH_{3S}}{dt}$: Acumulación de amoníaco en la columna [mg L⁻¹ d⁻¹]

G : Flujo de biogás [L⁻¹ d⁻¹]

V_{gc} : Volumen de gas en la columna de absorción [L⁻¹]

NH_{3in} : Concentración de amoníaco en la entrada [mg L⁻¹]

NH_{3S} : Concentración de amoníaco en el biogás enriquecido [mg L⁻¹]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d⁻¹]

H_{NH_3} : Constante de solubilidad de Henry [-]

$NH_3 D_c$: Concentración de amoníaco disuelto en la columna [mg L⁻¹]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L⁻¹]

Fase líquida

Balance de NH₃

Para este balance representado por ecuación 3.8.16, el primer término antes de la igualdad muestra la acumulación de NH₃ en la columna de absorción, después de la igualdad el primer término representa el amoníaco que ingresa a la columna por medio del digestato sintético mezclado con MMS, posteriormente se muestra el termino por recirculación que es la carga de amoníaco proveniente del HRAP y a la salida de la columna, como penúltimo término el amoníaco que se transfiere entre la fase gaseosa a la fase líquida y finalmente la asimilación de amoníaco por parte de las microalgas.

$$\frac{dNH_3 D_c}{dt} = \frac{F}{V_{lc}} (NH_{3inDS}) + \frac{Fr}{V_{lc}} (NH_3 D_s - NH_3 D_c) + k_L a_c \left(\frac{NH_{3in}}{H_{NH_3}} - NH_3 D_c \right) - \frac{R_{NH_3}}{V_{lc}} \quad (3.8.16)$$

Donde:

$\frac{dNH_3 D_c}{dt}$: Acumulación de amoníaco disuelto en la columna de absorción [mg L⁻¹ d⁻¹]

F : Flujo de MMS o DS [L d⁻¹]

Fr : Flujo de recirculación [L d⁻¹]

NH_{3inDS} : Concentración de amoníaco en la alimentación con DS [mg L⁻¹]

NH_{3in} : Concentración de amoníaco en la entrada [mg L⁻¹]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L]

$NH_3 D_c$: Concentración de amoníaco disuelto en la columna [mg L⁻¹]

$NH_3 D_s$: Concentración de amoníaco disuelto en la entrada de la columna [mg L⁻¹]

$k_L a_c$: Coeficiente global de transferencia [d^{-1}]

H_{NH_3} : Constante de Henry [-]

R_{NH_3} : Consumo de amoníaco por parte de las microalgas [$mg\ d^{-1}$]

Balance de amonio NH_4^+ en la columna de absorción

Para la ecuación 3.8.17 se hace el balance de masa del amonio en la columna y en esta ecuación a la izquierda de la igualdad se representa la acumulación de amonio, después de la igualdad el primer término que se muestra es la carga de amonio que entra por parte del digestato sintético mezclado con MMS, el siguiente término es el gradiente de concentración entre la recirculación y finalmente la asimilación de amonio por parte de las microalgas.

$$\frac{dNH_4D_c}{dt} = \frac{F}{V_{lc}}(NH_{4inDS}) + \frac{Fr}{V_{lc}}(NH_4D_s - NH_4D_c) - \frac{R_{NH_4}}{V_{lc}} \quad (3.8.17)$$

Donde:

$\frac{dNH_4D_c}{dt}$: Acumulación de amonio disuelto en la columna de absorción [$mg\ L^{-1}\ d^{-1}$]

F : Flujo de MMS o DS [$L\ d^{-1}$]

Fr : Flujo de recirculación [$L\ d^{-1}$]

NH_{4inDS} : Concentración de amonio en la alimentación con DS [$mg\ L^{-1}$]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L^{-1}]

NH_4D_c : Concentración de amonio disuelto en la columna [$mg\ L^{-1}$]

NH_4D_s : Concentración de amonio disuelto en la entrada de la columna [$mg\ L^{-1}$]

R_{NH_4} : Consumo de amonio por parte de las microalgas [$mg\ d^{-1}$]

Balance de nitrato NO_3^- en la columna de absorción

Finalmente, en la columna se muestra el balance de masa del nitrato en la ecuación 3.8.18 donde el término de la derivada refleja la acumulación de nitrato, después de la igualdad es el ingreso de la carga por medio del DS mezclado con MMS suministrado en la columna de absorción o bien del MMS suministrado en el HRAP, el siguiente término es el gradiente de concentración entre la entrada y la salida proveniente del HRAP y finalmente la fijación de nitrato por medio de las microalgas.

$$\frac{dNO_3D_c}{dt} = \frac{F}{V_{lc}}(NO_{3inDS}) + \frac{Fr}{V_{lc}}(NO_3D_s - NO_3D_c) - \frac{R_{NO_3}}{V_{lc}} \quad (3.8.18)$$

Donde:

$\frac{dNO_3D_c}{dt}$: Acumulación de nitrato en la columna de absorción [$mg\ L^{-1}\ d^{-1}$]

F : Flujo de MMS o DS [$L\ d^{-1}$]

Fr : Flujo de recirculación [$L\ d^{-1}$]

NO_{3inDS} : Concentración de nitrato en la alimentación con DS [$mg\ L^{-1}$]

V_{lc} : Volumen de líquido en la columna [L^{-1}]

NO_3D_c : Concentración de nitrato en la columna [$mg\ L^{-1}$]

NO_3D_s : Concentración de nitrato en la entrada de la columna [mg L⁻¹]

R_{NO_3} : Consumo de nitrato por parte de las microalgas [mg d⁻¹]

- Balance de especies nitrogenadas en el HRAP

Finalmente, para el nitrógeno se hace un balance de masa en el HRAP para poder obtener la ecuación 3.8.21 la cual es la suma del amonio, amoníaco y nitrato que se suministra en el fotobiorreactor.

Fase líquida

Balance de NH₃ en el HRAP

Esta ecuación 3.8.19, se describe en cinco términos, el primero es la acumulación de amoníaco en el HRAP, después de la igualdad el primer término es el gradiente de concentración que sale hacia la columna de absorción y el que entra de la columna de absorción, para el segundo término es la carga de amoníaco que sale del HRAP y no se recircula, en el tercer término después de la igualdad se representa la transferencia de fases líquido-gas promovida por la agitación mecánica del medio más la agitación por los pozos de desorción y finalmente el consumo de NH₃ por las microalgas.

$$\begin{aligned} \frac{dNH_3D_s}{dt} = & \frac{Fr}{V_{lh} + V_{lm}} (NH_3D_c - NH_3D_s) - \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} NH_3D_s \\ & - \frac{(k_L a_H * V_{lh} + k_L a_H * V_{lm})}{V_{lh} + V_{lm}} * \left(NH_3D_s - \frac{NH_{3aire}}{H_{NH_3}} \right) \\ & - \frac{R_{NH_3}}{V_{lh} + V_{lm}} \end{aligned} \quad (3.8.19)$$

Donde:

NH_3D_s : Amoníaco disuelto en el HRAP [mgL⁻¹]

NH_3D_c : Amoníaco disuelto en la columna de absorción [mg L⁻¹]

V_{lh} : Volumen del medio líquido en el HRAP [L]

V_{lm} : Volumen del medio líquido en el módulo [L]

F: Flujo de MMS o DS [L d⁻¹]

Fr: Flujo de recirculación [Ld⁻¹]

$k_L a_H$: Coeficiente global de transferencia en el HRAP [d⁻¹]

$k_L a_M$: Coeficiente global de transferencia en el módulo de control agregado [d⁻¹]

NH_{3aire} : Concentración de amoníaco en el aire [mg L⁻¹]

H_{NH_3} : Constante de Henry [-]

R_{NH_3} : Consumo de NH₃ por medio de las microalgas [mg d⁻¹]

Balance de NH₄⁺ en el HRAP

En la ecuación 3.8.20 se representa el balance de amonio en el HRAP, el primer término es la acumulación de NH₄, posteriormente es la carga de amonio que entra y la que sale hacia

la columna de absorción, luego el termino de salida del HRAP que no se recircula y finalmente la asimilación por parte de las microalgas.

$$\frac{dNH_4D_s}{dt} = \frac{Fr}{V_{lh} + V_{lm}} (NH_4D_c - NH_4D_s) - \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} NH_4D_s - \frac{R_{NH_4}}{V_{lh} + V_{lm}} \quad (3.8.21)$$

Donde:

NH_4D_s : Amonio disuelto en el HRAP [mgL^{-1}]

NH_4D_c : Amonio disuelto en la columna de absorción [$mg L^{-1}$]

V_{lh} : Volumen del medio líquido en el HRAP [L]

V_{lm} : Volumen del medio líquido en el módulo [L]

F: Flujo de MMS o DS [$L d^{-1}$]

Fr: Flujo de recirculación [Ld^{-1}]

R_{NH_4} : Consumo de NH_4 por medio de las microalgas [mgd^{-1}]

Balace de NO_3^- en el HRAP

El balance de masa del nitrato (ecuación 3.8.21) es muy parecido al de la ecuación 3.8.20 sobre el amonio donde sus términos de izquierda a derecha muestran la acumulación, entrada y salida de la carga de nitrato hacia la columna, salida de NO_3 en el HRAP y la asimilación de nitrato por parte de las microalgas.

$$\frac{dNO_3D_s}{dt} = \frac{Fr}{V_{lh} + V_{lm}} (NO_3D_c - NO_3D_s) - \frac{F}{V_{lh} + V_{lm}} NO_3D_s - \frac{R_{NO_3}}{V_{lh} + V_{lm}} \quad (3.8.21)$$

Donde:

NO_3D_s : Amonio disuelto en el HRAP [mgL^{-1}]

NO_3D_c : Amonio disuelto en la columna de absorción [$mg L^{-1}$]

V_{lh} : Volumen del medio líquido en el HRAP [L]

V_{lm} : Volumen del medio líquido en el módulo [L]

F: Flujo de MMS o DS [$L d^{-1}$]

Fr: Flujo de recirculación [Ld^{-1}]

R_{NO_3} : Consumo de NO_3 por medio de las microalgas [mgd^{-1}]

Para poder calcular la concentración de nitrógeno total (ecuación 3.8.22) se utilizan las ecuaciones 3.8.18, 3.8.19 y 3.8.20.

$$\frac{dNT}{dt} = \frac{dNH_3D_s}{dt} + \frac{dNH_4D_s}{dt} + \frac{dNO_3D_s}{dt} \quad (3.8.22)$$

Donde:

$\frac{dNT}{dt}$: Velocidad de acumulación de nitrógeno total en el HRAP [$mg L^{-1} d^{-1}$]

$\frac{dNH_3D_s}{dt}$: Velocidad de acumulación de amoníaco en el HRAP [$mg L^{-1} d^{-1}$]

$\frac{dNH_4D_s}{dt}$: Velocidad de acumulación de amonio en el HRAP [$mg L^{-1} d^{-1}$]

$\frac{dNO_3D_s}{dt}$: Velocidad de acumulación de nitrato en el HRAP [$mg L^{-1} d^{-1}$]

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización de la transferencia de masa interfacial

A continuación, se presentan los resultados de la determinación experimental del coeficiente global de transferencia de masa (K_{LA}) en el pozo de desorción, la columna empacada y la columna de absorción, que junto con el HRAP son parte del sistema fotosintético de biogás. Posteriormente se determinó el valor óptimo de K_{LA} tanto en los pozos, considerando minimizar el flujo de aire inyectado.

4.1.1 Coeficientes globales de transferencia masa (K_{LA}) en la columna de absorción

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran los perfiles de la concentración de oxígeno disuelto para cada una de las tres repeticiones realizadas por cada vvm aplicado. Posteriormente se calculó el coeficiente global de transferencia mediante la ecuación 2.3.11, la cual es una forma linealizada de la concentración de OD vs tiempo y cuya pendiente es el valor del coeficiente global de transferencia (K_{LA}). Se puede observar que a mayores valores de flujo de aire expresado como vvm, se llega más rápido a la saturación de oxígeno, debido a un mayor mezclador y un área superior de transferencia interfacial, aunque a mayores flujos se implica un mayor consumo de energía.

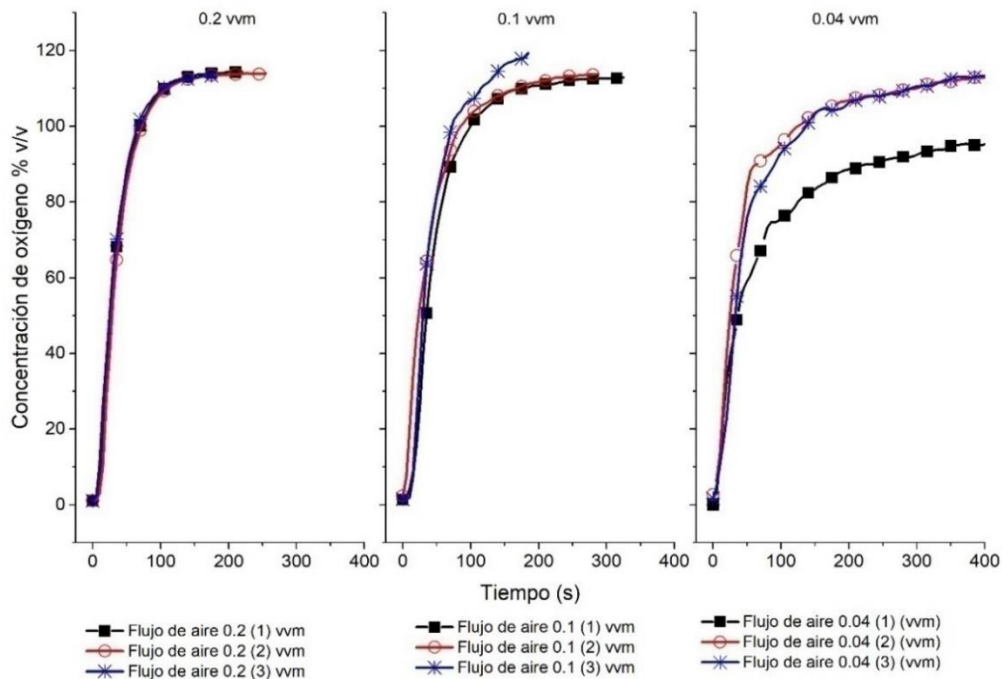


Fig. 4.1 Concentración de OD vs Tiempo en la columna de absorción

El valor promedio de K_{La} de las tres repeticiones se muestra en la tabla 4-1. Con los resultados de K_{La} se confirmó el empleo de un flujo de aire de 0.004 vvm correspondiente a los 23 min de TRLV en la columna de absorción, que fue el TRLV utilizado por Franco-Morgado, (2018) con el cual se alimentó biogás sintético.

El K_{La} correspondiente a 0.004 vvm permite minimizar el consumo de energía para el bombeo del biogás. Además de promover con menos intensidad la desorción del oxígeno disuelto al biogás enriquecido, lo cual se busca evitar en este trabajo de investigación. El valor de K_{La} evaluado en este trabajo es mayor a los mostrados en la tabla 4-1 (898 d^{-1}) bajo las mismas condiciones de flujo. Esta diferencia se puede explicar por el tipo de difusor empleado donde el área interfacial es atribuible al tamaño de burbuja, en este trabajo de tesis, se empleó un difusor de piedra de poro fino el cual se cambió cada 4 meses para mantener la integridad del mismo y por tanto de la transferencia de masa.

Tabla 4-1 Coeficientes de transferencia determinados por flujos de aire en la columna de absorción (evaluadas a condiciones medio ambientales)

$vvm \text{ (min}^{-1}\text{)}$	K_{La} promedio (d^{-1})	Desv est	Referencia
0.20	2920.32	293.76	En este trabajo
0.10	1958.40	190.34	En este trabajo
0.04	898.56	898.56	En este trabajo
0.04	141	No reportó	Franco-Morgado, 2018
0.1	504	No reportó	Rocher-Rivas, 2020
0.03	235	No reportó	Rocher-Rivas, 2020

4.1.2 Coeficientes globales de transferencia de masa (K_{La}) en el pozo de desorción

En la figura 4.2 se muestran los perfiles de la concentración de oxígeno disuelto para cada una de las tres repeticiones realizadas por cada vvm aplicado en los pozos de desorción, alcanzando una concentración de saturación de 6.5 mg L^{-1} . Con base en los resultados obtenidos y mostrados en la tabla 4-2, se eligió un flujo de 0.25 vvm para los pozos de desorción, esto debido a que se requiere la menor energía para el bombeo del aire. Además, se evaluó la máxima producción de oxígeno por medio de la actividad fotosintética del CAM, y se comparó con el valor de la velocidad de desorción de OD. De esta forma, el valor de 0.25 vvm fue suficiente para poder lograr una desorción insignificante del OD, donde la tasa de producción máxima de oxígeno reportada por Toro-Huertas et al. (2019) fue de $0.013 \text{ mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$, ($416 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), mientras que usando la ecuación (2.3.7) se puede calcular la tasa máxima de transferencia por desorción asumiendo una concentración de OD de 25 mg L^{-1} en el caldo de cultivo en el HRAP-Pozos de desorción (durante el periodo diurno) y una concentración en equilibrio con aire de 6.5 mg L^{-1} , obteniendo un valor estimado de $6,024 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ que es una tasa mucho mayor a la tasa máxima de producción de oxígeno. Aunque esta tasa de desorción puede bajar sustancialmente conforme también baje, la actividad fotosintética del CAM hecho que ocurre cuando la intensidad luminosa del sol decae

(amanecer y atardecer), por tanto, este flujo de 0.25 vvm asegura la desorción de OD en el HRAP y se puede regular según la producción de OD por la actividad fotosintética para ahorrar el consumo de energía.

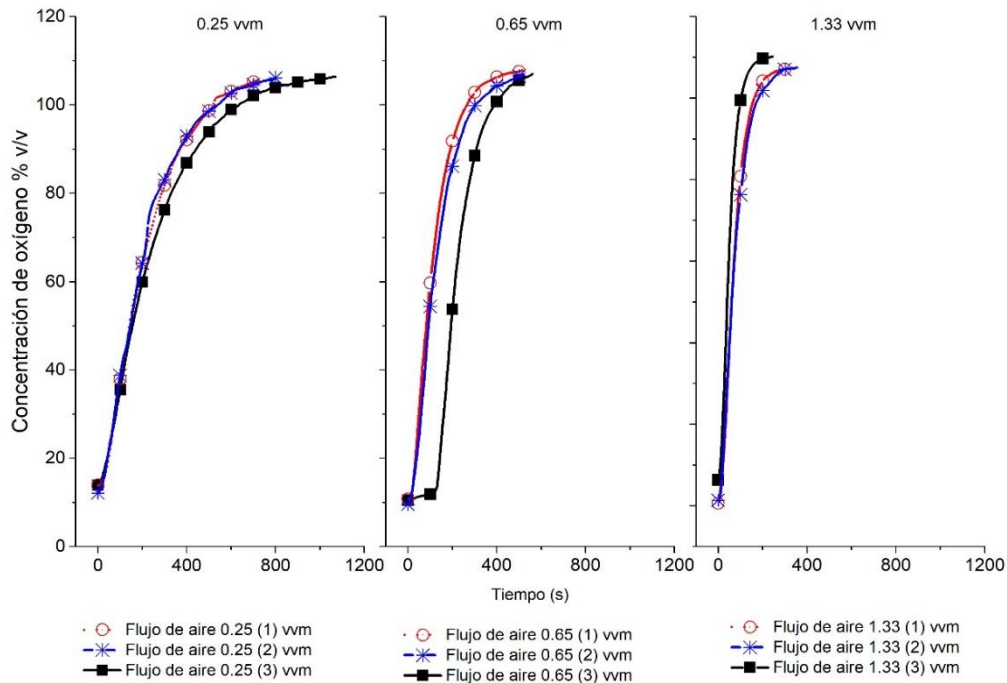


Fig. 4.2 Concentración de OD vs Tiempo en el pozo de desorción

El resultado en promedio de las tres repeticiones fue el siguiente:

Tabla 4-2 Coeficientes de transferencia determinados por flujos de aire en los pozos de desorción (evaluadas a condiciones medioambientales)

VVM (min^{-1})	k_{LA} promedio (d^{-1})	Desv est	Referencias
0.25	457.92	43.20	En este trabajo
0.65	855.36	96.21	En este trabajo
1.33	1771.20	514.71	En este trabajo
0.25	3150	No reportó	Gonzalez-Sanchez et al., 2005
0.25	354	No reportó	Rodero et al., 2020

Gonzalez-Sanchez et al., (2005) utilizó un difusor de vidrio de poro ultra fino fomentando una mayor área superficial y por lo tanto una mayor transferencia. Rodero et al., (2020) reporta un K_{LA} de 28.32 d^{-1} para un vvm de 0.02 si proyectamos este flujo al de este trabajo de 0.25 se tiene una relación de 12.5 por lo tanto se tendría un K_{LA} equivalente a 354 d^{-1} siendo muy similares en el orden de magnitud.

En la siguiente tabla 4-3 se colocan los valores de ciertos parámetros evaluados experimentalmente y que se tomaron en cuenta para el modelo, los valores de los parámetros relacionados con la operación se muestran en el anexo 2 al final de la tesis.

Tabla 4-3 Parámetros considerados para el modelo

K_{La} [d^{-1}] (Columna de absorción)	K_{La} [d^{-1}] (HRAP)	K_{La} [d^{-1}] (Pozos de desorción)	K_{La} [d^{-1}] (Columna empacada)	Fracción de volumen del líquido [%]	Fracción de volumen del gas [%]
899	20	458	16	0.95	0.05

4.2 Desempeño del Sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás aplicando diferentes condiciones de operación

Las figuras 4.3 a la 4.9 presentan los resultados obtenidos durante 102 días de operación del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás. Este periodo se dividió en dos etapas. Durante la etapa 1 (mostrada en el nivel superior de la figura 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7) el sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás se alimentó con medio mineral salino y biogás sintético, que implicó la realización de cuatro tratamientos (T1 a T4) que se muestran en la tabla 3-5. Mientras que durante la etapa 2 (mostrada en el nivel inferior de la figura 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7) el sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás se alimentó con medio mineral salino suplementado con digestato y biogás sintético, ambos alimentados en la columna de absorción, donde se aplicaron los 4 tratamientos adicionales (T5 a T8) mostrados en la tabla 3-6.

4.2.0.1 Irradiación

La irradiancia es un parámetro muy importante en la actividad fotosintética de las microalgas. La irradiación durante toda la experimentación vino del sol, pues el sistema de enriquecimiento fue operado bajo condiciones de intemperie. Durante el periodo de trabajo se nota una oscilación muy parecida en la irradiación, siendo mayor en la etapa 2 debido al periodo del año primavera-verano (figura 4.3). La disminución en las intensidades de irradiancia externa (I_{ext}) más altas se debió a los días nublados o de lluvia. No obstante, en la superficie de los cultivos, la intensidad efectiva en el CAM se evalúa como irradiancia promedio (I_{av}) que recibe todo el volumen del cultivo y puede llegar a valores de entre 100 a 300 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Acien et al., 1999), por lo tanto, la irradiancia no fue un factor limitante para la actividad fotosintética, debido a que los valores de I_{av} se estimaron de 100 a 150 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Como se muestra en la figura 4.3 el nivel máximo de luz durante el día (I_{ext}) puede exceder los 2000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ que es varias veces superior a la irradiancia de saturación de 400 y 700 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Sun et al., 2017), pudiendo provocar que el cultivo alcalófilo microalgal CAM pueda fotoinhibirse. Sin embargo, dentro del medio de cultivo y considerando la densidad celular de microalgas el valor correcto de referencia al cual se

exponen las microalgas es la irradiancia promedio (I_{av}), donde un valor de $400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ promueve la fotoinhibición (Costache et al., 2013).

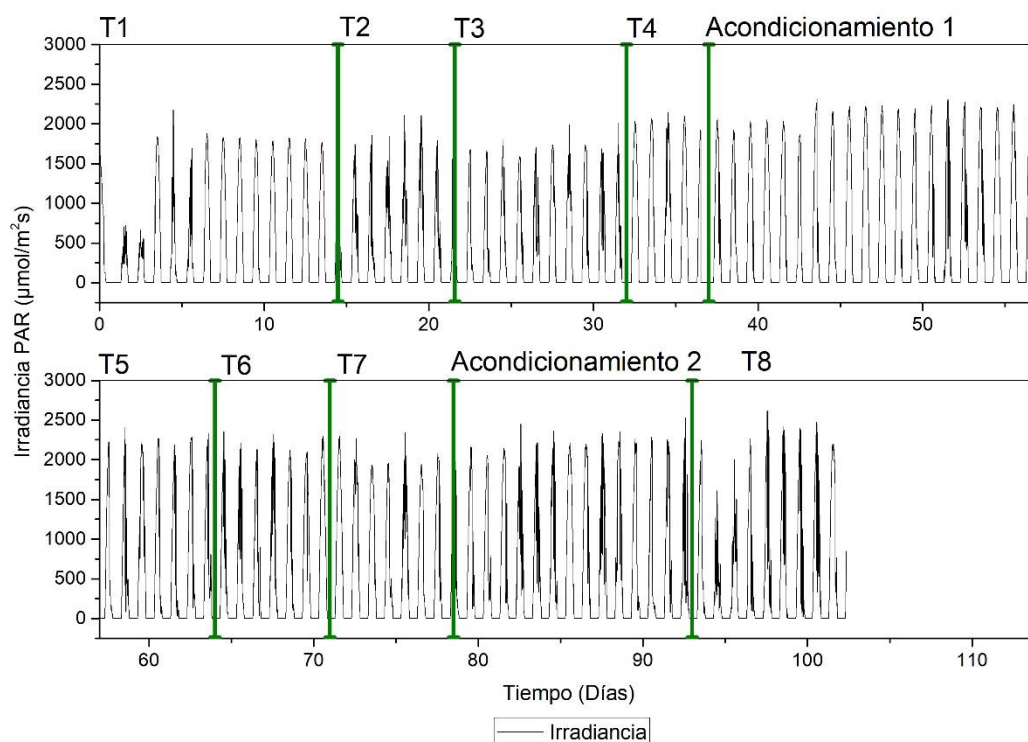


Fig. 4.3 Irradiancia medida como fotosintéticamente activa (PAR) durante el periodo de trabajo. Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

4.2.1 Desempeño en la fase acuosa del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás

A continuación, se presentan los resultados experimentales medidos de OD, SST, pH, Temperatura, irradiación y los compuestos disueltos como CI, COT, DQO, NT a lo largo del tiempo de operación.

4.2.1.1 Oxígeno disuelto (OD) y biomasa en suspensión (X_{SST})

Etapa 1

Durante la etapa 1 en los primeros cuatro tratamientos se observa en la figura 4.4 una concentración constante de la biomasa microalgal que rondó entre los 0.8 a 1 g L^{-1} , suponiendo estado estacionario. Durante esta etapa la concentración de OD osciló entre los diferentes tratamientos, siendo mayor a 20 mg L^{-1} para T1 y T2 e incluso mayores en T1. Mientras que para T3 y T4 el OD rondó entre los 12 a 14 mgL^{-1} siendo estos dos tratamientos

los más eficientes para la remoción de OD en esta etapa. Sin embargo, para las concentraciones mínimas en los cuatros tratamientos de esta etapa el OD rondó entre los 4.5 a 5.5 mg L⁻¹ esto demuestra que hubo transferencia de aire al CAM durante la noche sin llegar a la concentración de saturación ya que en este periodo de tiempo el oxígeno es consumido por microorganismos heterótrofos y por la respiración endógena de las microalgas.

En la columna de absorción se registró una concentración de OD cercana a los 0 mg L⁻¹, con algunas oscilaciones durante el día en T2, T3 y el periodo de acondicionamiento 1, estas bajas concentraciones se lograron ya que en la columna ABS se alimentó el biogás transfiriendo H₂S mismo que demanda oxígeno en la columna para ser oxidado, por otro lado, el CAM en T2 fue recirculado desde un recipiente oscuro, después de haber pasado por la columna empacada que desorbió el oxígeno por lo tanto la concentración de OD que entro a la columna fue menor que la del HRAP, esto mismo paso con T3 al desorber el OD con los pozos de desorción y disminuir la concentración de OD.

Etapa 2

En el periodo de acondicionamiento se cambió la alimentación acuosa al sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás, de un medio mineral a un medio mineral suplementado con digestato sintético y se le dió tiempo de 15 días para la adaptación al CAM (figura 4.4) a las condiciones nuevas de posible heterotrofia. La etapa 2 tuvo un comportamiento muy parecido respecto a los tratamientos anteriores en la etapa 1, especialmente durante los periodos diurnos, mientras que, durante los periodos nocturnos, el OD rondó cerca de los valores de 0 mg L⁻¹, debido al consumo heterótrofo de O₂ y la respiración endógena de las microalgas. Esto último podría explicar el aumento del crecimiento de la biomasa durante la segunda etapa. Flores-Salgado et al., (2021) menciona que, en condiciones oscuras, las microalgas son las mayores consumidoras de O₂, siendo responsables de hasta el 86% de la respiración heterotrófica.

De T5 a T7 se observa una disminución en la concentración de SST desde 2.2 g L⁻¹ hasta 0.9 g L⁻¹ donde se tuvo una pérdida de la biomasa, indicado por un cambio de coloración del cultivo microalgal en el sistema de enriquecimiento de biogás, que viró de un color esmeralda hasta un semitransparente, por tal motivo se agregó un periodo llamado acondicionamiento 2 para recuperar la biomasa perdida el cual tuvo un tiempo de 10 días. Esta biomasa fue perdida probablemente por el decremento del pH en el medio de cultivo del CAM, este hecho contrasta en la figura 4.5, por esta razón en T7 además de usar los pozos de desorción como estrategia para la remoción del OD, la baja concentración de SST hizo que la actividad fotosintética por unidad de volumen de fotobiorreactor, también se viera disminuida en la producción de O₂. Por tanto, este T7 no permitió evaluar con confiabilidad el control de oxígeno con los pozos de desorción y con la alimentación de digestato sintético mezclado con MMS en el enriquecimiento fotosintético de biogás.

De la misma manera que en la etapa 1 en la columna de absorción se registró una concentración de OD cercana a los 0 mg L⁻¹, pero esta vez sin oscilaciones durante el día, estas bajas concentraciones se lograron ya que en la columna ABS se alimentó el biogás

transfiriendo H₂S y en esta ocasión el digestato sintético que promovió el consumo de oxígeno para oxidar la materia orgánica.

Cabe mencionar la importancia de medir el OD en los sistemas de tratamiento con microalgas debido a que en el acondicionamiento 2 se tenía una concentración de 0.5 g L⁻¹ de SST y una coloración semitransparente, además, que en el microscopio se notaron pequeñas comunidades de microalgas, sin embargo, durante esos días de acondicionamiento 2 la concentración de OD siempre se mostró por arriba de la concentración de saturación de O₂ (figura 4.4).

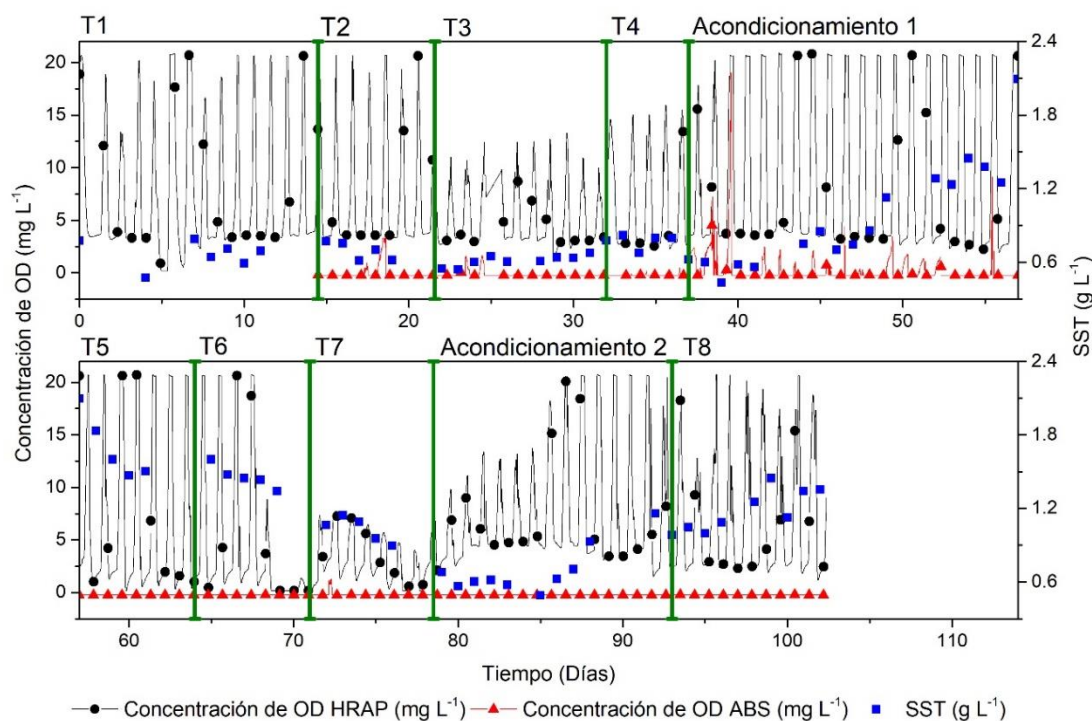


Fig. 4.4 Desempeño del OD en el fotobiorreactor vs concentración de biomasa microalgal medida como SST Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

4.2.1.2 pH vs Temperatura

Etapa 1 y etapa 2

Se presentaron dos periodos de tiempo muy importantes durante el trabajo de experimentación que fue otoño-invierno para la etapa 1 y primavera-verano para la etapa 2, donde la temperatura fue diferente impactando el crecimiento las especies que conforman el CAM. La mayoría de las microalgas y cianobacterias pueden tolerar temperaturas de hasta 15° C (Costache et al., 2013). Para la etapa 1 entre T1 a T4 correspondientes al otoño-invierno, se alcanzaron temperaturas máximas < 30°C y temperaturas mínimas > 10° C, para

el periodo de primavera-verano que son los tratamientos siguientes, se registraron temperaturas máximas < 35°C y mínimas de hasta 12°C propiciando un mejor desempeño del sistema fotosintético de biogás en la etapa 2, (figura 4.5 y 4.6).

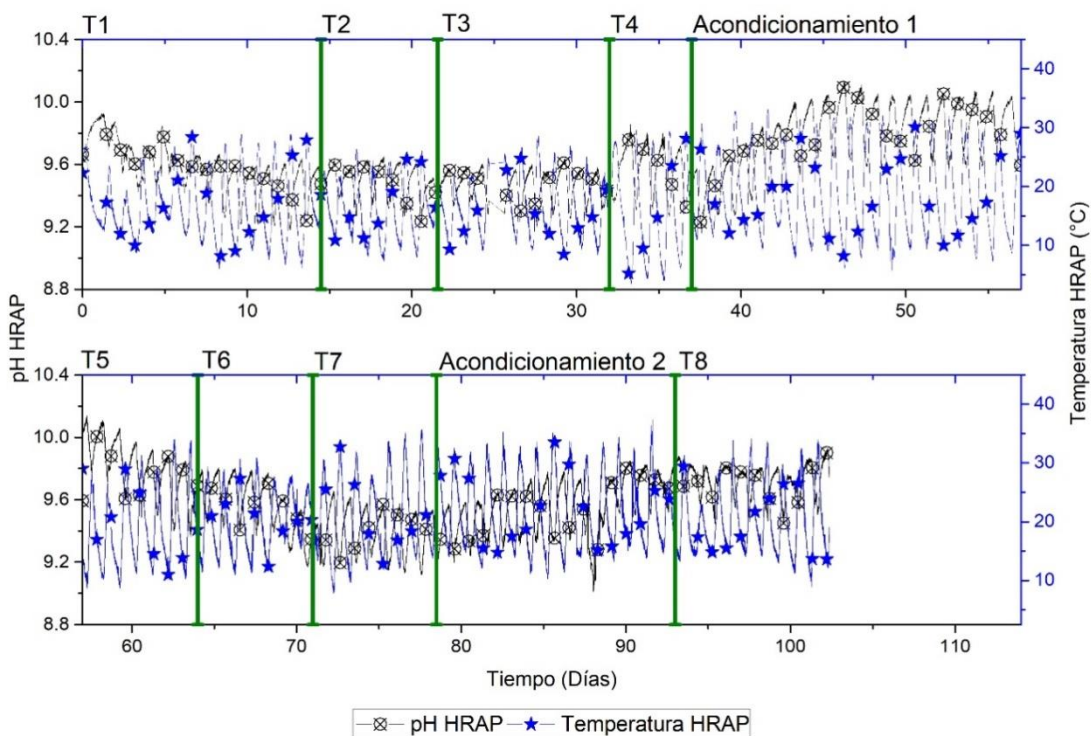


Fig. 4.5 Desempeño del pH en el HRAP vs Temperatura HRAP. Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3), alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

Hay una tendencia de disminución en el pH para la etapa 2 de T5 con un valor de 10 de pH a T7 con un valor de 9.2 de pH, donde se tuvo la pérdida de biomasa ya mencionada y por lo tanto una menor actividad fotosintética. Adicionalmente la alimentación con digestato sintético durante un tiempo de 12 horas pudo contribuir a la acidificación, por la acumulación de NH_4^+ logrando pH menores en comparación con la etapa 1. Para la etapa 1 y 2 se tuvo un comportamiento similar entre el pH del HRAP (figura 4.5) y la columna de absorción (figura 4.6), se observa que el pH es más bajo en la columna que en el HRAP, esto debido a que los compuestos como el H_2S y el CO_2 contenidos en el biogás se transferían en la columna acidificando el medio, además que la actividad fotosintética fue despreciable en la columna ya que en esta se impidió la penetración de luz.

La estrategia de alimentar el digestato sintético en la columna de absorción fue con el objetivo de promover el consumo de oxígeno. Pero por otro lado se afectó la eficiencia de remoción de CO_2 , por la disminución del pH, donde el CO_2 es menos soluble conforme el pH es más bajo (Rodero et al., 2018).

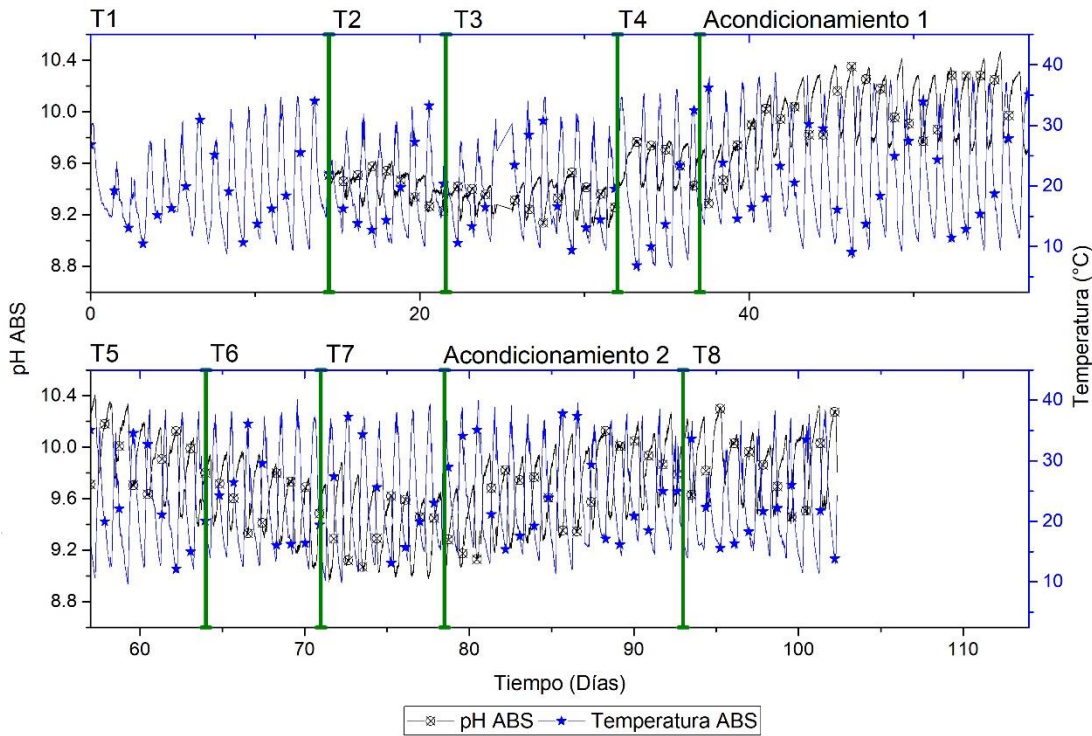


Fig. 4.6 Desempeño del pH en la columna de absorción vs la temperatura. Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

4.2.1.3 Compuestos disueltos

Etapa 1

En la etapa 1 se midieron CI, COT, CT, NT. Se registró un CI de $2060.89 \text{ mg L}^{-1}$ en la entrada y un CI mayor en el sistema fotosintético de biogás, lo cual demuestra que las microalgas no estuvieron limitadas por CI y al contrario hubo una acumulación de CO_2 proveniente del biogás y del CO_2 liberado como consecuencia de la actividad heterotrófica tanto de las microalgas como de otros microorganismos. La toma de muestra se mantuvo constante todos los días a las 11:00 h.

Respecto al NT medido experimentalmente, se muestra siempre una concentración constante para la etapa 1 alrededor de los 280 mg L^{-1} , cuando la entrada de NT fue de 463.4 mg L^{-1} confirmando de esta manera que hubo un consumo de nitrógeno, en este caso a partir de KNO_3 y que no hubo una limitación por nitrógeno en el medio (figura 4.7) Li et al., (2018) reporta que con una concentración de $86.6 \text{ mg NT L}^{-1}$ el contenido de nitrógeno intracelular se vio reducido en un 60 %, mientras Li et al., (2016) reporta que con 49 mg NT L^{-1} reprimió la división celular y la ganancia de peso celular además de una disminución en la capacidad fotosintética.

Etapa 2

En la etapa 2 además del CI, COT, CT y NT, se midió la DQO. Si comparamos el CI medido experimentalmente en el HRAP en la etapa 2 con el correspondiente en la etapa 1, se puede observar que hubo una mayor concentración de CI teniendo un promedio en la etapa 1 de 2740 mg L^{-1} contra un promedio en la etapa 2 de 3451 mg L^{-1} , éste hecho se puede explicar por la acción de alimentar con digestato y por la actividad heterotrófica, se libera mayores cantidades de CO_2 en el medio acuoso

Para esta etapa se debe recordar que el digestato sintético contenía NH_4Cl el cual se sumó al nitrógeno proveniente del KNO_3 . La concentración de NT medida experimentalmente fue muy similar a la de la etapa 1, se esperaba encontrar una mayor concentración de NT ya que al MMS se le sumó el NH_4Cl sin embargo, en equilibrio una parte de este compuesto se convierte en amoníaco y se desorbió del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás, además de que hubo una mayor producción de biomasa microalgal que demanda una mayor cantidad de NT como nutriente, estos dos últimos factores pudieron haber influido en que la concentración de NT a la salida fuera similar en ambas etapas, excepto en acondicionamiento 2 y T8 donde se agregó una carga mayor de fósforo y nitrógeno, para recuperar el CAM lo que hizo que aumentara la concentración de NT a la salida. De los perfiles de la concentración de NT se puede observar que hubo consumo de nitrógeno y que este último no representó una limitación del crecimiento del CAM a lo largo de la etapa 2.

La medición de la DQO fue con el propósito de observar la calidad del medio en el efluente teniendo la concentración más baja en T6 alrededor de los 180 mg L^{-1} y la más alta en T8 alrededor de los 450 mg L^{-1} esta diferencia se pudo haber tenido por la muerte de las microalgas durante el tratamiento 7 y se reflejó en la medición de T8, para las mismas condiciones Rodero et al., (2019) reporta una concentración a la salida de 118 mg L^{-1} cabe resaltar que la DQO de entrada no se colocó en la figura 4.7, sin embargo a la entrada se tiene una concentración de 1100 mg L^{-1} respecto a la concentración obtenida en T6 se tuvo una remoción del 85% respecto a T8 se tuvo una remoción del 60%.

Comparando la DQO con el COT fue mayor la concentración de DQO en la segunda etapa esto se pudo deber a interferencias por la presencia de sustancias inorgánicas susceptibles a la oxidación además de compuestos sólidos, sin embargo, la diferencia es muy parecida en orden de magnitud, se cree que medir el COT como diferencia del CI y el CT podría tener un cierto grado de error debido a las altas concentraciones de CI medidos, sin embargo los resultados de COT son comparables con la DQO (figura 4.7).

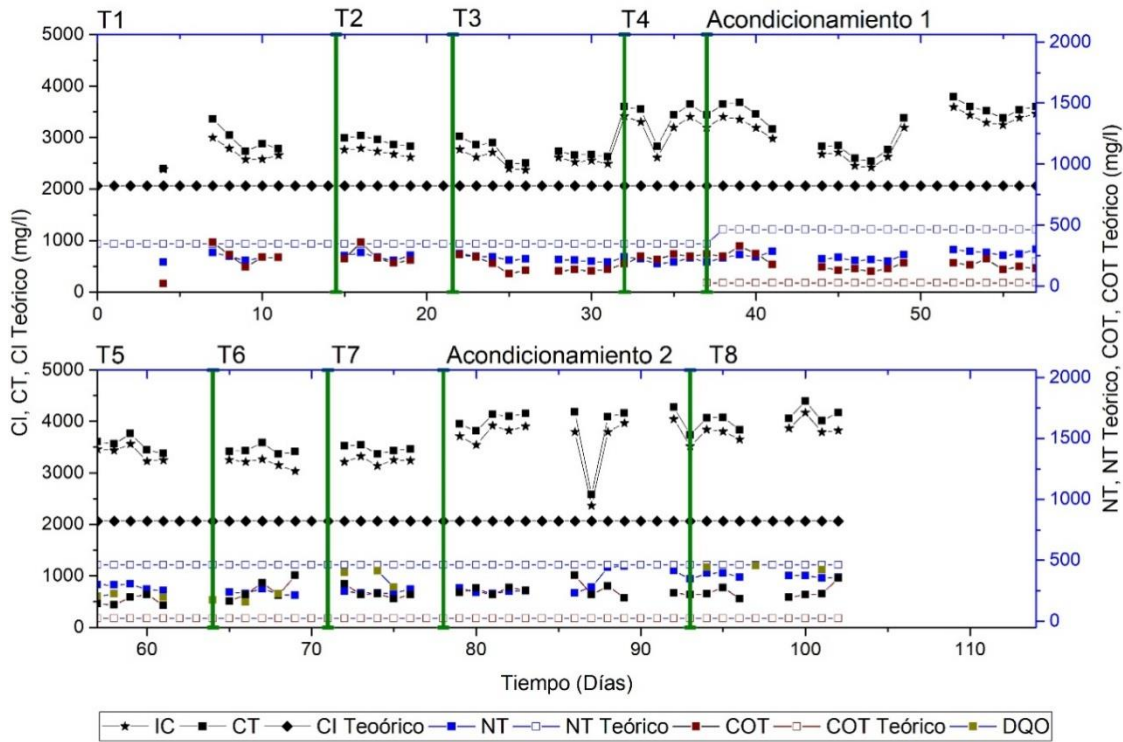


Fig. 4.7 Compuestos disueltos en el fotobiorreactor (CI, CT, NT, COT y DQO). Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3) alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

4.2.1.4 Análisis del desempeño en la fase acuosa del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás a dos días consecutivos de operación

Etapa 1

Se realizó una ampliación por tratamiento de las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 que describen el OD, pH, temperatura e irradiación, esta ampliación en el tiempo muestra dos días de medición consecutivos, dando una mayor facilidad de comparación con el modelo matemático empleado, ya que en éste se simuló para dos días. En la Fig. 4.8 se presentan los resultados de la etapa por tratamiento, donde se puede observar que el mejor tratamiento para el control de OD es el T3, ya que se encontraron concentraciones de OD que rondan los 12 mgL^{-1} en sus concentraciones más altas y en concentraciones más bajas de 4 mg L^{-1} . Este último resultado se mantuvo constante durante los primeros cuatro tratamientos asumiendo que hubo un consumo suficiente de oxígeno por proceso heterotrófico y respiración endógena sino, dicha concentración podría ser la de saturación con el aire de 6.5 mg L^{-1} .

Para T1 en la columna de absorción no se tiene datos ya que no se pudo medir en ese lapso, en esta columna se muestra que el pH es menor que el pH en el HRAP debido a la transferencia de CO_2 y H_2S proveniente del biogás.

Para el OD en la columna se obtuvieron resultados menores a 0.1 mg L^{-1} lo que indica que el control de OD se vio favorecido por las medidas tomadas, finalmente en la tercera fila se compara la temperatura con la irradiación las cuales son directamente responsables de la actividad fotosintética y por lo tanto de la producción de oxígeno disuelto.

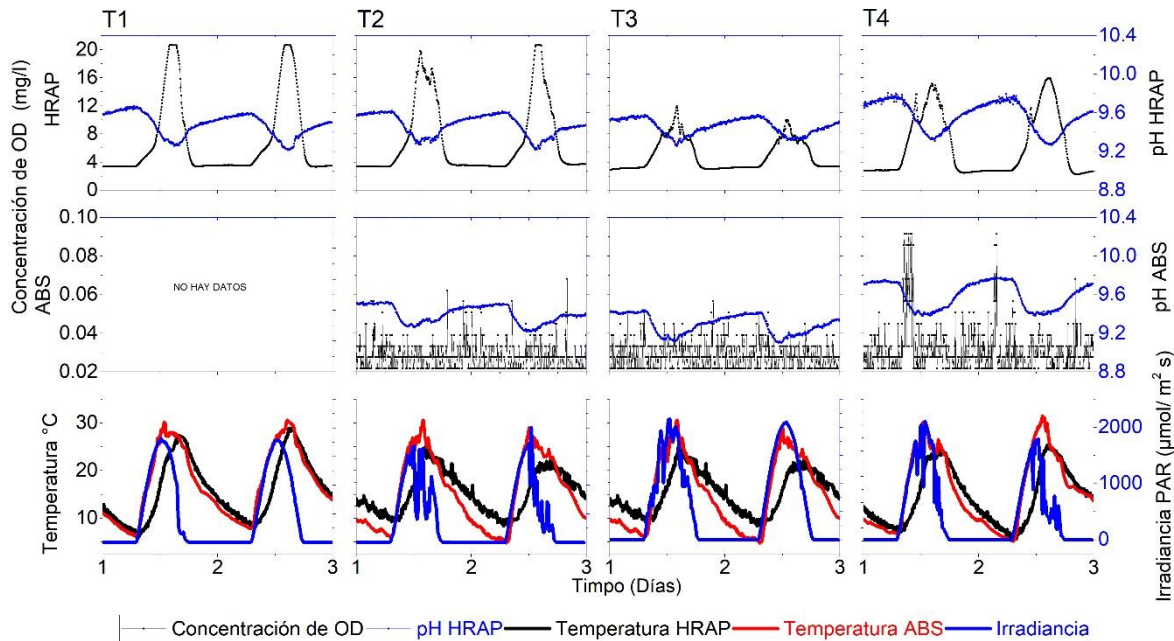


Fig. 4.8 Ampliación de 2 días consecutivos por tratamiento de la fase 1, (se lee como columna por cada tratamiento). Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3), alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

Etapa 2

En la figura 4.9 se observa una comparación de la dinámica del OD por tratamiento en la etapa 2 y se observa que T7 fue la que tuvo una menor concentración de OD, esto se debe a la medida tomada usando los pozos de desorción y, como ya se explicó anteriormente y se muestra en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se tuvo una disminución de pH y una pérdida de SST que en consecuencia se tiene una menor producción de oxígeno por parte de las microalgas.

En esta etapa también se tienen valores de irradiación y temperatura más altos que en la etapa anterior, lo que propicia un mejor desempeño para el fotobiorreactor. La disminución de pH se puede observar de T5 a T7 donde se tomó la decisión de cambiar el tiempo de alimentación de digestato sintético para poder recuperar la biomasa perdida en el fotobiorreactor, dicha biomasa se vio disminuida tanto por el pH como por la probable acumulación de NH_3 en el sistema, y que tres días previos a comenzar el tratamiento T7 se le dio un mantenimiento al HRAP para evitar fugas debido al desgaste ocasionado por las condiciones de intemperie. Durante ese lapso el CAM fue almacenado en un bidón de 20 L y se dejó de alimentar con biogás sintético, dicho CAM se pudo haber contaminado tanto por el mantenimiento del

HRAP como por el almacenamiento en el bidón y por estas razones se pudo haber disminuido la productividad de biomasa microalgal en T7.

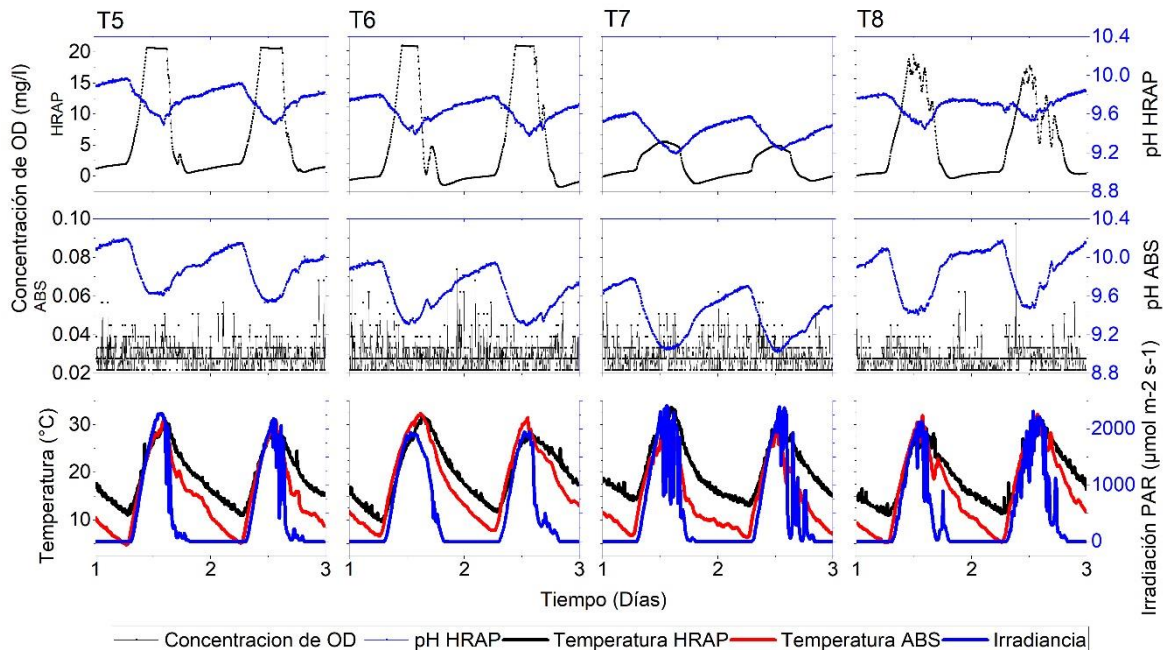


Fig. 4.9 Ampliación de 2 días consecutivos por tratamiento de la fase 2, (se lee como columna por cada tratamiento). Alimentado con MMS (T1:Control, T2:Columna empacada, T3:Pozos de desorción, T4: combinación T2 y T3), alimentado con MMS y DS (T5:Control, T6:Columna empacada, T7:Pozos de desorción, T8: combinación T5 y T7)

Discusión

La concentración de OD en los periodos nocturnos se vio más disminuida que en la etapa 1 esto debido a la carga de materia orgánica por el acetato de sodio proveniente del DS que se añadió en la alimentación demandando un mayor consumo de oxígeno para su oxidación. La temperatura y la irradiancia fueron mayores en la etapa 2 propiciando un mejor desempeño del CAM.

La concentración de biomasa aumentó en la etapa 2 en comparación a su etapa previa desde 1 mg L⁻¹ hasta 2.2 mg L⁻¹ medidos en el tratamiento, este aumento se pudo haber debido por el crecimiento de los microorganismos heterotróficos y de la biomasa microalgal en consecuencia a las condiciones de la etapa 2.

Por otro lado, en general el pH osciló tanto en el HRAP como en la columna de absorción conforme a la temperatura como se muestra en la figura 4.4 y 4.5, Franco-Morgado et al., (2021) reportaron que el pH en los periodos diurnos se mantiene más alto en comparación con los periodos nocturnos alcanzados en condiciones de intemperie, lo que demuestra que la regeneración de OH⁻ mediante la fijación fotosintética de CO₂ del consorcio de microalgas fue mayor que la capacidad de eliminación de CO₂. En este trabajo el pH durante los días

disminuyó y aumentó en las noches, esta variación fue mínima entre estos periodos desde 0.3 hasta 1 unidad de pH.

Esta oscilación depende de varios factores como la tasa de consumo de CO₂ y HCO₃ debido al crecimiento de microalgas, la producción de CO₂ debido a la respiración en ausencia de luz, la fotorrespiración por la gran concentración de OD en el medio, la alimentación de biogás durante los periodos diurno/nocturno y finalmente las reacciones por parte de los microorganismos heterotróficos liberando CO₂.

Al no controlar el pH la variación mínima entre el punto más alto y el más bajo de la curva es de poca relevancia en los periodos diurno/nocturno. La disminución de pH durante el día se puede deber a las altas concentraciones de CO₂ disuelto generado por la fotorrespiración como se muestra en (Toro-Huertas, 2016).

4.2.2. Estimación de parámetros de crecimiento del CAM bajo operación estable del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás

Una comparación general entre la figura 4.8 y 4.9, se observa una analogía entre tratamientos donde T1 y T5 son los tratamientos control, T2 y T6 es usando la columna empacada, T3 y T7 con los pozos de desorción y T4 con T8 es la combinación de la columna empacada con los pozos de desorción, T4 y T8 son peculiares ya que se esperaba que la combinación de ambos tratamientos disminuyera la concentración de OD sin embargo la desorción de OD con T3 y T7 es suficiente ya que con la columna empacada el líquido probablemente se vuelva a saturar de O₂ en el caso de que la concentración sea menor a la de saturación con el aire por el mismo fenómeno de transferencia provocado por el gradiente de concentración.

4.2.2.1 Productividad de biomasa

Tabla 4-4 Productividad de biomasa por tratamiento

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Productividad [g L⁻¹ d⁻¹]	0.07	0.06	0.06	0.07	0.16	0.14	0.09	0.14

Estos resultados de productividad se obtuvieron mediante la ecuación 3.7.2 en estado estacionario. Para la etapa 1 correspondiente a los primeros 4 tratamientos y alimentada con un medio mineral salino se observa una productividad constante entre 0.06 y 0.07 g L⁻¹ d⁻¹. Para la etapa 2 que fue alimentada con digestato sintético, la productividad en la biomasa microalgal se ve mejorada prácticamente al doble con valores desde 0.09 g L⁻¹ d⁻¹ para T7 hasta 0.16 g L⁻¹ d⁻¹ para T5 y prácticamente fueron constantes en la etapa 2, en el caso de T7 se tuvo una pérdida de la biomasa por el decremento del pH debido a la alimentación con

digestato sintético que acidificó el medio y probablemente se acumuló el $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ y como ya se comentó concentraciones mayores a $34 \text{ mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$ según Azov y Goldman (1982). Finalmente se observa que la productividad mejora con la alimentación de digestato sintético y no se ve influenciada por los diferentes modelos de control de OD. Bahr et al., (2014) reportaron una productividad de $0.05 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ para una alimentación con un efluente anaerobio de agua residual del mismo modo Rodero et al., (2020) reportaron una productividad de $0.1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Franco-Morgado et al., (2021) reportaron una productividad de $0.074 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ para las mismas condiciones que T1, donde se observa la misma productividad obtenida en este trabajo.

4.2.2.1 Rendimientos de ($N_T/\text{Biomasa}$) y ($\text{CO}_2/\text{Biomasa}$)

Los rendimientos de N_T/X_{SST} fueron calculados con la ecuación 3.7.3 son muy parecidos incluso mayores al calculado estequiométricamente para NT que es de $0.12 N_T (\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$, estos rendimientos quizá sean mayores debido a que se contabilizó la desorción en el caso del NH_3 . Para T7 se tuvo el mayor rendimiento, esto respalda la hipótesis de la desorción del NH_3 para la etapa 2 e incluso este rendimiento es mayor debido a la pérdida de biomasa por lo que se tiene un gradiente mayor en el numerador y referida a una concentración de biomasa menor, la cual se coloca en el denominador dando como resultado ese valor de $0.21 N_T(\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$, T8 es la que muestra un menor rendimiento, esto quizá se deba a la pérdida de biomasa entre T7 y T8 a lo que llamamos acondicionamiento 2 aunado a la carga de nitrógeno a la que se sometió este acondicionamiento 2 para recuperar la biomasa, ocasionando una mayor concentración de nitrógeno a la entrada y con poca biomasa para fijar una concentración de nitrógeno similar a la salida por lo tanto se obtuvo este valor de $0.071 N_T(\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$, Franco-Morgado et al., (2017) reportaron un rendimiento de $0.13 N_T(\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$ bajo las mismas condiciones de T1, mientras Rodero et al., (2019) reportaron un rendimiento muy parecido al teórico de $0.125 N_T(\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$.

Para los rendimientos de $\text{CO}_2 (\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$ se ocupa la ecuación 3.7.9 en la etapa 1 se encuentran por encima del rendimiento teórico significando una buena fijación de CO_2 además de que en el tratamiento 2 y 3 hubo una mayor desorción de CO_2 lo que causa un diferencial mayor en el balance de masa y por lo tanto esa pérdida se refleja como un mayor rendimiento, sin ser ciertamente la fijación de CO_2 . Por el contrario, en la etapa 2 se tienen rendimientos por debajo del teórico, pero aun así muy parecidos, donde en T5 se tiene $1.44 \text{ CO}_2 (\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$ suponiendo que se requiere esa concentración de CO_2 para tener 1 mg L^{-1} de biomasa microalgal. Franco-Morgado et al., (2017) reportaron un rendimiento de $1.65 \text{ CO}_2 (\text{mgL}^{-1})/X_{\text{SST}} (\text{mgL}^{-1})$ bajo las mismas condiciones de T1.

Tabla 4-5 Rendimientos de (NT/Biomasa) y (CO₂/Biomasa)

Rendimientos	T1	T2	T3	T4	Teórico
N _T (mgL ⁻¹)/X _{SST} (mgL ⁻¹)	0.187 ±0.07	0.152 ±0.04	0.192 ±0.02	0.186 ±0.05	0.12
CO ₂ (mgL ⁻¹)/ X _{SST} (mgL ⁻¹)	1.562 ±0.67	2.762 ±0.30	2.563 ±0.15	1.943 ±0.35	1.93

Rendimientos	T5	T6	T7	T8	Teórico
N _T (mgL ⁻¹)/X _{SST} (mgL ⁻¹)	0.109 ±0.03	0.159 ±0.02	0.218 ±0.02	0.072 ±0.06	0.12
CO ₂ (mgL ⁻¹)/ X _{SST} (mgL ⁻¹)	1.444 ±0.14	1.342 ±0.20	0.945 ±0.14	1.313 ±0.21	1.93

4.2.2 Desempeño en la fase gaseosa del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás

En esta sección se presenta el estado de funcionamiento del sistema de enriquecimiento fotosintético de biogás, en relación a la capacidad de eliminación de CO₂, eficiencia de eliminación de CO₂, composición a la salida del biogás tratado, donde se incluye la concentración de O₂. Se muestran y discuten los resultados del tratamiento de biogás a través de la columna de absorción con un tiempo de residencia de lecho vacío (TRLV) de 23 minutos, donde se presentan a igual que en el desempeño de la fase acuosa, clasificados por etapas con sus respectivos tratamientos. Adicionalmente cada tratamiento se subclasifica en los periodos diurno y nocturno, debido a la actividad fotosintética durante el día y a su ausencia en las noches.

4.2.2.1 Composición de biogás a la salida y eficiencias de eliminación de CO₂

Etapa 1

En la tabla 4-6 se muestran los resultados de la composición del biogás enriquecido por cada tratamiento por periodo de medición (diurno/nocturno) además se observa las eficiencias de eliminación del CO₂ y H₂S. Para el tratamiento 1 no fue posible obtener mediciones del biogás enriquecido debido a que no se disponía con el correcto funcionamiento del sensor de biogás tanto el ULTRAMAT 23, (SIEMENS®, Alemania) como el medidor portátil de Biogás (Biogás 5000 LANDTEC®, USA), sin embargo para T1 (Franco-Morgado et, al., 2021) bajo las mismas condiciones de trabajo tuvo una composición de biogás enriquecido de (%v/v): CH₄ (85), CO₂(2.1), H₂S (0) y O₂ (2.1), estos resultados muy parecidos a T2 columna empacada, T3 con los pozos de desorción y T4 con la combinación de ambos. Como se muestra en la tabla 4-6 durante esta etapa el tratamiento T4 en el periodo nocturno fue el que tuvo una mayor concentración de metano de 87.8 ±2.2 %v/v y una menor concentración de 1.7 ±0.4 % v/v O₂ respecto a los otros tres tratamientos T1, T2 y T3 cuya composición es muy similar. Sin embargo, para la remoción de O₂ se observa una disminución del mismo

desde T1 a T4 promovidos por los diferentes medios de control de oxígeno propuestos. La mayor eficiencia de eliminación se observa en los periodos diurnos en T2 93 ± 1.1 % respecto a T4 que presenta la menor eficiencia de eliminación de 80.3 ± 1.3 %, esto se debe al incremento en la concentración de biomasa logrando una mayor productividad de CO_2 por actividad heterótrofa aumentando la saturación en el medio líquido y evitando la solubilidad del CO_2 proveniente del biogás.

Para T2 Franco-Morgado et al., (2021) reportaron concentraciones de O_2 de 2%v/v, CH_4 86% v/v, CO_2 3.9%v/v, N_2 8.1%v/v, que son concentraciones muy parecidas a las obtenidas en este trabajo como se muestra en la figura 4.10, 4.11 y en la tabla 4-6

Etapa 2

Para el periodo nocturno los tratamientos que más disminuyeron la concentración de oxígeno en el biogás fueron T7 y T8 (tabla 4-6) con una concentración de O_2 0.5 ± 0.1 %v/v y 0.7 ± 0.2 %v/v respectivamente en comparación con T5 y T6 donde se usó el tratamiento control y con la columna empacada, de esta manera para la etapa dos las mejores medidas de control fueron los pozos de desorción y la combinación de los pozos con la columna. La eficiencia de remoción de CO_2 durante el periodo diurno y nocturno es muy similar en esta etapa como se muestra en la tabla 4-6 no se aprecia una diferencia marcada, T5 fue la mayor eficiencia de remoción en esta etapa con un 96.2 ± 0.2 % respecto a T6, T7 y T8, esta eficiencia se ve afectada debido al decremento de pH en esta segunda etapa en el tratamiento 7. La mayor concentración de metano como se muestra en la tabla 4-6 fue para T5 en el periodo nocturno con una concentración de 94.8 ± 2.1 %v/v respecto a T6, T7 y T8, sin embargo, estos últimos tres tratamientos están por encima de 88 %v/v de concentración siendo una concentración recomendada por la NOM-001-SECRE-2010. Posadas et al., (2015) reporta una concentración de biogás enriquecido en condiciones similares a T5 de (%v/v): 84.8 CH_4 , 6.8 CO_2 , 0 H_2S , 7.2 N_2 y 1.2 O_2 mientras Rodero et al., (2019) reporta en (%v/v): 85.1 CH_4 , 13.6 CO_2 , 0 H_2S y 1.3 $\text{O}_2 + \text{N}_2$. Para condiciones similares a T6 Posadas et al., (2015) reporta una concentración de (%v/v): 84.7 CH_4 , 8 CO_2 , 0 H_2S , 6.1 N_2 y 1.2 O_2

Discusión

La concentración de metano cumple con la NOM-001-SECRE-2010 al ser mayor a 84 %v/v para los tratamientos T3 a T8 excepto en el T2 (tabla 4-6), esto quizá se debió a una dilución con el aire en alguna medida o bien por alguna fuga en las bolsas Tedlar que se tuvo en ese tratamiento. Respecto a la concentración de CO_2 solo T2 y T5 cumplen con la norma al ser menores al 3%v/v.

Aunque solo se alimentó con biogás la columna de absorción, no se debe de olvidar que el compuesto con mayor concentración en el aire es el N_2 con un 79% v/v y, al ser un fotobiorreactor abierto y a la intemperie; este último compuesto por el mismo fenómeno de transferencia de masa tiene la capacidad de solubilizarse en el líquido que se alimenta a la columna de absorción y luego a presentar concentraciones en el biogás enriquecido desde

1.77 a 16.26 % v/v presentados durante la experimentación el contenido de nitrógeno se calculó con un balance entre los demás compuestos que integran el biogás enriquecido.

La concentración de O₂ en las dos etapas no fue suficiente para cumplir con la norma, sin embargo, se tiene que señalar la exactitud del valor medido mostrado en la tabla 3-8 y 3-9, se tendría que tomar en cuenta para ver si el biogás enriquecido de T7 y T8 pudieran ser usados como gas natural. Finalmente se muestra en las figuras 4.10 y 4.11 una relación del O₂, CH₄ y CO₂ con la NOM-001-SECRE-2010 para tener de forma más ilustrativa los resultados de este trabajo.

Tabla 4-6 Composición de biogás a la salida y las eficiencias de remoción por tratamiento

Tratamientos	Periodo	Eficiencia de remoción		pH en la columna		Concentración de biogás			
		CO ₂	H ₂ S	Min	Max	CH ₄ %v/v	CO ₂ %v/v	H ₂ S %v/v	O ₂ %v/v
T1	Diurno	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nocturno	-	-	-	-	-	-	-	-
T2	Diurno	93.3 ±1.1	100 ± 0	9.22	9.61	77.3 ±6.0	2.02 ±1.0	0	4.4 ±1.1
	Nocturno	91.5 ±1.8	99.9 ± 0	9.35	9.62	85.4 ±0.6	2.56 ±1.8	0	2.2 ±0.3
T3	Diurno	84.2 ±0.7	100 ± 0	9.10	9.51	85.4 ±3.0	4.75 ±0.7	0	2.4 ±1.1
	Nocturno	81.4 ±0.8	100 ± 0	9.14	9.54	88.0 ± 3.4	5.58 ±0.8	0	2.1 ±0.8
T4	Diurno	80.3 ±1.3	100 ± 0	9.38	9.75	85.8 ±2.2	5.93 ±1.3	0	2.3 ±0.5
	Nocturno	79.3 ±1.3	100 ± 0	9.58	9.78	87.8 ±2.2	6.23 ±1.3	0	1.7 ±0.4
T5	Diurno	92.6 ±0.3	100 ± 0	9.38	10.34	89.8 ±7.5	2.23 ±0.3	0	2.3 ±1.4
	Nocturno	92.7 ±0.1	100 ± 0	9.69	10.40	94.8 ±2.6	2.20 ±0.1	0	0.9 ±0.4
T6	Diurno	85.7 ±1.0	99.9 ± 0	9.06	9.88	89.4 ±8.8	4.30 ±0.9	0	1.5 ±1.1
	Nocturno	85.8 ±0.8	99.8 ± 0	9.36	9.97	92.6 ±3.5	4.28 ±0.9	0	0.9 ±0.4
T7	Diurno	80.1 ±1.5	99.8 ± 0	8.95	9.72	87.4 ±4.9	5.97 ±1.5	0	1.4 ±0.8
	Nocturno	80.5 ±1.5	100 ± 0	9.35	9.88	91.9 ±2.1	5.84 ±1.5	0	0.5 ±0.1
T8	Diurno	72.9 ±1.8	100 ± 0	9.40	10.23	88.0 ±1.6	8.12 ±1.8	0	1.0 ±0.5
	Nocturno	73.9 ±1.4	100 ± 0	9.81	10.33	88.8 ± 1.1	7.83 ±1.4	0	0.7 ±0.2
NOM-01-SECRE-2010						> 84	< 3	0	< 0.2

En la figura 4.10 y 4.11 se presentan las concentraciones de los compuestos a tratar en esta tesis como la remoción de CO₂, O₂ y por lo tanto el enriquecimiento en metano, se maneja un balance de estos compuestos en su mayoría nitrógeno, pero al no ser medido puede haber trazas de otros gases. Estas figuras 4.10 y 4.11 se presentan en dos periodos, la primera durante el día y la segunda en la noche. Comparando estas dos figuras en sus dos diferentes periodos se observan que el O₂ durante el periodo nocturno tuvo una menor concentración esto se debe a la nula actividad fotosintética, la respiración endógena y el consumo de oxígeno por actividad heterotrófica, en ambos periodos T8 es el tratamiento con mayor efectividad para la remoción de oxígeno, durante el día 0.98%v/v y en la noche 0.72%v/v. Entre la etapa 1 y 2 también se nota una diferencia en la disminución de oxígeno para esta última por ejemplo en la figura 4.10 T3 tiene una concentración de O₂ de 2.35 %v/v mientras que T7 tiene una concentración de 1.35 %v/v esta diferencia del 1 %v/v se debió al cambio de alimentación de un medio mineral a un digestato sintético mezclado con medio, en este sentido para la figura 4.10 los tratamientos muestran una diferencia entre etapa de aproximadamente un 1.6 %v/v. En este sentido para el periodo nocturno se tiene una diferencia entre etapas alrededor de 1.3 %v/v. Estas tendencias en el O₂ van correlacionadas con el OD en T4 se tiene una concentración de OD durante el día de 15 mg L⁻¹ lo que represento en el biogás enriquecido como 2.35 %v/v O₂ mientras en T8 se tuvieron concentraciones máximas de OD de 18 mg L⁻¹ y en el biogás enriquecido como O₂ se obtuvo 0.98 %v/v, esta diferencia en el O₂ contenido en el biogás se debe a la medida que se tomó de alimentar el digestato sintético en la columna de absorción donde el OD para ambos tratamientos marco alrededor de 0 mg L⁻¹, esta medición quizá se debió a la forma de colocar el sensor de OD paralelo a la dirección del flujo donde se pudo haber tapado la membrana del sensor con microalgas.

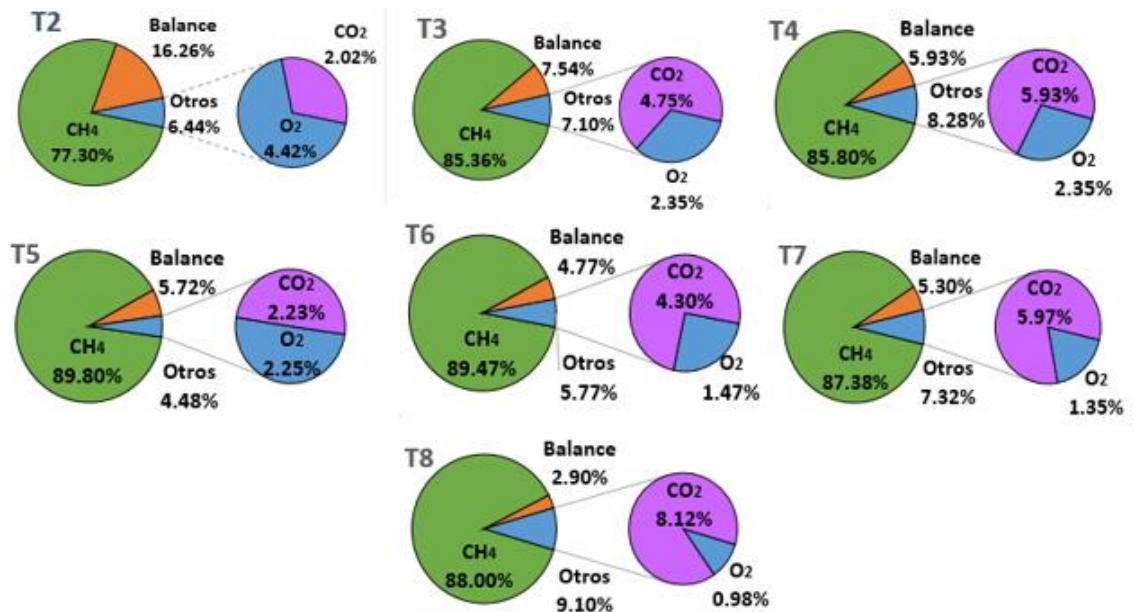


Fig. 4.10 Concentración de biogás a la salida en un periodo diurno

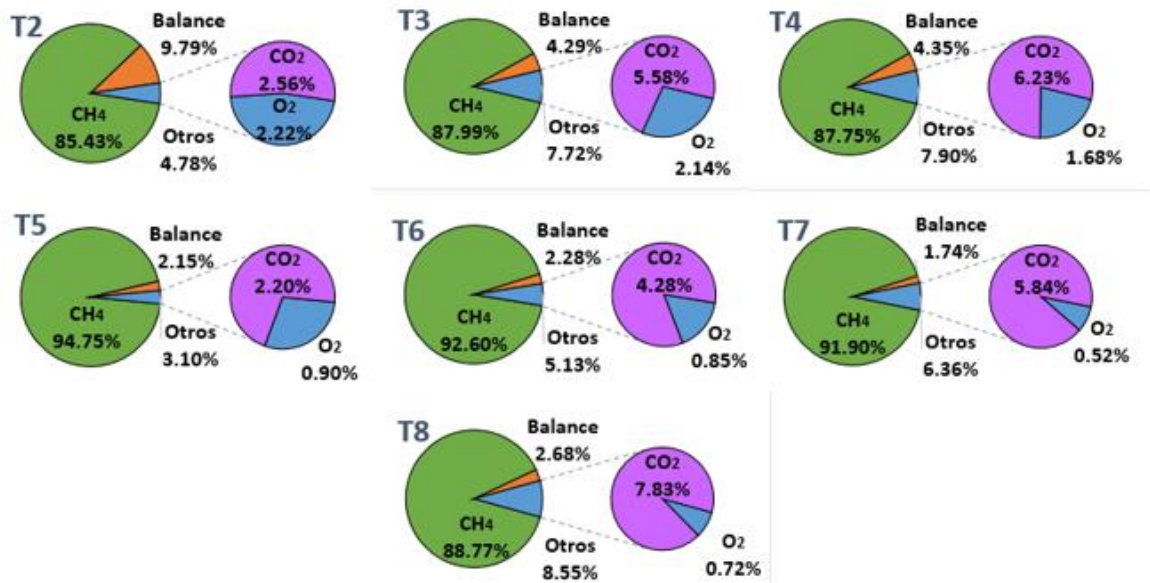


Fig. 4.11 Concentración de biogás a la salida en un periodo nocturno

Por otro lado, en la figura 4.12 se representa la concentración mínima de metano y máxima de CO₂ y O₂ que debe contener el gas natural, mientras más se remueve la concentración de CO₂ y O₂, aumenta la concentración de metano. Es importante en cualquier sistema de enriquecimiento de biogás tener bien sellados los conductos o las tomas de muestras porque se puede presentar una dilución con el aire obteniendo resultados no justificados. La figura 4.12 se presenta con el propósito de comparar las concentraciones obtenidas en este trabajo junto a la NOM-001-SECRE-2010.

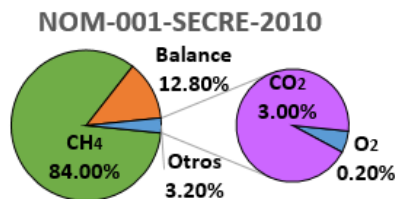


Fig. 4.12 Concentración de gas natural según la NOM-001-SECRE-2010

4.3 Modelación y simulación de proceso de enriquecimiento de biogás

4.3.1. Calibración y validación del modelo matemático

El modelo matemático que abarca las ecuaciones 3.8.1 a la 3.8.10 de los balances de masa fue programado en Berkeley Madonna versión 8.3.18. Por los alcances de esta tesis de maestría, sólo se muestran los resultados de la simulación de las concentraciones de OD, CI en el HRAP y en la columna ABS, además de la concentración de O₂ y CO₂ a la salida del biogás enriquecido. El primer paso fue la calibración del modelo, donde el Anexo 3 muestra los parámetros que fueron ajustados por tratamiento para reducir las diferencias entre, las concentraciones de OD predichas por la simulación del modelo y las concentraciones de OD experimentales. Una forma de evaluar la calidad del ajuste, es mediante la evaluación de la correlación que guardan los valores predichos y los experimentales. La figura 4.13 muestra la correlación lineal sobre la calibración que tiene la concentración de OD experimental y la predicha por el modelo en el HRAP, para el tratamiento 1, los demás tratamientos se analizaron de la misma manera.

La tabla 4-7 muestra los coeficientes de correlación lineal y el coeficiente de correlación de Pearson (calculados mediante OriginPro 8.0) para las simulaciones de los demás tratamientos, usando a T1 y T6 como modelos calibrados y validados. La correlación lineal en la mayoría de los tratamientos no es de todo próxima al valor de 1, por tanto, se evaluó la correlación de Pearson cuyos valores fueron más cercanos a 1. Coeficientes de correlación de Pearson superiores a 0.50 indican una correlación fuerte en términos estadísticos (Lalinde et al., 2018). En este sentido para la etapa 1 el tratamiento que fue calibrado con una mayor correlación de Pearson fue T1 como se muestra en la figura 4.13 con un valor de $r^2= 0.84$, para la etapa 2 el tratamiento que se utilizó para la calibración fue T6 con $r^2= 0.65$. Se simularon los tratamientos T2, T3 y T4 en el modelo ajustado de T1 ya validado con valores experimentales de otros dos días consecutivos y los tratamientos T5, T7, y T8 en el modelo ajustado de T6 ya validado de igual manera que T1. Las calibraciones por etapa se debieron al cambio de alimentación de MMS a DS mezclado con MMS ya que se tuvo que ajustar la constante de atenuación (w) presentada en el Anexo 3 de esta tesis porque a concentraciones mayores a 1 g L⁻¹ de SST el modelo se comporta diferente y estas concentraciones se obtuvieron en la etapa 2.

La validación se hizo para T1 y T6 con la correlación de Pearson (calculados mediante OriginPro 8.0), T1 presenta una correlación de $r^2=0.84$ validada con los datos experimentales de los días 10 y 11, mientras T6 fue validado con los datos experimentales de los días 66 y 67 teniendo una correlación de $r^2=0.64$

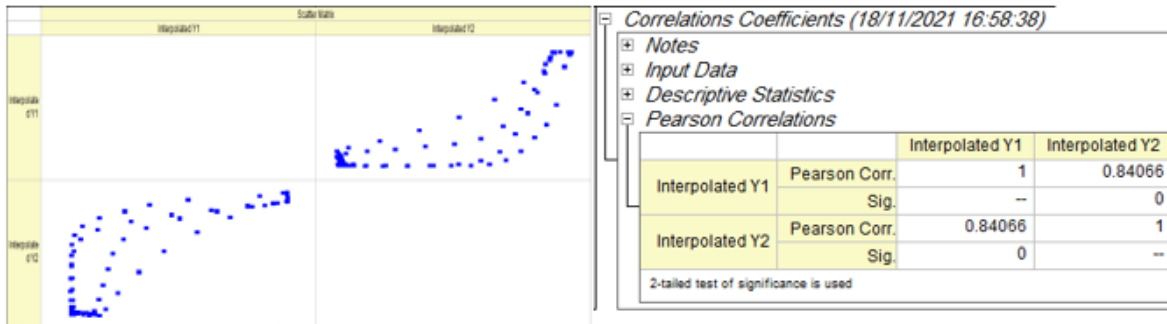


Fig. 4.13 Correlación de la calibración lineal para el tratamiento 4

Tabla 4-7 Correlación de las simulaciones para los tratamientos validados T1 y T6 entre los datos medidos vs modelados

Correlaciones	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Lineal (r^2)	0.71	0.65	0.55	0.68	0.41	0.42	0.29	0.63
Pearson (r^2)	0.84	0.80	0.75	0.82	0.63	0.65	0.54	0.79

Una consecuencia del por qué las correlaciones no son parecidas para T1, T2, T5 y T6 es debido al sensor de OD no tiene la capacidad de medir concentraciones mayores a 20 mgL⁻¹ generando un sesgo de información para la correlación.

En la figura 4.14 se observan las simulaciones de los 8 tratamientos respecto a las validaciones para T1 y T6. En la primera etapa el tratamiento 3 fue el que menos se aproximó a los resultados experimentales, sin embargo, la correlación fue de $r^2 = 0.75$ la cual es aceptable según (Lalinde et al., 2018). La etapa 2 presenta aproximaciones muy similares para T6 en esta etapa se aprecian desfasadas las curvas respecto al tiempo lo que pudo inferir en la correlación. En el caso de T5 se tiene que tomar en cuenta que el sensor de OD solo media hasta 20 mg L⁻¹ por lo tanto habría que extrapolar los datos obtenidos experimentalmente para hacer una comparación más certera, así como en T6. En caso de T7 la diferencia se debe a los problemas que presento este tratamiento con la disminución del pH y como consecuencia la disminución de la biomasa en el CAM, según el modelo se hubiese obtenido concentraciones de hasta 10 mg L⁻¹ mientras que experimentalmente se midió una concentración máxima de hasta 8 mg L⁻¹. Finalmente, T8 muestra el valor de correlación de $r^2=0.79$ más cercano a $r^2=1$, esto se debe a que no se tiene un sesgo de información por los valores de concentración de OD que fueron menores a 20 mg L⁻¹.

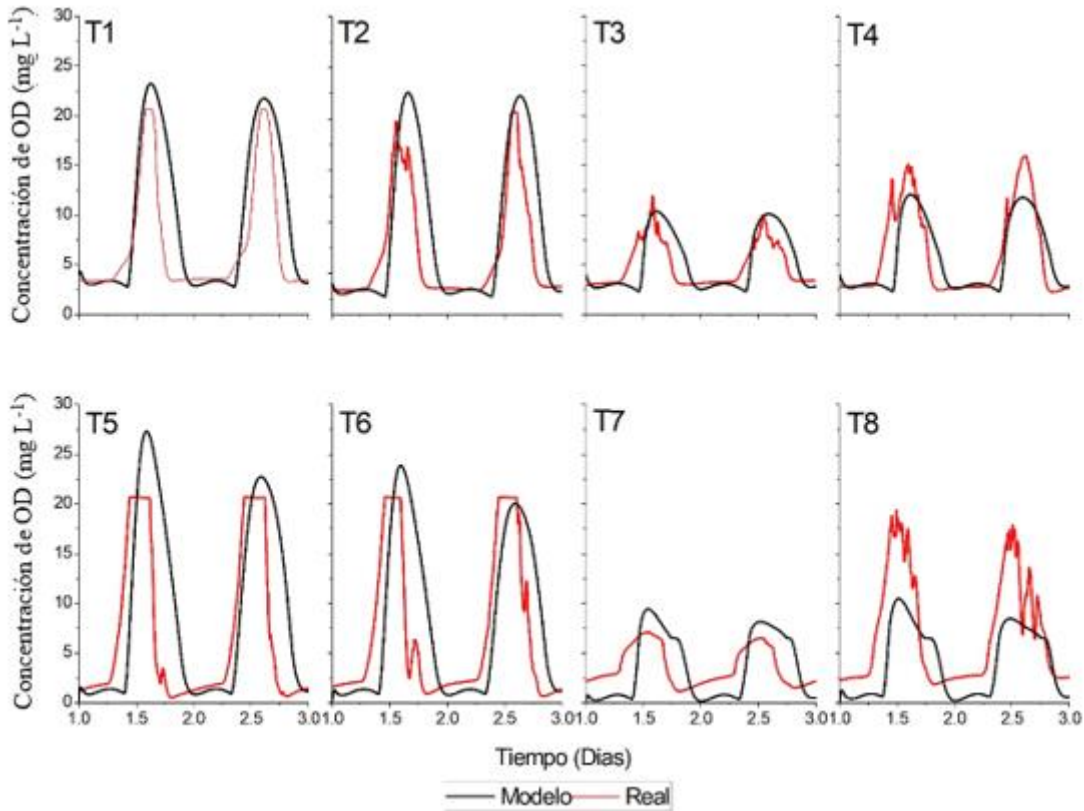


Fig. 4.14 Comparación de OD en el HRAP (datos experimentales vs modelo)

4.3.2 Estimación de las tasas de producción, desorción y consumo de oxígeno durante la operación del sistema de enriquecimiento de biogás, empleando el modelo matemático.

A continuación, se presentan los resultados de la simulación del modelo matemático, haciendo énfasis en la tasa de producción neta y la desorción por efecto de los módulos de control. Para la etapa 1 no se presentó consumo de oxígeno para oxidar acetato, mientras que en la etapa 2 con la alimentación de digestato sintético si se consideró. Durante el proceso de ajuste descrito arriba, se fijó un valor para la respiración endógena del 20% de la tasa de producción máxima, cuyo valor fue constante en $78.4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Flores Salgado et al., (2021) reporta una tasa de respiración endógena por parte de las microalgas de $53.50 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, tasa que se mantiene en el orden de magnitud de la ocupada en el modelo.

Etapa 1

Durante la etapa 1, la tasa de consumo de oxígeno para oxidar el H_2S y la respiración endógena por parte de las microalgas resultaron ser muy bajas y constantes. En la figura 4.15, se presentan solamente las variaciones de producción neta vs desorción de oxígeno donde para T3 y T4 se observa que la desorción está muy próxima o incluso igual a la producción

netamente evitando una acumulación de OD en el HRAP. El valor de consumo de oxígeno para oxidar el H_2S fue de $4.68 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ valor que se obtuvo mediante la estequiometría de la ecuación 3.8.14 que muestra una oxidación completa del H_2S . T1 y T2 muestran un espacio entre la curva de producción neta y la de desorción la cual representa la carga de oxígeno disuelto acumulado en estos dos tratamientos.

Etapa 2

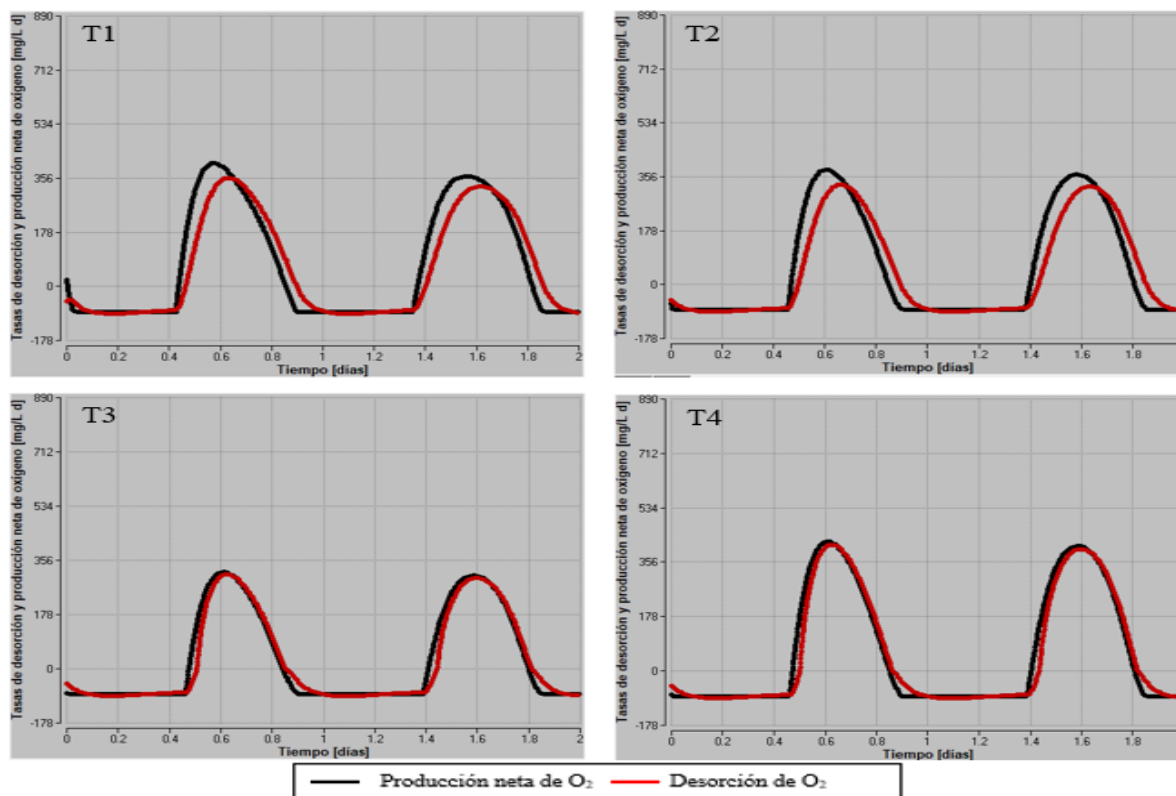


Fig. 4.15 Producción y desorción de O_2 [$\text{mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$] en etapa 1

La figura 4.16 muestra la producción neta de oxígeno contra la desorción en la etapa 2, se observa que hubo una mayor producción de oxígeno para T5 y T6 relacionado con una mayor productividad de biomasa para los tratamientos de la segunda etapa correspondiente a una mayor actividad fotosintética. En T7 y T8 se observa una mayor desorción en comparación con T5 y T6 debido a las medidas de control de OD sobre todos los pozos de desorción utilizados en ambos. Se mantiene constante el consumo de oxígeno para la oxidación de H_2S , acetato de sodio y respiración endógena, cuyos valores son de 4.68 , 14.21 y $78.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ respectivamente que son valores estequiométricos de una oxidación completa.

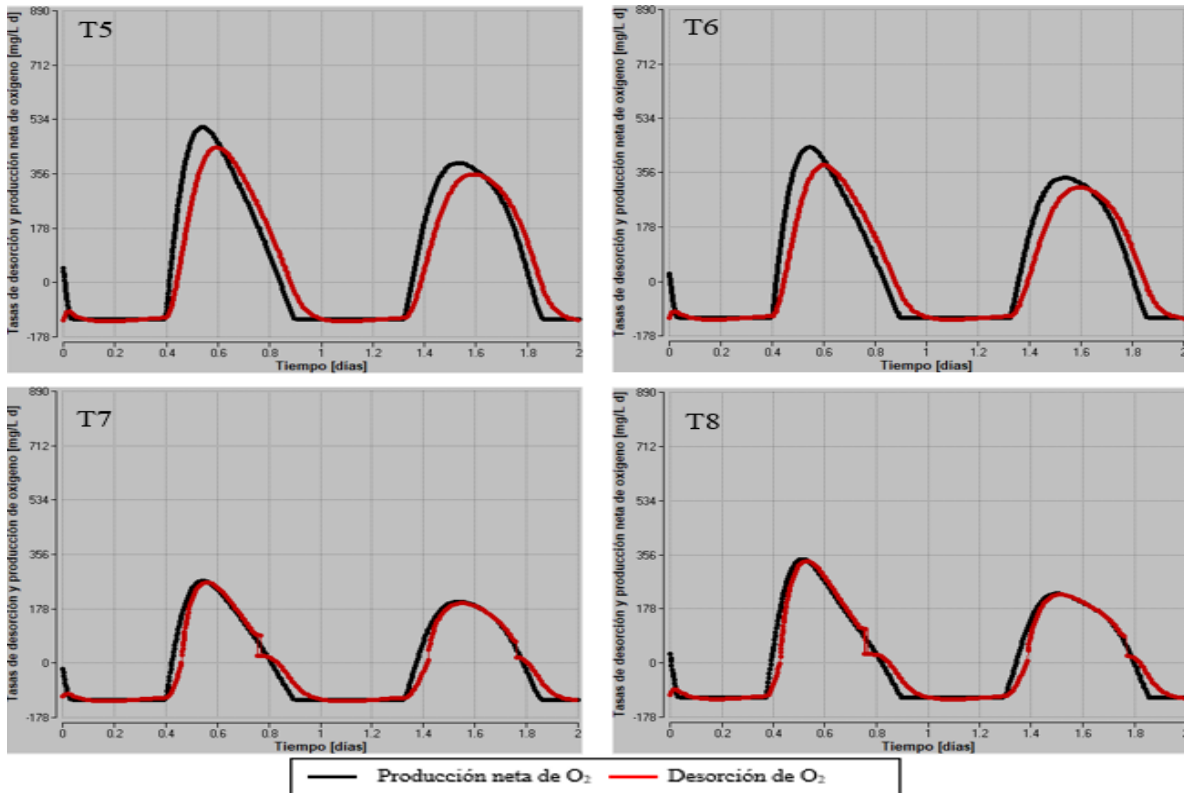


Fig. 4.16 Producción y desorción de O_2 [$mg\ L^{-1}\ d^{-1}$] en etapa 2

Discusión

El valor de la respiración endógena fue propuesto en el modelo y representa entre un 15% y 20 % de la producción máxima de oxígeno por parte de la actividad fotosintética, teniendo un valor en el modelo de $78.4\ mg\ O_2\ L^{-1}\ d^{-1}$. Para los cuatro tratamientos mostrados en la figura 4.15 y 4.16 se observan valores negativos lo cual estarían representando una demanda de oxígeno por parte de la biomasa en la curva de la producción neta de oxígeno y los valores negativos para la desorción representarían una absorción de oxígeno proveniente de la atmósfera hacia el CAM.

La producción neta de oxígeno se observa mayor para la etapa 2 respecto a la etapa 1 con producciones de hasta $550\ mg\ L^{-1}\ d^{-1}$ en T5 y T6 aun cuando estos se vieron influenciados por la alimentación de acetato de sodio contenido en el DS que promueven un mayor consumo de oxígeno. Franco-Morgado et al., (2019) reporta una producción máxima por parte de la biomasa de $416\ mg\ L^{-1}\ d^{-1}$ valor que se compara con el obtenido gráficamente en el modelo.

4.3.2 Simulación del O_2 a la salida en el biogás enriquecido

A continuación, se muestra en captura de pantalla del programa de Berkeley Madonna las concentraciones de O_2 a la salida de la columna de absorción en el biogás enriquecido medido y simulado observando las fluctuaciones respecto a los periodos diurno y nocturno (figuras 4.17 y 4.18).

Etapa 1

Para esta etapa se presentan los primeros 4 tratamientos. Como se puede observar en la figura 4.17 en T4 el comportamiento del O₂ medido al simulado es más parecido en la variación de la concentración diurna y nocturna la cual se mantiene apreciablemente constante con valores de 2.21 mg L⁻¹, para T1 y T3 la concentración medida de oxígeno es más alta que la simulada y no se encuentra en los rangos de concentración medidos como en T4 sin embargo, la concentración de O₂ simulada en T2 se mantiene en el rango de la medición nocturna con una concentración aproximada de 2.25 mg L⁻¹ d⁻¹. El modelo en esta etapa no representa los cambios de concentración que hay entre el día en la noche, debido a la actividad fotosintética, se esperaría en el modelo una mayor concentración de O₂ en los días y viceversa. T2 muestra una concentración diurna alrededor de los 4.5 mg L⁻¹ durante el día suponiendo una mala medición o bien una fuga en los conductos del biogás a la salida o en la bolsa Tedlar.

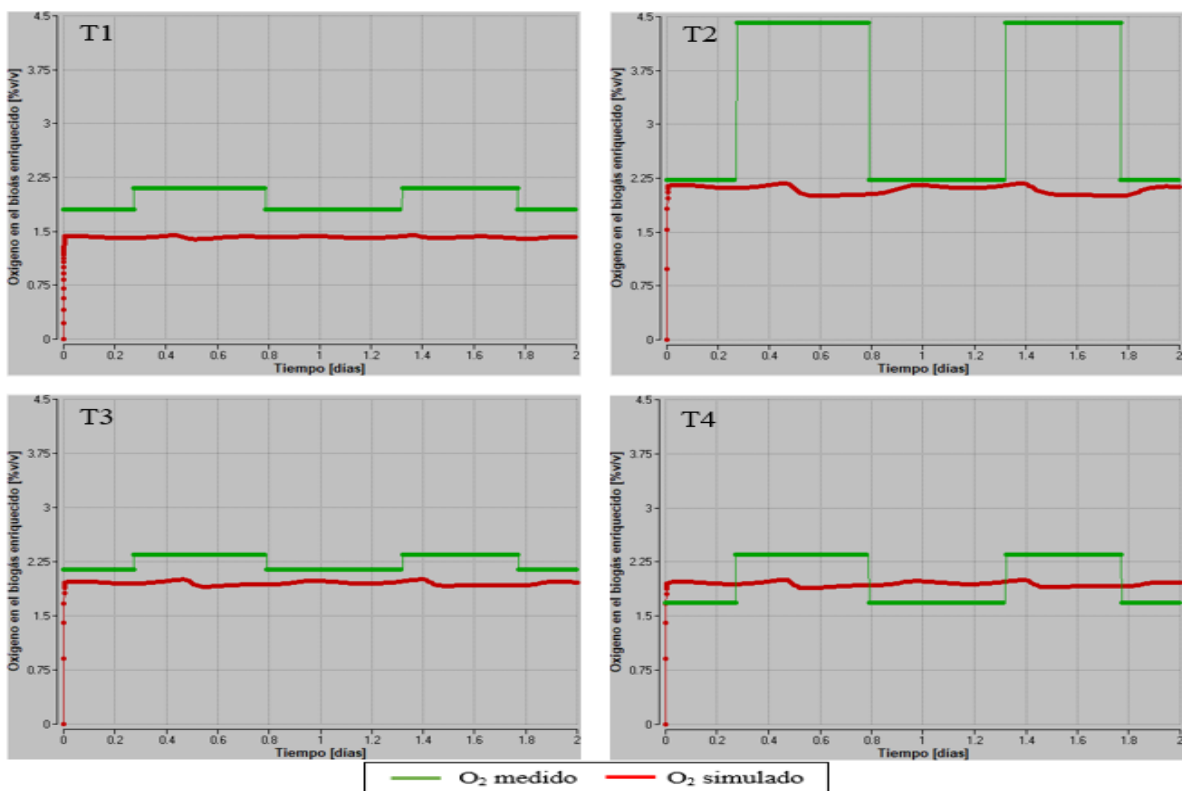


Fig. 4.17 O₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 1

Etapa 2

Para esta etapa se muestra en la figura 4.18 la concentración de O_2 en el biogás enriquecido medido vs modelado, donde T7 y T8 en el modelo son los que muestran los mejores resultados para el control del O_2 en el biogás enriquecido teniendo valores muy parecidos a los datos experimentales, en T7 se muestran concentraciones modeladas desde 0.68 a 1.4 %v/v y para T8 se mantienen prácticamente constantes con valores aproximados de 1.2 %v/v. Aparentemente T6 y T7 son los más parecidos entre los resultados medidos y los simulados, el ligero desfase de las curvas se debe al ajuste de la función de la irradiancia promedio (I_{av}) en el modelo. En T5 se esperaba en lo medido una concentración menor en los periodos diurnos sin embargo hay una diferencia de 0.75 %v/v.

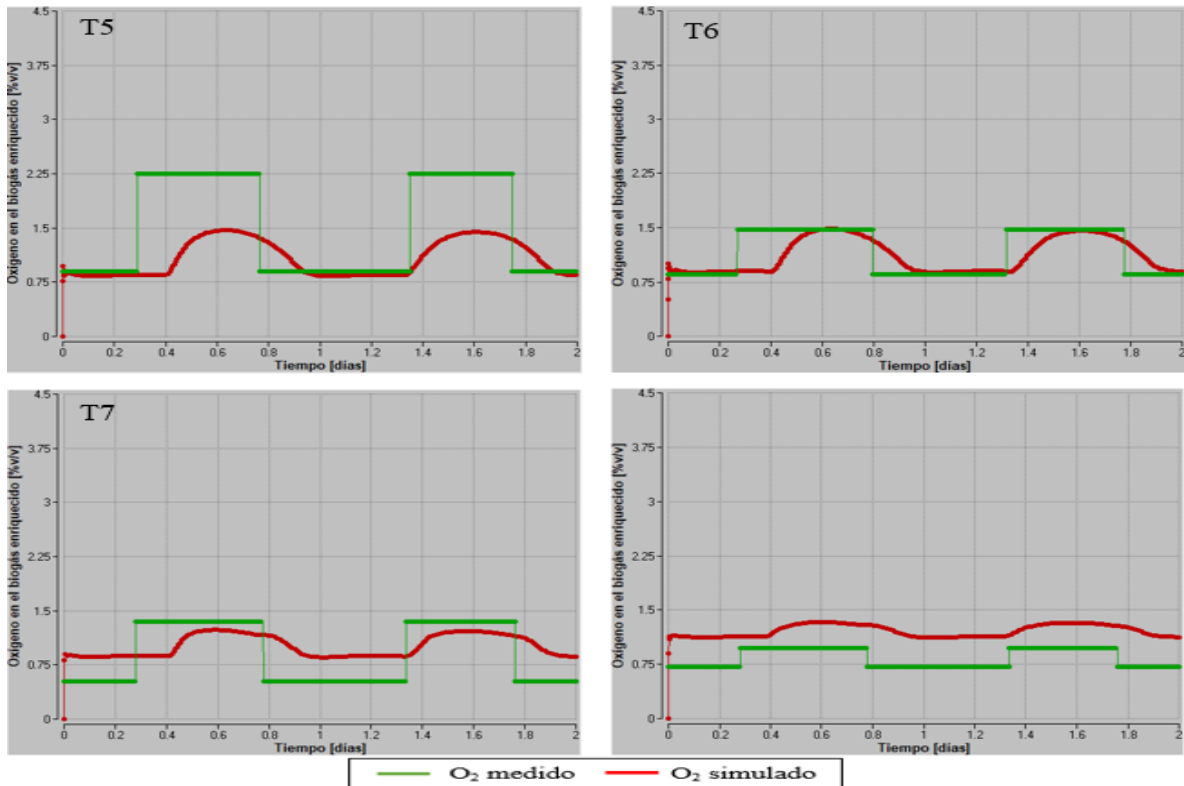


Fig. 4.18 O_2 medido y simulado a la salida del biogás en etapa 2

Discusión

Comparando los resultados de las dos etapas con el modelo, la etapa 2 es la que más se aproxima entre la simulación y los datos medidos. T7 y T8 en el modelo son la mejor opción para el control de O_2 en el biogás enriquecido con valores nocturnos aproximados a 0.75 mg L^{-1} y diurnos de aproximadamente $1.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ sin embargo, en las mediciones T7 fue quien tuvo una mayor remoción del oxígeno. Finalmente, con estos valores propuestos por el modelo se puede cambiar los parámetros para conseguir una menor concentración de O_2 muy próxima a la del gas natural.

4.3.2 Simulación del CO₂ a la salida en el biogás enriquecido

A continuación, se muestra en captura de pantalla (figuras 4.20 y 4.21) del programa de Berkeley Madonna las concentraciones de CO₂ a la salida de la columna de absorción en el biogás enriquecido modelado y medido experimentalmente observando las fluctuaciones respecto a los periodos diurno y nocturno y comparándolo con el pH.

Etapa 1

En los cuatro primeros tratamientos mostrados en la figura 4.20 se observa como a mayores valores de pH se tiene una mayor concentración de CO₂ a la salida en el biogás medido, estas concentraciones altas de CO₂ se registraron durante los periodos nocturnos, en cambio en el modelo se tiene la tendencia contraria, esto pudo deberse a que fueron subestimadas las actividades heterotróficas y la respiración endógena las cuales se simularon con un valor constante durante el día y la noche. En la noche estas actividades liberan CO₂ en exceso logrando una menor transferencia de CO₂ desde el biogás durante la noche y como resultado una menor remoción a la salida del biogás enriquecido. La concentración de CO₂ a la salida se muestra muy similar en los cuatro tratamientos modelados, sin embargo, el CO₂ experimental muestra diferencias entre T1 y T2 con T3 y T4 siendo mayor la concentración en las noches (%v/v) desde 2.83 para T1 y T2 a 5.66 para T3 y T4.

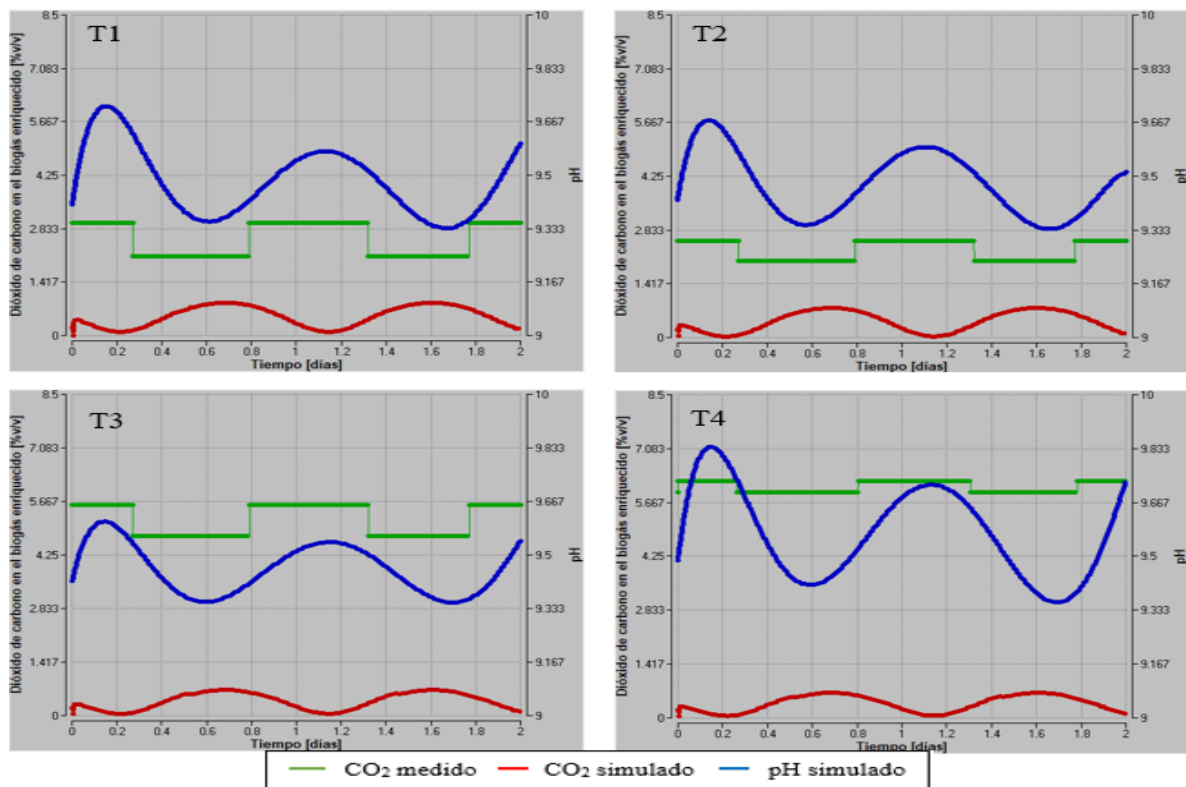


Fig. 4.20 CO₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 1

Etapa 2

En esta etapa mostrada en la figura 4.21 no hubo una gran diferencia entre el CO₂ en el biogás enriquecido medido en los periodos diurnos y nocturnos, además por cada tratamiento fue aumentando la concentración de CO₂ a la salida, para T7 hubo una disminución en el pH comparada a T5 y T6 viéndose reflejado en las eficiencias de remoción de CO₂ como se muestra en la tabla 4-6, donde a menor pH menor solubilidad. T8 logró elevar el pH sin embargo se mantiene alto el CO₂ a la salida por el exceso de CO₂ generado por actividad heterotrófica y respiración endógena durante la noche en el biogás medido.

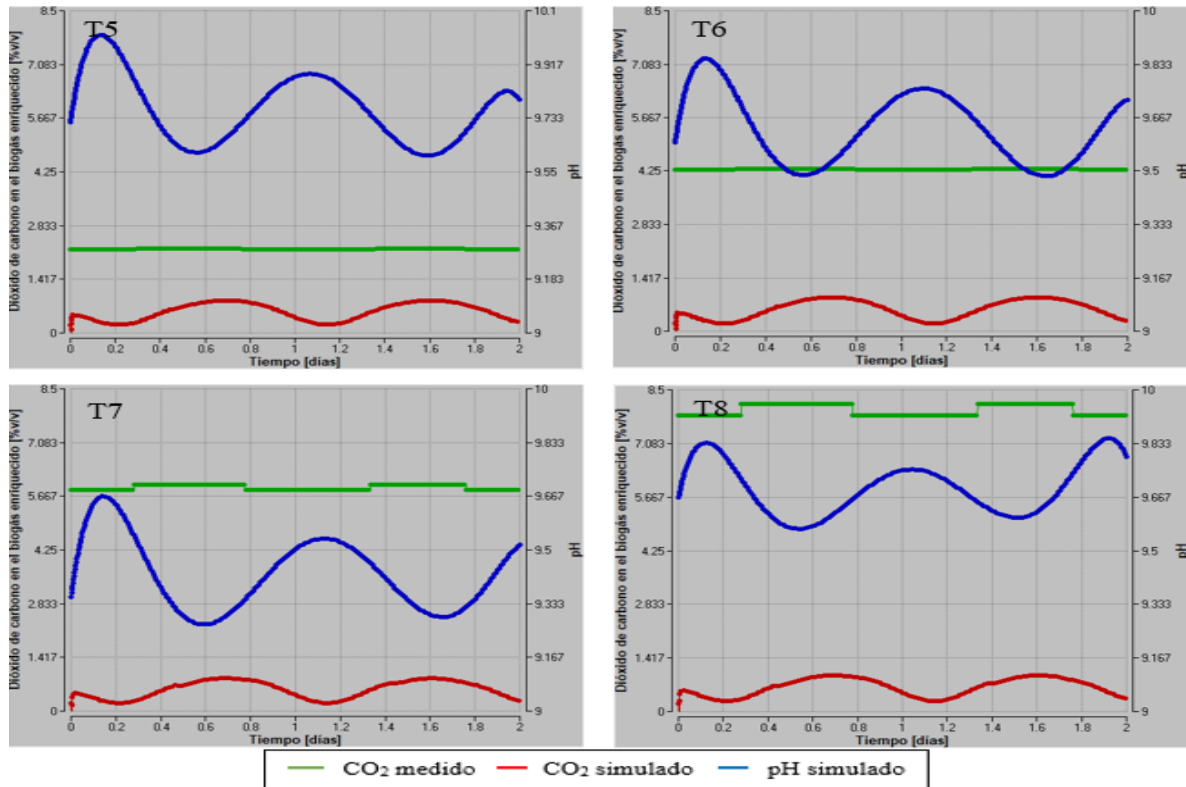


Fig. 4.21 CO₂ medido y simulado a la salida del biogás en etapa 2

Discusión

El CO₂ simulado a la salida en los 8 tratamientos no tienen una gran diferencia entre ellos oscilando valores desde 0.2 hasta 1.35 %v/v, sin embargo, no se aproxima al comportamiento del CO₂ medido esto quizá se deba a la afinidad que se debe tener con los cambios de pH en el modelo. La presencia de CO₂ a la salida depende de varios factores como la temperatura, la irradiancia, la transferencia de la fase gaseosa a la fase líquida, la fijación por parte del cultivo microalgal, la producción en fase endógena de las microalgas, la fotorrespiración y la producción por parte del proceso heterotrófico por parte de los microorganismos, donde algunos procesos biológicos de generación de CO₂ fueron aproximados a valores constantes, hechos que demuestran que deberían funcionalizarse con la luz, pH y OD.

Capítulo 5 Conclusiones

El uso de los pozos de desorción y la columna empacada como métodos para controlar el OD en el HRAP-ABS ha sido de gran utilidad para obtener un biogás más enriquecido en metano. El uso de los pozos de desorción mostró una mejora en la remoción de OD como se muestra en T3 y T7 donde los valores de OD bajaron desde valores $\geq 20 \text{ mg L}^{-1}$ hasta los 12 mg L^{-1} y 8 mg L^{-1} respectivamente. Estas concentraciones de OD repercutieron en la disminución de O_2 en el biometano demostrando en los tratamientos T7 y T8 concentraciones de O_2 durante el día de (%v/v): 1.4 ± 0.8 en T7 y 1 ± 0.5 en T8 y durante la noche de 0.5 ± 0.1 en T7 y 0.7 ± 0.2 en T8. Se obtuvo una calidad en el biometano muy cercana a la del gas natural por la NOM-001-SECRE-2010 en los periodos nocturnos para los tratamientos T5 y T8 con concentraciones de (%v/v): $94.8 \pm 2.6 \text{ CH}_4$, $2.2 \pm 0.1 \text{ CO}_2$, $0.9 \pm 0.4 \text{ O}_2$ y $88.8 \pm 1.1 \text{ CH}_4$, $7.83 \pm 1.4 \text{ CO}_2$, $0.7 \pm 0.2 \text{ O}_2$ respectivamente.

Alimentar directamente el ABS con digestato sintético favoreció la remoción de OD debido a la demanda de los microorganismos heterótrofos para oxidar la materia orgánica proveniente del DS promoviendo una mayor remoción del O_2 en el biometano, además la productividad de biomasa se incrementó hasta $0.16 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ para T5 en comparación con T1 con productividad de $0.07 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$. Por otro lado, la alimentación con DS también genera una disminución del pH de un valor de 10 en T5 hasta un valor de 9.2 en T7 y que trae como consecuencia una menor solubilidad del CO_2 y por lo tanto una menor remoción del mismo. También como consecuencia para T7 fue la disminución de la biomasa microalgal generando una menor actividad fotosintética y por lo tanto menos oxígeno para los procesos heterotróficos de los microorganismos. Se propone controlar la dosis adecuada de DS mediante el control de la carga másica, ya sea por la dilución del DS o por el TRH, pero manteniendo la alcalinidad del medio. Esto último permite disminuir la diferencia del pH entre el periodo diurno/nocturno por su capacidad buffer.

El modelo elaborado en el programa de Berkeley Madonna tuvo validaciones aceptables para T1 y T6 indicadas por sus respectivos coeficientes de correlación r^2 de 0.84 y 0.65 respectivamente. El uso de este modelo puede beneficiarnos en estudios próximos sobre el comportamiento del sistema a cambios como el coeficiente global de transferencia, temperatura, pH, carga de digestato y biogás, con vistas a mejorar su eficacia en la operación y poder obtener los resultados esperados. Además, se puede aprovechar para tratar con diferentes trazas de contaminantes líquidos o gaseosos para modelar su remoción.

Finalmente, el objetivo general se cumplió al disminuir la concentración de OD en el HRAP y el O_2 en el biogás enriquecido, logrando una mejor productividad de biomasa microalgal en la etapa 2 con el uso de digestato. Aún con estas medidas de control sobre el O_2 no se pudo cumplir con la hipótesis al tratar de disminuir la concentración a lo que pide la NOM-001-SECRE-2010. Esto no quiere decir que el biogás enriquecido no pueda ser de un uso eficiente para la generación de energía y calor, en el anexo 1 y 2 de esta tesis se propone el aprovechamiento del biogás enriquecido generado en este trabajo para su uso comercial.

Capítulo 6 Bibliografía

- Agnieska, S. Katarzyna, C. (2014). Chemical Engineering Research and Design Toward production of microalgae in photobioreactors under temperate climate. *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, no. June, pp. 377–391. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.06.008>
- Acien Fernandez, F. G., Garcia Camacho, F. y Chisti, Y. (1999) “Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup”, *Progress in Industrial Microbiology*, 35©, pp. 231-247. doi:10.1016/S0079-6352(99)80118-0
- Alcántara, C.; Garcia-Encina, R.; Muñoz, R. (2013). *Evaluation of mass and energy balances in the integrated microalgae growth-anaerobic digestion process*. *Chem. Eng. J.*, 221, 238-246.
- Arellano, Luis; Dorado, Antonio David; Fortuny, Marc; Gabriel, David; Gamisans, Xavier; Gonzalez-Sanchez, Armando; Hernández, Sergio; Lafuente, Javier; Monroy, Oscar; Mora, Mabel; Revah, Sergio; Sierra, H. (2017). *Purificación y usos del biogás* - (H. Gabriel, David & Sierra, ed.), Universidad Autónoma de Barcelona, Servei de Publicacions, Barcelona, España.
- Audesirk, T. Audesirk, G., (2008). *Biology: Life on earth*. 8th edition by Teresa Audesirk, Gerald Audesirk and Bruce E. Byers. Pearson Education. EU.
- Azov, Y., Goldman, J. (1982). Free ammonia inhibition of algal photosynthesis in intensive cultures. *Applies and Environmental Microbiology*, 43(4), 735-739
- Baeza Reyes, A. y García Mendoza A (2011), Principios de electroquímica analítica, Colección de documentos de apoyo, UNAM, 34 -51
- Bahr, M., Díaz, I., Domínguez, A., González Sánchez, A., & Muñoz, R. (2014). Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environmental Science and Technology*, 48(1), 573–581. <https://doi.org/10.1021/es403596m>
- Bailón, L., & Hinge, J. (2012). Biogas and bio-syngas upgrading. *DTI Report*, (December), 1–97. Retrieved from http://www.teknologisk.dk/_root/media/52679_Report-Biogas_and_syngas_upgrading.pdf
- Bathellier, C., Tcherkez, G., Lorimer, G. H., & Farquhar, G. D. (2018). Rubisco is not really so bad. *Plant, Cell & Environment*, 41(4), 705–716. <https://doi.org/10.1111/pce.13149>
- Beil, M., & Beyrich, W. (2013). Biogas upgrading to biomethane. In *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.342>
- Birmingham, B. C., Coleman, J. R., & Colman, B. (1982). Measurement of Photorespiration in Algae. *Plant Physiology*, 69(1), 259–262. <https://doi.org/10.1104/pp.69.1.259>

- Bloom, A. J., & Lancaster, K. M. (2018). Manganese binding to Rubisco could drive a photorespiratory pathway that increases the energy efficiency of photosynthesis. *Nature Plants*, 4(7), 414–422. <https://doi.org/10.1038/s41477-018-0191-0>
- Bracher, A., Whitney, S. M., Hartl, F. U., & Hayer-Hartl, M. (2017). Biogenesis and Metabolic Maintenance of Rubisco. *Annual Review of Plant Biology*, 68(1), 29–60. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-043015-111633>
- Chambers, B.J., & Taylor, M. (2013), *The use of digestate as a substitute for manufactured fertilizer*, Earthscan from Routledge, British.
- Chu, W.L. Biotechnological applications of microalgae, *IeJSME*, v.6, p.24-37, 2012.
- CONAGUA. (2019). Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación, *Diciembre / 2019 (16)*. 2019(18), 1–27.
- Contreras-Flores, C., Peña-Castro, J.M. and Flores-Cotera, L.B. (2003). Avances en el diseño conceptual de fotobiorreactores para el cultivo de microalgas. *Interciencia* 8: 450-456
- Costache, T. A., Gabriel Acien Fernandez, F., Morales, M. M., Fernandez-Sevilla, J. M., Stamatin, I. y Molina, E. (2013) “Comprehensive model of microalgae photosynthesis rate as a function of culture conditions in photobioreactors”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(17), pp. 7627-7637. Doi: 10.1007/s00253-013-5035-2.
- Craggs RJ 2005. Advanced integrated wastewater ponds. In: Shilton A Ed. Pond treatment technology. IWA Scientific and Technical Report Series. London, IWA. Pp. 282–310
- Curtis, H. y Barnees, S. (2006). *Invitación a la Biología* 6ª Ed. España. Panamericana Medica, p. 90-97
- Da Costa Gómez, C. (2013). Biogas as an energy option. In *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1>
- Denos, A., Thibault, J., Leduy, A. (1990). On the methods for the determination of the oxygen transfer coefficient in mechanically agitated vessels. *Chem. Eng. Comm.*, 94, 35-51
- Deublein, Dieter & Steinhauser, A. (2008). Biogas from waste and Renewable Resources. In *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. Weinheim Germany.
- Deviny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S. (1998). *Biofiltration for air pollution control*, Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Dieter Deublein y Angelika Steinhauser. (2008). Biogas from waste and renewable resources: an introduction. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Dunn, I. J., Einsele, A.J. (1975). Oxygen transfer coefficients by the dynamic method, J. Appl. Chem. Biotechnol., 25, 707-720.
- Dunn, I. J., Heinzle, E., Ingham, J., Pfenosil, J. E., Fundamentals, D. M., & Edition, C. R. (2003). *An Introduction to Modelling and Computer Simulation Second, Completely Revised Edition*.
- Eriksen, N.T., Riisgard, F.K., Gunther, W.S., Lonsmann Iversen, J.J., 2007. On-line estimation of O₂ production, CO₂ uptake, and growth kinetics of microalgal cultures in a gas-tight photobioreactor. J. Appl. Phycol, 19, 161-174.
- Ernst, A., Herman, P. & Wollenzien, P. (2005). Nitrate and phosphate affect cultivability of cyanobacteria from environments with low nutrient levels. Applied and environmental microbiology, (71) 6 379-383.
- FAO, MINENERGIA, PNUD, & GEF. (2011). Manual del Biogás. *Proyecto CHI/00/G32*, 120. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>
- Flores-Salgado, G., Thalasso, F., Buitrón, G., Vital-Jácome, M., & Quijano, G. (2021). Kinetic characterization of microalgal-bacterial systems: Contributions of microalgae and heterotrophic bacteria to the oxygen balance in wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 165(October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107819>
- Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental (FCEA), (28 de septiembre de 2021), Agua en el planeta, <https://agua.org.mx/en-el-planeta/>
- Franco-Morgado, M. (2018) *Tratamiento integral de biogás y nutrientes residuales de la digestión anaerobia en un fotoreactor alcalino*. UNAM.
- Franco-Morgado, M., Alcántara, C., Noyola, A., Muñoz, R., & González-Sánchez, A. (2017). A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: Influence of the illumination regime. *Science of the Total Environment*, 592, 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.077>
- Franco-Morgado, M., Tabaco-Angoa, T., Ramírez-García, M. A., & González-Sánchez, A. (2021). Strategies for decreasing the O₂ content in the upgraded biogas purified via microalgae-based technology. *Journal of Environmental Management*, 279(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111813>
- Fuchs, W., & Drosig, B. (2013). Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, 67(9), 1984–1993. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.075>
- García, H. D. (2010). *Evaluación de transferencia de oxígeno en el sistema de tratamiento con lodos activados de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria en la Ciudad de México*. 133.

<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/3715/garciamercado.pdf?sequence=1>

García, J., Green, B. F., Lundsquitt, T., Mujeriego, R., Hernández-Maríné, M., Oswald, W.J. (2006) Long term diurnal variations in contaminant removal in high rate ponds treating urban wastewater. *Bioresource technology* 97, 1709-1715.

Garibay, H.A., Vázquez, D.R., Sánchez, S.M. y Martínez, J. A. (2009). Biodiesel a partir de Microalgas. *Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería*. 13: 38-61.

Geider, R. J. & MacIntyre, H. L. 2002. Physiology and biochemistry of photosynthesis and algal carbon acquisition. In Williams, P. J. LeB., Thomas, D. R. & Reynolds, C. S. [Eds.] *Phytoplankton Productivity and Carbon Assimilation in Marine and Freshwater Ecosystems*. Blackwell Science, London (in press).

González-Sánchez, A., Alcántara, S., Razo-Flores, E., & Revah, S. (2005). Oxygen transfer and consumption in a thiosulfate oxidizing bioreactor with sulfur production. *Letters in Applied Microbiology*, 41(2), 141–146. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2005.01741.x>

Granada-Moreno, C. I., Aburto-Medina, A., de los Cobos Vasconcelos, D., & González-Sánchez, A. (2017). Microalgae community shifts during the biogas upgrading in an alkaline open photobioreactor. *Journal of Applied Microbiology*, 123(4), 903–915. <https://doi.org/10.1111/jam.13552>

Grobbelaar, J. U. (2003). Inorganic Algal Nutrition. In A. Richmond (Ed.), *Handbook of Microalgal Culture* (pp. 123–134). <https://doi.org/10.1002/9780470995280>

Grupo Banco Mundial, (GBM), (20 de septiembre de 2017). Prácticas Mundiales de Agua, *Gestión de los recursos hídricos*, <https://www.bancomundial.org/es/topic/waterresourcesmanagement#1>

Gupta, P. L., Lee, S. M., & Choi, H. J. (2015). A mini review: photobioreactors for large scale algal cultivation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31 (9), 1409-1417. <http://doi.org/10.1007/s11274-015-1892-4>.

Hernández-García, Andrea, Sharon B. Velásquez-Orta, Eberto Novelo, Isaura Yáñez-Noguez, Ignacio Monje-Ramírez, María T. Orta Ledesma, 2019, *Wastewater-leachate treatment by microalgae: Biomass, carbohydrate and lipid production, Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 435-444

Hernández-Pérez, A., & Labbé, J. I. (2014). Microalgas, cultivo y beneficios. *Revista de Biología Marina Y Oceanografía*, 49(2), 157–173. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572014000200001>

Hopkins, W. y Huner, N., (2009) *Introduction to Plant Physiology*. New York: J. Wiley

- Hu Q, Sommerfeld M, Jarvis E, Ghirardi M, Posewitz M, Seibert M & Darzins A (2008) Microalgal triacylglycerol's as feedstock for biofuel production: perspectives and advances. *Plant J.* 54: 621-639.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, (INECC), (2018). Desarrollo de rutas de instrumentación de las contribuciones nacionalmente determinadas en materia de mitigación de gases y compuestos de efecto invernadero (GyCEI) del sector Aguas Residuales de México. *Desarrollo de Rutas de Instrumentación de Las Contribuciones Nacionalmente Determinadas En Materia de Mitigación de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (GyCEI) Del Sector Aguas Residuales de México*, 194. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/461753/Aguas_residuales.pdf
- Kaparaju, P., & Rintala, J. (2013). Generation of heat and power from biogas for stationary applications: Boilers, gas engines and turbines, combined heat and power (CHP) plants and fuel cells. *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*, 404–427. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.404>
- Kazbar, A., Cogne, G., Urbain, B., Marec, H., Le-Gouic, B., Tallec, J., Takache, H., Ismail, A., & Pruvost, J. (2019). Effect of dissolved oxygen concentration on microalgal culture in photobioreactors. *Algal Research*, 39, 101432. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101432>
- Kennes, C.; Veiga, M.C. (2001). *Bioreactors for Waste Gas Treatment*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Khan, S. A., Hussain, M. Z., Prasad, S. y Banerjee, U. C. 2009. Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renew. Sust. Energ.* 13 (9): 2361–2372.
- Kundu, S., Zanganeh, J., & Moghtaderi, B. (2016). A review on understanding explosions from methane-air mixture. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 40, 507–523. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.02.004>
- Lalinde, H., Diego, J., Castro, E., Johel, E., Rangel, C., Sierra, T., Andrés, C., Torrado, A., Karina, M., Sierra, C., Milena, S., Diego, J., Lalinde, H., & Castro, F. E. (2018). Sobre el uso adecuado del coeficiente de correlación de Pearson: definición, propiedades y suposiciones. *Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica*, 37(5), 587–595.
- Latifi, A., Ruiz, M., & Zhang, C. C. (2009). Oxidative stress in cyanobacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 33(2), 258–278. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00134.x>
- Li, Q. Du, W. Liu D. (2008). Perspectives of microbial oils biodiesel production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 80 (5), Pág. 749-756.
- Li, T., Xu, J., Gao, B., Xiang, W., Li, A., & Zhang, C. (2016). Morphology, growth, biochemical composition and photosynthetic performance of *Chlorella vulgaris*

- (Trebouxiophyceae) under low and high nitrogen supplies. *Algal Research*, 16, 481–491. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.04.008>
- Li, X., Li, W., Zhai, J., & Wei, H. (2018). Effect of nitrogen limitation on biochemical composition and photosynthetic performance for fed-batch mixotrophic cultivation of microalga *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology*, 263(May), 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.046>
- Linek, V., Vacek, V., Benes, P. (1987). A Critical Review and Experimental Verification of the Correct Use of the Dynamic Method for the Determination of Oxygen Transfer in Aerated Agitated Vessels to Water, Electrolyte Solutions and Viscous Liquids. *Chem. Eng. J.*, 34, 11-34.
- Linek, V., Benes, P. Vacek, V. (1988b). Dynamic Pressure Method for K_{La} Measurement in Large – Scale Bioreactors. *Biotech. Bioeng.*, 33, 1406-1412
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J., (2003). Brock: Biología de los microorganismos, 10th ed. Pearson Prentice Hall.
- Mandeno G, Craggs R, Ranner C, Sukias J. (2005). Potential biogas scrubbing using a high rate pond. *Water Sci Technol*; (12): 253e6.
- Marcogaz, (2006), Injection of gases from non-conventional sources into gas networks [internet]. Brussels: Marcogaz [cited 2014 March 6]. Available from: <http://www.marcogaz.org/index.php/gas-utilisation>.
- Martinez, A. y Martinez, M. (1999). Efecto del manejo integral de la cuenca del río Texcoco, sobre la producción de agua y sedimentos. *Investigaciones geográficas, UNAM*, (39) 57-63.
- Masojidek, J., Koblizke, M. y Torzill, G. (2004). Photosynthesis in microalgae. Handbook of microalgal culture: Biotechnology and Applied Phycology. Richmond, A., Blackwell Publishing Ltd, Inglaterra. P. 20-39.
- Molina, E., Fernández, J., Ación, F. G., & Chisti, Y. (2001). Tubular photobioreactor design for algal cultures. *Journal of Biotechnology*, 92(2), 113–131. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00353-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00353-4)
- Møller, H. B., Hansen, J. D., & Sørensen, C. A. G. (2007). Nutrient recovery by solid-liquid separation and methane productivity of solids. *Transactions of the ASABE*, 50(1), 193–200.
- Montesinos González, S., Vázquez Cid de León, C., Aguilar Cruz, C., Manzano Herrera, M., & Carazo Luna, J. A. (2017). Situación actual de los fotobiorreactores. *Revista de La Ingeniería Industrial Vol.*, 11(1), 15–21. Retrieved from <https://drive.google.com/drive/folders/0B4GS5FQQLiF9ZkJqbzQ1cmJCRW8>

- Mora, M., Fernández, M., Manuel Gómez, J., Cantero, D., Lafuente, J., Gamisans, X., & Gabriel, D. (2015). Kinetic and stoichiometric characterization of anoxic sulfide oxidation by SO-NR mixed cultures from anoxic biotrickling filters. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(1), 77–87. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5688-5>
- Nagase, H., Yoshihara, K. I., Eguchi, K., Yokota, Y., Matsui, R., Hirata, K., & Miyamoto, K. (1997) Characteristics of biological NOx
- Nelson, D. L., & Cox, M. M. (1994). Transporte electrónico y fosforilación fotosintéticos. In *Bioquímica* (Segundo, p. 1117). Barcelona: Ediciones Omega.
- Olaizola, M. (2003). Commercial development of microalgal biotechnology: from the test tube to the marketplace. *Biomolecular Engineering*, 20(4–6), 459–466. [https://doi.org/10.1016/S1389-0344\(03\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S1389-0344(03)00076-5)
- Orf, I., Klähn, S., Doreen Schwarz, D., Frank, M., Hess, W. R., Hagemann, M., & Kopka, J. (2015). Integrated analysis of engineered carbon limitation in a quadruple CO₂/HCO₃⁻-uptake mutant of *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Plant Physiology*, pp.01289.2015. <https://doi.org/10.1104/pp.15.01289>
- Orlando G, Vives A, Roger A, Yero P, Durand M, Ajani R, (2017) *Modelo dinámico de un fotobiorreactor de capa fina, utilizado para el cultivo de la microalga Chlorella sp. y bacterias en aguas residuales de alta carga orgánica*. 79–94.
- Olanado Komolafe, Sharon B. Velasquez Orta, Ignacio Monje-Ramirez, Isaura Yáñez Noguez, Adam P. Harvey, María T. Orta Ledesma. 2014 “Biodiesel production from indigenous microalgae grown in wastewater”. *Bioresource Technology*.
- Oswald, W.J. (1995) Ponds in the twenty-first century. *Wat. Sci. Tech.* 31 (12): 1-8.
- Pabón Pereira, C. P., Slingerland, M., Van Lier, J. B., & Rabbinge, R. (2013). Anaerobic digestion as a key technology for biomass valorization: Contribution to the energy balance of biofuel chains. *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*, (Wwf 2008), 166–188. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1.166>
- Park, J. B. K., Craggs, R. J., & Shilton, A. N. (2011). Recycling algae to improve species control and harvest efficiency from a high rate algal pond. *Water Research*, 45(20), 6637–6649. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.042>
- Panuccio, M. R., Papalia, T., Attinà, E., Giuffrè, A., & Muscolo, A. (2019). Use of digestate as an alternative to mineral fertilizer: effects on growth and crop quality. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 65(5), 700–711. <https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1520980>

- Pavlostathis, S. G., & Giraldo-Gomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 24(8), 35–59. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0217>
- Pérez-Urria Carril, E. (2009). Fotosíntesis: Aspectos Básicos. *Reduca (Biología)*, 2(3), 1–47.
- Peterhansel, C., Horst, I., Niessen, M., Blume, C., Kebeish, R., Kreuzaler, F., & Kürkcüoglu, S. (2010). Photorespiration. *BioOne*, (8), 1–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1199/tab.0130>
- Peterson, A. (2013). Biogas cleaning. In *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.329>
- Ramírez, A., (2018) “Evaluación cinética de un sistema alcalino-microalgal aplicado en el tratamiento de biogás”, Instituto de Ingeniería, UNAM, CDMX.
- Rocher Rivas R., (2020), Desulfuración e incremento de poder calorífico en un reactor algal de alta tasa: estudio de dos configuraciones de módulo de absorción, Instituto de Ingeniería, UNAM, Juriquilla, Qro.
- Rodero, M. del R., Posadas, E., Toledo-Cervantes, A., Lebrero, R., Muñoz, R., (2018), Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research* 33: 284-290.
- Rodero, M. del R., Lebrero, R., Serrano, E., Lara, E., Arbib, Z., García-Encina, P. A., & Muñoz, R. (2019). Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresource Technology*, 279(January), 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.110>
- Rodero, M. del R., Severi, C. A., Rocher-Rivas, R., Quijano, G., & Muñoz, R. (2020). Long-term influence of high alkalinity on the performance of photosynthetic biogas upgrading. *Fuel*, 281(April), 118804. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118804>
- Rutledge B. California biogas industry assessment White paper [internet]. Pasadena: WestStart-CALSTART [cited 2014 March 7]. Available from: http://www.calstart.org/Libraries/Publications/California_Biogas_Industry_Assessment_White_Paper.sflb.ashx.
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1633–1645. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- Sacristán de Alva, Manuel; Luna Pabello, Víctor Manuel; Orta Ledesma, María Teresa; Cruz Gómez, Modesto Javier. (2018), “Carbon, nitrogen and phosphorus removal, and lipid production by three saline microalgae grown in synthetic wastewater irradiated with different photo fluxes”. *Algal Research*

- Sánchez, E., Milán, Z., Borja, R., Weiland, P., & Rodríguez, X. (1995). Piggery waste treatment by anaerobic digestion and nutrient removal by ionic exchange. *Resources, Conservation and Recycling*, 15(3–4), 235–244. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(95\)00033-X](https://doi.org/10.1016/0921-3449(95)00033-X)
- Sánchez-zurano, A., Rodríguez-miranda, E., Guzmán, J. L., Acién-fernández, F. G., Fernández-sevilla, J. M., & Grima, E. M. (2021). Abaco: A new model of microalgae-bacteria consortia for biological treatment of wastewaters. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(3), 1–24. <https://doi.org/10.3390/app11030998>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Shomaker, A.; Boerboom, A.; Visser, A.; Pfeifer, A. (2000). *Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks technical summary on gas treatment*. AD_NETT Project FAIR-CT96-2083 (DG12-SSMI).
- Sobotka, M., Prokop, A., Dunn, I.J., A. (1982). Review of methods for the measurement of oxygen transfer in microbial systems. *Annual Reports on Fermentation Processes*, 5, 127-204.
- Souza, J., Luna, W. H. D., & Schaeffer, L. (2012). Biogas Compression System. *Energías Renovables y Medio Ambiente*, 29, 13–17.
- Sun, Z., Liang, H., Liu, J., & Shi, G. (2017). Estimation of photosynthetically active radiation using solar radiation in the UV–visible spectral band. *Solar Energy*, 153, 611–622. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.06.007>
- Strahle, W.C. (1993). *An Introduction to Combustion*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam
- Tilche, A., & Galatola, M. (2008). The potential of bio-methane as bio-fuel/bio-energy for reducing greenhouse gas emissions: A qualitative assessment for Europe in a life cycle perspective. *Water Science and Technology*, 57(11), 1683–1692. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.039>
- Toledo-Cervantes, A., Serejo, M. L., Blanco, S., Pérez, R., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2016). Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control. *Algal Research*, 17, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.04.017>
- Tokusoglu, O. y Unal, M. (2003), “Biomass Nutrient Profiles of Three Microalgae: Spirulina plantesis, Chlorella vulgaris, and Isochrysis galbana”, *Journal of Food Science*.

Blackwell Publishing Ltd, 68(4), pp.1144-1148. doi:10.1111/j.1365-2621.2003.tb09615.x.

Tomas, M.; Fortuny, M.; Lao, C.; Gabriel, D.; Lafuente, J.; Gamisans, X. (2009). *Technical and economic study of a full-scale biotrickling filter for H₂S removal from biogas*. *Water Practice and Technology* 4 (2).

Toro-Huertas, E. I., Franco-Morgado, M., de los Cobos Vasconcelos, D., & González-Sánchez, A. (2019). Photorespiration in an outdoor alkaline open-photobioreactor used for biogas upgrading. *Science of the Total Environment*, 667, 613–621. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.374>

Torres, A., Feroso, F., Rincon, B., Bartacek, J., Borja, R. y Jeison, D. (2013). Challenges for cost-effective microalgae anaerobic digestion. *Biodegradation-Engineering and Technology*, 140-159.

Tuffile, C., Pinho, F. (1970). Determination of Oxygen Transfer Coefficients in Viscous Streptomycete Fermentations. *Biotech. Bioeng.*, 12, 849-871.

Ugwu, C.U., Aoyagi, H., Uchiyama, H., (2008). 99, pp. 4021-4028. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*, 99, pp. 4021-4028.

United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, (UNESCO), (2017), *Las Aguas Residuales El Recurso Desaprovechado*.

Van Den Hoek, C., Mann, D. & Jhans, H. (2002). *Algae an introduction to phycology*, EU: doctorate. España, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, p.45-47.

Varnero, M.T.; Carú, M.; Galleguillos, K.; Achondo, P. (2012). *Tecnologías disponibles para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica*. *Información Tecnológica* 23: 31-40.

World Bank Group. (20 de Septiembre del 2017). *Water Resources Management*. Washington DC. World Bank Group Water Global Practice. Recuperate de <https://www.worldbank.org/en/topic/waterresourcesmanagement>

Anexo 1: Propuesta y dimensionamiento para una columna de absorción comercial.

Con esta concentración de metano obtenida mayor al 70%v/v requerida por TESpower® se tiene la capacidad de generar 62 KWe con un flujo alrededor de los 26 m³ h⁻¹, esto conforme a los parámetros de diseño sugeridos por TESpower®. Para generar este flujo de biogás se requiere una columna de absorción de mayores dimensiones.

$$TRLV = 23 \text{ min} = 0.383 \text{ h}$$

$$TRLV = \frac{Vc}{Fg} \rightarrow Vc = Fg * TRLV = 26 \frac{m^3}{h} * 0.383 \text{ h} = 9.958 \text{ m}^3$$

Donde:

TRLV: Tiempo de retención de lecho vacío usado en este trabajo [h]

Fg: Flujo de biogás [m³ h⁻¹]

Vc: Volumen de columna [L]

Con una relación propuesta por (Franco-Morgado, 2018) de L/D=16

$$Vc = L * A \rightarrow Vc = L * \frac{\pi * D^2}{4} \rightarrow Vc = L * \frac{\pi * \left(\frac{L}{1.75}\right)^2}{4} \rightarrow L = 14.80 \text{ m}$$

$$D = \frac{L}{16} = \frac{14.8 \text{ m}}{16} = 0.93 \text{ m}$$

Por lo tanto, se podrían hacer ocho columnas de absorción de 1.85 m de alto y 0.95 m de diámetro para satisfacer la demanda de 62 KWe con un flujo de 26 m³ h⁻¹ o bien se puede optar por un buen almacenamiento del biogás tratado para su posterior uso.

Para poder tratar este flujo de biogás se requiere redimensionar el HRAP donde crecerá el CAM, usando los parámetros con que se trabajaron en esta investigación, y manteniendo la misma capacidad de eliminación conforme al tratamiento T5. Entonces para el escalamiento, se hace una relación donde 0.35 L de columna de absorción corresponden a 25 L de HRAP, por lo tanto, para esta nueva columna de absorción de 9.96 m³ se va a requerir un volumen de 711 m³ de HRAP.

(Franco- Morgado, 2018) reporta una relación de HRAP L/W = 10.41 con una profundidad de 0.16 cm mientras que (Bahr et al., 2014) tiene una relación L/W= 5 con una profundidad de 20 cm.

$$V_{HRAP} = 711 \text{ m}^3 \rightarrow V_{HRAP} = L * w * h$$

Donde:

h= Altura del HRAP 0.16 [m]

L= Largo del HRAP [m]

W= Ancho del HRAP [m]

Utilizando una relación de $L/W = 10.41$

$$V_{HRAP} = 10.41w * w * h \rightarrow w == 7.3 \approx 7.5 m$$

$$L = 10.41w = 10.41 * 7.3 m = 76 m$$

Por lo tanto, se proponen 8 HRAP de 7.5 metros de ancho (W), 76 metros de largo (L) y 0.16 m de alto (h).

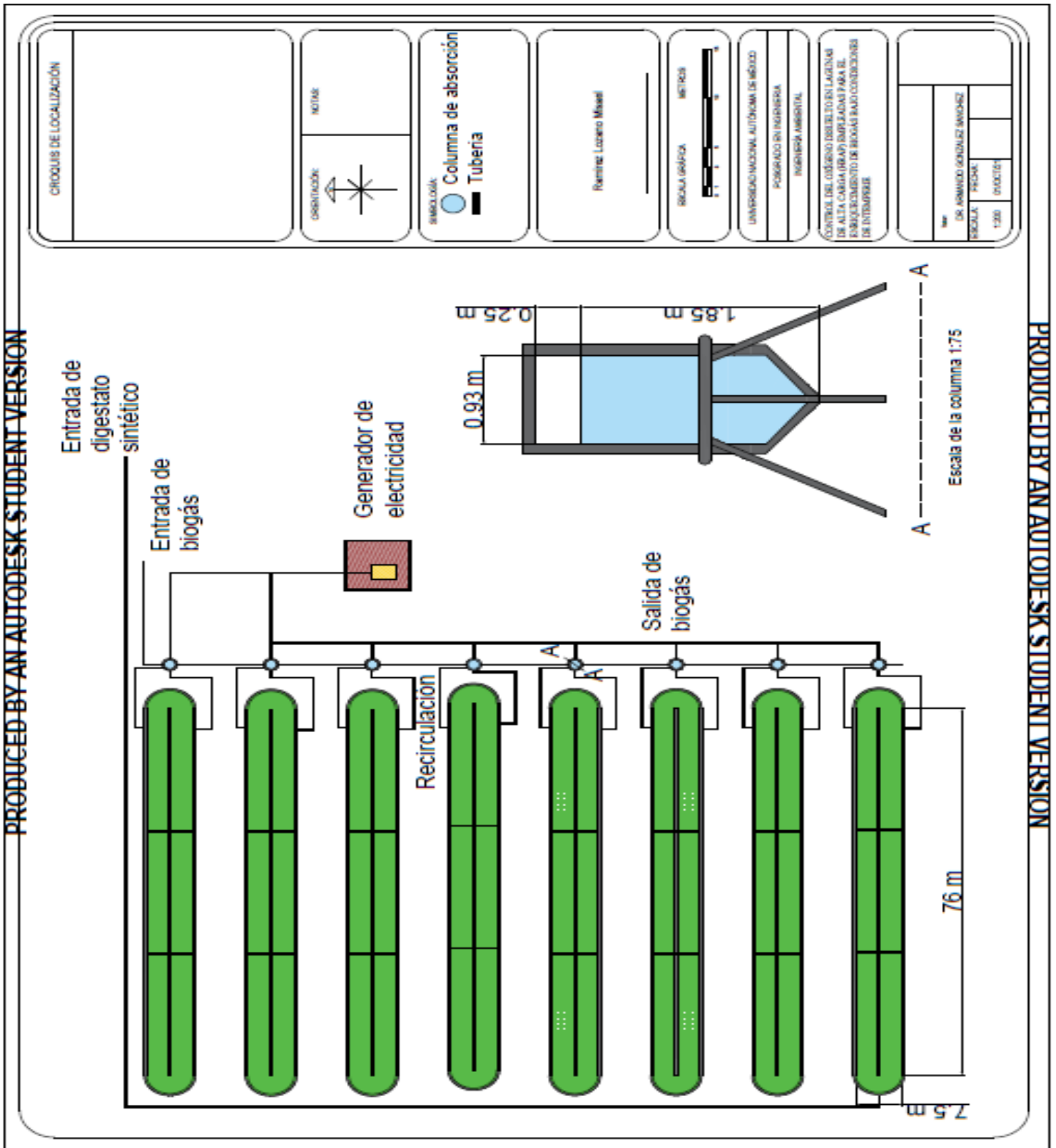
Para un volumen de 91.2 m³ por cada HRAP y con una carga de nitrógeno conocida utilizada en este trabajo de 0.0466 gNT L⁻¹ d⁻¹ se puede obtener el flujo necesario para operar cada fotobiorreactor:

$$C_{NT} = \frac{Q_{NT} * V_{HRAP}}{F_L} \rightarrow F_L = \frac{Q_{NT} * V_{HRAP}}{C_{NT}} = \frac{0.0.023 \frac{gNT}{L d} * 91200 L}{0.463 \frac{g}{L}}$$
$$= 4.5 \frac{m^3}{d} \text{ por cada HRAP}$$

Se requiere de un área superficial para los HRAP de 4560 m².

A continuación, se propone en un plano un dimensionamiento de la planta de tratamiento de biogás para enriquecerlo, sin considerar la procedencia del biogás ni del digestato provenientes de una planta de tratamiento de agua residual con digestores anaerobios.

Anexo 2: Plano de la propuesta para el aprovechamiento del biogás enriquecido



Anexo 3: Parámetros relacionados con la operación del modelo para cada tratamiento

Tabla 0-1 Parámetros físicos de modelación y condiciones de operación

Parámetros	Descripción	Valores	Unidades	Referencia
Parámetros físicos de la columna de absorción				
V_c	Volumen de la columna	0.35	L	Evaluado experimentalmente
D_c	Diámetro interno	0.019	M	Evaluado experimentalmente
L_c	Largo de la columna	0.80	M	Evaluado experimentalmente
E_{gc}	Fracción del volumen de gas en el volumen de la columna	0.05	-	Evaluado experimentalmente
E_{lc}	Fracción del volumen de líquido en el volumen de la columna	0.95	-	Evaluado experimentalmente
Parámetros físicos del HRAP				
V_h	Volumen del HRAP	25	L	Evaluado experimentalmente
L_{HRAP}	Largo del HRAP	1.20	M	Evaluado experimentalmente
A_{HRAP}	Ancho del HRAP	0.24	M	Evaluado experimentalmente
E_{gHRAP}	Fracción del volumen de gas en el volumen de la columna	0.05	-	Evaluado experimentalmente
E_{lHRAP}	Fracción del volumen de líquido en el volumen de la columna	0.95	-	Evaluado experimentalmente
Parámetros físicos de los pozos de desorción				
V_m	Volumen de los pozos	3.036	L	Evaluado experimentalmente
D_m	Diámetro de los pozos	0.08	M	Evaluado experimentalmente
L_m	Largo de los pozos	0.32	M	Evaluado experimentalmente
E_{gc}	Fracción del volumen de gas en el volumen de la columna	0.05	-	Evaluado experimentalmente
E_{lc}	Fracción del volumen de líquido en el volumen de la columna	0.95	-	Evaluado experimentalmente
Coefficiente global de transferencia de masa ($K_L a$)				
$K_L a_c$	Coefficiente global de la columna	899	d ⁻¹	Evaluado experimentalmente
$K_L a_H$	Coefficiente global del HRAP	20	d ⁻¹	Franco-Morgado, 2018
$K_L a_m$	Coefficiente global del pozo de desorción	458	d ⁻¹	Evaluado experimentalmente
$K_L a_{mc}$	Coefficiente global de la columna empacada	153	d ⁻¹	Ajustado

Continuación de la tabla 8-1 Parámetros físicos de modelación y condiciones de operación				
Condiciones generales de operación				
G	Flujo de alimentación de biogás	22	L d ⁻¹	Evaluado experimentalmente
F	Flujo de alimentación de digestato sintético o medio mineral	2.9	L d ⁻¹	Evaluado experimentalmente
Fr	Flujo de recirculación entre el HRAP y la columna de absorción	22	L d ⁻¹	Evaluado experimentalmente
ON	Activación de los pozos	0 o 1	-	-
COT_j	Activación de alimentación con digestato	0 o 1	-	-
Concentración de digestato sintético				
COT_{in}	Concentración de COT como acetato de sodio	24.94	mg L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
SNT_{in}	Concentración de amonio	152.1	mg L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
SH₂S_{in}	Concentración de H ₂ S	0	mg L ⁻¹	-
SOD_{in}	Concentración de oxígeno disuelto	0	mg L ⁻¹	-
Concentración de biogás sintético				
C_{O₂in}	Concentración de oxígeno	0	mg L ⁻¹	-
C_{CO₂in}	Concentración de bióxido de carbono	230	mg L ⁻¹	-
C_{H₂S_{in}}	Concentración de ácido sulfhídrico	5.37	mg L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
C_{NH₃in}	Concentración de amonio	0	mg L ⁻¹	-
Concentración del medio mineral				
IC_{in}	Concentración de carbón inorgánico	2060.89	mg L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
NO₃D_s	Concentración de nitrógeno total	346.19	mg L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
Concentración de compuestos en el aire				
O₂aire	Concentración de oxígeno en el aire	208.89	mg L ⁻¹	-
CO₂aire	Concentración de dióxido de carbono en el aire	0.4513	mg L ⁻¹	-
H₂S_{aire}	Concentración de ácido sulfhídrico en el aire	0	mg L ⁻¹	-
NH₃aire	Concentración de amonio en el aire	0	mg L ⁻¹	-

Tabla 0-2 Parámetros químicos y biocinéticos para la operación del modelo por tratamiento

Constantes biocinéticas y químicas				
Z	Profundidad del HRAP	1.5	Dm	Toro-Huertas, 2019
Ksav	Constante de atenuación de irradiancia	87.542	$\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}$	Toro-Huertas, 2019
R_{O_2-COT}	Consumo máximo de oxígeno para oxidar el acetato de sodio	337.51	mg d^{-1}	Estequiometrico
R_{O_2-S}	Consumo máximo de oxígeno para oxidar el ácido sulfhídrico	111.3525	mg d^{-1}	Estequiometrico
R_{O_2-NT}	Consumo máximo de oxígeno para oxidar el amoniaco	4.57	mg d^{-1}	Estequiometrico
R_{O_2-cons}	Consumo de oxígeno por respiración endógena	0.00245	$\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$	Ajustado
Tratamiento 1				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	28.93	$^{\circ}\text{C}$	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	9.05	$^{\circ}\text{C}$	Evaluado experimentalmente
pHc	pH constante en la columna de absorción	9.38	-	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	0.67	gSST L^{-1}	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	$3.2*0.67/Cb$	$\text{dm}^2\text{ gSST}^{-1}$	Toro-Huertas, 2019 (Ajustado)
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.0507	$\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$	Ajustado
Tratamiento 2				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	26.18	$^{\circ}\text{C}$	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	7.84	$^{\circ}\text{C}$	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	0.69	gSST L^{-1}	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	$3.2*0.67/Cb$	$\text{dm}^2\text{ gSST}^{-1}$	Toro-Huertas, 2019
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.0507	$\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$	Validado a T1

Continuación de la tabla 8-2 Parámetros químicos y biocinéticos para la operación del modelo por tratamiento				
Tratamiento 3				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	25	° C	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	8.37	° C	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	0.61	gSST L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	$3.2*0.67/Cb$	dm ² gSST ⁻¹	Toro-Huertas, 2019
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.0507	mol L ⁻¹ d ⁻¹	Validado a T1
Tratamiento 4				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	29.47	° C	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	3.96	° C	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	0.77	gSST L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	$3.2*0.67/Cb$	dm ² gSST ⁻¹	Toro-Huertas, 2019
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.117	mol L ⁻¹ d ⁻¹	Validado a T1
Tratamiento 5				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	31.32	° C	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	10.95	° C	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	1.7	gSST L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	$1.94*1.46/Cb$	dm ² gSST ⁻¹	Validado a T6
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.11	mol L ⁻¹ d ⁻¹	Validado a T6
Tratamiento 6				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	30.84	° C	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	10.95	° C	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	1.46	gSST L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	$1.94*1.46/Cb$	dm ² gSST ⁻¹	Ajustado
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.11	mol L ⁻¹ d ⁻¹	Ajustado

Continuación de la tabla 8-2 Parámetros químicos y biocinéticos para la operación del modelo por tratamiento				
Tratamiento 7				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	32	° C	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	9.6	° C	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	1.03	gSST L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	1.94*1.46/Cb	dm ² gSST ⁻¹	Validado a T6
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.11	mol L ⁻¹ d ⁻¹	Validado a T6
Tratamiento 8				
Tmax	Temperatura máxima en el lapso del tratamiento	33.7	° C	Evaluado experimentalmente
Tmin	Temperatura mínima en el lapso del tratamiento	13	° C	Evaluado experimentalmente
Cb	Concentración de biomasa medida en SST	1.21	gSST L ⁻¹	Evaluado experimentalmente
W	Constante de atenuación	1.94*1.46/Cb	dm ² gSST ⁻¹	Validado a T6
RO_{2max}	Producción máxima de oxígeno	0.11	mol L ⁻¹ d ⁻¹	Validado a T6

Tabla 0-3 Ecuaciones consideradas para el modelo generales y por tratamiento

Ecuaciones ambientales, químicas y biocinéticas				
Parámetros	Descripción	Ecuación	Unidades	Referencia
Vgc	Volumen de gas en la columna	$Vgc = Vc * Eg$	L	-
Vlc	Volumen de líquido en la columna	$Vlc = Vc - Vgc$	L	-
Vlh	Volumen de líquido en el HRAP	$Vlh = Vh * El$	L	-
Vlt	Volumen total del líquido	$Vlt = Vlc + Vlm + Vlh$	L	-
T	Temperatura	$T = Tc + 273.15$	K	-
Tc	Temperatura	$Tc = \frac{1.01 * (Tmax + Tmin)}{2} - \frac{Tmax + Tmin}{4} * \text{sen}\left(\frac{2\pi * 86400}{8000} * TIME\right)$	° C	Ajustado
Iextj	Modelo de la irradiancia	$19521*time^6 - 120734*time^5 + 278579*time^4 - 292632*time^3 + 134244*time^2 - 19706*time + 460.16$	μmol m ⁻² s	Ajustado

Continuación de la tabla 8-3 Ecuaciones consideradas para el modelo generales y por tratamiento				
Ecuaciones ambientales, químicas y biocinéticas				
Parámetros	Parámetros	Parámetros	Parámetros	
Iext	Irradiancia aproximada	$I_{ext} = \text{if } I_{extj} \leq 0 \text{ then } 0 \text{ else } I_{extj}$	$\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}$	-
RO ₂	Tasa de producción volumétrica de oxígeno	$R_{O_2} = R_{O_2max} * Re1 * \left(\frac{I_{av}}{K_{sav} + I_{av}}\right) * Cb$	-	Modificado Toro-Huertas, 2019
Re1	Variable dependiente de la temperatura	$Re1 = \text{if } Re \leq 0 \text{ then } 0 \text{ else } Re$	-	-
Re	Variable dependiente de la temperatura	$Re = (A1 * expFa) + (A2 * expDo)$	-	Toro-Huertas, 2019
Fa	Variable dependiente de la temperatura	$Fa = \frac{-Tc}{10.72974}$	-	Toro-Huertas, 2019
Do	Variable dependiente de la temperatura	$Do = \frac{-Tc}{10.94784}$	-	Toro-Huertas, 2019
Iav	Irradiancia media que influye en la actividad fotosintética	$I_{av} = I_{ext} * exp(-z * Cb * w)$	$\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}$	Toro-Huertas, 2019
IC _{in}	Equilibrio químico del CO ₂ y el CI en el medio	$IC_{in} = \left(\frac{OD}{1000 * 44}\right) * (1 + pH1 + pH2) * (1000 * 12)$	-	Toro-Huertas, 2019
pH1	Variable dependiente del pH en la columna	$pH1 = \frac{K1}{Hc}$	-	-
pH2	Variable dependiente del pH en la columna	$pH1 = \frac{K1 * K2}{Hc^2}$	-	-
Hc	Variable dependiente del pH en la columna	$Hc = 10^{-pHc}$	-	-
Hm	Variable dependiente del pH en la columna	$Hm = 10^{-pHm}$	-	-

Continuación de la tabla 8-3 Ecuaciones consideradas para el modelo generales y por tratamiento				
Ecuaciones ambientales, químicas y biocinéticas				
Parámetros	Parámetros	Parámetros	Parámetros	Parámetros
Tratamiento 1				
pHmh	pH en el HRAP	$-2.2131 \cdot \text{time}^6 + 15.058 \cdot \text{time}^5 - 38.552 \cdot \text{time}^4 + 45.785 \cdot \text{time}^3 - 24.79 \cdot \text{time}^2 + 4.8493 \cdot \text{time} + 9.4099$	-	Ajustado de evaluación experimental
Tratamiento 2				
pHmc	pH en la columna	$-2.5616 \cdot \text{time}^6 + 16.027 \cdot \text{time}^5 - 37.588 \cdot \text{time}^4 + 40.474 \cdot \text{time}^3 - 19.419 \cdot \text{time}^2 + 3.1648 \cdot \text{time} + 9.4016$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-2.4207 \cdot \text{time}^6 + 15.939 \cdot \text{time}^5 - 39.455 \cdot \text{time}^4 + 45.098 \cdot \text{time}^3 - 23.253 \cdot \text{time}^2 + 4.2348 \cdot \text{time} + 9.4274$	-	Ajustado de evaluación experimental
Tratamiento 3				
pHmc	pH en la columna	$-2.4312 \cdot \text{time}^6 + 15.599 \cdot \text{time}^5 - 37.517 \cdot \text{time}^4 + 41.441 \cdot \text{time}^3 - 20.374 \cdot \text{time}^2 + 3.3605 \cdot \text{time} + 9.3072$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-1.4173 \cdot \text{time}^6 + 9.8213 \cdot \text{time}^5 - 25.471 \cdot \text{time}^4 + 30.401 \cdot \text{time}^3 - 16.319 \cdot \text{time}^2 + 3.0783 \cdot \text{time} + 9.419$	-	Ajustado de evaluación experimental
Tratamiento 4				
pHmc	pH en la columna	$-3.705 \cdot \text{time}^6 + 23.713 \cdot \text{time}^5 - 56.799 \cdot \text{time}^4 + 62.358 \cdot \text{time}^3 - 30.436 \cdot \text{time}^2 + 5.0655 \cdot \text{time} + 9.5554$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-2.5844 \cdot \text{time}^6 + 17.862 \cdot \text{time}^5 - 46.186 \cdot \text{time}^4 + 54.999 \cdot \text{time}^3 - 29.58 \cdot \text{time}^2 + 5.6842 \cdot \text{time} + 9.4873$	-	Ajustado de evaluación experimental

Continuación de la tabla 8-3 Ecuaciones consideradas para el modelo generales y por tratamiento				
Ecuaciones ambientales, químicas y biocinéticas				
Parámetros	Parámetros	Parámetros	Parámetros	Parámetros
pHmc	pH en la columna	$-5.7964 \cdot \text{time}^6 + 36.492 \cdot \text{time}^5 - 86.373 \cdot \text{time}^4 + 94.426 \cdot \text{time}^3 - 46.532 \cdot \text{time}^2 + 8.0209 \cdot \text{time} + 9.8351$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-3.5414 \cdot \text{time}^6 + 22.516 \cdot \text{time}^5 - 53.876 \cdot \text{time}^4 + 59.638 \cdot \text{time}^3 - 29.855 \cdot \text{time}^2 + 5.2728 \cdot \text{time} + 9.72$	-	Ajustado de evaluación experimental
Tratamiento 6				
pHmc	pH en la columna	$-5.2433 \cdot \text{time}^6 + 34.021 \cdot \text{time}^5 - 82.837 \cdot \text{time}^4 + 92.824 \cdot \text{time}^3 - 46.549 \cdot \text{time}^2 + 8.0064 \cdot \text{time} + 9.6224$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-2.7861 \cdot \text{time}^6 + 18.219 \cdot \text{time}^5 - 44.741 \cdot \text{time}^4 + 50.666 \cdot \text{time}^3 - 25.808 \cdot \text{time}^2 + 4.597 \cdot \text{time} + 9.5907$	-	Ajustado de evaluación experimental
Tratamiento 7				
pHmc	pH en la columna	$-6.2121 \cdot \text{time}^6 + 40.144 \cdot \text{time}^5 - 97.63 \cdot \text{time}^4 + 109.78 \cdot \text{time}^3 - 55.68 \cdot \text{time}^2 + 9.8708 \cdot \text{time} + 9.3304$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-2.6637 \cdot \text{time}^6 + 17.751 \cdot \text{time}^5 - 44.581 \cdot \text{time}^4 + 51.919 \cdot \text{time}^3 - 27.449 \cdot \text{time}^2 + 5.1732 \cdot \text{time} + 9.354$	-	Ajustado de evaluación experimental
Tratamiento 8				
pHmc	pH en la columna	$-7.5388 \cdot \text{time}^6 + 46.549 \cdot \text{time}^5 - 107.61 \cdot \text{time}^4 + 114.15 \cdot \text{time}^3 - 54.072 \cdot \text{time}^2 + 9.0261 \cdot \text{time} + 9.633$	-	Ajustado de evaluación experimental
pHmh	pH en el HRAP	$-2.7286 \cdot \text{time}^6 + 16.813 \cdot \text{time}^5 - 38.886 \cdot \text{time}^4 + 41.477 \cdot \text{time}^3 - 19.858 \cdot \text{time}^2 + 3.2664 \cdot \text{time} + 9.6657$	-	Ajustado de evaluación experimental

Tabla 0-4 Constantes de solubilidad

Constantes de solubilidad				
Parámetros	Descripción	Ecuación	Unidades	Referencia
H_{O_2}	Constante de solubilidad del oxígeno	$1.2 * 10^{-5} * exp\left(1700\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) * 2271.1$	$\frac{C_L}{C_G}$	Sander, R, 2015
H_{CO_2}	Constante de solubilidad del bióxido de carbono	$3.3 * 10^{-4} * exp\left(2600\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) * 2271.1$	$\frac{C_L}{C_G}$	Sander, R, 2015
H_{H_2S}	Constante de solubilidad del ácido sulfhídrico	$1 * 10^{-3} * exp\left(2100\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) * 2271.1$	$\frac{C_L}{C_G}$	Sander, R, 2015
H_{NH_4}	Constante de solubilidad del amonio	$5.9 * 10^{-1} * exp\left(4200\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) * 2271.1$	$\frac{C_L}{C_G}$	Sander, R, 2015