



Modelo cinético de la digestión anaerobia basado en la bioenergética de los microorganismos

Hender Albeyro Amaranto Alzate

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Gestión Ambiental

Asesor

Darío Naranjo Fernández, Doctor (PhD) en Ingeniería Hidráulica y Saneamiento

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Maestría en Gestión Ambiental
Medellín, Antioquia, Colombia
2022

Cita	Amaranto Alzate, 2022)
Referencia	Amaranto Alzate, H. (2022). <i>Modelo cinético de la digestión anaerobia basado en la bioenergética de los microorganismos</i> [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Maestría en Gestión Ambiental, Cohorte II.

Grupo de Investigación Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON)



Centro de Documentación de Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla

Jefe departamento: Julio Eduardo Cañón Barriga.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

*Somos polvo de estrellas que piensa
acerca de las estrellas. Somos la forma
en la que el universo se piensa a sí mismo.
Carl Sagan*

*Cuando un hombre sabe para donde va,
el mundo entero se aparta para darle paso
Bertrand Russell*

A mis padres Luz Amada y Jesús Emel por su devoción, entrega y orientación humana, Jennifer por su apoyo, Maxi por ser mi motivación e inspiración, mi hermana Lira y Nico por ser parte de mi núcleo, abuelos (Pipi, Polo, Delfa y Dolly) por haberme brindado un amor perdurable, familiares, verdaderos amigos, equipo de trabajo Cornare, docentes de la UN, Sena y UdeA, Darío mi asesor por su abnegación, bomberos Copacabana, Fondo Beca de Maestría Universidad de Antioquia, GDCON y todos aquellos que han ayudado a modelar mi universo.

LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE ESTE DOCUMENTO ES AUTORIZADO POR MEDIO VIRTUAL O FÍSICO, PARA FINES DE INVESTIGACIÓN O ESTUDIO SIEMPRE Y CUANDO SEA CITADA LA FUENTE.

**MODELO CINÉTICO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA BASADO EN LA BIOENERGÉTICA DE LOS
MICROORGANISMOS**

Presentado por
Hender Albeyro Amaranto Alzate
Maestría en Gestión Ambiental
Escuela Ambiental

Proyecto de Investigación

Director
Darío Naranjo Fernández
M.Sc., Ph.D. en Ingeniería Hidráulica y Saneamiento



UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
Medellín, 2022**

RESUMEN

Las aguas residuales, carbohidratos y residuos sólidos mediante tratamientos y condiciones de operación adecuadas permiten la transformación de la materia orgánica en una fuente de energía limpia en forma de hidrógeno y metano. Sin embargo, se deben establecer las posibles rutas metabólicas para estimar las eficiencias energéticas y los rendimientos de los productos de la digestión anaerobia. Para esto, se han desarrollado modelos generados desde la experimentación, ajuste de parámetros cinéticos y muchos de ellos parten desde el uso de la estequiometría ideal. Por tanto, el objetivo de este proyecto es el de proponer un modelo cinético con una estequiometría obtenida a través de un modelo biotermodinámico para los procesos anaeróbicos de la transformación de la materia orgánica utilizando como sustrato base la glucosa. Como primer resultado de esta investigación, se formuló un modelo cinético no estructurado/no segregado, continuo en el tiempo, sencillo y con gran aproximación a los resultados obtenidos con modelos de uso común como el logístico para biomasa, diferencial para sustrato y Luedeking-Piret para metano. Al comparar este modelo enfocado desde la perspectiva de la bioquímica (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) con uno desde la ingeniería de procesos como el elaborado por García (1999) que es un modelo no estructurado/segregado que incluye diferentes fases con varias constantes cinéticas para cada una de ellas, permite obtener resultados similares y elaborar ecuaciones cinéticas de primer orden con un menor grado de complejidad y mayor comprensión de los fenómenos biocinéticos presentados en la conversión de la materia orgánica anaeróbicamente. Las correlaciones obtenidas con el modelo cinético desarrollado para biomasa total, consumo de sustrato y generación de metano fueron de 0.6818, 0.9702 y 0.9504 respectivamente. Como aporte o contribución se considera que los modelos construidos son capaces de reproducir datos experimentales de la digestión anaerobia con un poco más de precisión que el error experimental, partiendo desde la teoría y de la estequiometría de un modelo biotermodinámico como el desarrollado por Naranjo (2018) que incluye diferentes balances de masa y energía para estimar la producción celular y las eficiencias energéticas de las reacciones biológicas.

Palabras claves: Digestión anaerobia, modelo biotermodinámico, modelos no estructurados / no segregados, modelos no estructurados / segregados.

ABSTRACT

Wastewater, carbohydrates and solid waste through appropriate treatment and operating conditions allow the transformation of organic matter into a clean energy source in the form of hydrogen and methane. However, possible metabolic pathways need to be established to estimate energy efficiencies and yields of anaerobic digestion products. For this, models generated from experimentation, adjustment of kinetic parameters have been developed and many of them start from the use of ideal stoichiometry. Therefore, the objective of this project is to propose a kinetic model with a stoichiometry obtained through a biothermodynamic model for the anaerobic processes of the transformation of organic matter using glucose as the base substrate. As a first result of this research, an unstructured/non-segregated kinetic model was formulated, continuous in time, simple and with great approximation to the results obtained with commonly used models such as the logistic for biomass, differential for substrate and Luedeking-Piret. for methane. When comparing this model focused from the perspective of biochemistry (hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis) with one from process engineering such as the one elaborated by García (1999), which is an unstructured/segregated model that includes different phases with several constants kinetic equations for each one of them, allows to obtain similar results and to elaborate first order kinetic equations with a lower degree of complexity and greater understanding of the biokinetic phenomena presented in the conversion of organic matter anaerobically. The correlations obtained with the kinetic model developed for total biomass, substrate consumption and methane generation were 0.6818, 0.9702 and 0.9504, respectively. As a contribution, it is considered that the built models are capable of reproducing experimental data of anaerobic digestion with a little more precision than the experimental error, starting from the theory and the stoichiometry of a biothermodynamic model such as the one developed by Naranjo (2018).) that includes different mass and energy balances to estimate cell production and energy efficiencies of biological reactions.

Keywords: Anaerobic digestion, biothermodynamic model, non-structured / non-segregated models, unstructured / segregated models.

TABLA DE CONTENIDO

GENERALIDADES.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
3. OBJETIVOS	12
3.1. OBJETIVO GENERAL	12
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4. METODOLOGÍA.....	13
4.1. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO	14
5. MARCO TEÓRICO: DIGESTIÓN ANAEROBIA	17
5.1. ETAPAS DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	17
5.2. MODELOS PARA LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	19
5.3. MODELO BIOTERMODINÁMICO	21
CAPÍTULO 1	25
6. DATOS PARA FERMENTACIÓN OSCURA	26
6.1. ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO.....	26
6.2. DATOS DE HIDRÓGENO PRODUCIDO EN REACTOR ACIDOGÉNICO	27
6.2.1. Análisis estadístico obtención de hidrógeno	31
6.2.1.1. <i>Histograma y normalidad</i>	31
6.2.1.2. <i>Cajas y bigotes</i>	32
6.2.1.3. <i>Gráficas de efectos principales</i>	35
6.3. DATOS DE HIDRÓGENO PRODUCIDO EN REACTOR ACIDOGÉNICO ACOPLADO A REACTOR METANOGÉNICO PARA OBTENER METANO	38
6.3.1. Análisis estadístico de hidrógeno que posteriormente se utilizó para obtener metano	38
6.3.1.1. <i>Histograma y normalidad</i>	38
6.3.1.2. <i>Cajas y bigotes</i>	40
6.4. CONCLUSIONES	42
7. DATOS PARA DIGESTIÓN ANAEROBIA.....	44
7.1. ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO.....	44
7.2. DATOS OBTENCIÓN DE METANO EN DOS ETAPAS	47
7.2.1. Análisis estadístico obtención de metano en dos etapas	47
7.2.1.1. <i>Histograma y normalidad</i>	47
7.2.1.2. <i>Cajas y bigotes</i>	47
7.2.1.3. <i>Gráficas de efectos principales</i>	53
7.3. DATOS OBTENCIÓN DE METANO EN UNA ETAPA	55
7.3.1. Análisis estadístico obtención de metano en una etapa	58
7.3.1.1. <i>Histograma y normalidad</i>	58
7.3.1.2. <i>Cajas y bigotes</i>	58
7.3.1.3. <i>Gráficas de efectos principales</i>	61
7.4. CONCLUSIONES	63
CAPÍTULO 2.....	65
8. VALIDACIÓN DEL MODELO BIOTERMODINÁMICO	66
8.1. COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO EXPERIMENTAL CON MODELO BIOTERMODINÁMICO	66
8.2. COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO POSTERIORMENTE UTILIZADO PARA OBTENER METANO CON MODELO BIOTERMODINÁMICO	70

8.3.	ANÁLISIS DEL TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICA Y TIPO DE REACTOR CONTRA RENDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO EXPERIMENTAL.....	74
8.4.	COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE METANO EN DOS ETAPAS EXPERIMENTALES CON MODELO BIOTERMODINÁMICO.....	77
8.5.	COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE METANO EN UNA ETAPA EXPERIMENTAL CON MODELO BIOTERMODINÁMICO.....	81
8.6.	COMPARACIÓN ENERGÉTICA.....	83
8.6.1	Obtención de hidrógeno para una sola etapa y posteriormente para obtener metano.....	83
8.6.2	Obtención de metano en una y dos etapas.....	85
8.6.3	Hidrógeno y metano en dos etapas contra metano en una sola etapa.....	86
8.7.	CONCLUSIONES.....	86
CAPÍTULO 3.....		88
9.	MODELOS CINÉTICOS PARA LA DIGESTIÓN ANAEROBIA.....	89
9.1.	MODELO CINÉTICO 0.....	91
9.2.	MODELO CINÉTICO 1.....	97
9.3.	MODELO CINÉTICO 2.....	100
9.4.	MODELO CINÉTICO 3.....	104
9.4.1.	Modelo 3 desarrollado con el método de Runge-Kutta en Excel.....	105
9.5.	CONCLUSIONES.....	108
10.	VALIDACIÓN Y COMPARACIÓN DE MODELOS.....	110
10.1.	BIOMASA.....	110
10.2.	SUSTRATO.....	113
10.3.	METANO.....	116
10.4.	COMPARACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE LOS MODELOS.....	116
10.5.	CONCLUSIONES.....	121
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		123
11.	CONCLUSIONES GENERALES.....	124
12.	RECOMENDACIONES.....	125
13.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
ANEXOS.....		132
ANEXO 1. DATOS EXPERIMENTALES PARA MODELO 0, 1 Y 2.....		133
ANEXO 2. ALGORITMO DE CÁLCULO MATLAB PARA MODELO 0.....		134
ANEXO 3. ALGORITMO DE CÁLCULO MATLAB PARA MODELO 1.....		135
ANEXO 4. ALGORITMO DE CÁLCULO MATLAB PARA MODELO 2.....		136
ANEXO 5. DATOS EXPERIMENTALES PARA MODELO 3.....		137
ANEXO 6. COEFICIENTES DE RENDIMIENTO ESTEQUIOMÉTRICOS.....		138

GENERALIDADES

1. INTRODUCCIÓN

La digestión anaerobia consiste en un proceso sintrófico entre diversos microorganismos que, mediante diferentes procesos metabólicos, obtienen la energía suficiente para su desarrollo. En este trabajo, inicialmente se establecieron estequiometrias idealizadas para la transformación de la materia orgánica en condiciones anaeróbicas partiendo de un sustrato de composición elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno hasta obtener metano (McCarty, 1972). La incorporación de estequiometrias más acordes a la realidad, con inclusión de producción celular y las distintas reacciones biológicas, se pueden establecer con modelos biotermodinámicos en forma de energía liberada, balances de materia y energía, eficiencias energéticas y relaciones sustrato/producto (Naranjo, 2018).

Todas las aguas residuales generadas sin importar su origen, requieren de tratamientos adecuados. En la actualidad para Colombia, las únicas aguas que podrían ser descargadas al suelo, serían las de origen doméstico. Las aguas residuales no domésticas o industriales son permitidos sus vertimientos a cuerpos de agua y deben cumplir con la normatividad respectiva de los parámetros exigidos y los límites máximos permisibles según su tipo de actividad económica. Por tanto, una de las ventajas de los tratamientos anaerobios, es la generación de gases combustibles en forma de hidrógeno y metano para aprovechamiento energético y contribuir a la disminución progresiva del uso de combustibles fósiles (Chernicharo, 2007). Ante esto, un alto rendimiento en la obtención de biogas implicaría un adecuado tratamiento de las aguas residuales.

Uno de los principales propósitos de esta investigación, es la formulación de un modelo cinético que incluya coeficientes estequiométricos realistas en la digestión anaerobia, provenientes de un modelo biotermodinámico. Al permitir el uso de relaciones estequiométricas en las ecuaciones formuladas, se reduce la cantidad de parámetros de ajuste. Con esto, se disminuye la complejidad y ayuda a la comprensión de los rendimientos en la degradación orgánica y el tratamiento de los residuos biológicos. El principal aporte es el análisis preliminar de las rutas metabólicas a través de un modelo que permita predecir el comportamiento en los microorganismos y los productos generados, conociendo inicialmente pH, temperatura, concentración inicial de sustrato y biomasa de una manera sencilla y continua en el tiempo, sin necesidad de ejecutar pruebas experimentales.

Es por esto que el contenido del documento para la obtención de los objetivos, consta de la descripción de la transformación de la materia orgánica y las posibles rutas metabólicas y condiciones de operación (Sección 5); un análisis estadístico de datos recolectados de diferentes autores para estimar los efectos principales e incidencia de los tipos de sustrato, tipo de reactor, pH, temperatura y tiempos de retención hidráulica en la obtención de energía para hidrógeno, metano en dos etapas (efluente del reactor acidogénico para hidrógeno) y metano en una sola etapa de la digestión anaerobia (Capítulo 1, Secciones 6 y 7); validación del modelo biotermodinámico con las bases de datos elaboradas (Capítulo 2, Sección 8); formulación de modelos no estructurados/ no segregados y modelo no estructurado / segregado para la biomasa, consumo de sustrato y generación de producto (Capítulo 3, Sección 9), para validar sus resultados con modelos de frecuente uso como el Logístico, Diferencial y el de Luedeking-Piret (Capítulo 3, Sección 10).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Una de las razones por las cuales se busca formular un modelo cinético, es para brindar una descripción un poco más acertada de la digestión anaerobia a través del modelado y la simulación de los procesos biológicos. Con esto, se pretende elaborar una herramienta que permita en la medida de lo posible diseñar experimentos, extraer datos cinéticos de experimentaciones en laboratorios y contribuir a la comprensión de las biorreacciones debido a la complejidad de los procesos microbianos para la obtención de hidrógeno y metano en una y dos etapas.

Este modelo trataría de ser sencillo y de fácil manejo, en la cual una vez establecidas las condiciones de pH y temperatura, el modelo biotermodinámico desarrollado por Naranjo (2018) entregue relaciones estequiométricas de los reactantes y productos, mediante una aproximación realista de la influencia de estas variables en los procesos metabólicos.

De esta manera, la herramienta matemática serviría como un modelo predictivo, paralelo al desarrollo de la experimentación necesaria en el diseño, optimización y lazo de control de un biorreactor. Con esto se complementaría el análisis cuantitativo de la cinética biológica y otros fenómenos involucrados en los procesos biológicos. Entonces, un modelo cinético debidamente desarrollado intentaría recrear y analizar una reacción real llevada a cabo en la degradación de la materia orgánica compleja en una forma más simplificada, con la ayuda de un lenguaje o software que efectúe las soluciones matemáticas.

Adicionalmente, el modelo permitiría cambiar condiciones, parámetros y variables para estimar una posible influencia en una situación real. Otra característica importante de una modelación es la generación de gráficas y figuras que permitirían observar con mayor claridad el tipo de comportamiento de una reacción biológica a través del tiempo.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Proponer un modelo cinético con una estequiometría obtenida a través de un modelo biotermodinámico para los procesos anaeróbicos de la transformación de la materia orgánica utilizando como sustrato base la glucosa.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir una base de datos a partir de una revisión bibliográfica, con las diferentes condiciones sobre las cuales han sido obtenidos hidrógeno y metano de la materia orgánica.
- Validar un modelo biotermodinámico basado en la comparación estadística y análisis de datos con la búsqueda bibliográfica.
- Ajustar un modelo cinético mediante una estequiometría obtenida de un modelo biotermodinámico para producir metano a partir de la transformación de la materia orgánica utilizando como sustrato base la glucosa.

4. METODOLOGÍA

Para la recolección inicial de datos en la obtención de hidrógeno y metano (en una etapa y dos etapas), se elaboraron tablas con las diferentes combinaciones de los parámetros y las condiciones involucradas en la degradación de la materia orgánica. Estas tablas, por lo tanto, tienen en cuenta la clase de sustrato, temperatura, pH, tiempo de retención hidráulica, tipo de reactor, rendimiento y número de réplicas de los experimentos (iguales condiciones realizadas por el mismo autor o por otro) y finalmente la fuente de dónde se obtuvo la información. Adicionalmente, el valor teórico obtenido con el modelo biotermodinámico a las condiciones referenciadas experimentalmente.

La clasificación de sustrato se dividió en tres grupos: un primer grupo llamado carbohidratos, comprendido por glucosa, sacarosa, melaza, vinaza, arabinosa, lactosa-suero de queso, fructosa-glucosa, jarabe de maíz, suero de látex, tallo de maíz. Un segundo grupo llamado aguas residuales y el tercer grupo llamado residuos sólidos, comprendido por residuos de alimentos, residuos de granjas de animales y lodos.

Para el parámetro tipo de reactor, se tuvieron en cuenta el reactor tipo CSTR, UASB y la tercera división de "otros" incluye reactores mixtos, mejorados o con condiciones especiales diferentes a los dos primeros tipos.

Entre los tipos de reactores ubicados en el tipo "otros", se encuentran: HAIB (Horizontal-flow Anaerobic Immobilized-Biomass); ABSR (Anaerobic Baffled Stacking Reactor); PBR (Packed Bed Reactor); EGSB (Extreme Thermophilic Expanded Granular Sludge Blanket Reactor); PFR (Plug Flow Reactor); SCRDR (Semi Continuous Rotating Drum); CMSIR (Continuous Mixed Immobilized Sludge Reactor); AnSBBR (Anaerobic Sequencing Biofilm Batch Reactor); AnPBBR (Anaerobic Packed Bed Baffled Reactor); CSABR (Continuously Stirred Anaerobic Bioreactor); PBF (Packed Biofilter); FF (Fixed Film); UISTR (Upflow Intermittently Stirred tank Reactor); PABR (Periodic Anaerobic Baffled Reactor); SCSTR (Semi Continuous Stirred Tank Reactor).

La temperatura se utilizó como una variable continua al igual que el sustrato y el tipo de reactor. Se llamó temperatura mesófila a las temperaturas comprendidas entre 25°C y 40°C y temperatura termófila a los valores mayores a 50°C. De igual manera para el pH, se llamó condición acidófilo a los valores comprendidos entre 4 y 6 unidades; condición neutrófilo valores entre 6 y 8 unidades.

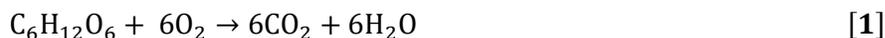
El tiempo de retención hidráulica al igual que los parámetros anteriores, se llamaron como etapa 1 con tiempos hasta las 50 horas y la etapa 2 con tiempos mayores a 50 horas.

Para la variable de respuesta rendimiento, se clasificó como variable discreta. En el rendimiento, las condiciones para cálculo de la relación mol hidrógeno/mol glucosa y mol metano/mol glucosa se tuvo en cuenta la temperatura a la cual se generó el gas o la temperatura a la cual fue reportado (STP) y presión atmosférica de 1 atm.

El rendimiento reportado por algunos autores para la obtención de hidrógeno se expresó en diversas unidades como: mm hidrógeno/g DQO, mol hidrógeno/mol glucosa, mol hidrógeno/mol hexosa, ml hidrógeno / g sólido volátil. Se realizaron los respectivos cálculos y suposiciones para expresar el rendimiento en las unidades de mol hidrógeno/mol glucosa y mol metano/mol glucosa.

Dentro de los cálculos y suposiciones realizadas se encuentran:

- Para los rendimientos obtenidos sobre g DQO se utilizó la ecuación estequiométrica de la Ecuación 1 y se obtuvo en mol glucosa.



- Para los valores expresados en ml de H₂ o de CH₄, se calcularon las moles de hidrógeno con la ecuación de gas ideal a la temperatura reportada y presión de una atmósfera.
- Para los valores expresados en forma de gramos de SVT, se asumió que todos los sólidos volátiles se convierten a glucosa.

4.1. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para cumplir el primer objetivo específico se realizaron las siguientes actividades (Figura 1):

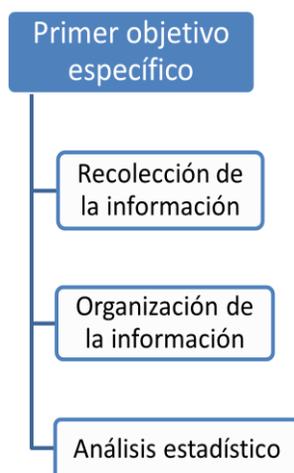


Figura 1. Diagrama primer objetivo específico.

- **Recolección de la información.** Artículos actualizados sobre digestión anaerobia para obtención de hidrógeno y obtención de metano en una etapa y dos etapas.
- **Organización de la información.** Establecer combinaciones de los factores de entrada tales como sustrato (carbohidratos, aguas residuales, residuos sólidos), tipo de reactor (CSTR, UASB, otros), Tiempo de Retención Hidráulica (TRH), pH (acidófilo, neutrófilo), temperatura (mesófila, termófila) que permitan establecer rendimientos y eficiencias para la obtención de hidrógeno y metano a diferentes condiciones de proceso. Para los sustratos como carbohidratos, aguas residuales y residuos sólidos, se utilizó la suposición que toda la materia orgánica es transformada a glucosa como sustrato base.
- **Análisis estadístico.** Dentro del análisis estadístico se incluyen las agrupaciones de datos recolectados de artículos para determinar su distribución normal (uniformidad de datos con base en las condiciones de proceso) para el rendimiento, media aritmética y mediana. Se seleccionaron los datos representativos y se eliminaron aquellos que contaban con desviación estándar que alterarían las pruebas de hipótesis y los intervalos de confianza. Se elaboraron figuras de cajas y bigotes para cada una de las combinaciones de los factores sustrato, temperatura, pH, reactor y tiempo de retención hidráulica y sus respectivos niveles (aguas residuales, carbohidratos, residuos sólidos, mesófila, termófila, acidófilo, neutrófilo, CSTR, UASB, Otros, ≤ 50 horas y > 50 horas).

Para cumplir el segundo objetivo específico se realizaron las siguientes actividades (Figura 2):

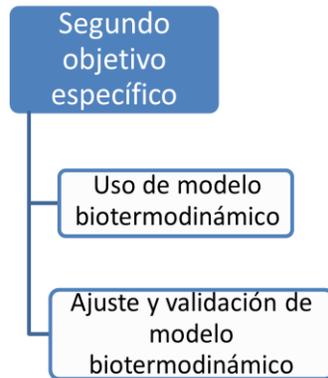


Figura 2. Diagrama segundo objetivo específico.

- **Uso de modelo biotermodinámico.** Con las combinaciones y optimización de las condiciones de proceso de la digestión anaerobia para la obtención de hidrógeno y metano encontradas en el primer objetivo específico, se obtuvieron los rendimientos mediante el modelo biotermodinámico desarrollado por Naranjo (2018). Las correlaciones encontradas permitieron hallar una relación entre los parámetros (pH, temperatura, sustrato) y los efectos sobre la respuesta (rendimiento) en las dos etapas posibles para la obtención de hidrógeno y metano.
- **Ajuste y validación de modelo biotermodinámico.** Comparación entre el modelo biotermodinámico y los datos y condiciones de pH y temperatura obtenidas en el primer objetivo específico, mediante un análisis de varianza con estadísticos R^2 y R^2 ajustado, para su validación. Se obtuvieron figuras de cajas y bigotes para la eficiencia de energía épsilon (ϵ) entre 0.4 y 0.6 teóricas a partir del modelo biotermodinámico y datos experimentales recolectados. Por último, comparación energética ideal, teórica y experimental.

Para cumplir el tercer objetivo específico se realizaron las siguientes actividades (Figura 3):

- **Selección de modelo cinético.** Se seleccionó un modelo cinético que utiliza estequiometría ideal.
- **Generación de coeficientes estequiométricos.** A través del modelo biotermodinámico, se generaron coeficientes estequiométricos realistas que involucren producción celular a partir del sustrato base glucosa.
- **Ajuste de modelo cinético.** Uso de coeficientes estequiométricos obtenidos con el modelo biotermodinámico en el modelo cinético de estequiometría ideal y ajuste de modelo a los nuevos coeficientes estequiométricos realistas, validación y optimización.
- **Comparación del modelo.** Se realizó una comparación entre el resultado del modelo desarrollado con los resultados que ofrece al menos uno de los modelos ya desarrollados para biomasa, sustrato y obtención de hidrógeno y metano.

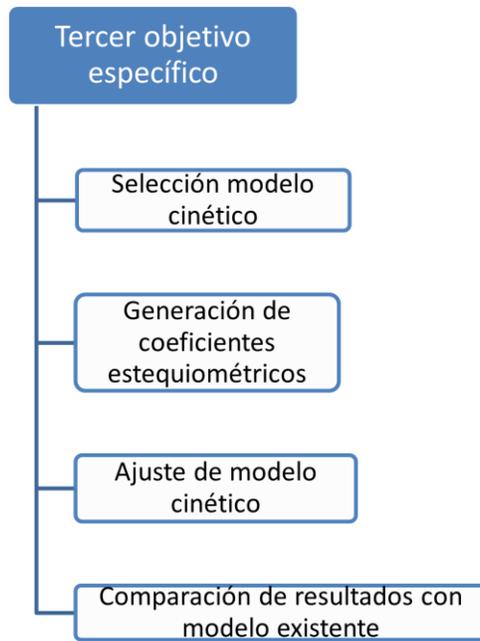


Figura 3. Diagrama tercer objetivo específico.

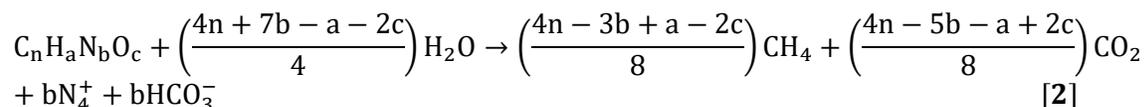
Para el desarrollo y cumplimiento de los objetivos, se utilizó la metodología de la comparación de experimentos, diseño factorial y ajuste de modelos por regresión de acuerdo al diseño y análisis de experimentos (Montgomery, 2004). Esto contribuyó al diseño experimental más apropiado en el desarrollo del modelo cinético junto a la herramienta Excel y los programas Statgraphics, RStudio, Plot Digitizer y Matlab.

5. MARCO TEÓRICO: DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia puede ser considerada un ecosistema donde varios grupos de microorganismos trabajan sintróficamente en la conversión de materia orgánica compleja en productos finales, tales como metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, agua y amoníaco, además del crecimiento celular. En este proceso entre 70 y 90% de la materia orgánica presente en las aguas residuales es convertida en biogás. Los diferentes grupos de microorganismos realizan la conversión de la materia orgánica en cuatro fases: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

Para comprender mejor la cinética de la digestión anaerobia se recurre a modelos y su desarrollo se puede clasificar desde dos enfoques, uno desde la cinética de crecimiento microbiano y otro desde la estequiometría de las reacciones biológicas. Los modelos basados en la cinética microbiana son heurísticos y buscan ajustarla con parámetros experimentales. Por otro lado, los modelos basados en la estequiometría de las reacciones biológicas son teóricos y se basan en estequiometrías ideales que no consideran la producción celular.

Un ejemplo de esta estequiometría idealizada de la digestión anaerobia se presenta en la Ecuación 2 que muestra la transformación de la materia orgánica hasta metano (McCarty, 1972). Se supondrá que las aguas residuales, carbohidratos y residuos orgánicos utilizados como fuente de información para el presente estudio, tienen un equivalente estequiométrico en forma de glucosa.



La relación estequiométrica de la Ecuación 2, además de no considerar la producción celular, deja de lado los efectos de factores como el pH y la temperatura en la distribución de las especies reaccionantes con comportamiento ácido-base.

Para incorporar estequiometrías que incluyan la producción celular en los modelos cinéticos es posible utilizar modelos biotermodinámicos. Estos modelos analizan la termodinámica de las reacciones biológicas e incorporan la producción celular como una función de la energía liberada a través de balances de materia y de energía; además permiten analizar el comportamiento de las reacciones bioquímicas y estimar eficiencias celulares y eficiencias energéticas a partir de relaciones estequiométricas del metabolismo entre sustratos y productos.

Así, esta investigación pretende desarrollar un modelo cinético simplificado de la digestión anaerobia de algunos residuos orgánicos, tales como aguas residuales, carbohidratos, lodos y residuos orgánicos de alimentos, cuyo punto de partida sería idealmente el sustrato de glucosa basado en la estequiometría obtenida a partir de un modelo biotermodinámico que considere la producción celular y la influencia del pH y la temperatura en los equilibrios.

5.1. ETAPAS DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites máximos permisibles de los vertimientos para el efluente con base en la normatividad ambiental del lugar donde son originadas. Los procesos convencionales para el tratamiento de las aguas residuales domésticas y no domésticas se componen de tratamientos primarios, secundarios y terciarios. Los tratamientos primarios

realizan la eliminación de sólidos en suspensión y materiales flotantes mediante cribado fino (cribado de material grande es un tratamiento preliminar), sedimentación, flotación, homogeneización y neutralización. Los tratamientos secundarios realizan la eliminación o transformación de la materia orgánica disuelta mediante procesos biológicos como el aerobio (mineralización) y el anaerobio (digestión). Finalmente, los tratamientos terciarios realizan la transformación de los nutrientes generados como subproductos en los tratamientos secundarios.

En los tratamientos secundarios, las principales ventajas del proceso anaerobio sobre el aerobio son: i) ahorro en el consumo energético puesto que no se requiere de equipos de aireación, ii) menor producción de biomasa por unidad de sustrato, traducido en ahorro en el manejo y evacuación del exceso de lodos así como menor requisito de nutrientes (nitrógeno y fósforo), iii) altas cargas orgánicas dada la ausencia en la limitante de velocidad de transferencia de oxígeno de los procesos aerobios, y iv) producción de gases combustibles (hidrógeno y metano) para aprovechamiento energético. (Chernicharo, 2007).

Por otro lado, algunas desventajas del tratamiento anaerobio respecto al aerobio son: i) mayores tiempos de residencia, ii) generación de olores asociados principalmente a la producción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y mercaptanos, como de eutrofización si el agua residual no es adecuadamente tratada iii) mayor temperatura para el proceso lo que requeriría del precalentamiento del sustrato o del reactor anaerobio en zonas frías, iv) más difícil sedimentación de la biomasa anaerobia y altos contenidos de nitrógeno en el efluente en forma de amoniaco/amonio en los clarificadores secundarios sino es complementado con sistemas de filtración de flujo ascendente en el reactor biológico. (Yu *et al.* 2019; Chernicharo, 2007).

En la digestión anaerobia, se identifican cuatro fases o etapas con diferentes rutas metabólicas que cada uno de los grupos microbianos utilizan para la transformación de la materia. Estas etapas son hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. La Figura 4 muestra un esquema con las rutas metabólicas en la digestión anaerobia. La primera etapa (hidrólisis) convierte las moléculas más complejas como proteínas, polisacáridos y lípidos en moléculas más simples que incluyen aminoácidos, carbohidratos, ácidos grasos y alcoholes; así, estas moléculas más simples pueden atravesar las membranas celulares de los microorganismos. Posteriormente, en la segunda etapa (acidogénesis) el material proveniente de la hidrólisis es convertido en ácidos grasos de cadena corta (ácidos grasos volátiles, como propiónico y butírico) y alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono. La tercera etapa (acetogénesis) produce ácido acético e hidrógeno. Finalmente, la cuarta etapa (metanogénesis) produce metano por dos vías: metanogénesis acetoclástica y metanogénesis hidrogenotrófica (Almeida *et al.* 2011; Chernicharo, 2007).

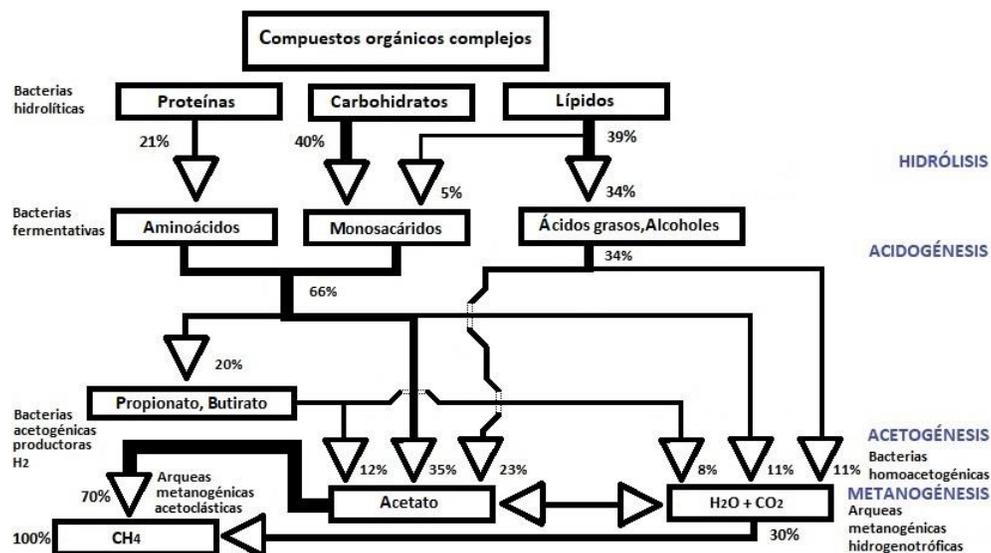


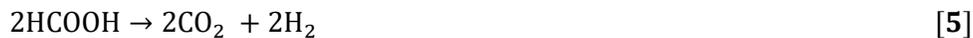
Figura 4. Etapas de la digestión anaerobia. Adaptado de Chernicharo (2007) y Almeida (2011).

En la digestión anaerobia, las etapas de hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis se denominan, en conjunto, como fermentación, generando como productos ácido acético e hidrógeno. Esta fermentación es una forma de producción de hidrógeno que no requiere luz, por lo que se le conoce como fermentación oscura en contraposición a otros procesos biológicos de producción de hidrógeno como la biofotólisis y la fotofermentación. Debido a que no requiere luz, la configuración del biorreactor para la fermentación oscura es más sencilla y económicamente viable (Muhamad *et al.* 2011; Martínez, 2010).

Las bacterias quimioheterótrofas de la fermentación oscura pueden utilizar variedades de residuos como sustrato. Las principales fuentes de carbono son azúcares sencillos (glucosa, xilosa) formados por hidrólisis a partir de sustratos como polisacáridos (almidón y celulosa). La fermentación de los azúcares se representa mediante la Ecuación 3 en la que se estima la producción teórica fermentativa de hidrógeno (Ntaikou *et al.* 2010):



Sin embargo, dicha producción también se puede estimar a través de la fermentación de glucosa a acetato y formiato como lo expresan las Ecuaciones 4 y 5 (Valentine *et al.* 2000):



Muchos estudios inicialmente apuntaban hacia la obtención de hidrógeno en un único reactor a determinada temperatura y pH. Los lodos o efluentes generados no eran aprovechados en un segundo reactor para continuar con el proceso de obtención de metano. Con base en algunos estudios, tal como el realizado por Park (2010), se ha encontrado que los rendimientos para la obtención de hidrógeno en una sola etapa de fermentación oscura han sido bajos en comparación con la obtención en dos etapas de hidrógeno y metano en dos reactores por separado.

El reactor más común encontrado en la primera etapa para la acidogénesis es el tipo CSTR. Algunos procesos permiten incluir condiciones termófilas o tratamientos alcalinos del efluente (Cheng *et al.* 2012; Tenca *et al.* 2011). Se han obtenido en este reactor rendimientos de 340 ml H₂/g a partir de diferentes sustratos en una sola etapa bajo condiciones termofílicas, sin agitación y tiempo de retención hidráulica de 120 h (Tian *et al.* 2012).

Los métodos para las dos fases de digestión anaerobia en distintos reactores en serie han surgido como propuestas para optimizar el crecimiento de cada tipo de bacteria y arquea en reactores por separado. Específicamente, para el crecimiento de las bacterias acidogénicas y acetogénicas bajo condiciones ácidas con pH entre 5 y 6 y tiempos de retención hidráulica entre 1 y 3 días. En la segunda etapa, aumenta el tiempo de retención hidráulica a entre 3 y 20 días ya que el crecimiento de arqueas metanogénicas es más lento y bajo condiciones de pH preferiblemente neutros (Cooney *et al.* 2007).

5.2. MODELOS PARA LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

Los valores óptimos de los parámetros cinéticos, podrían ser estimados usando diferentes modelos de fermentación oscura para producción de hidrógeno y de digestión anaerobia completa para la obtención de metano. Algunos de estos modelos serían el método de la secante (Alexandropoulou *et al.* 2018) y el modelo de Gompertz (Gadhamshetty *et al.* 2009) muy comúnmente usados para la modelación de producción de metano y a la vez permiten modificaciones para la modelación en la producción de hidrógeno. Los modelos ADM1 (Anaerobic Digestion Model), ADM1 modificado usando el modelo MMAK-CF (Modified Model Aiba

Kinetic mode - Correction Factor) (Guellout *et al.* 2017), AQUASIM-A (Reichert, 1994) y Monod modificado, se utilizan cuando se quieren tener en cuenta los efectos de los ácidos grasos volátiles no asociados, pH y temperatura (Infantes *et al.* 2017). Estos modelos fueron desarrollados en su gran mayoría mediante experimentación y ajuste de los parámetros a predecir, tales como sustrato, crecimiento microbiano y producción de hidrógeno o metano. Algunos de estos modelos no incluyen coeficientes estequiométricos.

El modelo ADM1 se constituyó como un modelo genérico, en el cual se incluyeron procesos de optimización para el diseño de plantas a escala. El modelo desarrolló opciones para tratamiento de aguas residuales y alternativamente para procesos de generación de energía. La estructura principal del modelo son las ecuaciones de velocidad cinética. Su sistema de cálculo presenta dos tipos de reacciones: las bioquímicas y las fisicoquímicas. Las reacciones bioquímicas contemplan las acciones enzimáticas a nivel intracelular y extracelular. Se utilizan para la acción extracelular ecuaciones de primer orden y éstas se generaron de forma empírica; para las acciones intracelulares se basa principalmente en la cinética de Monod y ésta incluye inhibición por pH. (Batstone *et al.* 2002).

Los modelos cinéticos actuales que incluyen estequiometría fueron una evolución de otros modelos de digestión anaerobia en los que no se consideraban varias interacciones y condiciones de reacción en la formación de productos intermedios. Es por esto que los tratamientos de aguas residuales o residuos orgánicos a través de sistemas biológicos ya incluyen el concepto de balance de masa. Estos balances de masa permiten determinar la cantidad de sustancias químicas que los microorganismos requieren como nutrientes, energía y crecimiento. Las ecuaciones de balance químico son basadas en el concepto de estequiometría, donde se incluyen las relaciones molares de los reactivos y productos.

Los microorganismos que hacen parte de los sistemas biológicos utilizan parte de los sustratos donadores de electrones para la producción de energía y para la síntesis celular. Estos obtienen a la vez energía requerida para el crecimiento y mantenimiento celular a partir de las reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo en la síntesis de los sustratos (Rittmann *et al.* 2001).

Entre los modelos que comenzaron a incluir la estequiometría en las diferentes etapas de la digestión anaerobia se encuentra inicialmente el desarrollado por Andrews (1969), quien consideró la metanogénesis a partir de acetato como un paso limitante en el proceso. Este modelo incluye una inhibición por crecimiento de los microorganismos por exceso de ácido acético.

Posterior a este modelo, fue elaborado un modelo más complejo por Hill y Barth (1977), en el que consideraron dos etapas: acidogénica y metanogénica. Como contribución este modelo incorporó igualmente inhibición por parte de bacterias acidogénicas y metanogénicas, una etapa de hidrólisis e inhibición por amoníaco libre (Lyberatos *et al.* 1999).

De igual manera, Mosey (1983) propuso un modelo mucho más completo que el de Hill y Barth (1977), el cual incorporó cinco grupos de bacterias (uno acidogénico, dos acetogénicos y dos metanogénicos). Adicionalmente se tienen en cuenta las inhibiciones relacionadas con el pH y con el gas hidrógeno y su efecto regulador a través de su presión parcial de la digestión anaerobia (Qeen, 2006).

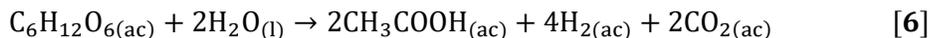
Luego surgió el modelo de Costello, Greenfield e Lee (1991), basado en el desarrollado por Mosey (1983), el cual consideró la glucosa como sustrato base de la materia orgánica en general y aumentó el grupo de bacterias a seis en las etapas de digestión anaerobia. A diferencia de Mosey, incluyó otro grupo acidogénico. Como novedad aportó la degradación de lactato a propionato y butirato. (Qeen, 2006).

Finalmente, surgió un modelo desarrollado por Angelidaki, Ellegaard e Ahring inicialmente en el año de 1993 y luego complementado en el año de 1999. Este modelo incluyó las etapas de digestión anaerobia hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. La contribución más importante del modelo del año 1993 fue la

inclusión de la inhibición por medio de amoníaco y a la vez como regulador de la digestión anaerobia. En el modelo del año 1999, se habla por primera vez de las moléculas orgánicas complejas presentes en los sustratos, tales como proteínas, lípidos y carbohidratos y se mencionaron las fases de degradación anaerobia de las proteínas en aminoácidos y de los carbohidratos en azúcares más sencillos como los monosacáridos (Queen, 2006).

Todos estos modelos enunciados anteriormente se basan en cinética ideal. Estos utilizan ecuaciones estequiométricas que no incluyen otros comportamientos como las eficiencias celulares, eficiencias energéticas y reacciones bioquímicas. Sin embargo, el modelo ADM1 para el tipo de reacciones fisicoquímicas tiene en cuenta los factores de pH, temperatura, ácidos libres y bases, entre otros, incluyendo los balances de masa para cada componente, con un término de velocidad cinética. Adicionalmente, tiene en cuenta los coeficientes de transferencia gas-líquido, constante de equilibrio de la ley de Henry y concentración. Las expresiones utilizadas para la inhibición de pH son de origen empírico. (Batstone *et al.* 2002).

La estequiometría ideal utilizada en la digestión anaerobia de la glucosa se representa mediante la Ecuación 6 y la fase en la que están los reactivos y productos:



Para una mejor comprensión de los procesos de digestión anaerobia y reducir los tiempos en las pruebas experimentales tipo batch (lote), se han desarrollado modelos analíticos para describir la cinética de la producción de biogás. En la actualidad se cuentan con modelos empíricos completos y se diferencian de aquellos que combinan desarrollo teórico en la mayoría de su composición como los que se piensan desarrollar en el presente proyecto de investigación y una pequeña parte experimental, como lo fue el de establecer el factor épsilon (ϵ) con el modelo biotermodinámico a partir de datos experimentales y el uso de estequiometría realista y no ideal.

Es por esto que se estiman dos grupos de modelos para la digestión anaerobia: mecanísticos, modelo matemático que involucra variables relacionadas con el fenómeno ocurrido y los experimentales.

Entonces, se podrían esquematizar dos enfoques durante el proceso de obtención de biogás, uno desde la perspectiva de bioquímica (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) como lo expresado en la Figura 4 y otro desde la ingeniería de procesos.

Para la ingeniería de procesos se formularían ecuaciones de primer orden con sustrato biodegradable hasta biogás de una fase con una constante cinética, de dos fases considerando productos intermedios como ácidos grasos volátiles y dos constantes cinéticas y tres fases considerando productos por hidrólisis y ácidos grasos volátiles con tres constantes cinéticas. (Gouveia, *et al.* 2022). Un modelo empírico altamente usado y que está relacionado con el crecimiento de la biomasa es el modelo de Gompertz modificado. (Li, *et al.* 2018).

La determinación de los parámetros de un modelo experimental como el de Gompertz modificado requeriría solo de información experimental y la determinación de la producción de metano; pero con base en lo expuesto por Weinrich (2018), los valores obtenidos para las constantes cinéticas rara vez se analizan desde un punto de vista físico del proceso, por lo que carecen de validación, siendo únicamente éstas constantes de ajuste. (Gouveia, *et al.* 2022).

5.3. MODELO BIOTERMODINÁMICO

Los modelos biotermodinámicos permiten establecer una estequiometría más próxima a la realidad, ya que incluyen la producción celular en los sistemas biológicos.

En los sistemas biológicos, cuando el flujo de energía alcanza niveles casi constantes con el tiempo, el sistema se acerca al estado estacionario (pseudoequilibrio) y se mantiene alejado del equilibrio por el flujo constante de energía y el orden resultante. La energía se libera por el flujo de electrones de donantes a aceptores; sin embargo, como los sistemas biológicos son sistemas abiertos en los que ocurren procesos irreversibles, sólo una fracción de esa energía se puede transformar en trabajo útil para los procesos metabólicos y el remanente escapa como calor. Así, el crecimiento de los organismos es una función de la energía liberada por la transferencia de electrones y de la eficiencia de los organismos para recoger esa energía. (Naranjo, 2018; McCarty, 1972).

Para el balance de masa en los sistemas bacterianos inicialmente se deben establecer las sustancias químicas que deben ser suministradas para satisfacer los requerimientos de energía y nutrientes de los microorganismos y la cantidad de productos finales generados. Entonces, para la aplicación del modelo biotermodinámico (Naranjo, 2018) se deben plantear semirreacciones de la producción celular, donantes y aceptores de electrones y las propiedades termodinámicas involucradas en cada una de las ecuaciones en solución acuosa.

Cuando la ecuación fundamental del sistema se presenta en diferentes perspectivas que surgen de las definiciones de energía interna, entalpía, energía de Helmholtz y energía libre de Gibbs, y su importancia como criterios de equilibrio termodinámico, obtenemos respectivamente:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i * dn_i \quad [7]$$

$$dH = TdS - VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i * dn_i \quad [8]$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i * dn_i \quad [9]$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i * dn_i \quad [10]$$

Las Ecuaciones 7, 8, 9 y 10 son la base de la termodinámica química con U: energía interna, H: entalpía, A: energía de Helmholtz, G: energía libre de Gibbs. Son aplicables a sistemas simples en los que hay transferencia de masa (sistemas abiertos) o sistemas simples con reacción química. En las que S: entropía, T: temperatura, V: volumen, P: presión, μ : potencial químico, n: moles del componente i. Por supuesto, también se pueden utilizar con sistemas cerrados de composición constante; en este último caso, el término de la suma de cada una de las ecuaciones es cero.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad [11]$$

En estas derivadas mostradas en la Ecuación 11, la notación significa que, además de las otras variables anotadas, los números de moles de todos los componentes distintos del componente i se mantendrán constantes. Del conjunto de equivalencias anterior del potencial químico, la expresión más utilizada es la última, ya que sus condiciones de presión y temperatura constantes permiten su manejo ventajoso con los datos obtenidos en estas condiciones en el laboratorio.

En función de la importancia dada a la energía libre de Gibbs, G, el potencial químico de un componente de un sistema simple puede entenderse como la cantidad en que la capacidad del sistema para producir trabajo (diferente del trabajo de expansión) puede aumentarse por unidad de la cantidad de dicho componente agregado al sistema cuando la adición es infinitesimal y presión y temperatura constantes (García, 1995).

$\Delta G = 0$, es un criterio para el equilibrio a una sola temperatura, la temperatura a la cual el estado de equilibrio tiene todos los reactivos y productos en sus estados estándar y tanto ΔG como ΔG_i están relacionados a través del cociente de reacción.

Si $\Delta G < 0$ (negativa), proceso espontáneo

Si $\Delta G > 0$ (positiva), proceso no espontáneo

Si $\Delta G = 0$ no se favorece el proceso directo ni el inverso; no hay cambio neto, y el proceso está en equilibrio.

En el equilibrio, si existe la ecuación estequiométrica de la forma $aA + bB \rightarrow cC + dD$ se obtiene la Ecuación 12:

$$K_{eq} = \frac{a_C^c * a_D^d}{a_A^a * a_B^b} \quad [12]$$

Aquí $a_x = \gamma_x [x]$ siendo γ_x es el coeficiente de actividad de la especie x , $[x]$ la concentración, el superíndice es el coeficiente estequiométrico de la ecuación del componente correspondiente.

La ley de masas o ley de acción de masas establece qué para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una proporción dada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante.

El coeficiente de actividad es 1.0 para sólidos puros, fases líquidas y solutos diluidos con concentraciones aproximadas de 1 mM. Este coeficiente es una medida de la efectividad con que una especie influye en el equilibrio en el que participa. En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esta efectividad se vuelve constante y el coeficiente de actividad adquiere el valor de la unidad. En soluciones de baja concentración, el coeficiente de actividad para una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y solo depende de la fuerza iónica.

La relación entre la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs se presenta en la Ecuación 13 y en la Ecuación 14 para la reacción con R: constante de los gases, T: temperatura, Q: constante por concentración de las especies y coeficientes estequiométricos respectivos, K_{eq} : obtenida con la Ecuación 12:

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad [13]$$

$$\Delta G_{RX} = RT \ln \frac{Q}{K_{eq}} \quad [14]$$

Otra relación utilizada, es la ecuación de van't Hoff en termodinámica química ya que relaciona la variación de la temperatura absoluta con la variación de la constante de equilibrio dada por la diferencia de entalpía (Ecuación 15):

$$\frac{\Delta G_{2,RX}^0}{T_2} - \frac{\Delta G_{1,RX}^0}{T_1} = \Delta H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [15]$$

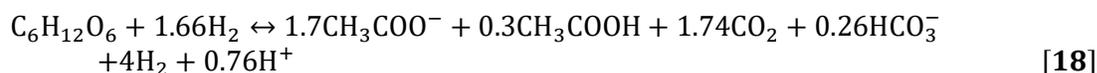
Los cálculos iniciales se basan en la obtención de la entalpía estándar (H) y la energía libre estándar (G) presentadas en las Ecuaciones 16 y 17, siendo x_i los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos:

$$\Delta H^0_{RX} = \sum x_i \Delta H^0_{f,i(\text{productos})} - \sum x_i \Delta H^0_{f,i(\text{reactivos})} \quad [16]$$

$$\Delta G^{\circ}_{RX} = \sum x_i \Delta G^{\circ}_{f,i(\text{productos})} - \sum x_i \Delta G^{\circ}_{f,i(\text{reactivos})} \quad [17]$$

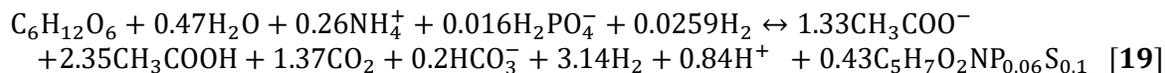
El modelo biotermodinámico a utilizar (Naranjo, 2018), seleccionó la fórmula empírica $C_5H_7O_2NP_{0.06}S_{0.1}$ para las bacterias con el fin de aumentar la exactitud del modelo, al incluir mayor alcance por las diferentes características de los microorganismos y de los diferentes sustratos usados como fuente de energía, carbono y nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y azufre.

Las ecuaciones estequiométricas obtenidas por modelos biotermodinámicos incluyen productos que no se tienen en cuenta con las reacciones ideales cinéticas para la digestión anaerobia. Estas ecuaciones de balance químico incluyen las relaciones molares de los reactantes y los productos formados a diferentes condiciones de pH y temperatura de degradación de la materia orgánica. La Ecuación 18 desarrollada en el modelo biotermodinámico elaborado por Naranjo (2018), muestra las diferencias entre los coeficientes estequiométricos con respecto a la Ecuación 6, formulada para la transformación de la glucosa a través de una estequiometría ideal. Se observa la presencia de iones acetato, carbonato e hidrógeno.



El modelo termodinámico plantea la transferencia de energía (ATP) y el poder reductor de los procesos catabólicos para los procesos anabólicos (Naranjo, 2018). Dentro de las rutas metabólicas existe la molécula intermedia acetil coenzima A, compuesto clave entre la glucólisis y el ciclo de Krebs. Esta reacción es imprescindible para la oxidación de glucosa para la cadena respiratoria y otras biosíntesis.

Cuando se tienen en cuenta las interacciones celulares a diferentes condiciones de pH y temperatura, el modelo biotermodinámico de Naranjo (2018) permite obtener reacciones de los sistemas biológicos como el presentado en la Ecuación 19, el cual permite tener más claridad de las estequiometrías realistas que incluyen producción celular.



Al utilizar estequiometrías realistas para estimar eficiencias máxicas y energéticas en los procesos de digestión anaerobia, permitiría calcular de una manera más precisa el trabajo útil requerido para los procesos metabólicos y el calor no aprovechado o disipado.

CAPÍTULO 1

6. DATOS PARA FERMENTACIÓN OSCURA

6.1. ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO

Se realizó una búsqueda inicial en la base de datos Science Direct utilizando las palabras claves “Anaerobic Digestion”, la cual arrojó un resultado de 50029 documentos. Posteriormente se especificó más la búsqueda con las palabras “Dark fermentation”, la cual arrojó un resultado de 30388 documentos. Se continuó con el filtro de la información disponible con las palabras “Anaerobic Digestion by Hydrogen Production” y arrojó un resultado de 17555 documentos. Seguidamente una búsqueda con las palabras “Anaerobic Digestion & Dark Fermentation” que arrojó un resultado de 3833 documentos. Finalmente, se utilizaron las palabras “Dark Fermentation by Hydrogen Obtaining”, lo que arrojó una cantidad de 30 documentos entre los años de 1973 y 2022.

A partir de este resultado último, se comenzaron a revisar los artículos y seleccionar aquellos que aportaron información sobre tipo de sustrato, temperatura, pH, tipo de reactor, tiempo de retención hidráulica y rendimiento de la obtención de hidrógeno en las unidades requeridas o aquellas que permitían realizar la conversión hasta mol H₂ / mol glucosa. No obstante, con base en las referencias de cada uno de los artículos filtrados, se consultaron todos aquellos relacionados con la temática de la digestión anaerobia y la fermentación oscura, pero que no incluían propiamente estos títulos.

Un primer indicador bibliométrico de los artículos seleccionados para la construcción de la base de datos en la obtención de hidrógeno, fue la de los años de publicación (Figura 5). De esto se logró establecer que la mayor cantidad de ensayos incluidos en la base de datos corresponden al año 2016 con nueve (9) referencias, seguido del año 2015 con seis (6) referencias de las 42 que hacen parte del análisis de la tabla (Tabla 1) elaborada para la fase acidogénica.

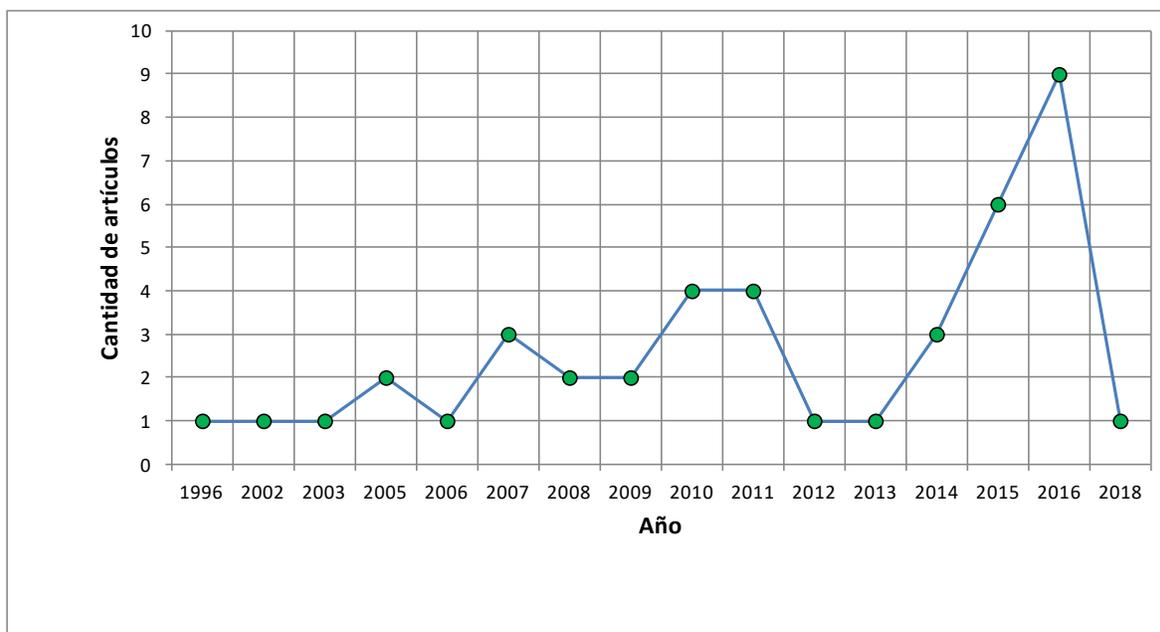


Figura 5. Distribución de artículos por años.

El segundo indicador bibliométrico fue el del país de origen. Se encontró que el país que más ensayos aportó fue Brasil con siete (7) artículos, seguido de Tailandia con cinco (5) referencias. No obstante, Brasil conjuntamente con otro documento con Uruguay, al igual que Tailandia junto a Estados Unidos siguen siendo los países con más publicaciones utilizadas. Posteriormente, aunque Taiwán aportó dos referencias, aparece en trabajos conjuntos con otros cinco países (Figura 6).

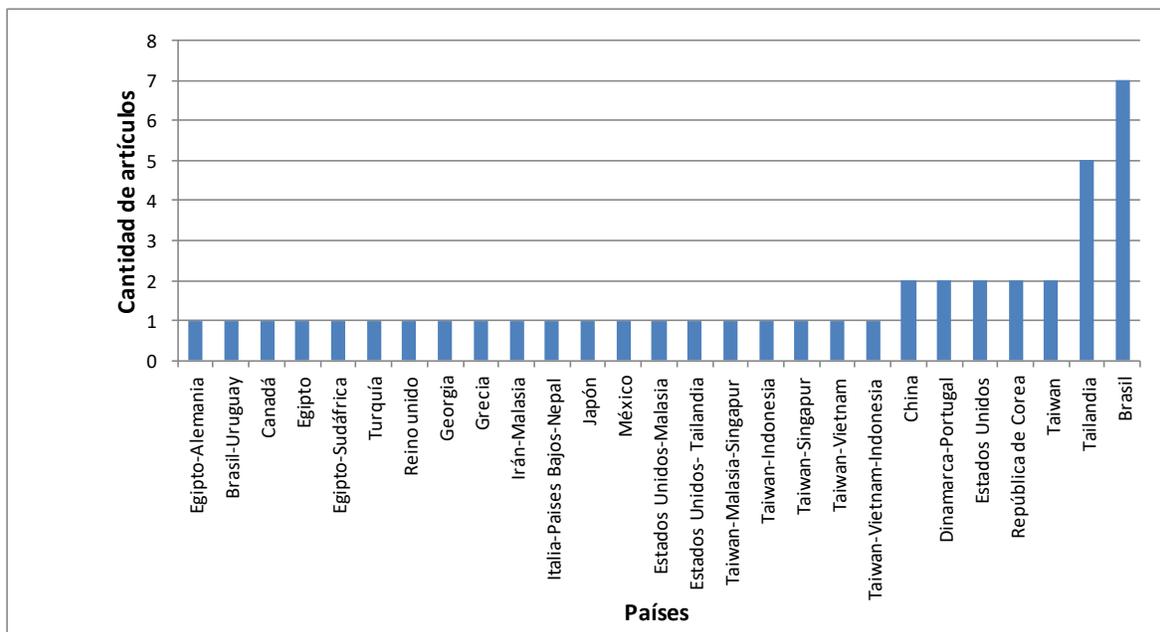


Figura 6. Distribución de artículos por países.

La universidad que aparece más referenciada es la Universidad de Sao Paulo, Brasil con cuatro (4) autorías sola y conjuntamente otras dos con la Universidad Estatal Paulista, Brasil y la Universidad de la República, Uruguay.

Para la obtención de hidrógeno, inicialmente se recopilaron datos de diferentes autores y lugares y, con base en el máximo rendimiento teórico esperado a partir de glucosa de cuatro (4) moles, no se reportaron valores mayores. Las casillas con resalto en color azul, fueron aquellos valores reportados en forma de sólidos volátiles y estos a su vez se relacionan con la materia orgánica, del cual se presume que toda se va a reducir hasta glucosa.

6.2. DATOS DE HIDRÓGENO PRODUCIDO EN REACTOR ACIDOGÉNICO

En la Tabla 1, elaborada con las diferentes condiciones de operación, hubo algunos rendimientos expresados en forma de sólidos volátiles, como los de Antonopoulou (2009), Carrillo (2016), Chou (2007), Ghimire (2016), Jariyaboon (2015), Kongjan (2014), Pisutpaisal (2014), Salem (2018) y Wang (2008). En total se analizaron 42 estudios para obtención de hidrógeno, 31 artículos de obtención de hidrógeno solamente y 11 en los cuales el efluente se utilizó para obtener metano en dos etapas (seis expresados en forma de sólidos volátiles). Esta se elaboró con base en las posibles combinaciones de sustrato, intervalo de temperatura, intervalo de pH y tipo de reactor a través del programa Statgraphics. Aquellas casillas sin valores se deben a que, de los artículos consultados, no existió la combinación de las condiciones de operación y las variables o parámetros anteriormente mencionados.

Tabla 1. Fase acidogénica para la obtención de hidrógeno.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	Rendimiento, mol H ₂ /mol glucosa	Replica	Fuente	
Aguas residuales	36	Mesófila	6.5	Neutrófilo	2	Otros	0.3230	1	Carrillo, 2016	
	23		5.2	Acidófilo	1		0.7900	4	Van Ginkel, 2005	
	30		4.3				0.4000		Lima, 2015	
	40		5.5				0.3100		Liu, 2015	
	23		6				1.0500		Elreedy, 2016	
	-		-			2	CSTR		-	-
	25		6.3	Neutrófilo	1	Otros	1.6500	4	Peixoto, 2011	
	25		6.3				1.7500		Peixoto, 2011	
	37		6.3				1.6800		Kim, 2006	
	35		6.8				0.1340		Wang, 2003	
	-	-	2				UASB		-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	35	Mesófila	6	Acidófilo	1	CSTR	2.1000	3	Pisutpaisal, 2014	
	37		5.5				1.3700		Chu, 2015	
	25		4.5				0.4420		Yang, 2007	
	-	-	-	Neutrófilo	2	UASB	-	-	-	
	-	-	-	-	2	Otros	-	-	-	
	55	Termófila	5.6	Acidófilo	1	UASB	0.2400	1	Krishnan, 2016	
	-	-	-		2		-	-	-	
	37	Mesófila	5.5		1	Otros	0.3010	1	Intanoo, 2015	
	55	Termófila	5.5				0.9130	2	Intanoo, 2014	
	55		5.5				2.1400		Yu, 2002	
	55		5.5				1.1500		Azbar, 2009	
	-	-	-				2	CSTR	-	-
	-	Mesófila	-		-	-			-	
	-	Termófila	-		Neutrófilo	1	UASB	-	-	-
	-	Mesófila	-			-		-	-	
	60	Termófila	5.5	2		Otros	1.6000	1	O-Thong, 2011	
	38	Mesófila	5.5				UASB	2.6400	1	Mohammadi, 2016
	-	-	-	1		Otros	-	-	-	
-	Termófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-		
60		6.8		1		2.5200	1	Ueno, 1996		
37		Mesófila		5.5		2	Otros	2.7300	1	Torquato, 2016

Tabla 1. Fase acidogénica para la obtención de hidrógeno. *Continuación*

Carbohidratos	25	Mesófila	6.5	Neutrófilo	1	CSTR	1.5100	1	Lima, 2013	
	-		-	Acidófilo		UASB	-	-	-	
	-		-	-		-	-	-	-	
	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	Otros	-	-	-	
	55		8.5	Acidófilo	2	CSTR	1.9100	1	Kvesitadze, 2011	
	-		-	-	-	-	-	-	-	
	70		7	Neutrófilo	1	UASB	0.8300	2	Abreu, 2010	
	70		7				1.1200		Abreu, 2010	
	-		-		-	-	-	-	-	-
	55		4.97		2	Otros	0.2800	1	Jariyaboon, 2015	
	-	Mesófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-	-	
	-		-	Neutrófilo		UASB	-	1	-	
	37		5.5	Acidófilo	2	Otros	0.3840	1	Torquato, 2016	
	-		-	Neutrófilo	2	-	-	-	-	
	-	Termófila	-	Acidófilo	1	-	-	-	-	
	55		5	-	-	-	-	-		
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	1.3100	1	Ghimire, 2016	
	-		-			UASB	-	-	-	-
	-		-			CSTR	-	-	-	-
	-	Termófila	-	Acidófilo	1	Otros	-	-	-	
	-	Mesófila	-		2	CSTR	-	-	-	
	-	Termófila	-		1	Otros	-	-	-	
	-	Mesófila	-		2	CSTR	-	-	-	
	30	Mesófila	5.7	Acidófilo	1	Otros	2.1000	3	Leite, 2007	
	35		5.5				0.8500		Lay, 2016	
	30		5.6				0.5500		Perna, 2012	
	-		-		-	2	UASB	-	1	-
	37		5.5		1	CSTR	1.4100	5	Dwi, 2016	
	35		5.5				1.9200		Salem, 2018	
	35		5.2				0.7850		Antonopoulou, 2009	
32	5.2		1.2500				Hussy, 2005			
37	5.5		2.9100				Hafez, 2010			
55	Termófila		4.97		-	UASB	0.4400	1	Kongjan, 2014	

Tabla 1. Fase acidogénica para la obtención de hidrógeno. *Continuación*

Residuos sólidos	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo	2		-	-	-
	33		5.5		1	CSTR	1.8200	1	Lee, 2010
	-	Termófila	-		2	Otros	-	-	-
	-		-	1	UASB	-	-	-	
	-		-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-
	-	Mesófila	-			Otros	-	-	-
	-	Termófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-	-
	-		-	Otros		-	-	-	
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-
	37		5.5	1		Otros	1.8300	1	Zhang, 2008
	-	Termófila	-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-
	-	Mesófila	-	Neutrófilo		1	UASB	-	-
	-		-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-
	40	Mesófila	5.5	Acidófilo		2	Otros	0.4600	3
	40		6		Otros		1.1300	Chou, 2007	
	35		5.83		Otros		2.3800	Elsamadony, 2015	
	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-
	-		-			Otros	-	-	-
	-		-	Neutrófilo	2	Otros	-	-	-
-	Mesófila	-	1				-	-	-
-	Termófila	-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-	
-	Mesófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-	
-			-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-

Se establecieron los factores sustrato, temperatura, pH, reactor y tiempo de retención hidráulica. Cada uno de estos tuvo diferentes niveles: sustrato con tres niveles (aguas residuales, carbohidratos y residuos sólidos), temperatura con dos niveles (mesófila y termófila), pH con dos niveles (acidófilo y neutrófilo), reactor con tres niveles (CSTR, UASB y Otros) y tiempo de retención hidráulica con dos niveles (etapa 1 y etapa 2).

La estrategia consistió en la variación en conjunto de los factores y todas las posibles combinaciones, para establecer interacciones entre ellos y el efecto sobre el rendimiento. Estas interacciones se realizaron en Statgraphics Centurion Versión 17.2.00 (64-bit).

6.2.1. Análisis estadístico obtención de hidrógeno

6.2.1.1. Histograma y normalidad

A través del programa RStudio, se realizó un histograma para establecer seis intervalos de clase entre 0.0000 y 3.0000 mol H₂ / mol glucosa para el rendimiento y respectiva frecuencia absoluta. Posteriormente, dos pruebas de normalidad de datos por Shapiro y Kolmogorov. En cada una de ellas, el valor de p fue mayor a 0.05, lo que al inicio se estableció como hipótesis nula, se aceptó al sobrepasar el parámetro estadístico y que la hipótesis nula sea verdadera (Tabla 2). El intervalo entre 1.0000-2.0000 mol H₂/mol glucosa agrupó 17 pruebas, correspondientes al 40% de todos los datos recolectados (Figura 7).

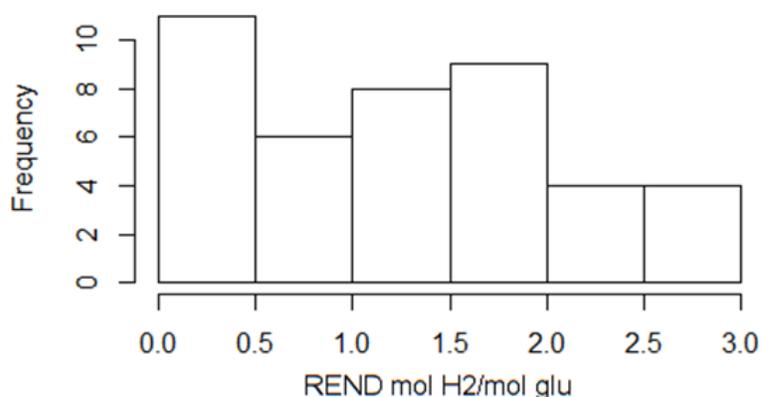


Figura 7. Histograma obtención hidrógeno

Tabla 2. Pruebas de normalidad de datos para obtención de hidrógeno

Prueba de normalidad de datos	p
Kolmogorov	0.6645
Shapiro	0.05803

El programa *RStudio* es un lenguaje para análisis de datos y a su vez procesar grandes conjuntos de datos. Dicho software es de uso gratuito y disponible para todos los sistemas operativos, estable, confiable, flexible y con actualizaciones de comandos y paquetes de librerías constantemente en línea. Permite el desarrollo de herramientas estadísticas clásicas (normalidad, media, mediana, moda, etc.) y avanzadas (análisis de varianza, homocedasticidad, pruebas de Tukey, normalidad de residuos, etc.) para el análisis y representación gráfica de datos que permite interpretar y comprender mejor la información de la que disponemos; para este caso, datos experimentales para la obtención hidrógeno y metano. La versión utilizada de *RStudio* fue 1.2.5042 años 2009-2020.

6.2.1.2. Cajas y bigotes

Sustrato

Se puede determinar para el sustrato, el cual se clasificó en tres niveles o tipos, como lo son las aguas residuales (21), carbohidratos (16) y residuos sólidos (5), varios estadísticos descriptivos y la distribución de los valores de rendimiento obtenido en forma de mol de hidrógeno por mol de glucosa (Figura 8).

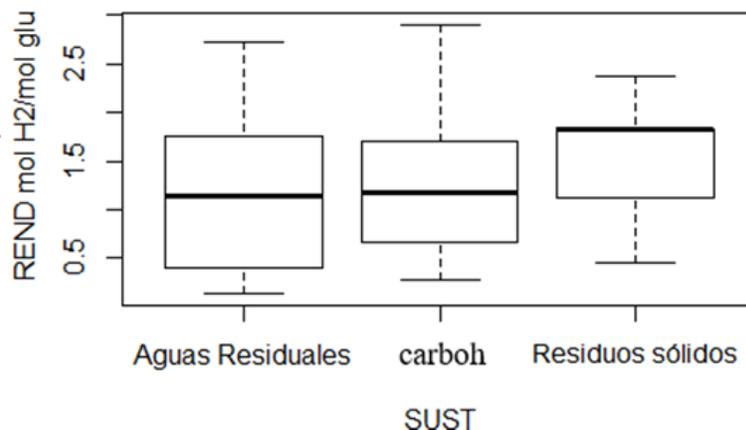


Figura 8. Diagrama de cajas y bigotes para el sustrato.

Para las aguas residuales, se encontró el valor mínimo para los tres tipos de sustratos. Pero el valor central o mediana fue casi coincidente con el de los carbohidratos en valores próximos a 1.1500 mol H₂ / mol glucosa, en el cual su media aritmética fue de 1.2492 mol de H₂ / mol glucosa.

El 50% de los valores para las aguas residuales se concentró entre 0.3000 y 1.8000 mol H₂ / mol glucosa y de igual manera el tipo de sustrato con mayor dispersión de resultados. El 50% de los valores para los carbohidratos fue similar al de las aguas residuales y se concentró entre 0.7000 y 1.7000 mol H₂ / mol glucosa. Media aritmética de 1.2224 mol H₂ / mol glucosa y mediana de 1.1850 mol H₂ / mol glucosa.

En cuanto a los residuos sólidos, el 50% de los valores se encontró entre 1.2000 y 1.8000 mol H₂ / mol glucosa. La media aritmética fue de 1.5240 mol de H₂ / mol glucosa y la mediana de 1.8200 mol H₂ / mol glucosa. El valor máximo obtenido fue con los carbohidratos, aunque el promedio más alto se obtuvo con los residuos sólidos. No se obtuvieron valores atípicos o casos extremos en ninguno de los tres tipos de sustrato.

Al comparar el impacto de los rendimientos de la obtención de hidrógeno reportados en mmol de hidrógeno/g DQO, mol de hidrógeno/mol glucosa, mol hidrógeno/mol hexosa cuyos rendimientos fueron convertidos por estequiometría y condiciones de presión de una atmósfera y temperatura acidogénica a las unidades mol H₂ / mol glucosa contra los rendimientos reportados en ml hidrógeno / g sólido volátil cuya suposición fue que todo era glucosa, la media aritmética hallada fue de 1.3154 mol H₂ / mol glucosa. Mediante posterior análisis estadístico, se verificó que no representa una variación significativa.

Temperatura

Se establecieron dos rangos de temperatura: mesófila y termófila. Para esto, fue necesario clasificar esta variable como continua y fijar un primer rango de temperatura entre 25°C y 40°C y otro para temperaturas mayores a 50°C (Figura 9).

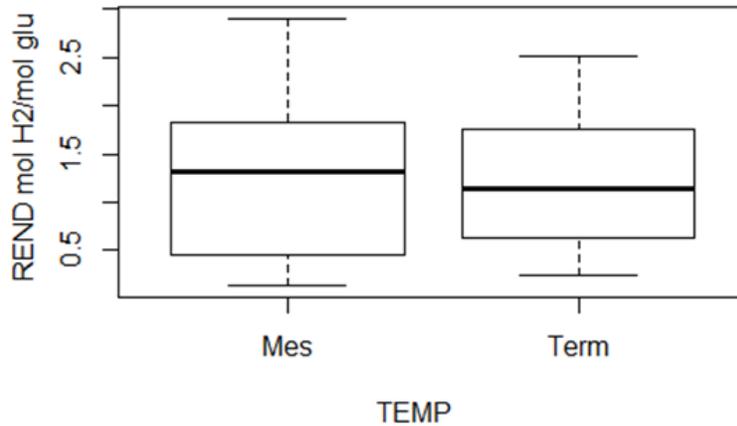


Figura 9. Diagrama de cajas y bigotes para la temperatura.

La temperatura mesófila, con base en los artículos consultados, fue utilizada como condición de operación con los tres tipos de sustrato (15 de aguas residuales, 10 de carbohidratos y 5 de Residuos Sólidos), correspondientes al 71.43% (30) de los estudios analizados. El 50% de los valores se encontró entre 0.5000 y 1.8000 mol H₂/ mol glucosa. Media aritmética de 1.2986 mol H₂/ mol glucosa y mediana de 1.3100 mol H₂/ mol glucosa. El valor mayor fue de 2.9100 mol H₂/ mol glucosa y el menor de 0.1340 mol H₂/ mol glucosa.

La temperatura termófila, fue utilizada con los sustratos de aguas residuales (6) y carbohidratos (6). El 50% de los valores se encontró entre 0.8500 y 1.9100 mol H₂/ mol glucosa. Media aritmética de 1.2044 mol H₂/ mol glucosa y mediana de 1.1350 mol H₂/ mol glucosa. El valor mayor fue de 2.5200 mol H₂/ mol glucosa y el menor de 0.2400 mol H₂/ mol glucosa.

El valor máximo obtenido fue a temperatura mesófila, igualmente mayor promedio aritmético para el rendimiento con este rango de temperatura. No se obtuvieron valores atípicos o casos extremos en los dos niveles de pH.

pH

Para el potencial se establecieron dos rangos de pH: acidófilo y neutrófilo. Para esto, se clasificó esta variable igualmente como continua y se fijó un primer rango entre 4-6 y un segundo rango entre 6-8 unidades de pH respectivamente (Figura 10).

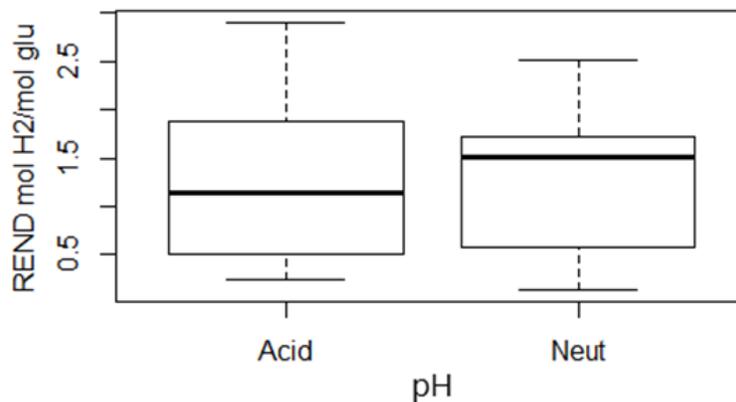


Figura 10. Diagrama de cajas y bigotes para el pH

La condición pH neutrófilo, con base en las referencias bibliográficas consultadas, no se utilizó con el tipo de sustrato residuos sólidos (6 aguas residuales y 5 carbohidratos), correspondientes al 26.2% (11) de los estudios analizados. El 50% de los valores se encontraron entre 0.6000 y 1.8000, media aritmética de 1.2461 y mediana de 1.5100 mol H₂/ mol glucosa.

En cuanto a la condición pH acidófilo, se encontraron estudios con los tres tipos de residuos (5 residuos sólidos, 11 carbohidratos y 15 de aguas residuales). El 50% de los valores se encontraron entre 0.5000 y 1.9000, media aritmética 1.2808 y mediana de 1.1500 mol H₂/ mol glucosa.

El valor máximo obtenido fue a pH acidófilo, al igual que la media aritmética. No se obtuvieron valores atípicos o casos extremos en los dos rangos de pH. Posteriormente, se analizará el efecto conjunto de los factores temperatura y pH.

Reactor

Fueron establecidos tres tipos de reactor: CSTR (14), UASB (6) y Otros (22). En la clasificación de Otros, como se indicó anteriormente, son aquellos reactores modificados, mejorados o combinados (Figura 11).

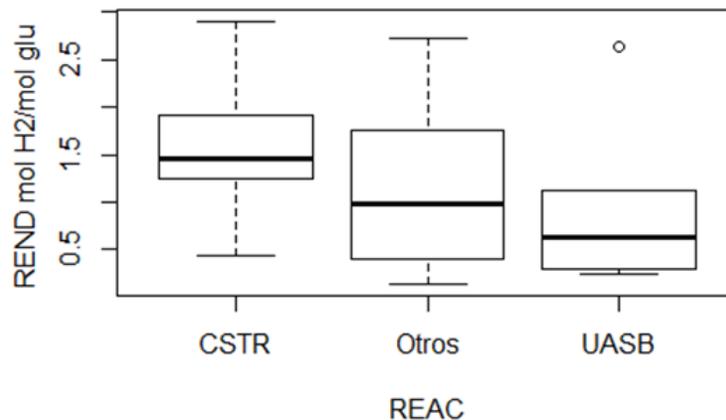


Figura 11. Diagrama de cajas y bigotes para el reactor.

Para el tipo de reactor CSTR, se obtuvo visiblemente el mayor rendimiento y va relacionado directamente con menores tiempos de retención hidráulica. No obstante, se requiere del uso de energía para la agitación requerida. En este caso, no se tuvieron en cuenta las velocidades de agitación. El sustrato que más se utilizó de los estudios consultados, fueron los carbohidratos (6), seguido de las aguas residuales (3) y solo uno con residuos sólidos de un total de 10 artículos. El 50% de los rendimientos se encuentran agrupados entre 0.7000 y 1.9200, media aritmética 1.3629 y mediana de 1.3100 mol H₂/ mol glucosa. Este tipo de reactor fue operado en 11 casos a condiciones de pH acidófilo. De estos 14 estudios con CSTR, 10 fueron a condiciones de temperatura mesófila y de los cuatro a condiciones termófilas, dos fueron a pH acidófilo y neutrófilo respectivamente.

Uno de los reactores más comunes utilizados para la digestión anaerobia es el tipo UASB. Con los artículos seleccionados para análisis, no se utilizó como sustrato residuos sólidos. El 50% de los valores del rendimiento se encuentran agrupados entre 0.4000 y 1.1000, media aritmética 0.9285 y mediana de 0.6350 mol H₂/ mol glucosa. Obteniéndose el promedio de rendimiento más bajo con este tipo de reactor. Se obtuvo un dato atípico de 2.6400 mol H₂/ mol glucosa. No fue utilizado el sustrato tipo residuos sólidos.

Con el nivel de reactor Otros, aunque se obtuvieron en promedio rendimientos más bajos que con el CSTR, estos tipos de reactores no requieren del uso de energía para su funcionamiento en la mayoría de los casos.

El 50% de los datos se agruparon entre 0.4000 y 1.800, media aritmética de 1.1561 y mediana de 0.9815 mol H₂/ mol glucosa. Se utilizaron todos los tipos de sustrato, temperatura, pH y tiempo de retención hidráulica. El valor más alto obtenido fue con el CSTR, al igual que la media aritmética.

Tiempo de Retención Hidráulica-TRH

En la etapa 1 (<=50h), el 50% del rendimiento estuvo entre 0.7000 y 1.800, media aritmética 1.2555 y mediana de 1.2000 mol H₂/ mol glucosa. Los tipos de sustratos carbohidratos y aguas residuales, al menos el 80% de los estudios realizados se encontraron en la etapa 1, significando que la degradación de estos dos factores se da al menos en las primeras 48 horas, corroborando lo expresado en la literatura para la fase acidogénica (Figura 12).

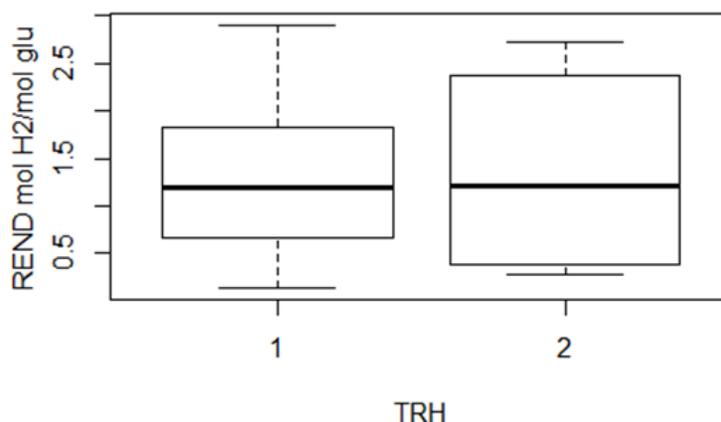


Figura 12. Diagrama de cajas y bigotes para el tiempo de retención hidráulica.

Para el tiempo de retención hidráulica en la etapa 2 (> 50h), los valores para el rendimiento estuvieron en un mayor rango que los de la etapa 1. Para este caso, desde 0.2800 hasta 2.6400 mol H₂/ mol glucosa para solo 10 estudios. Tuvo los casos particulares que solo hubo un estudio para el reactor CSTR y para el UASB respectivamente. La media aritmética fue de 1.3237 y la mediana de 1.2000 mol H₂ / mol glucosa. De las referencias bibliográficas consultadas, solo cuatro (4) son de aguas residuales de 21 y tres (3) de carbohidratos de 16 en total para cada tipo de sustrato. Pero para los residuos sólidos, tres (3) de cinco (5) se hallan en la etapa 2, con lo que se llega a concluir es que la degradación anaerobia de este tipo de sustrato podría tomar más tiempo para la obtención de hidrógeno.

6.2.1.3. Gráficas de efectos principales

Efecto combinado temperatura-reactor

Este efecto consiste en la interacción combinada de los parámetros temperatura y reactor en cada uno de sus niveles. De estas posibles combinaciones se encuentran termófila/CSTR, mesófila/CSTR, mesófila/UASB, termófila/UASB, mesófila/Otros, termófila/Otros. Con base en esto, el promedio del rendimiento general fue de 1.2717 mol H₂/ mol glucosa (Figura 13).

Para el efecto termófila/CSTR el promedio del rendimiento (4 análisis) fue de 1.7225 mol H₂/ mol glucosa, por encima del promedio general para la obtención de hidrógeno con todos los efectos y niveles considerados. Ahora, se debe tener en cuenta que el reactor tipo CSTR requiere de agitación y a su vez, si es termófila, se requiere del calentamiento del sustrato e inóculo; lo que conllevaría a consumo energético para la obtención de una energía alternativa.

El efecto termófila/UASB fue en el que se encontró el más bajo rendimiento. Por lo que se procede a evaluar directamente los efectos de la temperatura mesófila por lo anteriormente explicado. De lo cual, se encuentra que la combinación mesófila/CSTR (7), mesófila/UASB (2) y mesófila/Otros (18) obtuvieron rendimientos de 1.4705, 1.5517 y 1.1389 mol H₂/ mol glucosa.

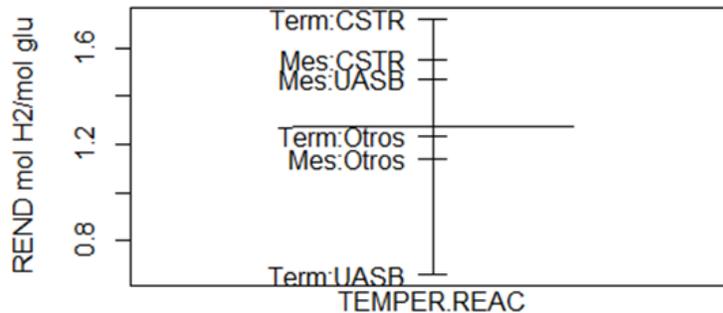


Figura 13. Efecto combinado temperatura-reactor.

Entonces, si se pretende utilizar un reactor sin agitación a temperatura mesófila, una buena combinación para la obtención de hidrógeno sería mesófila/Otros. Puesto que para el caso mesófila/UASB solo se cuentan con dos resultados que difieren en su magnitud y no representarían estadísticamente un soporte de análisis para seleccionarse.

Efecto combinado sustrato-reactor

Los reactores tipo CSTR con los tres niveles de sustrato, representan el mayor rendimiento para la obtención de hidrógeno. El sustrato de menor rendimiento fue el de carbohidratos, tanto con el reactor tipo UASB como con Otros (Figura 14).

El reactor nivel Otros junto a los sustratos residuos sólidos y aguas residuales, se encuentran próximos al promedio de rendimiento general en la obtención de hidrógeno. La combinación Otros/residuos sólidos y Otros/aguas residuales obtuvo rendimientos de 1.4500 y de 1.1900 mol H₂/ mol glucosa.

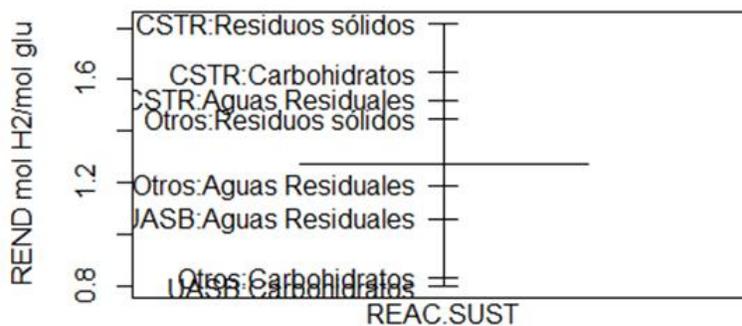


Figura 14. Efecto combinado reactor-sustrato.

Como dato particular, el sustrato residuos sólidos en el reactor tipo Otros, fue operado a condiciones mesófilas y acidófilas. Para el efecto Otros/Aguas Residuales se encontraron 13 investigaciones, de las cuales 10 fueron a temperatura mesófila. La combinación UASB/Aguas Residuales, de la base de datos elaborada, tres estudios fueron los que se realizaron bajo esta modalidad, entre los rendimientos se encontraron por debajo de 0.5000 y uno de ellos con valor de 2.6400 mol H₂ / mol glucosa. Aunque el promedio sería de 1.0600 mol H₂/ mol glucosa, con tres valores tan segregados, no se permitiría establecer un análisis adecuado.

Efecto combinado sustrato-pH

Aparece el rendimiento más alto para el efecto de los residuos sólidos y pH acidófilo con un rendimiento del 1.5240 mol H₂/ mol glucosa, de los cuales solo hay un resultado por debajo de 1 mol H₂/ mol glucosa. De no incluirse este dato, el promedio se incrementaría hasta 1.7900 mol H₂/ mol glucosa. Indicando que este tipo de sustrato a condiciones acidófilas es el de mayor producción para hidrógeno. Adicionalmente, la temperatura utilizada fue mesófila y predominó el tipo de reactor Otros (Figura 15).

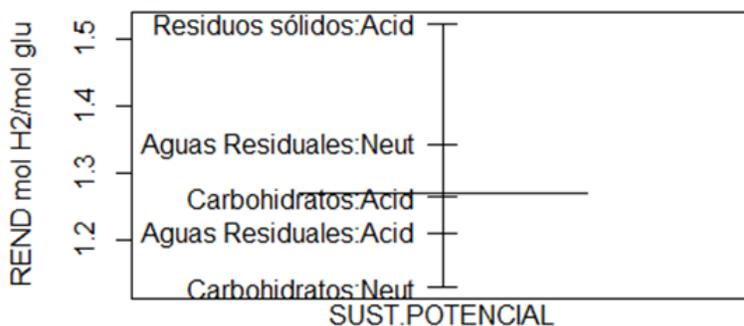


Figura 15. Efecto combinado sustrato-pH.

El rendimiento para el efecto carbohidratos/neutrófilo (5) fue en el que se obtuvo más baja producción y cuatro referencias fueron a temperatura termófila. Contrario al efecto Carbohidratos/Acidófilo (11) el cual estuvo similar al promedio general obtenido para hidrógeno con un valor promedio aritmético de 1.2650 mol H₂/ mol glucosa, de los cuales nueve (9) de los once (11) referencias fueron a temperatura mesófila.

En cuanto a la decisión de establecer la condición neutrófilo o acidófilo para las aguas residuales, se encontró que quince (15) estudios se desarrollaron a pH acidófilo y de ellos, once (11) son a temperatura mesófila, correspondiente al 70% de las pruebas incluidas en la base de datos de aguas residuales para la obtención de hidrógeno. El rendimiento promedio fue de 1.2117 y de 1.3428, mol H₂/ mol glucosa con el nivel acidófilo y neutrófilo respectivamente.

Efecto combinado temperatura-pH

Para el análisis de este último efecto, primordial en el segundo objetivo específico y la validación del modelo Biotermodinámico, desarrollado por Naranjo (2018), estos dos parámetros son relevantes para la estimación de la producción de hidrógeno. Puesto que el modelo en la predicción de los rendimientos, no involucra los parámetros de TRH, reactor y sustrato. Esto debido a que en el modelo interesa son las condiciones de temperatura y pH para la degradación anaerobia de la materia, partiendo desde el sustrato base glucosa.

Indudablemente, los efectos más representativos serían los de mesófila/acidófilo (24) y termófila/neutrófilo (5) en la cual cada uno de sus rendimientos promedio fueron de 1.3297 y 1.3320 mol H₂/ mol glucosa (Figura 16).

Cómo se mostró anteriormente, con el efecto mesófila/acidófilo el sustrato con mayor rendimiento, fue el de los residuos sólidos. En cuanto a la combinación de la condición termófila/neutrófilo de la base de datos elaborada, solo una referencia utilizó aguas residuales. Lo que lleva a analizar, que sin necesidad de realizar calentamiento del sustrato a pH acidófilo se obtendría un rendimiento similar a condiciones termófilo/neutrófilo.

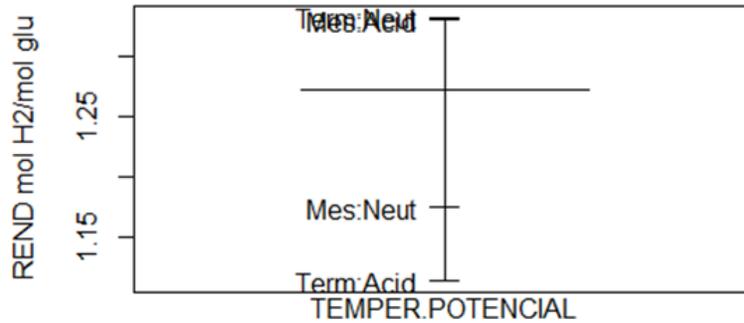


Figura 16. Efecto combinado temperatura-pH.

6.3. DATOS DE HIDRÓGENO PRODUCIDO EN REACTOR ACIDOGÉNICO ACOPLADO A REACTOR METANOGÉNICO PARA OBTENER METANO

La Tabla 3, fue elaborada con las diferentes condiciones de operación y para los casos en los cuales, el efluente del reactor para la obtención de hidrógeno, fue utilizado para obtener metano en dos etapas. En la Sección 6.2 se mencionó que 11 referencias obtuvieron hidrógeno inicialmente y posteriormente metano. De igual manera, seis (6) habían sido expresadas inicialmente en forma de sólidos volátiles (Carrillo, 2016; Pisutpaisal, 2014; Kongjan, 2014; Antonopoulou, 2009; Salem, 2018; Wang, 2008).

En la Tabla 3 y figuras elaboradas posteriormente no se incluyeron cuatro referencias, porque fueron descartadas al realizar la suposición que todos los sólidos volátiles eran considerados glucosa. Al efectuar la conversión a las unidades de mol CH_4 / mol glucosa, dichos valores estuvieron por encima del máximo teórico que se podría obtener de metano en dos etapas que es de 2 mol CH_4 / mol glucosa y de esta manera evitar posibles equivocaciones posteriores en los análisis para el rendimiento. No obstante, se realiza una breve evaluación a continuación solamente para la obtención de hidrógeno en la fase de acidogénesis con la consideración de la inclusión de estos datos eliminados.

Al tenerse en cuenta los 11 artículos que reportaron ensayos para obtención de hidrógeno y posteriormente metano, el promedio aritmético fue de 1.0317 y su mediana de 0.7850 mol H_2 / mol glucosa. Mientras que el promedio aritmético para los datos reportados en la Tabla 3, fue de 0.9351 y mediana de 0.7850 mol H_2 / mol glucosa, lo que no representaría una alta variabilidad entre los resultados.

6.3.1. Análisis estadístico de hidrógeno que posteriormente se utilizó para obtener metano

6.3.1.1. Histograma y normalidad

A través del programa R Studio, se realizó un histograma para establecer cuatro intervalos de clase entre 0.0000 y 2.0000 mol H_2 / mol glucosa para el rendimiento y respectiva frecuencia absoluta. Posteriormente, dos pruebas de normalidad de datos por Shapiro y Kolmogorov. En cada una de ellas, el valor de p fue mayor a 0.05, lo que al inicio se estableció como hipótesis nula, se aceptó al sobrepasar el parámetro estadístico y que la hipótesis nula sea verdadera (Tabla 4). El intervalo entre 0.0000-0.5000 mol H_2 /mol glucosa agrupó 3 pruebas de los siete datos analizados (Figura 17).

Tabla 3. Fase acidogénica para la obtención de hidrógeno luego como efluente obtención metano.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	Rendimiento, mol H ₂ /mol glucosa	Replica	Fuente
Aguas residuales	23	Mesófila	6	Acidófilo	1	Otros	1.0500	1	Elreedy, 2016
	55	Termófila	5.6			UASB	0.2400	1	Krishnan, 2016
	37	Mesófila	5.5			UASB	0.3010	1	Intanoo, 2015
Carbohidratos	55	Termófila	8.5	Neutrófilo	1	CSTR	1.9100	1	Kvesitadze, 2011
	35	Mesófila	5.2	Acidófilo		CSTR	0.7850	1	Antonopoulou, 2009
	55	Termófila	4.97			UASB	0.4400	1	Kongjan, 2014
Residuos sólidos	33	Mesófila	5.5	Acidófilo	1	CSTR	1.8200	1	Lee, 2010

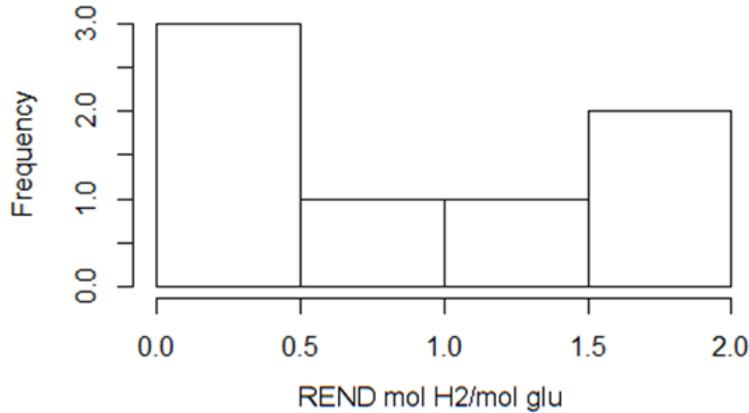


Figura 17. Histograma obtención hidrógeno y luego como efluente obtención metano.

Tabla 4. Pruebas de normalidad de datos para obtención de hidrógeno luego como efluente obtención metano

Prueba de normalidad de datos	p
Kolmogorov	0.9226
Shapiro	0.1803

6.3.1.2. Cajas y bigotes

Sustrato

Para las aguas residuales, se encontró el valor mínimo para los tres tipos de sustrato. El promedio aritmético fue de 0.5303 y su mediana de 0.3010 mol H₂ / mol glucosa. Aunque el rendimiento aparentemente para los residuos sólidos fue más alto, solo corresponde a una sola referencia, por lo que no permitiría ser concluyente.

Los carbohidratos tuvieron un rendimiento medio de 1.0450 y mediana de 0.7850 mol H₂ / mol glucosa. Entonces, fue el sustrato que presentó mayor regularidad, en cuanto al efluente que se utilizó posteriormente para obtener metano. El promedio de rendimiento general para la obtención de hidrógeno fue de 0.9351 y mediana de 0.7850 mol H₂ / mol glucosa respectivamente (Figura 18).

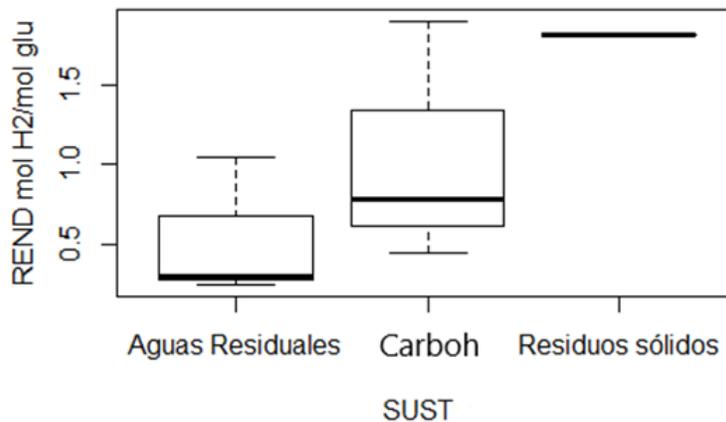


Figura 18. Diagrama de cajas y bigotes para sustrato.

Temperatura

De las siete (7) referencias, cuatro (4) tuvieron condiciones mesófilas, aguas residuales (2), carbohidratos (1) y residuos sólidos (1) a pH acidófilo). La media aritmética fue de 0.9890 y mediana de 0.9175 mol H₂ / mol glucosa y tiempo de retención hidráulica en la etapa 1 (<=50h) (Figura 19).

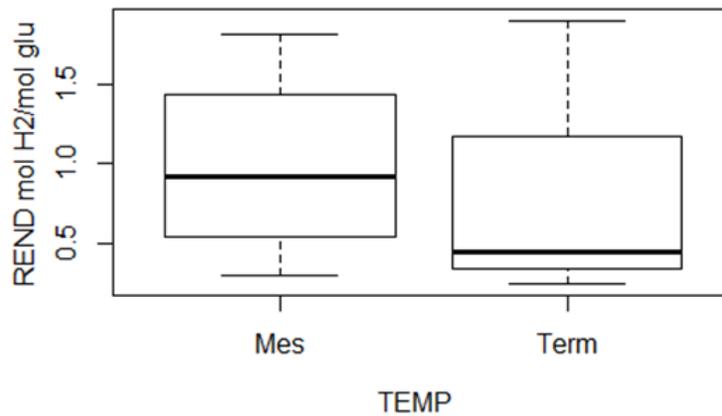


Figura 19. Diagrama de cajas y bigotes para temperatura.

Con temperatura termófila, solo uno de los estudios analizados se realizó a condiciones de pH neutrófilo. El promedio aritmético para el rendimiento fue de 0.8633 y mediana de 0.4400 mol H₂ / mol glucosa.

pH

De las referencias analizadas, en las cuales el efluente obtenido en la obtención de hidrógeno para posteriormente obtener metano, seis (6) de las siete (7) tuvieron condiciones de operación acidófilo. La excepción se vio solamente con una en las cuales el sustrato fue un carbohidrato y a temperatura termófila. El promedio aritmético para la condición pH acidófilo fue de 0.7727 y mediana 0.6125 mol H₂ / mol glucosa.

El estudio realizado con condiciones termófila/acidófilo arrojó un rendimiento de 1.9100 mol H₂ / mol glucosa en un reactor tipo CSTR (Figura 20).

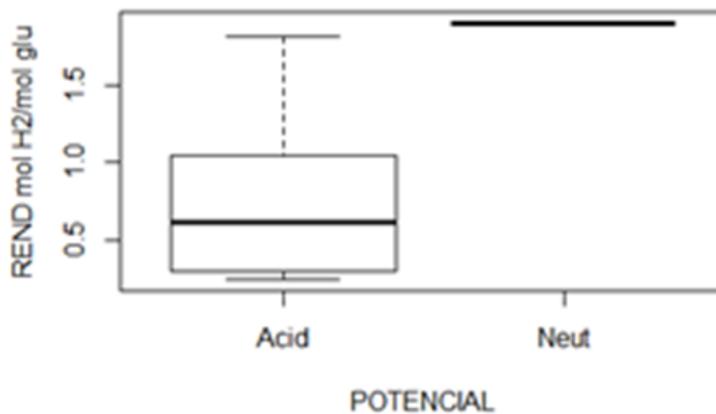


Figura 20. Diagrama de cajas y bigotes para temperatura.

Reactor

El tipo de reactor con el promedio de rendimiento más bajo, se obtuvo con el UASB, cuyo promedio fue de 0.3270 y mediana de 0.3010 mol H₂/ mol glucosa (Figura 21).

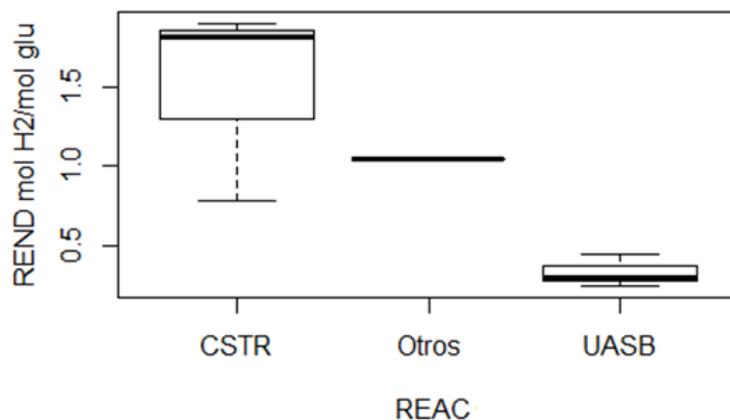


Figura 21. Diagrama de cajas y bigotes para reactor.

Con el reactor tipo CSTR, se obtuvo el rendimiento más alto, cuyo promedio fue de 1.5050 y mediana de 1.8200 mol H₂ / mol glucosa. Dos de los tres reactores, fueron operados a condiciones de pH acidófilo y temperatura mesófila. El único sustrato del tipo residuo sólido incluido, se dio con el reactor CSTR.

Tiempo de Retención Hidráulica-TRH

Todos los artículos consultados de los cuales se obtuvo hidrógeno y el efluente, fue utilizado para posteriormente obtener metano, se ubicaron en la etapa 1 ($\leq 50h$) (Figura 22).

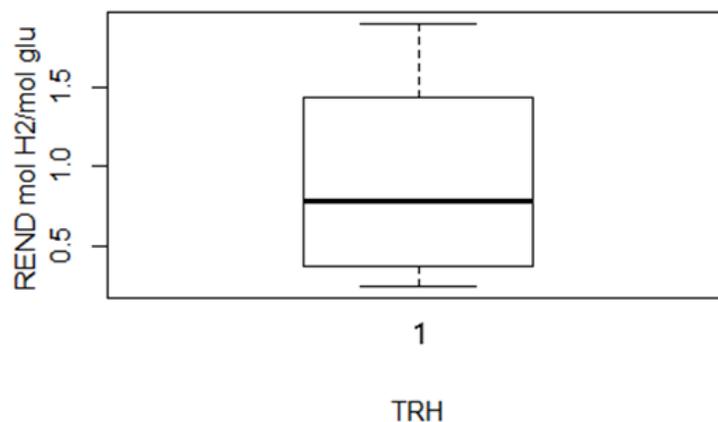


Figura 22. Diagrama de cajas y bigotes para tiempo de retención hidráulica.

6.4. CONCLUSIONES

- La mayoría de los sustratos utilizados fueron aguas residuales y carbohidratos en comparación con los residuos sólidos, lo que permite concluir que las estructuras moleculares complejas utilizadas como sustratos son difíciles de transformar por los microorganismos presentes en la acidogénesis. Ante esto, se deberían establecer posiblemente etapas de pretratamiento.

- Los mayores rendimientos para la obtención de hidrógeno se obtendrían en los reactores tipo CSTR y preferiblemente a temperatura termófila. La temperatura es un factor selectivo que afecta la tasa de crecimiento y la ruta metabólica de los microorganismos; con base en las referencias analizadas las que mejor se comportarían serían las bacterias termófilas en la degradación de la materia orgánica. Combinado este factor con el reactor de agitación continua generarían un efecto que permitiría la transformación de las moléculas en compuestos más sencillos.
- El sustrato con el cual se obtuvo mayor rendimiento fue con el de residuos sólidos en el reactor CSTR y pH acidófilo. Al igual que con la temperatura, el pH es un factor importante porque afecta la actividad de las enzimas catalizadoras (hidrogenasa) y las rutas metabólicas que incluyen procesos de oxidorreducción. El efecto combinado CSTR y pH acidófilo con base en los resultados, permitiría la agitación necesaria para el rompimiento de las moléculas complejas y un pH acidófilo, una condición óptima para la actividad de los microorganismos presentes en el proceso de la fermentación oscura.
- La ventaja de operar un reactor CSTR sería el menor tiempo de retención hidráulica y con sustratos de alto peso molecular como lo son los residuos sólidos.
- La desventaja del reactor CSTR es que requiere estudios de velocidad de agitación y qué para facilitar la degradación de la materia orgánica en corto tiempo, requeriría preferiblemente calentamiento, por lo que se incrementarían los gastos energéticos.
- Una alternativa para la obtención de hidrógeno, sería la combinación acidófilo/mesófila en un reactor mejorado o combinado como los mencionados en el tipo llamado Otros.
- La gran mayoría de las referencias analizadas tuvieron tiempos de retención hidráulica en la etapa 1 o tiempos menores de 50 horas para la obtención de hidrógeno.

7. DATOS PARA DIGESTIÓN ANAEROBIA

7.1. ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO

La búsqueda de la información para la obtención de metano en dos etapas, corresponde de igual manera a la realizada para hidrógeno. Algunas de estas referencias incluyeron posteriormente a la fermentación oscura el efluente del reactor acidogénico para obtener metano en un segundo reactor a diferentes condiciones de operación.

Se realizó una búsqueda inicial en la base de datos Science Direct utilizando las palabras claves “Anaerobic Digestion”, la cual arrojó un resultado de 50029 documentos. Posteriormente se especificó más la búsqueda con las palabras “Dark fermentation”, la cual arrojó un resultado de 30388 documentos. Se continuó con el filtro de la información disponible con las palabras “Anaerobic Digestion by Hydrogen Production” y arrojó un resultado de 17555 documentos. Seguidamente una búsqueda con las palabras “Anaerobic Digestion & Dark Fermentation” que arrojó un resultado de 3833 documentos. Finalmente, se utilizaron las palabras “Dark Fermentation by Hydrogen Obtaining”, lo que arrojó una cantidad de 30 documentos entre los años de 1973 y 2022.

A partir de este resultado último, se comenzaron a revisar los artículos y seleccionar aquellos que aportaron información sobre tipo de sustrato, temperatura, pH, tipo de reactor, tiempo de retención hidráulica y rendimiento de la obtención de metano en dos etapas en las unidades requeridas o aquellas que permitían realizar la conversión hasta mol CH_4 / mol glucosa. No obstante, con base en las referencias de cada uno de los artículos filtrados, se consultaron todos aquellos relacionados con la temática de la digestión anaerobia y la fermentación oscura, pero que no incluían propiamente estos títulos.

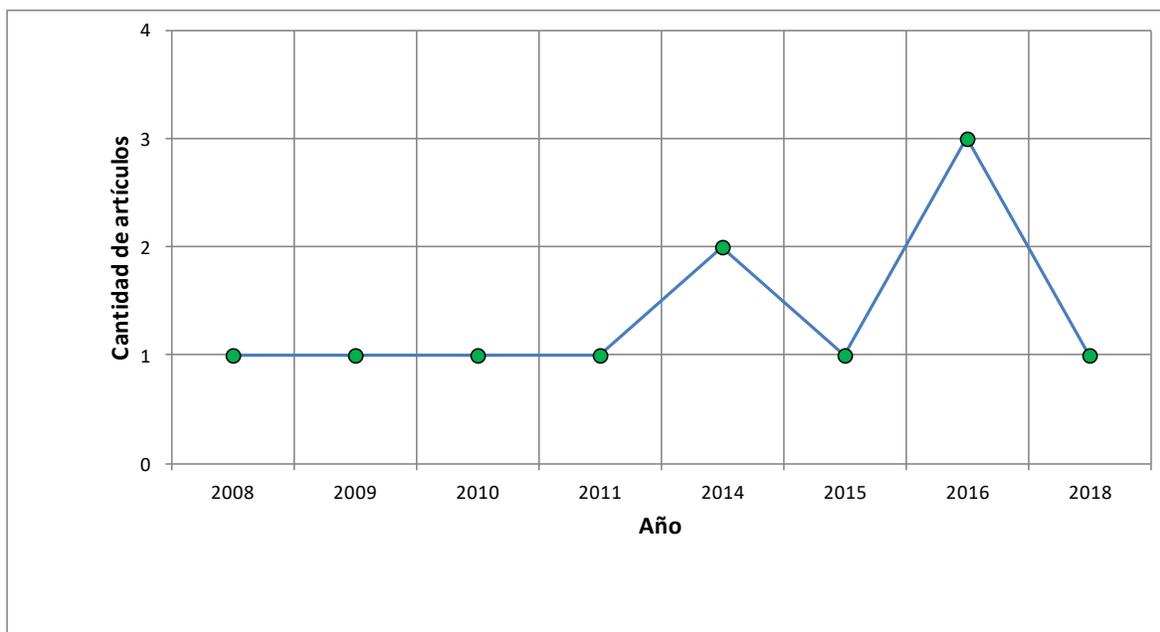


Figura 23. Distribución de artículos por años.

Un primer indicador bibliométrico de los artículos seleccionados para la construcción de la base de datos en la obtención de metano en dos etapas, fue la de los años de publicación (Figura 23). De esto se logró establecer

que la mayor cantidad de ensayos incluidos en la base de datos corresponden al año 2016 con tres (3) referencias, seguido del año 2014 con dos (2) referencias de las once (11) que hacen parte del análisis de la tabla (Tabla 5) elaborada para la fase acetogénica.

El segundo indicador bibliométrico fue el del país de origen. Se encontró que el país que más ensayos aportó fue Tailandia con tres (3) artículos, seguido de República de Corea, China, Grecia, Georgia, México, Alemania-Egipto, Estados Unidos-Malasia, Egipto-Sudáfrica con una (1) referencia cada uno. Como análisis particular, Brasil en la base de datos elaborada no cuenta con experimentos conjuntos para obtención de hidrógeno y posteriormente metano. (Figura 24).

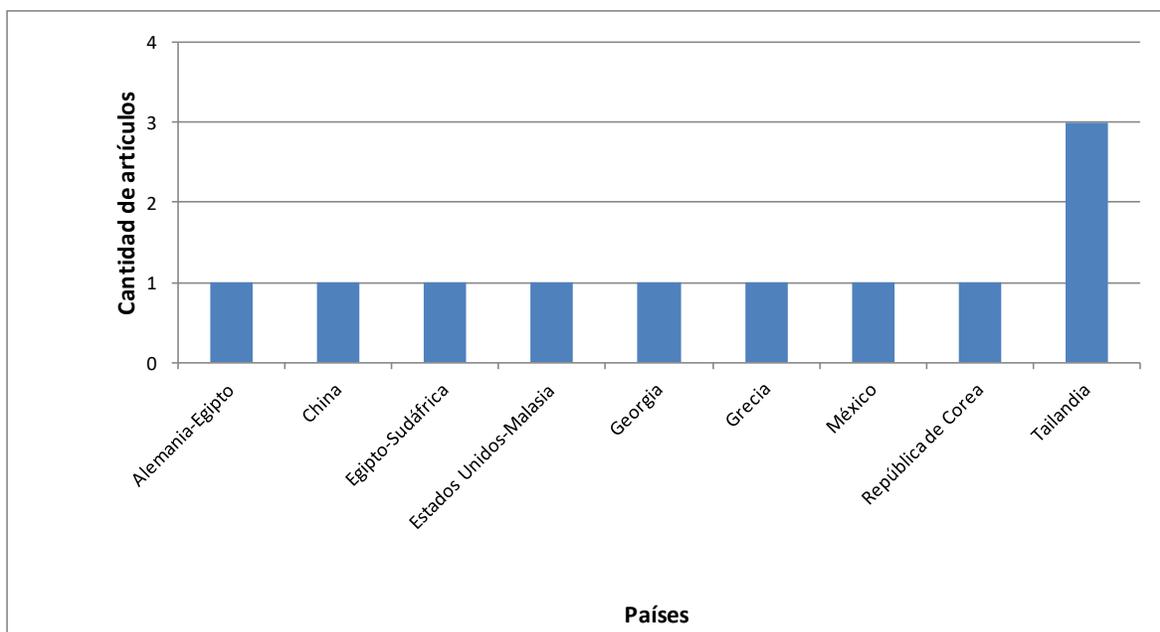


Figura 24. Distribución de artículos por países.

Para la obtención de metano en dos etapas, inicialmente se recopilaron datos de diferentes autores y lugares y, con base en el máximo rendimiento teórico esperado a partir de glucosa de dos (2) moles, se reportaron cuatro valores mayores. Las casillas con resalto en color azul, fueron aquellos valores reportados en forma de sólidos volátiles y estos a su vez se relacionan con la materia orgánica, del cual se presume que toda se va a reducir hasta glucosa.

En cuanto al análisis bibliométrico para metano en una etapa, se realizó una búsqueda inicial en la base de datos Science Direct utilizando las palabras claves “Anaerobic Digestion”, la cual arrojó un resultado de 50351 documentos. Posteriormente se especificó más la búsqueda con las palabras “Anaerobic digestión & methane obtaining”, la cual arrojó un resultado de 18842 documentos. Se continuó con el filtro de la información disponible con las palabras “Anaerobic Digestion & bioenergy” y arrojó un resultado de 5765 documentos. Seguidamente una búsqueda con las palabras “Biomethane production in UASB reactor” que arrojó un resultado de 403 documentos. Finalmente, se utilizaron las palabras “Biomethane production in UASB reactor & food waste”, lo que arrojó una cantidad de 243 documentos entre los años de 1967 y 2022.

A partir de este resultado último, se comenzaron a revisar los artículos y seleccionar aquellos que aportaron información sobre tipo de sustrato, temperatura, pH, tipo de reactor, tiempo de retención hidráulica y rendimiento de la obtención de metano en una etapa en las unidades requeridas o aquellas que permitían realizar la conversión hasta mol CH₄ / mol glucosa.

Para el indicador bibliométrico años de los artículos seleccionados para la construcción de la base de datos en la obtención de metano en una etapa (Figura 25), se logró establecer que la mayor cantidad de ensayos incluidos corresponden al año 2012 con cinco (5) referencias, seguido del año 2014 con tres (3) referencias de las quince (15) que hacen parte del análisis de la tabla (Tabla 7) elaborada para la fase metanogénica.

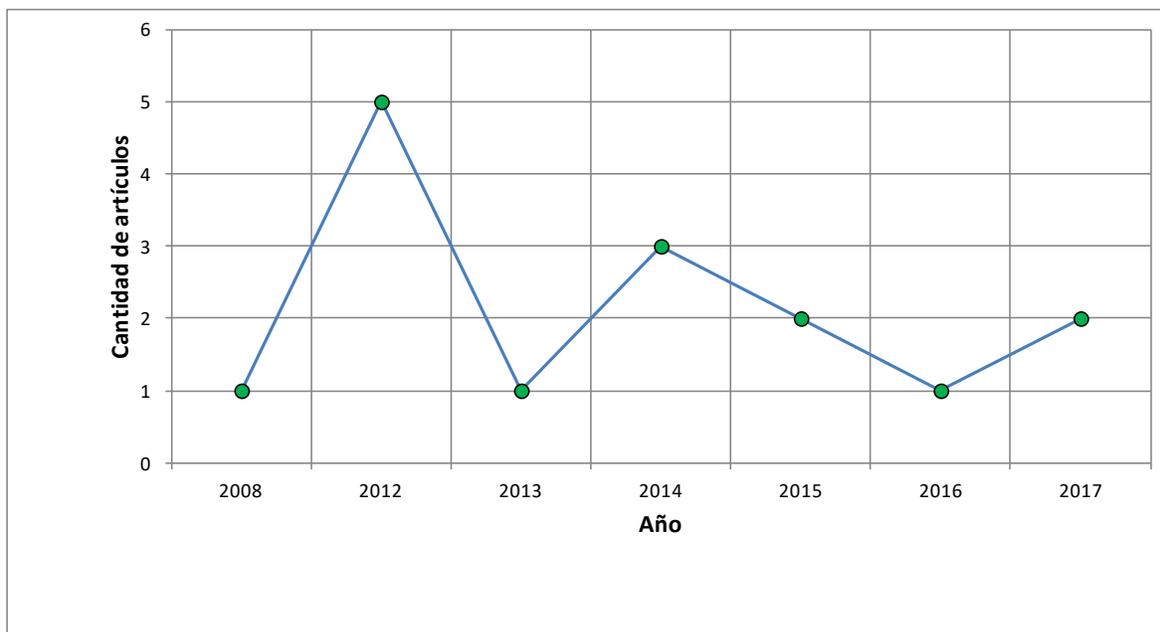


Figura 25. Distribución de artículos por años

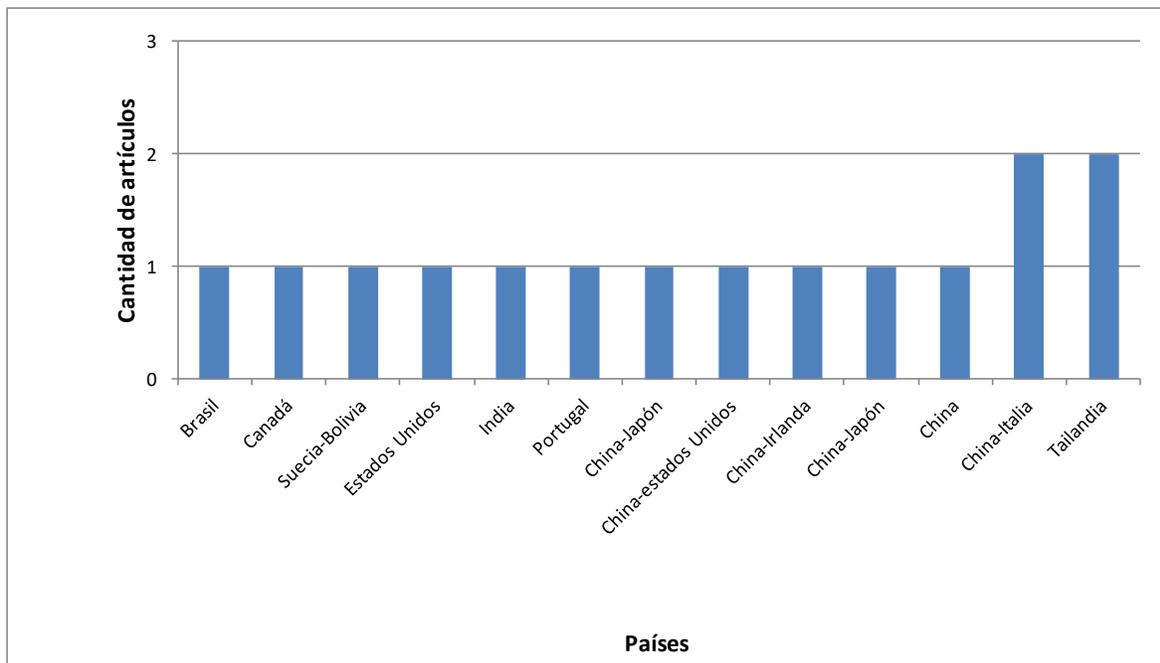


Figura 26. Distribución de artículos por países.

El segundo indicador bibliométrico fue el del país. El país con más ensayos realizados fue Tailandia con dos (2) referencias, junto a China-Italia con dos (2) referencias. En total para China, tanto individual como su participación conjunta con otros países apareció referenciada en siete (7) artículos; cantidad cercana al 50%

de los datos recolectados para obtención de metano en una etapa. Brasil que fue uno de los países con mayor participación en la elaboración de la base de datos para obtención de hidrógeno, aquí solo aparece una vez referenciado. Tailandia y Brasil son los países con mayor contribución y presencia en las bases de datos para fermentación oscura y digestión anaerobia (Figura 26).

7.2. DATOS OBTENCIÓN DE METANO EN DOS ETAPAS

Para la obtención de metano en dos etapas, se tuvieron en cuenta aquellos estudios en los cuales inicialmente se obtuvo hidrógeno y posteriormente el efluente fue utilizado para la terminación de la fase metanogénica. El máximo rendimiento teórico de metano esperado a partir de ácidos grasos volátiles es de dos (2) moles. De los once (11) artículos analizados para la generación de metano en dos etapas, cuatro de estos fueron descartados (Carrillo, 2016; Pisutpaisal, 2014; Salem, 2018; Wang, 2008), puesto que al asumir el supuesto que todo era glucosa y expresar estas unidades en forma de mol CH₄/ mol glucosa, estos valores excedieron el máximo teórico establecido que se puede alcanzar que es de 2 mol CH₄/ mol glucosa.

Las casillas con resalto en color azul, fueron aquellos valores reportados en forma de sólidos volátiles y estos a su vez se relacionan con la materia orgánica, del cual se presume que toda se va a reducir hasta glucosa. La Tabla 5, elaborada con las diferentes condiciones de operación, los rendimientos expresados en forma de sólidos volátiles fueron los de Kongjan (2014) y Antonopoulou (2009). Aquellas casillas sin valores, fue porque de los artículos consultados, no existió la combinación de las condiciones de operación y las variables o parámetros anteriormente mencionados.

De igual manera, se mantuvieron los factores sustrato, temperatura, pH, reactor y tiempo de retención hidráulica y sus respectivos niveles. Nuevamente, se estableció variación en conjunto de los factores y todas las posibles combinaciones, para establecer interacciones entre ellos y el efecto sobre el rendimiento.

7.2.1. Análisis estadístico obtención de metano en dos etapas

7.2.1.1. Histograma y normalidad

A través del programa R Studio, se realizó un histograma para establecer seis intervalos de clase entre 0.0000 y 1.8000 mol CH₄ / mol glucosa para el rendimiento y respectiva frecuencia absoluta. Posteriormente, dos pruebas de normalidad de datos por Shapiro y Kolmogorov. En cada una de ellas, el valor de p fue mayor a 0.05, lo que al inicio se estableció como hipótesis nula, se aceptó al sobrepasar el parámetro estadístico y que la hipótesis nula sea verdadera (Tabla 6). El intervalo entre 1.2000-1.4000 mol CH₄/ mol glucosa agrupó 2 pruebas (Figura 27).

7.2.1.2. Cajas y bigotes

Sustrato

La media aritmética en la obtención de metano en dos etapas fue de 1.2139 y mediana de 1.3000 mol CH₄/ mol glucosa. Aunque el promedio del rendimiento para las aguas residuales se encontró en 1.0323 mol CH₄/ mol glucosa, la mediana estuvo muy por debajo con valor de 0.8700 mol CH₄/ mol glucosa. Este tipo de sustrato fue operado con todos los reactores y con el reactor Otros, se obtuvieron mejores resultados a condiciones de operación mesófila/neutrófilo y tiempo de retención hidráulica en la etapa 2 (>50 horas).

Tabla 5. Fase acetogénica para la obtención de metano en dos etapas.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	Rendimiento, mol CH ₄ /mol glucosa	T °C / pH		Replica	Fuente	
								acidogénesis				
Aguas residuales	36	Mesófila	7.5	Neutrófilo	2	Otros	3.0670	36 / 6.5	2	-	Carrillo, 2016	
	23		6				1.4540				23 / 6	Elreedy, 2016
	-		-	-	1	-	-	-	-			
	-	Termófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-	-	-	
	-		-		1	Otros	-	-	-	-		
	-		-		2	UASB	-	-	-	-		
	35		7		1	CSTR	2.8000	35 / 6	1	Pisutpaisal, 2014		
	-	Mesófila	-	Acidófilo	-	-	-		-			
	-	Termófila	-	Neutrófilo	2	Otros	-	-	-	-	-	
	-		-		1	UASB	-	-	-	-		
	-		-		2	UASB	-	-	-	-		
	-		-		1	Otros	-	-	-	-		
	-	Mesófila	-	Acidófilo	2	UASB	-	-	-	-	-	
	-		-		1	Otros	-	-	-	-		
	-		-		2	CSTR	-	-	-	-		
	-		-		1	UASB	-	-	-	-		
	-	Termófila	-	Neutrófilo	2	Otros	-	-	-	-	-	
	-		-				-	-	-	-	-	-
	-		-				-	-	-	-	-	-
	37	Mesófila	5.5	Acidófilo	1	UASB	0.8700	37 / 5.5	1	-	Intanoo, 2015	
-	Termófila	-	Neutrófilo	1	Otros	-	-	-	-	-		
60		7.4		2	CSTR	0.7730	55 / 5.6	1	Krishnan, 2016			
-		-		1	-	-		-	-			
-	Mesófila	-	Acidófilo	2	Otros	-	-	-	-	-		

Tabla 5. Fase acetogénica para la obtención de metano en dos etapas. *Continuación*

Carbohidratos	-	Mesófila	-	Neutrófilo	1	CSTR	-	-	-	-
	-		-	Acidófilo		UASB	-	-	-	-
	-		-	Neutrófilo		Otros	-	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-	-
	-		-	Acidófilo		UASB	-	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-	-
	55		7.7				1.3000	55 / 4.97	2	Kongjan, 2014
	55		7.2		1.3900		55 / 8.5	Kvesitadze, 2011		
	-		-		-		Otros	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-	-	-
	-		-	Neutrófilo		UASB	-	-	-	-
	-		-	Acidófilo	2	Otros	-	-	-	-
	-		-	Neutrófilo		Otros	-	-	-	-
	-	Termófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-	-	-
	-		-	Acidófilo		UASB	-	-	-	-
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-	-
	35		7.75			1.0500	35 / 5.2	1	Antonopoulou, 2009	
	-	Termófila	-		Otros	-	-	-	-	
	-	Mesófila	-		Otros	-	-	-	-	
	-	Termófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-	-	-
-	-		Otros			-	-	-	-	
-	-		Otros		-	-	-	-		
35	Mesófila	5.5	2		UASB	3.8500	35 / 5.5	1	Salem, 2018	
-	-	-	1		CSTR	-	-	-	-	
-	Termófila	-	1		UASB	-	-	-	-	

Tabla 5. Fase acetogénica para la obtención de metano en dos etapas. *Continuación*

Residuos sólidos	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-	-	
	-	Mesófila	-	Acidófilo	2		-	-	-	-	
	-	Termófila	-		1	CSTR	-	-	-	-	
	-		Otros		-	-	-	-			
	-	Termófila	-	2	UASB	-	-	-	-		
	-		1	CSTR	-	-	-	-			
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	2	Otros	-	-	-	-	
	-	Termófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-	-	-	
	-	Mesófila	-	Neutrófilo		Otros	-	-	-	-	
	-	Termófila	-	Acidófilo	CSTR	-	-	-	-		
	36	Mesófila	7.3	Neutrófilo	2	UASB	1.6600	33	5.5	1	Lee, 2010
	-	Mesófila	-	Acidófilo	1	UASB	-	-	-	-	-
	40	Termófila	7	Neutrófilo	2	CSTR	3.8300	40	5.5	1	Wang, 2008
	-	Mesófila	-	Acidófilo		Otros	-	-	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-	-	-
	-		Otros			-	-	-	-		
	-	Mesófila	-		2	Otros	-	-	-	-	-
	-	Mesófila	-	1	Otros	-	-	-	-	-	
	-	Termófila	-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-	-	-
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-	-	-
-	Acidófilo		2	CSTR	-	-	-	-	-		

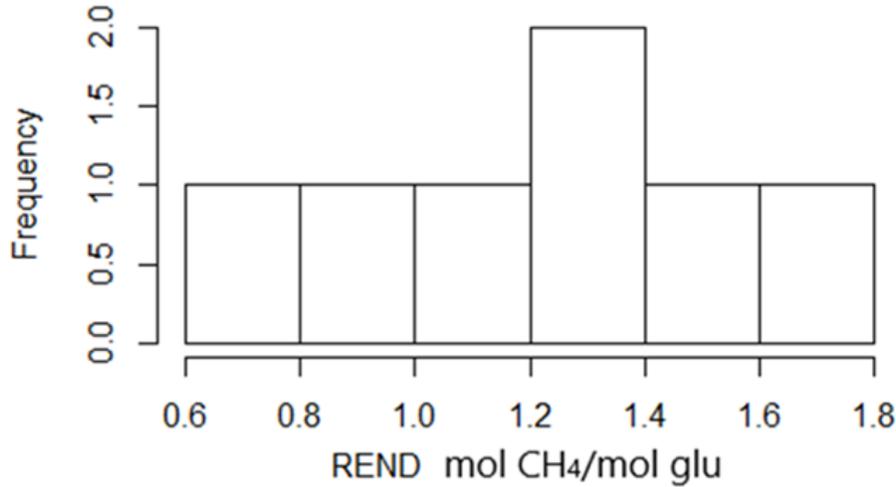


Figura 27. Histograma obtención metano en dos etapas.

Tabla 6. Pruebas de normalidad de datos para obtención de metano en dos etapas.

Prueba de normalidad de datos	p
Kolmogorov	0.6645
Shapiro	0.7562

Para el sustrato carbohidratos, el promedio del rendimiento encontrado fue de 1.2467 y mediana de 1.3000 mol CH₄/ mol glucosa. El pH para los tres análisis fue neutrófilo, pero con dos de ellos a temperatura termófila y en reactor tipo UASB, mostrando que es más fácil la degradación de los carbohidratos de cadena larga a más altas temperaturas como el desnatado del suero látex. Para los residuos sólidos el rendimiento fue de 1.6600 mol CH₄/ mol glucosa a temperatura mesófila, pH neutrófilo y reactor UASB con tiempo de retención hidráulica con tiempo mayor a 50 horas (Figura 28).

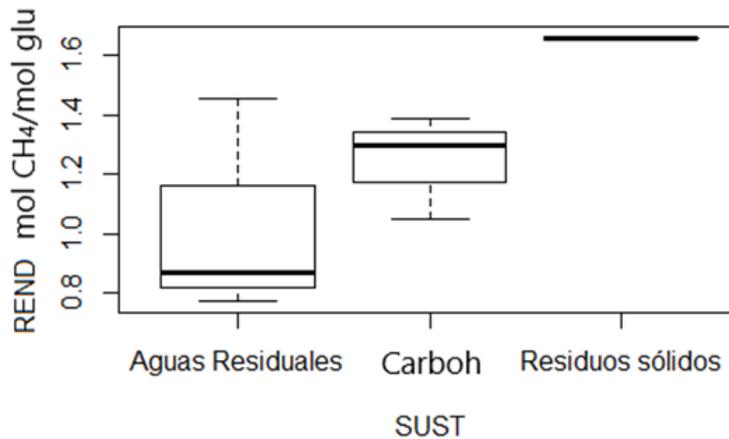


Figura 28. Diagrama de cajas y bigotes para sustrato.

Temperatura

En cuanto a la temperatura mesófila, se utilizó en cuatro de las referencias, con los tres tipos de reactores. Y predominó el pH neutrófilo. Promedio de rendimiento de 1.2585 y mediana de 1.2520 de mol CH₄/ mol glucosa (Figura 29).

Para la temperatura termófila la media aritmética fue 1.1543 y mediana de 1.3000 mol CH₄/ mol glucosa. Aunque la mediana en el diagrama de cajas y bigotes de la temperatura termófila es mayor al de la temperatura mesófila, el rendimiento promedio fue menor. No se obtuvieron valores atípicos o casos extremos en los niveles de temperatura.

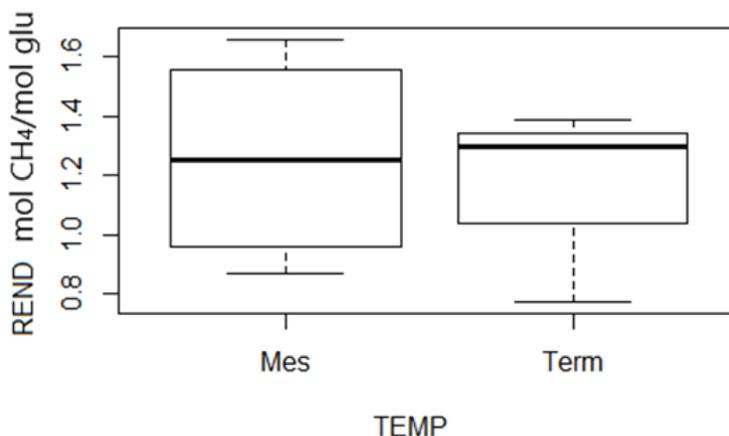


Figura 29. Diagrama de cajas y bigotes para temperatura.

pH

La condición de pH más utilizada para la obtención de metano en dos etapas es la neutrófila, con media de 1.2712 y mediana de 1.3450 mol CH₄/ mol glucosa, mostrando mejor rendimiento con este intervalo de pH.

Con el nivel acidófilo, dentro de la base de datos establecida, solo una referencia estableció esta condición de operación y correspondió al sustrato de aguas residuales (Figura 30).

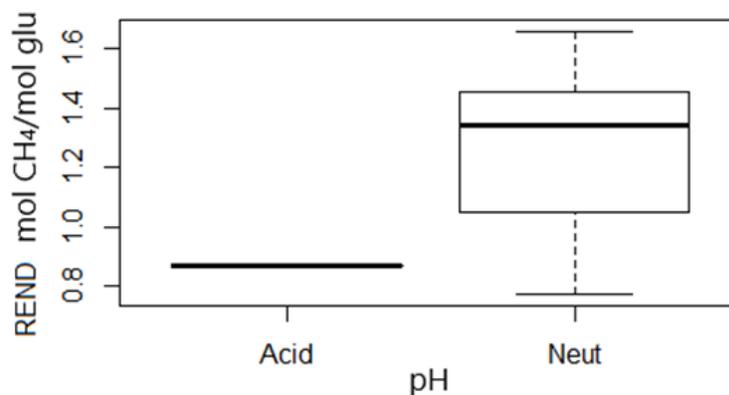


Figura 30. Diagrama de cajas y bigotes para pH.

Reactor

El reactor CSTR fue el que tuvo el promedio del rendimiento más bajo con 0.9115 mol CH₄/ mol glucosa al igual que la mediana, con el mismo valor. Operado a temperatura termófila y mesófila con pH neutrófilo.

Para el reactor UASB se obtuvo la media más alta con 1.3050 mol CH₄/ mol glucosa, al igual que su mediana de 1.3450 mol CH₄/ mol glucosa. Tres de las cuatro referencias fueron operadas a pH neutrófilo. En cuanto al

tipo de reactor de Otros, cómo se explicó anteriormente, el rendimiento estuvo por encima de la media aritmética, pero correspondió a un solo caso o estudio analizado (Figura 31).

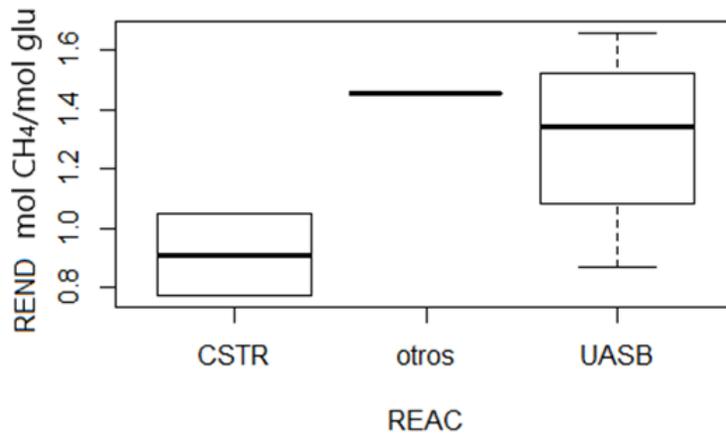


Figura 31. Diagrama de cajas y bigotes para reactor.

Tiempo de Retención Hidráulica-TRH

Aquí a simple vista, se logra identificar que el tiempo de retención hidráulica para la obtención de metano se ubica en la etapa 2, correspondiente a tiempos mayores a 50 horas (Figura 32).

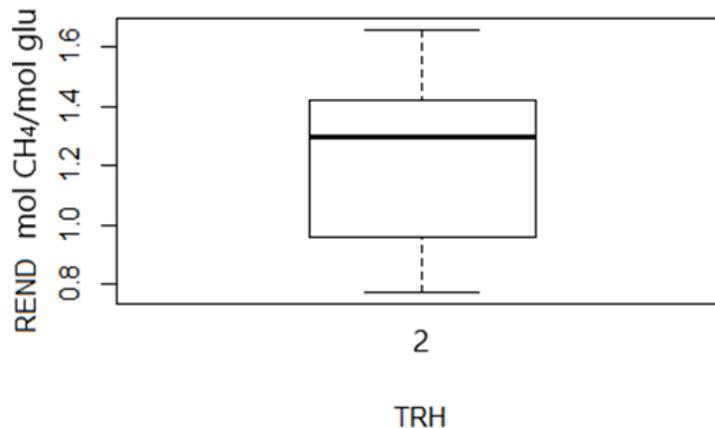


Figura 32. Diagrama de cajas y bigotes para tiempo de retención hidráulica.

7.2.1.3. Gráficas de efectos principales

Efecto combinado temperatura-reactor

De las combinaciones termófila/CSTR, mesófila/CSTR, mesófila/UASB, termófila/UASB, mesófila/Otros, termófila/Otros, el promedio del rendimiento general fue de 1.2139 y la mediana de 1.3000 mol H_2 / mol glucosa (Figura 33).

Para el efecto termófila/CSTR hubo solo una referencia y rendimiento de 0.7730 mol CH_4 / mol glucosa. El efecto termófila/UASB (2) el rendimiento medio fue de 1.3450 mol CH_4 / mol glucosa. Estas dos combinaciones con igual valor de mediana al rendimiento, respectivamente. Con otras combinaciones, mesófila/CSTR (1) 1.0500, mesófila/UASB (2) y mesófila/Otros (1) obtuvieron rendimientos de 1.0500, 1.2650 y 1.4540 mol CH_4 / mol glucosa.

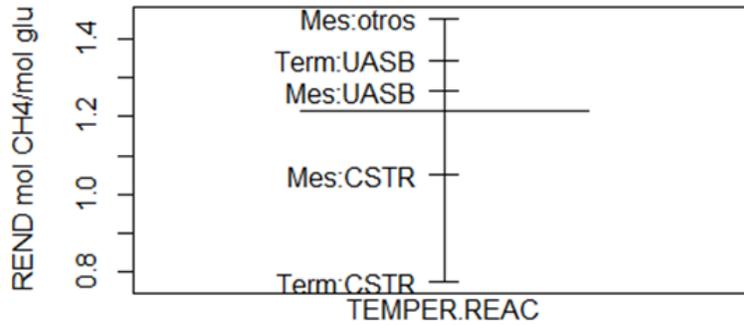


Figura 33. Efecto combinado temperatura-reactor.

Efecto combinado sustrato-reactor

El reactor tipo UASB con el sustrato residuos sólidos obtuvo el mayor rendimiento, con un valor de 1.6600 mol CH₄ / mol glucosa, pero correspondió a un solo estudio. Por lo que no permite concluir adecuadamente sobre esta combinación de efectos. Le siguió la combinación Otros con aguas residuales, pero al igual que el anterior fue una sola referencia y su rendimiento fue de 1.4540 mol CH₄ / mol glucosa. Para el UASB con el sustrato de aguas residuales, tuvo un rendimiento de 0.8700 mol CH₄ / mol glucosa (Figura 34).

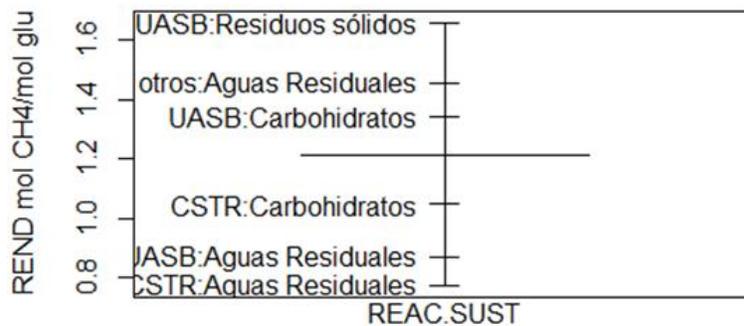


Figura 34. Efecto combinado reactor-sustrato.

El reactor UASB con carbohidratos, con dos referencias y promedio de rendimiento de 1.3450 mol CH₄ / mol glucosa, fue el más regular a temperatura termófila y pH neutrófilo.

El tipo CSTR con el sustrato carbohidrato tuvo solo un estudio con rendimiento de 1.0500 mol CH₄ / mol glucosa. El CSTR con el sustrato aguas residuales fue el de menor rendimiento.

Efecto combinado sustrato-pH

La media aritmética del rendimiento para el sustrato aguas residuales (2) fue de 1.1135 mol CH₄ / mol glucosa. Solo una referencia de las analizadas, operó a condición de pH acidófilo y su rendimiento fue de 0.8700 mol CH₄ / mol glucosa. Este sustrato fue el que obtuvo menor rendimiento tanto en condiciones neutrófilas como acidófilas (Figura 35).

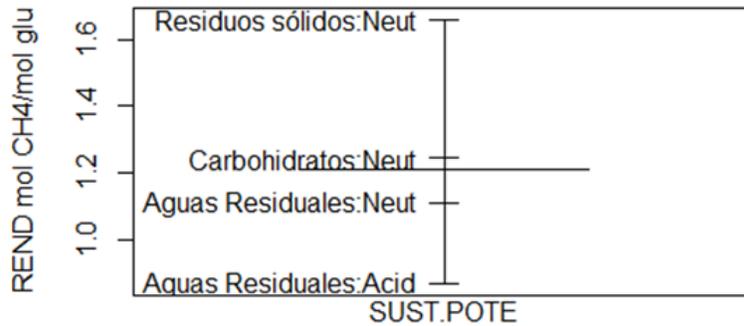


Figura 35. Efecto combinado sustrato-pH.

La combinación carbohidratos con pH neutrófilo fue la que estuvo más regular y cercana al rendimiento general promedio con un valor de 1.2467 mol CH₄ / mol glucosa. Aunque el efecto residuos sólidos y pH neutrófilo obtuvo el rendimiento más alto, solo correspondió a un caso de estudio.

Efecto combinado temperatura-pH

El efecto de temperatura mesófila y pH neutrófilo presentó un rendimiento promedio de 1.3880 y mediana de 1.4540 mol CH₄ / mol glucosa. Ubicándose en el mayor rendimiento de esta combinación de niveles.

El efecto temperatura termófila y pH neutrófilo, obtuvo un rendimiento de 1.1543 y una mediana de 1.3000 mol CH₄ / mol glucosa. De no haberse incluido el efecto mesófilo/acidófilo el rendimiento hubiese sido de 1.2712 y mediana de 1.3450 mol CH₄ / mol glucosa, subiendo su rendimiento notablemente y mostrando que las condiciones de operación más adecuadas serían las de temperatura mesófila y pH neutrófilo para la obtención de metano (Figura 36).

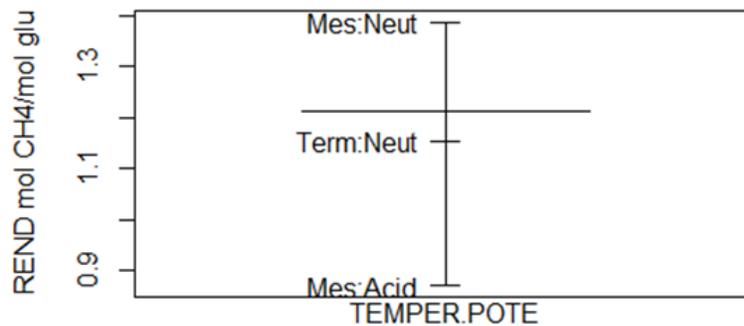


Figura 36. Efecto combinado temperatura-pH.

7.3. DATOS OBTENCIÓN DE METANO EN UNA ETAPA

Para la obtención de metano en una etapa, se tuvieron en cuenta aquellos estudios en los cuales se desarrolló la fase metanogénica completa, hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis en un solo reactor y a las mismas condiciones de pH y temperatura. El máximo rendimiento teórico de metano esperado a partir de ácidos grasos volátiles es de tres (3) moles. Las casillas con resalto en color azul, fueron aquellos valores reportados en forma de sólidos volátiles y estos a su vez se relacionan con la materia orgánica, del cual se presume que toda se va a reducir hasta glucosa. De los quince (15) artículos analizados para la generación de metano en una etapa, dos de estos fueron descartados (Chandra, 2012; Liu, 2012), puesto que al asumir el supuesto que todo era glucosa y expresar estas unidades en forma de mol CH₄/mol glucosa, estos valores excedieron el máximo teórico establecido que se puede alcanzar.

Tabla 7. Fase metanogénica para la obtención de metano en una etapa.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	Rendimiento, mol CH ₄ /mol glucosa	Replica	Fuente
Carbohidratos	-	Mesófila	-	Neutrófilo	1	CSTR	-	-	-
	-		-	Acidófilo		UASB	-	-	-
	-		-	Neutrófilo		Otros	-	-	-
	-	Termófila	-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-
	-		-	Acidófilo	1		UASB	-	-
	-		-	Neutrófilo	2	Otros	-	-	-
	55		7.0	2			1	2.8900	1
	-		Mesófila	-	Acidófilo	1	CSTR	-	-
	-	-		Neutrófilo	UASB		-	-	-
	34	7.0		2	Otros	3.2000	1	Chandra, 2011	
	37	7.0		2		1.1600	2	Chaikitkaew, 2015	
	-	Termófila		-	Acidófilo	1	CSTR	-	-
	-		-	Acidófilo	2	UASB	1.4300	1	Tartakovsky, 2014
	35	Mesófila	7.3	Neutrófilo		CSTR	-	-	-
	-	Termófila	-		CSTR	-	-	-	
	-	Mesófila	-	Acidófilo	1	Otros	-	-	-
	-	Termófila	-		2	CSTR	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo	1	Otros	-	-	-
	-		-		2	UASB	-	-	-
	-		-	-	1	CSTR	-	-	-
-	Termófila		-	1	UASB	-	-	-	

Tabla 7. Fase metanogénica para la obtención de metano en una etapa. *Continuación*

Residuos sólidos	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo	2	UASB	-	-	-
	-	Mesófila	-		1	CSTR	-	-	-
	-	Termófila	-		2	Otros	-	-	-
	-		-		1	UASB	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-
	-		-			CSTR	3.3200	2	Liu, 2012
	35	Mesófila	7.5	Acidófilo	2	Otros	1.9300	-	Xie,2012
	35	Mesófila	7.4			CSTR	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo	1	Otros	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo		CSTR	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo		Otros	-	-	-
	-	Termófila	-	Acidófilo		CSTR	-	-	-
	25	Mesófila	7.0	Neutrófilo	2	UASB	1.6000	1	Gomes de Barros,2016
	-	Mesófila	-	Acidófilo	1	UASB	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo	2	CSTR	-	-	-
	-	Mesófila	-	Acidófilo		Otros	-	-	-
	-	Termófila	-	Neutrófilo		UASB	-	-	-
	55		Termófila			7.1	Otros	2.8500	1
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	1	Otros	-	-	-
	35		7.6		Otros	2.8500	7	Algapani, 2017	
	37		7.5		Otros	2.5100		Housagul, 2014	
	37		7.0		Otros	1.6000		Li, 2013	
	37		7.0		Otros	1.0300		Costa, 2012	
	35		7.0		Otros	1.4100		Zhen, 2015	
	37		7.4		Otros	2.2400		Zhang, 2014	
	25		7.4		Otros	1.4100		Alvarez,2008	
	-		-		-	1		Otros	-
	-	Termófila	-	Acidófilo	2	CSTR		-	-
	-	Mesófila	-	Neutrófilo	1	UASB	-	-	-
-	Mesófila		-	Acidófilo	2	CSTR	-	-	-

De la Tabla 7, elaborada con las diferentes condiciones de operación, trece (13) rendimientos fueron expresados en forma de sólidos volátiles, incluidos los dos que se descartaron por la explicación anterior y solo dos de manera distinta (Gomes de Barros, 2016; Housagul, 2014) de los cuales se obtuvieron las unidades respectivas por las formas inicialmente explicadas

7.3.1. Análisis estadístico obtención de metano en una etapa

7.3.1.1. Histograma y normalidad

A través del programa R Studio, se realizó un histograma para establecer cuatro intervalos de clase entre 0.0000 y 3.0000 mol CH₄ / mol glucosa para el rendimiento y respectiva frecuencia absoluta. Posteriormente, dos pruebas de normalidad de datos por Shapiro y Kolmogorov. En cada una de ellas, el valor de p fue mayor a 0.05, lo que al inicio se estableció como hipótesis nula, se aceptó al sobrepasar el parámetro estadístico y que la hipótesis nula sea verdadera (Tabla 8). El intervalo entre 1.0000-1.5000 mol CH₄/ mol glucosa agrupó 5 pruebas, cercano al 40% de los casos analizados (Figura 37).

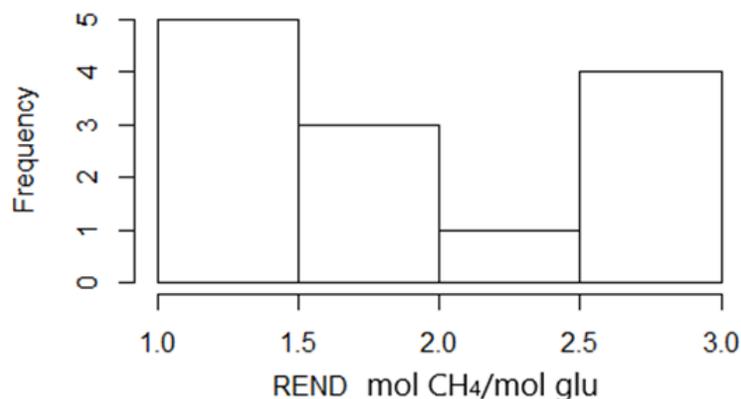


Figura 37. Histograma obtención metano en una etapa.

Tabla 8. Pruebas de normalidad para obtención de metano en una etapa

Prueba de normalidad de datos	p
Kolmogorov	0.5618
Shapiro	0.09046

7.3.1.2. Cajas y bigotes

Sustrato

Como caso de análisis, dentro de los datos recolectados de las diferentes referencias consultadas ninguno incluyó el tipo aguas residuales para la obtención de metano en una etapa. El promedio del rendimiento fue de 1.9162 y mediana de 1.6000 mol CH₄/mol glucosa. De los trece casos estudiados, diez (10) fueron de residuos sólidos correspondientes al 76.9% y solo tres (3) de carbohidratos (Figura 38).

Para los residuos sólidos, se encontró el valor mínimo para los dos tipos de sustratos. Pero el valor central o mediana fue mayor que el de los carbohidratos.

El 50% de los valores para los residuos sólidos se concentró entre 1.4000 y 2.5000 mol CH₄ / mol glucosa y de igual manera el tipo de sustrato con mayor dispersión de resultados. El valor mínimo fue de 1.0300 y el

máximo de 2.8500 mol CH₄ / mol glucosa. La media aritmética fue de 1.9430 y mediana de 1.7650 mol CH₄ / mol glucosa respectivamente.

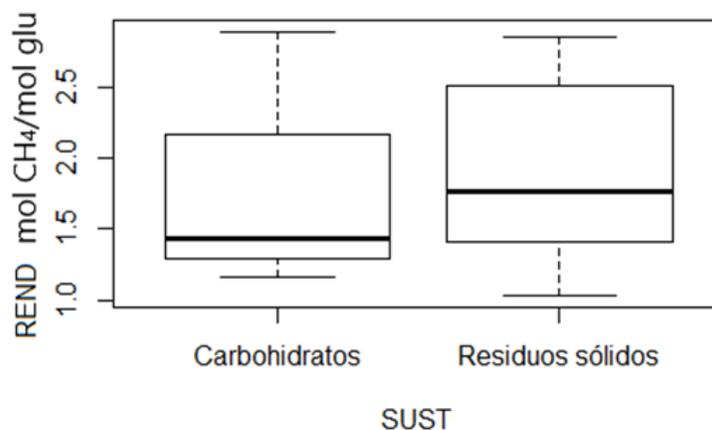


Figura 38. Diagrama de cajas y bigotes para sustrato.

Para los carbohidratos, el valor mínimo fue de 1.1600 y el máximo de 2.8900 mol CH₄ / mol glucosa. Es de resaltar, que el valor máximo se obtuvo a temperatura termófila.

Temperatura

Para la temperatura, solo dos casos fueron operados a condición termófila, arrojando rendimientos de 2.8500 y 2.8900 mol CH₄ / mol glucosa para residuos sólidos y carbohidratos respectivamente, mostrando que a esta temperatura la síntesis y degradación anaerobia de la materia orgánica es de alto rendimiento (Figura 39).

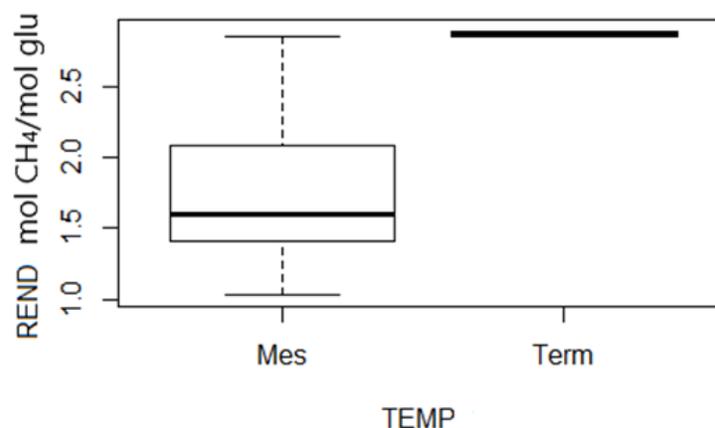


Figura 39. Diagrama de cajas y bigotes para temperatura.

Predominaron los estudios a temperatura mesófila, puesto que al no requerir del calentamiento previo o adecuación del reactor para la condición de operación, evita el gasto energético. El promedio aritmético fue de 1.7427 y mediana de 1.6000 mol CH₄ / mol glucosa.

pH

Todos los casos independientemente del tipo de sustrato fueron ejecutados a condición de pH neutrófilo. El promedio del rendimiento fue de 1.9162 y mediana de 1.6000 mol CH₄ / mol glucosa. Valor mínimo de 1.0300

y máximo de 2.8900 mol CH₄/ mol glucosa. Al menos el 50% de los datos se agrupó entre 1.4100 y 1.5100 mol CH₄/ mol glucosa (Figura 40).

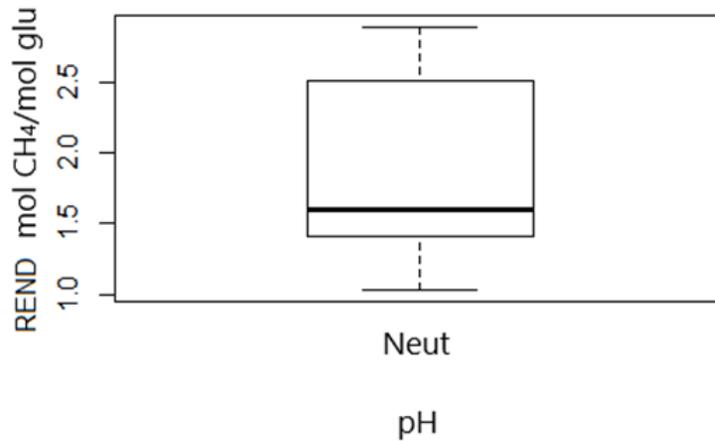


Figura 40. Diagrama de cajas y bigotes para pH.

Reactor

Con el reactor CSTR se encontró un solo caso con el sustrato de residuos sólidos. Lo que nos hace pensar que este tipo de reactor con agitación para tiempos de retención hidráulica mayores a 50 horas, no representa viabilidad, aunque el rendimiento obtenido fue de 1.9300 mol CH₄/ mol glucosa, levemente por encima del promedio general obtenido para metano en una sola etapa, cuyo valor fue de 1.9162 mol CH₄/ mol glucosa.

Para el reactor tipo UASB, solo se analizaron dos casos a pH neutrófilo y temperatura mesófila, ambos valores de rendimiento por debajo de la media, con los dos sustratos. El tipo de reactor más utilizado fue el clasificado como Otros (10), dos de ellos a temperatura termófila y el resto a mesófila, pH neutrófilo (Figura 41).

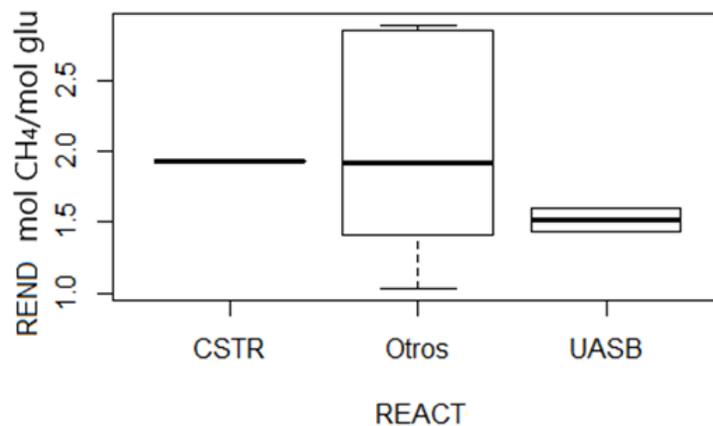


Figura 41. Diagrama de cajas y bigotes para reactor.

Tiempo de Retención Hidráulica-TRH

Todos los casos estudiados para la obtención de metano en una sola etapa fueron clasificados o agrupados en la etapa 2, para tiempos mayores a 50 horas. Al igual que para el pH, el promedio del rendimiento fue de 1.9162 y mediana de 1.6000 mol CH₄/ mol glucosa. Valor mínimo de 1.0300 y máximo de 2.8900 mol CH₄/ mol glucosa. Al menos el 50% de los datos se agrupó entre 1.4100 y 1.5100 mol CH₄/ mol glucosa (Figura 42).

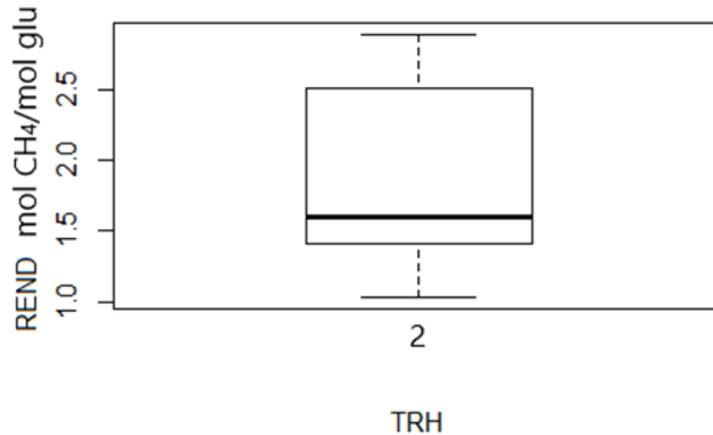


Figura 42. Diagrama de cajas y bigotes para tiempo de retención hidráulica.

7.3.1.3. Gráficas de efectos principales

Efecto combinado temperatura-reactor

El efecto termófila-Otros, solamente agrupó dos casos de estudio y estos correspondieron a los de más alto rendimiento, tanto con carbohidratos como con residuos sólidos. Estos se dieron a pH neutrófilo y tiempo de retención hidráulica mayor a 50 horas (Figura 43).

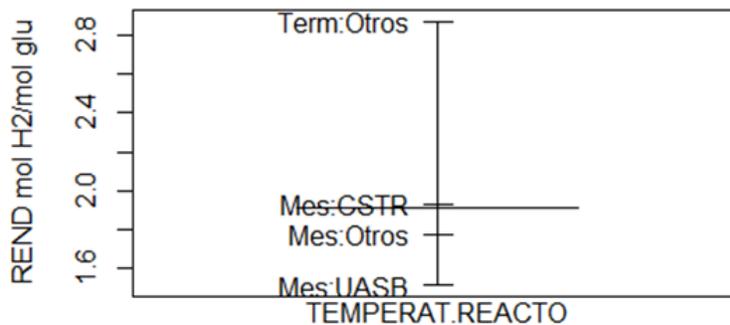


Figura 43. Efecto combinado temperatura-reactor.

Al igual que la combinación anterior de los niveles para determinar el efecto de la temperatura mesófila-UASB, solo contiene dos casos referencias con los dos sustratos y el promedio del rendimiento fue de 1.5150 mol CH₄/ mol glucosa. Este rendimiento se ubicó por debajo del rendimiento promedio general en la obtención de metano en una sola etapa.

En cuanto a la combinación mesófila-Otros, siete (7) fueron para residuos sólidos y uno (1) para carbohidratos con media aritmética de 1.7763 y mediana de 1.5050 mol CH₄/ mol glucosa. La combinación mesófila-CSTR estuvo próximo al rendimiento promedio general, pero correspondió a un solo caso de estudio.

Efecto combinado sustrato-reactor

El efecto carbohidratos-UASB correspondió a un solo caso de estudio, cuyo rendimiento fue el más bajo con 1.4300 mol CH₄/ mol glucosa.

Para el caso de la combinación residuos sólidos-CSTR, igual que el caso anterior, correspondió a un solo estudio y su rendimiento fue de 1.9300 mol CH₄/ mol glucosa.

El efecto carbohidratos-Otros, tuvo dos casos de análisis y como valor mínimo individual de rendimiento estuvo el de 1.1600 mol CH₄/ mol glucosa. El promedio de estos dos estudios fue de 2.0250 mol CH₄/ mol glucosa correspondiente a la media aritmética más alta igual que el valor individual más alto que se reportó con un valor de 2.8900 mol CH₄/ mol glucosa a temperatura termófila. Aunque la media aritmética fue la más alta conseguida en este efecto, no sería concluyente expresar este efecto como el de mayor rendimiento por no contar con suficientes datos para análisis (Figura 44).

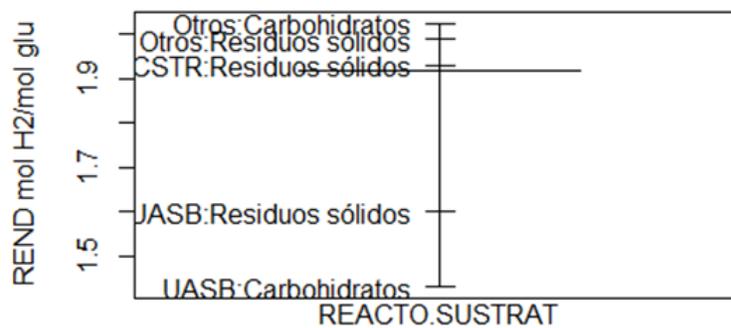


Figura 44. Efecto combinado reactor-sustrato.

Con el efecto UASB-residuos sólidos, solo se encontró en la base de datos elaborada, una referencia con esta combinación. El rendimiento fue de 1.6000 mol CH₄/ mol glucosa a temperatura mesófila y pH neutrófilo. Por otra parte, en la combinación Otros-residuos sólidos el rendimiento medio obtenido fue de 1.9875 y mediana de 1.9200 mol CH₄/ mol glucosa, por encima de la media del rendimiento general de 1.9162 mol CH₄/ mol glucosa.

Efecto combinado sustrato-pH

El efecto carbohidratos-neutrófilo contó con solo tres artículos referenciados y un rendimiento promedio de 1.8267 mol CH₄/ mol glucosa. Por debajo del promedio general obtenido para metano en una etapa. Dos a temperatura mesófila y una a temperatura termófila (Figura 45).

Con respecto a la combinación residuos sólidos-neutrófilo el promedio del rendimiento fue de 1.9430 mol CH₄/ mol glucosa, por encima del rendimiento medio de la obtención metano en una etapa.

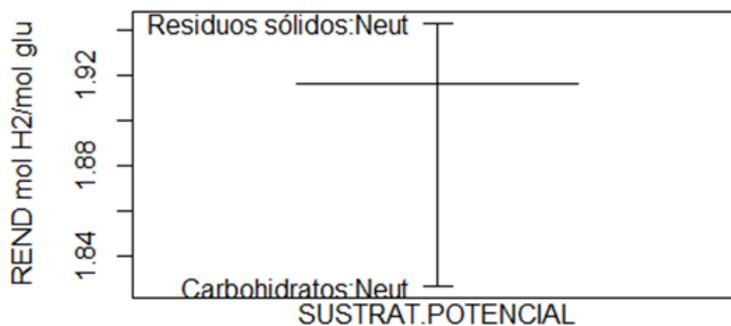


Figura 45. Efecto combinado sustrato-pH.

Efecto combinado temperatura-pH

La combinación del efecto termófila-neutrófilo fue notablemente la que obtuvo mayor rendimiento, por encima de la media general. Pero solo corresponde a dos valores de 2.8500 y 2.8900 mol CH₄/ mol glucosa. La desventaja sería, el calentamiento del sustrato y consumo energético (Figura 46).

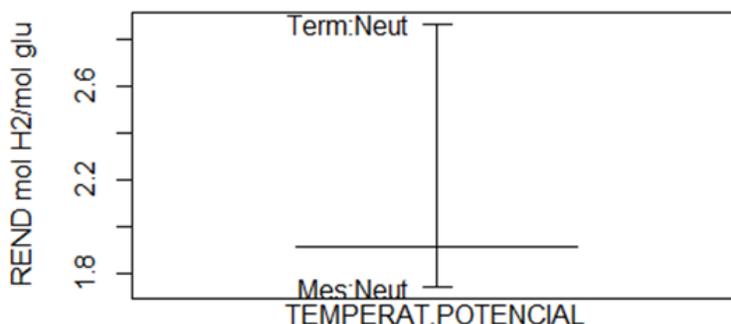


Figura 46. Efecto combinado temperatura-pH.

El efecto mesófila-neutrófilo obtuvo un rendimiento medio de 1.7427 y mediana de 1.6000 mol CH₄/ mol glucosa, levemente por debajo del promedio general. Pero la mayoría de los estudios apuntaron a que la combinación residuos sólidos-neutrófilo-mesófila-Otros-etapa 2 es la mejor combinación para la degradación anaerobia de la materia orgánica y no requiere de consumos energéticos.

7.4. CONCLUSIONES

METANO EN DOS ETAPAS

- Aunque no es concluyente en esta instancia decir que el mayor rendimiento se obtuvo con el sustrato tipo residuos sólidos por tratarse de una sola referencia, si comienza a mostrarse la tendencia a las condiciones de operación necesarias como lo son el de pH neutrófilo y temperatura mesófila con el mayor promedio en la obtención de metano en dos etapas.
- Las aguas residuales al igual que con la obtención de hidrógeno, no presenta el más alto rendimiento con los reactores UASB y CSTR, pero en reactores mejorados o complementados aumenta su rendimiento.
- Ya el reactor UASB figura como una buena opción a temperatura termófila como mesófila, tanto con residuos sólidos como con carbohidratos a condiciones de pH neutrófilo.

- En cuanto al tiempo de retención hidráulica, todos los casos de estudio se encontraron en la etapa 2 o con tiempos mayores a 50 horas. No se favorece la obtención de metano en dos etapas a condiciones de pH acidófilo.

METANO EN UNA ETAPA

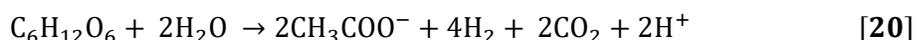
- De los tres tipos de sustrato establecidos para la conformación de las bases de datos en la obtención de metano en una etapa, de las referencias consultadas e introducidas para análisis ninguna incluyó a las aguas residuales.
- Todos los tiempos de retención hidráulica estuvieron ubicados en la etapa 2 o con tiempos mayores a 50 horas. La digestión anaerobia al incluir etapas de hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, contempla la actividad de microorganismos (bacterias acetogénicas y arqueas metanogénicas) en diferentes espacios de tiempo. Lo que requiere de periodos de latencia, crecimiento, estacionario y decrecimiento celular, de acuerdo al sustrato necesario y disponible para cada una de sus rutas metabólicas. Por lo tanto, la transformación de la materia orgánica al contar con condiciones óptimas de proceso, sería una fase que tomaría al menos 50 horas en completar la digestión anaerobia, con velocidades de reacción distintas para cada una de las etapas metabólicas.
- La condición de pH absoluta y predominante fue neutrófilo y en su gran mayoría los casos de estudio fueron a temperaturas mesófilas.
- El reactor CSTR solo se encontró en una de las referencias, lo que lleva a pensar que no es viable con tiempos de retención hidráulica largos o de digestión anaerobia por la agitación y consumo energético.
- La mejor combinación es la de pH neutrófilo, temperatura mesófila, reactor Otros mejorado o complementado y tiempo de retención hidráulica mayor a 50 horas con el tipo de sustrato de residuos sólidos.

CAPÍTULO 2

8. VALIDACIÓN DEL MODELO BIOTERMODINÁMICO

8.1. COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO EXPERIMENTAL CON MODELO BIOTERMODINÁMICO

Para el desarrollo de este segundo objetivo específico, se elaboró una tabla con las temperaturas y pH reales, no en intervalos, de cada uno de los casos estudiados para la obtención de hidrógeno. Seguidamente, se calculó el promedio de temperatura, pH y rendimiento. Los parámetros a tener en consideración, serían la temperatura y pH, puesto que son los que utiliza el modelo biotermodinámico para establecer el rendimiento en las fases acidogénica, acetogénica y metanogénica. El modelo biotermodinámico no tiene en cuenta el tipo de inóculo, reactor, tiempo de retención hidráulica ni el tipo de sustrato, puesto que se parte de que todo es glucosa y dependiendo de las condiciones de operación de temperatura y pH se establezca un máximo de rendimiento por degradación anaerobia de la materia orgánica. No obstante, el modelo biotermodinámico tiene en cuenta la energía que utilizan los microorganismos para su periodo de desarrollo y crecimiento, como de mantenimiento celular, por tanto, el rendimiento estimado, va a ser menor que el ideal teórico, que para este caso particular sería de 4 moles H₂ / mol glucosa (Ecuación 20):



Se realiza la aclaración sobre el parámetro de pH en las soluciones y es que este no se promedia, ni se suma, porque en la escala logarítmica que se maneja, tendrían diferente orden de magnitud. Para este estudio particular se promediaron los pH y fue para estimar un promedio aritmético de trabajo y ajuste de condición de la fase acidogénica para la obtención de hidrógeno. Entonces, diferiría este pH medio al que se obtendría o requeriría en soluciones de neutralización, amortiguación o cualquier otra disolución.

Lo primero que se hizo fue ingresar los datos de pH y temperatura en la hoja de cálculo del modelo biotermodinámico, llamada *Balancos (acetil-CoA) pH* y mediante iteración, encontrar el valor del parámetro de eficiencia de energía (ϵ) que se aproxime al rendimiento experimental. A manera de ilustración, se tomó como ejemplo la referencia de Hafez (2010), en el cual las condiciones de operación fueron de 37°C y pH de 5.5 unidades. El rendimiento experimental para este caso de estudio fue de 2.9100 mol H₂ / mol glucosa. El valor del rendimiento del modelo que más se aproximó al experimental correspondió a un valor del parámetro de eficiencia de energía de (ϵ)= 0.70 y 2.9160 mol H₂ / mol glucosa (Figura 47). La temperatura que se inserta es en grados Celsius y el pH en unidades entre 0 y 14 medido a T=25°C; el parámetro ϵ , varía entre el intervalo de 0.01 y 0.09 para cualquier fase de la degradación anaerobia.

Posterior a ingresar cada una de las condiciones de temperatura y pH de todos los casos experimentales analizados en el capítulo 6 para la obtención de hidrógeno, se tuvieron en cuenta solo 16 referencias, puesto que los resultados del rendimiento para muchas de ellas estuvo muy por debajo del rendimiento teórico predicho por el modelo biotermodinámico de Naranjo (2018), aún utilizándose el mayor valor de eficiencia de energía que es de 0.99 y prácticamente sería casi nula la energía utilizada por los microorganismos y se metaboliza todo el sustrato.

En la Tabla 9, se obtuvo el promedio de pH que fue igual a 5.8 unidades, temperatura de 39.38 °C, media aritmética del rendimiento de hidrógeno en 1.9710 mol y mediana de 1.7900 mol H₂ / mol glucosa, mientras que en la Tabla 1 con todos los estudios inicialmente, había dado 1.2492 mol H₂ / mol glucosa. El valor de (ϵ) para 12 de los casos estudiados, se estableció en 0.99, puesto que fue el valor más próximo a lo obtenido experimentalmente. Ante esto, la media aritmética fue de 0.944, ya que si se hubiesen tenido en cuenta todas

las referencias de la Tabla 1, el promedio de ϵ habría estado por encima de 1 y no tendría una explicación termodinámica.

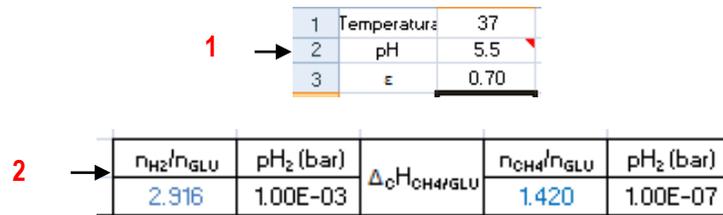
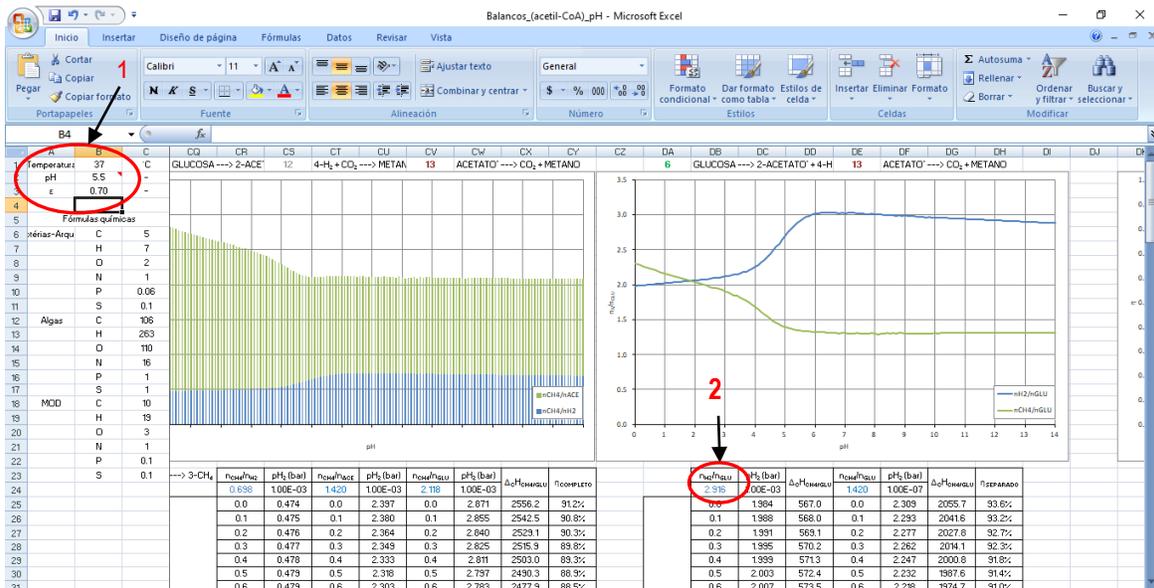


Figura 47. Hoja de cálculo para el rendimiento en la obtención de hidrógeno a condiciones de temperatura, pH y eficiencia de energía (ϵ).

Para la eficiencia de energía Naranjo (2018), manifestó que los valores típicos de ϵ se encuentran entre 0.55 y 0.75 para condiciones ideales, mientras que un valor usual utilizado es el de 0.60 como en el desarrollo del modelo biotermodinámico y lo expresado por McCarty (1972) y Rittmann & McCarty (2001).

Por esto se obtuvieron rendimientos con el valor de ϵ de 0.4 y 0.6 para establecer rendimientos ideales y su relación con los valores experimentales obtenidos. Se elaboraron para este análisis, diagramas de cajas y bigotes en los cuales se incluyeron los datos experimentales y los rendimientos promedio de la eficiencia de energía a 0.4 y 0.6 con lo que se obtuvieron valores de 3.5830 y 3.1720 mol de H_2 / mol glucosa. Como los parámetros relevantes a utilizar en el modelo biotermodinámico son pH y temperatura, estos análisis se centraron en los niveles correspondientes acidófilo, neutrófilo y mesófila, termófila. El ajuste realizado con el modelo biotermodinámico mediante mínimos cuadrados fue de 0.5950 y no se considera una buena representación de los datos experimentales obtenidos.

Para la temperatura mesófila, el rendimiento medio fue de 1.9967 y mediana de 1.7900 mol H_2 / mol glucosa. El 50% de los valores se concentró entre 1.6500 y 2.5000 mol H_2 / mol glucosa para doce (12) casos de estudio. Valor mínimo de 1.3700 y máximo de 2.9100 mol H_2 / mol glucosa. No se obtuvieron valores atípicos o casos extremos. En cuanto a la temperatura termófila, solo cuatro casos se ejecutaron a esta condición. El rendimiento medio fue de 1.8925 y mediana de 1.8700 mol H_2 / mol glucosa. Aunque la mediana fue más alta que en el nivel mesófila, el rendimiento medio fue menor.

Tabla 9. Comparación de los datos experimentales para la obtención de hidrógeno y el modelo biotermodinámico.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	mol H ₂ /mol glucosa	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico (ε)=0.4	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico (ε)=0.6	mol H ₂ /mol glucosa máximo mod. Biotermodinámico (ε) ajustado	Valor (ε) ajustado rend. experimental	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico 60%	Valor (ε) ajustado, 60% rend.	
Aguas residuales	25	Mesófila	6.3	Neutrófilo	1	Otros	1.6500	3.6350	3.2640	2.4780	0.99	1.4868	0.84	
	25		6.3				1.7500	3.6350	3.2640	2.4780	0.99	1.4868	0.76	
	37		6.3				1.6800	3.6200	3.2360	2.4350	0.99	1.4610	0.79	
	37	Termófila	5.5	Acidófilo		2	CSTR	1.3700	3.5670	3.1420	2.2940	0.99	1.3764	0.98
	55		5.5					2.1400	3.5670	3.1420	2.2940	0.99	1.3764	0.38
	60		5.5					1.6000	3.5860	3.1800	2.3540	0.99	1.4124	0.78
	38	Mesófila	5.5	Neutrófilo	2	UASB	2.6400	3.5660	3.1400	2.6460	0.82	1.5876	0.82	
	60	Termófila	6.8		1	CSTR	2.5200	3.5910	3.1850	2.5180	0.91	1.5108	0.91	
	37	Mesófila	5.5		2	Otros	2.7300	3.5670	3.1420	2.7140	0.79	1.6284	0.79	
Carbohidratos	25	Mesófila	6.5	Neutrófilo	1	CSTR	1.5100	3.6370	3.2670	2.4830	0.99	1.4898	0.96	
	55	Termófila	5.0	Acidófilo	2		1.3100	3.4530	2.9490	2.0300	0.99	1.218	0.9	
	30	Mesófila	5.7		1	Otros	2.1000	3.6000	3.2000	2.3800	0.99	1.428	0.44	
	37		5.5		CSTR	1.4100	3.5670	3.1420	2.2940	0.99	1.3764	0.95		
	37		5.5	2.9100	3.5670	3.1420	2.9160	0.70	1.7496	0.70				
Residuos sólidos	37	Mesófila	5.5	Acidófilo	1	Otros	1.8300	3.5670	3.1420	2.2940	0.99	1.3764	0.63	
	35		5.8		2		2.3800	3.6040	3.2070	2.3910	0.99	1.4346	0.99	
Promedio	39.4		5.8				1.9710	3.5830	3.1720	2.4370	0.94	1.4620	0.79	
							Energía kJ/mol glucosa	563.20	1024.04	906.41	696.62			
							coef. R ²	0.002051	0.000974	0.595076				

Con el pH, el nivel acidófilo obtuvo un rendimiento promedio de 2.0382 y mediana de 2.1000 mol H₂ / mol glucosa y predominó esta condición en 11 de las 16 referencias. El 50% de los valores se agruparon entre 1.5000 y 2.5000 mol H₂ / mol glucosa. Valor mínimo de 1.3100 y máximo de 2.9100 mol H₂ / mol glucosa. No se obtuvieron valores atípicos o casos extremos. En el nivel de pH neutrófilo, el rendimiento medio aritmético fue de 1.8220 y mediana de 1.6800 mol H₂ / mol glucosa. La mayoría de los valores estuvo dentro del margen de 1.5100 y 1.7500 mol H₂ / mol glucosa. Se obtuvo un valor atípico que fue el rendimiento con valor de 2.5200 mol H₂ / mol glucosa.

Los valores medios de rendimiento obtenidos con el modelo a épsilon de 0.4 y 0.6 estuvieron por encima de los valores máximos experimentales obtenidos con los parámetros de temperatura y pH en sus niveles respectivos (Figuras 48 y 49).

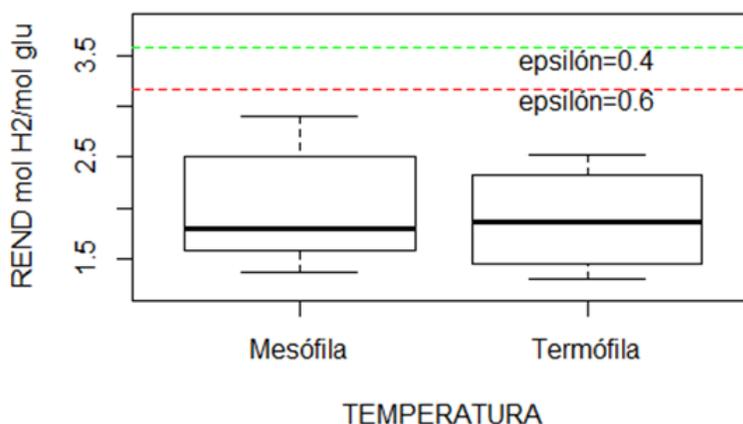


Figura 48. Efecto de la temperatura y el modelo Biotermodinámico.

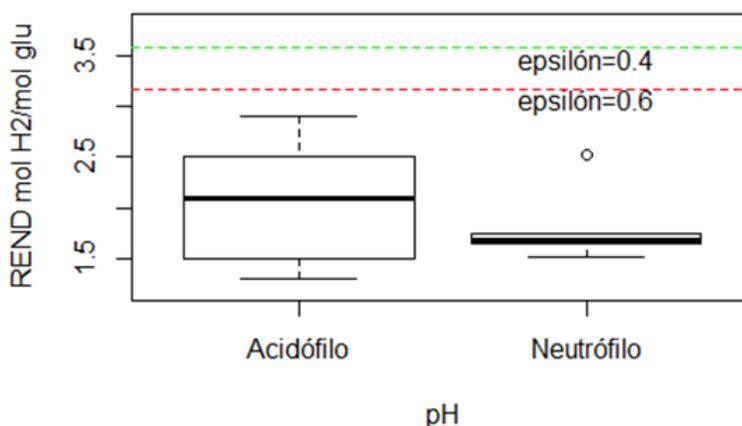


Figura 49. Efecto del pH y el modelo Biotermodinámico.

Al notar la diferencia de los rendimientos de los datos experimentales para la obtención de hidrógeno y los resultados por el modelo biotermodinámico, se estableció una suposición, la cual consistió en creer que posiblemente los bajos rendimientos experimentales se debían a bajos tiempos de retención hidráulica y que aproximadamente se encontraba el proceso de acidogénesis en un 60% de eficiencia. Ante esto, el valor mínimo del rendimiento del modelo para cada una de las referencias se multiplicó por 0.6 y con las condiciones de temperatura y pH, nuevamente se iteró y se calculó épsilon para este valor correspondiente. Entonces, se estimó el valor (ϵ) promedio en 0.79 ajustado al 60% del rendimiento del modelo.

Se elaboró la Figura 50, en la cual se incluyeron el promedio del rendimiento experimental, rendimiento teórico esperado con el modelo (ϵ) = 0.4, rendimiento teórico esperado con el modelo (ϵ) = 0.6, rendimiento ajustado del rendimiento con el modelo y la suposición del rendimiento del 60%, se logra observar entonces qué con la suposición, el modelo ajustaría mucho mejor y se obtendría un (ϵ) = 0.789 y media aritmética de 1.462 mol H₂/ mol glucosa.

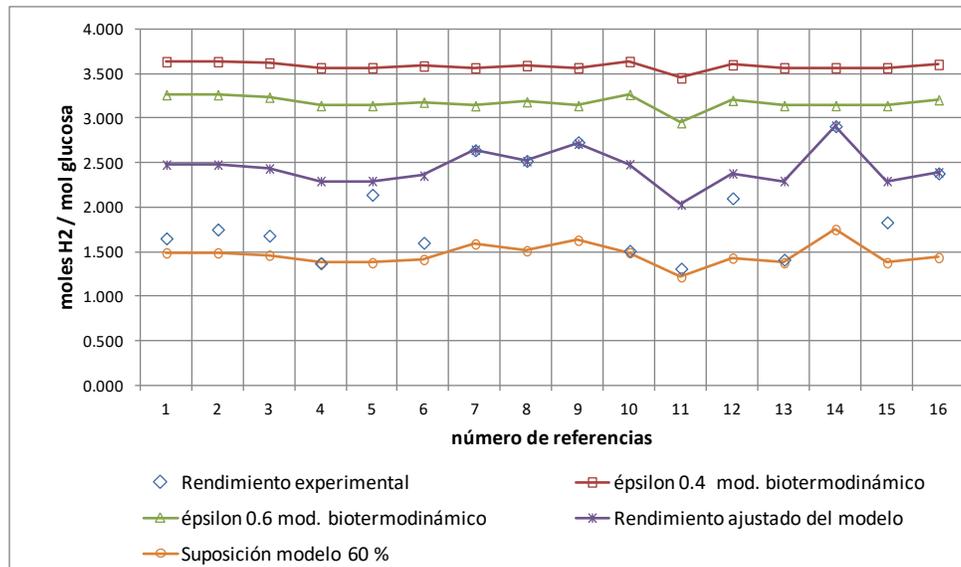


Figura 50. Rendimiento de hidrógeno experimental- modelo biotermodinámico.

La Tabla 10, consiste en el efecto combinado de la temperatura y el pH, principales parámetros que se utilizan en el modelo biotermodinámico. La combinación mesófila-acidófilo agrupó 8 referencias, mesófila-neutrófilo cuatro, termófila-acidófilo tres y termófila-neutrófilo solo una. Aunque en esta última combinación se obtuvo el rendimiento más alto, no es concluyente por ser un solo dato, a diferencia del efecto mesófila-acidófilo.

De no haberse realizado el ajuste con la suposición del 60% del rendimiento para la obtención de hidrógeno de los 42 casos de estudio analizados en el primer objetivo específico, solo cinco (5) referencias cumplirían con el ajuste del modelo directamente (Tabla 11).

En la combinación del efecto temperatura-pH, cuatro de estos estudios experimentales se desarrollarían a condiciones mesófila-acidófilo. El promedio del rendimiento calculado es de 2.6360 mol H₂/ mol glucosa y el estimado con el modelo de 2.6370 mol H₂/ mol glucosa y el valor de (ϵ) = 0.84, por encima de la eficiencia energía teórica. Para la temperatura el promedio fue de 41.4 grados Celsius y el pH de 5.8 unidades. La relación por mínimos cuadrados para esta tabla resumida en cuanto a la energía a obtenerse entre los valores experimentales y el modelo tuvo un R² de 0.997 y la energía estimada a obtenerse mediante el modelo, teórico ideal y experimental, se analizará más adelante para todos los casos de la degradación anaerobia.

8.2. COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO POSTERIORMENTE UTILIZADO PARA OBTENER METANO CON MODELO BIOTERMODINÁMICO

Al igual que en la Sección 8.1, se elaboró la Tabla 12, en la cual se obtuvo el promedio de pH que fue igual a 6.4 unidades, temperatura de 39.5 °C, media aritmética del rendimiento de hidrógeno en 1.9738 mol y mediana de 1.9150 mol H₂/ mol glucosa. El valor de (ϵ) para 4 de los casos estudiados, se estableció en 0.99, puesto que fue el valor más próximo a lo obtenido experimentalmente. Se descartaron las otras referencias, porque en el análisis del hidrógeno el promedio de épsilon habría estado por encima de 1 y no tendría una explicación termodinámica.

Tabla 10. Efecto temperatura-pH hidrógeno.

Rango temperatura	Rango pH	Promedio mol CH ₄ /mol glucosa experimental	Promedio valor (ε) ajustado 60%	Promedio energía kJ/mol glucosa experimental	Promedio energía kJ/mol glucosa teórico modelo 60%
Mesófila	Acidófilo	2.1713	0.79	620.56	427.18
Mesófila	Neutrófilo	1.6475	0.84	471.00	423.30
Termófila	Acidófilo	1.6833	0.69	481.00	381.72
Termófila	Neutrófilo	2.5200	0.91	720.22	431.79

Tabla 11. Datos de rendimiento de hidrógeno sin ajuste del modelo al 60%.

Sustrato	Temperatura, (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	mol H ₂ /mol glucosa	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico, (ε)=0.4	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico, (ε)=0.6	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico, (ε) ajustado	Valor (ε) ajustado rendimiento experimental
Aguas residuales	38	Mesófila	5.5	Acidófilo	2	UASB	2.6400	3.5660	3.1400	2.6460	0.82
	60	Termófila	6.8	Neutrófilo	1	CSTR	2.5200	3.5910	3.1850	2.5180	0.91
	37	Mesófila	5.5	Acidófilo	2	Otros	2.7300	3.5670	3.1420	2.7140	0.79
Carbohidratos	37	Mesófila	5.5	Acidófilo	1	CSTR	2.9100	3.5670	3.1420	2.9160	0.70
Residuos sólidos	35	Mesófila	5.8	Acidófilo	2	Otros	2.3800	3.6040	3.2070	2.3910	0.99
Promedio	41.4		5.8				2.6360	3.5790	3.1630	2.6370	0.84
							Energía kJ/mol glucosa	753.37	1022.88	904.04	753.65
							coef. R ²	0.752517	0.750045	0.997401	

Tabla 12. Comparación de los datos experimentales para la obtención de hidrógeno + efluente obtención metano y el modelo biotermodinámico.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	mol H ₂ /mol glucosa	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico (ε)=0.4	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico (ε)=0.6	mol H ₂ /mol glucosa mod. Biotermodinámico (ε) ajustado	(ε) ajustado rendimiento experimental	mol H ₂ /mol glucosa modelo biotermodinámico, 60%	(ε) ajustado, 60%
Aguas residuales	35	Mesófila	6.0	Acidófilo	1	CSTR	2.1000	3.6170	3.2310	2.4270	0.99	1.4560	0.46
Carbohidratos	55	Termófila	8.5	Neutrófilo	1	CSTR	1.9100	3.5810	3.1660	2.3290	0.99	1.3970	0.58
	35	Mesófila	5.5	Acidófilo	1		1.9200	3.5690	3.1450	2.2990	0.99	1.3790	0.57
Residuos sólidos	33	Mesófila	5.5	Acidófilo	1	CSTR	1.8200	3.5710	3.1490	2.3040	0.99	1.3820	0.64
Promedio	39.5		6.4				1.9380	3.5850	3.1730	2.3400	0.99	1.4040	0.56
						Energía kJ/mol glucosa	553.74	1024.45	906.77	668.70			
						coef. R ²		0.850575	0.848347	0.853738			

Como en la obtención de solo hidrógeno, se calcularon rendimientos con el valor de ϵ de 0.4 y 0.6 para establecer rendimientos ideales y su relación con los valores experimentales obtenidos. Se elaboraron para este análisis, diagramas de cajas y bigotes en los cuales se incluyeron los datos experimentales y los rendimientos promedio de la eficiencia de energía a 0.4 y 0.6 con lo que se obtuvieron valores de 3.5850 y 3.1730 mol de H_2 / mol glucosa. Como los parámetros relevantes a utilizar en el modelo biotermodinámico son pH y temperatura, estos análisis se centraron en los niveles correspondientes acidófilo, neutrófilo, mesófila y termófila.

Para la temperatura mesófila, el rendimiento medio fue de 1.9467 y mediana de 1.9200 mol H_2 / mol glucosa y todos se realizaron con pH acidófilo y como caso particular con tipo de reactor CSTR. En cuanto a la temperatura termófila, solo un caso se ejecutó a esta condición con pH neutrófilo y con un rendimiento de 1.9100 mol H_2 / mol glucosa.

Los valores medios de rendimiento obtenidos con el modelo a ϵ de 0.4 y 0.6 estuvieron por encima de los valores máximos experimentales obtenidos con los parámetros de pH y temperatura en sus niveles respectivos (Figuras 51 y 52).

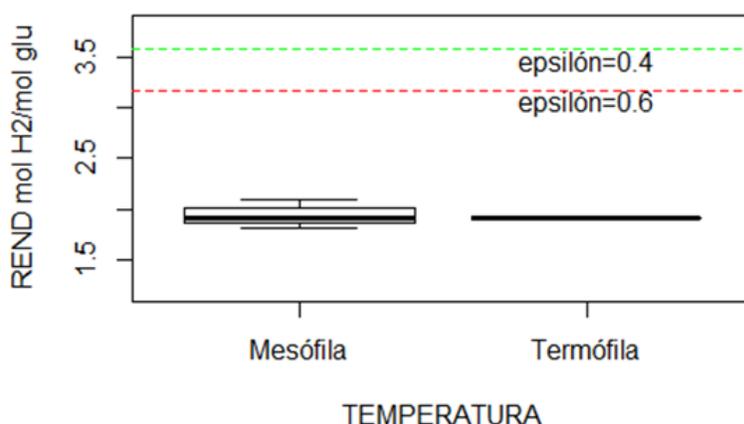


Figura 51. Efecto de la temperatura y el modelo biotermodinámico.

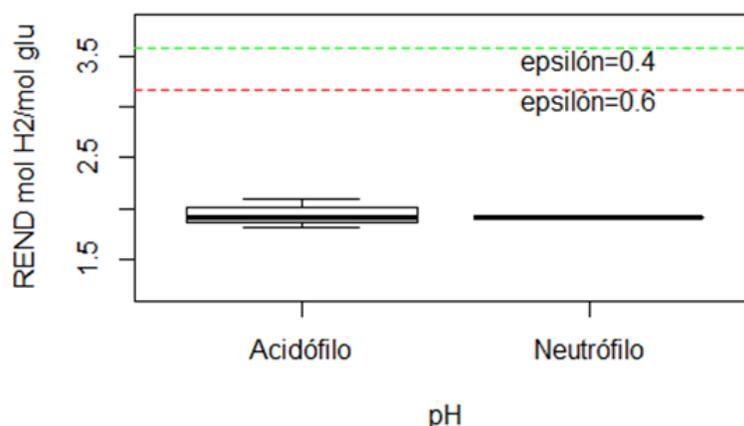


Figura 52. Efecto del pH y el modelo biotermodinámico.

El nuevo rendimiento medio obtenido con el modelo para el 60% fue de 1.4040 mol H_2 / mol glucosa y ϵ promedio de 0.5625, dentro del intervalo teórico establecido para la eficiencia de la energía y rendimiento por debajo del experimental, expresado en la Figura 53.

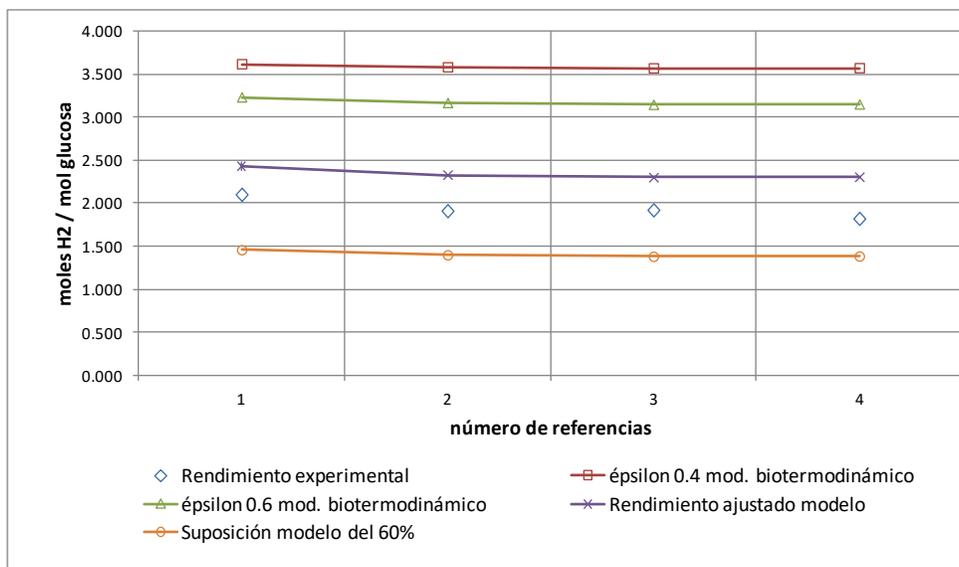


Figura 53. Rendimiento hidrógeno experimental + efluente obtención metano –modelo biotermodinámico

La combinación de los niveles mesófila-acidófilo en el efecto temperatura-pH, correspondió a solo tres (3) referencias de estudio. El promedio aritmético fue de 1.9470 y mediana de 1.9200 mol H₂ / mol glucosa, epsilon de 0.56 con rendimiento ajustado en el modelo al 60%. La combinación termófila-neutrófilo solo correspondió a un caso de análisis (Tabla 13).

Tabla 13. Efecto temperatura pH hidrógeno + efluente obtención metano.

Rango temperatura	Rango pH	Promedio rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa	Promedio valor (ϵ) ajustado 60%	Promedio energía kJ/mol glucosa experimental	Promedio energía kJ/mol glucosa teórico modelo 60%
Mesófila	Acidófilo	1.9470	0.56	556.45	401.74
Mesófila	Neutrófilo	-	-	-	-
Termófila	Acidófilo	-	-	-	-
Termófila	Neutrófilo	1.9100	0.58	545.88	399.26

8.3. ANÁLISIS DEL TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICA Y TIPO DE REACTOR CONTRA RENDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO EXPERIMENTAL.

La Tabla 14, se elaboró con los tiempos de retención hidráulica de menor a mayor tiempo en horas. Con base en este orden, los rendimientos expresados experimentalmente en forma de sólidos volátiles (celdas azules) y en el que se asumió que todo el sustrato era glucosa, se encuentran principalmente agrupados en tiempos mayores a 24 horas, a excepción de la referencia Pisutpaisal (2014), realizada la obtención de hidrogeno en un reactor tipo CSTR. Lo interesante de este análisis es que el mayor tiempo de retención hidráulico fue precisamente con un reactor CSTR y se expresó su rendimiento en forma de sólidos volátiles con un rendimiento menor al de la referencia anterior mencionada.

Tabla 14. Tiempos reales de tiempo de retención hidráulica.

TRH, horas	Reactor	Rendimiento mol H ₂ /mol glucosa	Fuente
0.5	Otros	1.6500	Peixoto, 2011
0.5	Otros	1.7500	Peixoto, 2011
0.5	CSTR	1.8300	Zhang, 2008
1.0	Otros	0.3100	Liu, 2015
1.0	CSTR	1.3700	Chu, 2015
2.0	CSTR	1.5100	Lima, 2013
2.0	Otros	2.1000	Leite, 2007
2.0	Otros	2.1400	Yu, 2002
4.0	CSTR	1.4100	Dwi, 2016
7.0	Otros	0.4000	Lima, 2015
8.0	Otros	0.8500	Lay, 2016
8.0	Otros	1.6800	Kim, 2006
8.0	CSTR	1.9100	Kvesitadze, 2011
8.0	CSTR	2.9100	Hafez, 2010
9.0	Otros	1.0500	Elreedy, 2016
12.0	UASB	0.2400	Krishnan, 2016
12.0	CSTR	2.1000	Pisutpaisal, 2014
12.0	CSTR	2.5200	Ueno, 1996
13.0	UASB	0.8300	Abreu, 2010
15.0	CSTR	1.2500	Hussy, 2005
19.2	UASB	0.3010	Intanoo, 2015
21.0	Otros	0.9130	Intanoo, 2014
21.0	CSTR	1.8200	Lee, 2010
24.0	CSTR	0.4420	Yang, 2007
24.0	Otros	0.5500	Perna, 2012
24.0	CSTR	0.7850	Antonopoulou, 2009
24.0	Otros	0.7900	Van Ginkel, 2005
24.0	CSTR	1.1500	Azbar, 2009
24.0	CSTR	1.9200	Salem, 2018
27.0	UASB	1.1200	Abreu, 2010
30.0	Otros	0.1340	Wang, 2003
36.0	UASB	0.4400	Kongjan, 2014
48.0	Otros	1.6000	O-Thong, 2011
72.0	Otros	0.2800	Jariyaboon, 2015
72.0	Otros	1.1300	Chou, 2007
72.0	Otros	2.3800	Elsamadony, 2015
90.0	Otros	0.3840	Torquato, 2016
90.0	Otros	2.7300	Torquato, 2016
96.0	Otros	0.3230	Carrillo, 2016
160.0	Otros	0.4600	Wang, 2008
178.0	UASB	2.6400	Mohammadi, 2016
288.0	CSTR	1.3100	Ghimire, 2016

En la Tabla 15, se calcularon los parámetros estadísticos como mínimo, máximo, media aritmética, mediana y moda para el rendimiento expresado en mol H₂/ mol glucosa, con todos los reactores y con cada uno de ellos.

Tabla 15. Parámetros estadísticos para la retención hidráulica y el rendimiento.

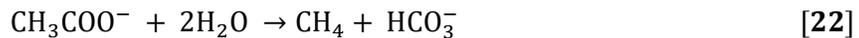
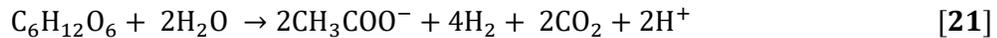
		Todos	CSTR	UASB	Otros
TRH, horas	MÍNIMO	0.5	0.5	12.0	0.5
	MÁXIMO	288.0	288.0	178.0	160.0
	MEDIA	37.9	31.2	47.5	39.9
	MEDIANA	20.1	12.0	23.1	24.0
	MODA	24.0	24.0	-	72.0
REND, mol H ₂ / mol glucosa	MÍNIMO	0.1340	0.4420	0.2400	0.1340
	MÁXIMO	2.9100	2.9100	2.6400	2.7300
	MEDIA	1.2717	1.6160	0.9285	1.1240
	MEDIANA	1.2000	1.5100	0.6350	0.9130
	MODA	2.1000	-	-	-
TRH 1, horas	MÍNIMO	0.5	0.5	12.0	0.5
	MÁXIMO	48.0	24.0	36.0	48.0
	MEDIA	14.3	12.8	21.4	13.2
	MEDIANA	12.0	12.0	19.2	8.0
	MODA	24.0	24.0	-	0.5,2.0,8.0,24.0
TRH 2, horas	MÍNIMO	72.0	288.0	178.0	72.0
	MÁXIMO	288.0			160.0
	MEDIA	124.2			93.1
	MEDIANA	90.0			90.0
	MODA	72.0			90.0
REND 1, mol H ₂ / mol glucosa	MÍNIMO	0.1340	0.4420	0.2400	0.1340
	MÁXIMO	2.9100	2.9100	1.1200	2.1400
	MEDIA	1.2659	1.6376	0.5862	1.1369
	MEDIANA	1.2500	1.6650	0.4400	0.9815
	MODA	2.1000	-	-	-
REND 2, mol H ₂ / mol glucosa	MÍNIMO	0.2800	1.3100	2.6400	0.2800
	MÁXIMO	2.7300			2.7300
	MEDIA	1.2930			1.1000
	MEDIANA	1.1300			0.4600
	MODA	-			-

El rendimiento promedio de todas las referencias para la obtención de hidrógeno en las dos etapas de tiempo estipuladas para la acidogénesis, fue más alto con el reactor CSTR con 1.6160 mol H₂/ mol glucosa y menor tiempo de retención hidráulica con 12.0 horas.

En el análisis para la etapa 1 (<=50 horas), tiempo en el cual se estima que se lleva a cabo la fase de acidogénesis, el rendimiento medio para todos los casos estudiados fue de 1.2659 mol H₂/ mol glucosa. Mientras que para la etapa 2 (>50 horas), el rendimiento medio fue de 1.2930 mol H₂ / mol glucosa, muy similar al de la etapa 1, logrando establecerse que no influyen los tiempos de retención hidráulica en la degradación anaerobia, sino el tipo de sustrato, por lo que la suposición asumida del rendimiento del 60% para ajuste del modelo biotermodinámico, no sería adecuado, puesto que los rendimientos experimentales obtenidos se encontraron muy por debajo del mínimo teórico predicho tanto por el modelo como por el establecido en el teórico ideal estequiométrico de 4 moles H₂/ mol glucosa. Sin embargo, la degradación se facilitaría un poco más en los reactores tipo CSTR con agitación de la materia orgánica.

8.4. COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE METANO EN DOS ETAPAS EXPERIMENTALES CON MODELO BIOTERMODINÁMICO

Como en los dos casos analizados anteriormente para obtención de hidrógeno, se elaboró la Tabla 16, la media aritmética para el pH fue de 7.2 unidades y temperatura de 40.8 °C, promedio en el rendimiento experimental para metano en dos etapas de 1.3710 y mediana de 1.3930 mol CH₄ / mol glucosa. El valor de (ε) para 5 de los casos estudiados, se estableció en 0.69 evidenciándose una mayor aproximación con el modelo de Naranjo (2018). Solo se descartaron dos referencias en la cual el valor de épsilon se encontraría por encima de la unidad, correspondientes a Intanoo (2015) y Krishnan (2016). El valor de R² para el ajuste entre los valores experimentales y los predichos con el modelo biotermodinámico fue de 0.9997 y se considera una excelente aproximación lineal. Al igual que para la obtención de hidrógeno, el modelo biotermodinámico tiene en cuenta la energía que utilizan los microorganismos para su periodo de desarrollo y crecimiento, como de mantenimiento celular, por tanto, el rendimiento estimado, va a ser menor que el ideal teórico, que para este caso particular sería de 2 moles CH₄/ mol glucosa (Ecuaciones 21 y 22):



Para la obtención de metano en dos etapas, se calcularon rendimientos con el valor de épsilon de 0.4 y 0.6 para establecer rendimientos ideales y su relación con los valores experimentales obtenidos. Se elaboraron para este análisis, diagramas de cajas y bigotes en los cuales se incluyeron los datos experimentales y los rendimientos promedio de la eficiencia de energía a 0.4 y 0.6 con lo que se obtuvieron valores de 1.7250 y 1.4520 mol CH₄/ mol glucosa.

El valor medio de rendimiento obtenido con el modelo a épsilon de 0.4 estuvo por encima de los valores máximos experimentales obtenidos con los parámetros de temperatura y pH en sus niveles respectivos. Mientras que para (ε) de 0.6 estuvo muy cercano al valor medio de la temperatura mesófila y pH neutrófilo obtenido experimentalmente (Figuras 54 y 55). Se presentó un valor atípico para el pH y fue el de 1.0500 mol CH₄/ mol glucosa con el reactor CSTR.

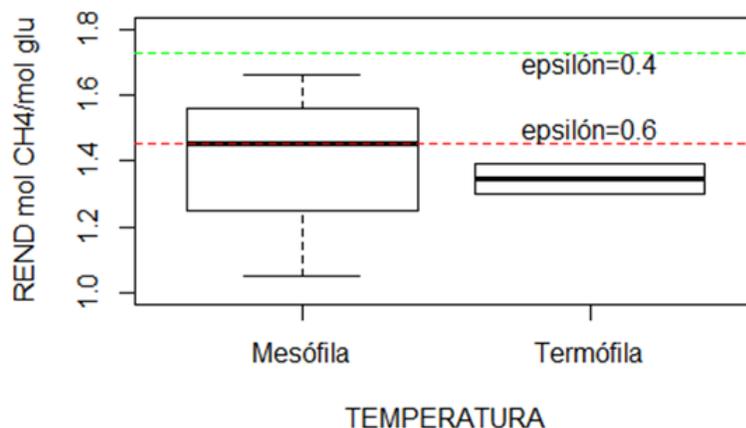


Figura 54. Efecto de la temperatura y el modelo biotermodinámico.

Tabla 16. Comparación de los datos experimentales para la obtención de metano en dos etapas y el modelo biotermodinámico.

Sustrato	Temperatura, (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	Rendimiento, mol CH ₄ /mol glucosa experimental	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa modelo biotermodinámico (ε)=0.4	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa modelo biotermodinámico (ε)=0.6	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa modelo biotermodinámico (ε) ajustado	Valor (ε) ajustado
Aguas residuales	23	Mesófila	6.0	Neutrófilo	2	Otros	1.4540	1.7760	1.5160	1.4580	0.64
Carbohidratos	55	Termófila	7.7	Neutrófilo	2	UASB	1.3000	1.6890	1.3870	1.3000	0.74
	55		7.2				1.3930	1.7310	1.4710	1.3880	0.67
	35	Mesófila	7.8				1.0500	1.7040	1.4250	1.0500	0.93
Residuos sólidos	36	Mesófila	7.3	Neutrófilo	2	UASB	1.6600	1.7230	1.4620	1.6660	0.46
Promedio	40.8		7.2				1.3710	1.7250	1.4520	1.3720	0.69
						Energía kJ/mol glucosa	1100.30	1383.77	1164.90	1101.10	
						coef. R ²		0.199985	0.257000	0.999740	

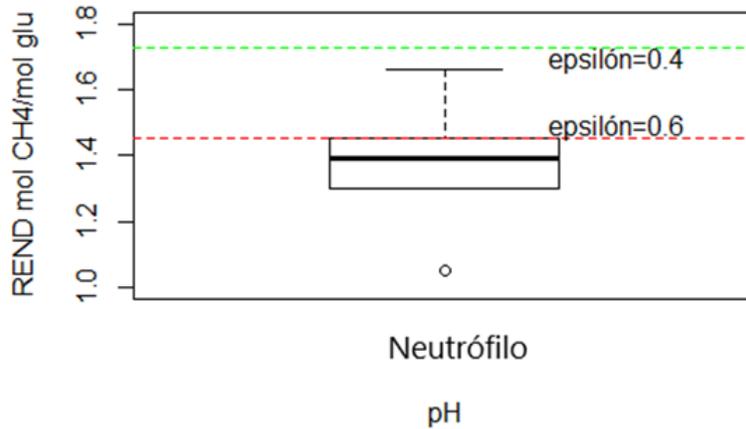


Figura 55. Efecto del pH y el modelo biotermodinámico.

Para la temperatura mesófila, el rendimiento medio fue de 1.3880 y mediana de 1.4540 y todos se realizaron con pH neutrófilo. En cuanto a la temperatura termófila, se utilizó este nivel con dos referencias a pH neutrófilo y con un rendimiento de 1.3465 mol CH₄/ mol glucosa (Tabla 17).

Tabla 17. Efecto temperatura-pH metano en dos etapas.

Rango temperatura	Rango pH	Promedio rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa experimental	Promedio valor (ε) ajustado	Promedio energía kJ/mol glucosa experimental	Promedio energía kJ/mol glucosa teórico modelo
Mesófila	Acidófilo	-	-	-	-
Mesófila	Neutrófilo	1.3880	0.68	1113.62	1116.29
Termófila	Acidófilo	-	-	-	-
Termófila	Neutrófilo	1.3465	0.71	1080.32	1078.32

Los datos obtenidos del modelo biotermodinámico para la obtención de metano en dos etapas, tuvo en cuenta la Ecuación 22, en la cual el metano que se obtiene es a partir del efluente del reactor 1 que realizó la fase acidogénica, rico en ácidos grasos volátiles, para este caso, partimos que todo se convirtió en acetato. Como el modelo arroja resultados de las relaciones estequiométricas en forma de:

$$\frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{glucosa}}} \text{ y } \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{acetato}}}$$

Se tendría que obtener la relación estequiométrica requerida. Así para la primera referencia de la Tabla 16, con un valor de épsilon de 0.4, pH de 6.0 unidades y temperatura de 23°C, se obtendrían los valores de:

$$\frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{glucosa}}} = 1.816 \text{ y de } \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{acetato}}} = 0.978$$

Con lo que el valor final sería $\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{glucosa}}} = 1.816 * 0.978 = 1.776$ (Figura 56).

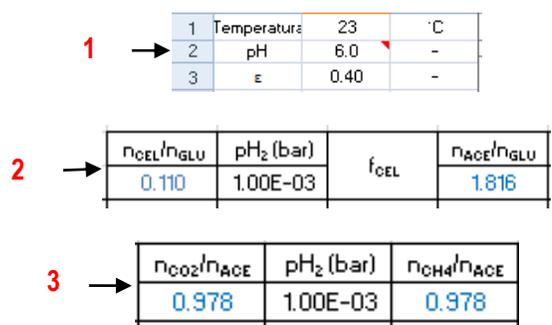
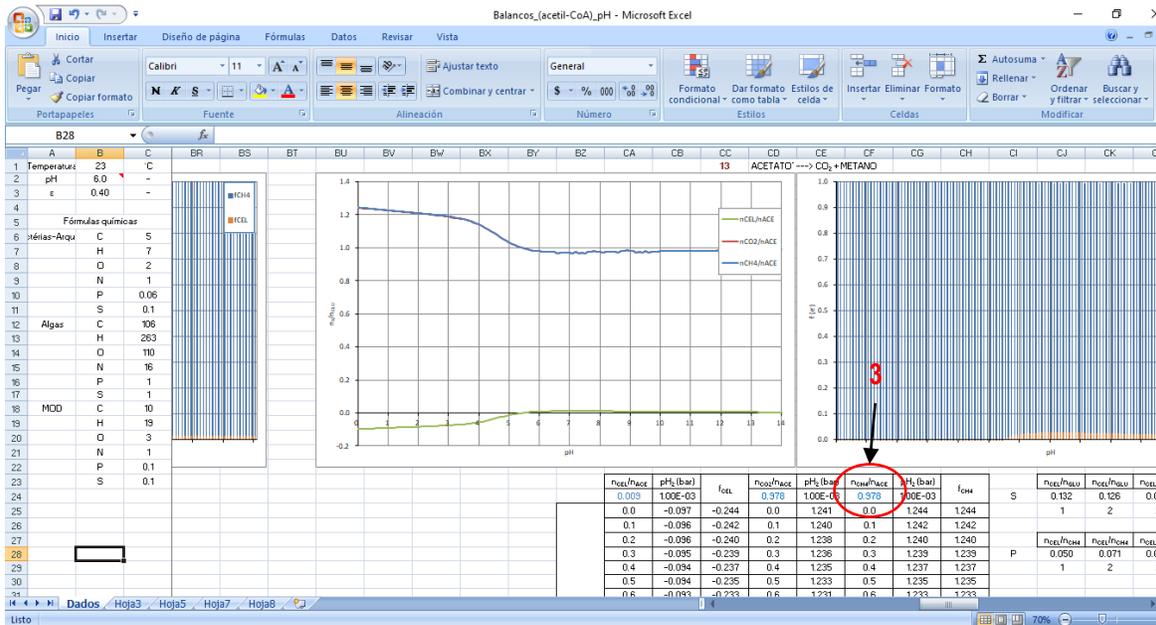
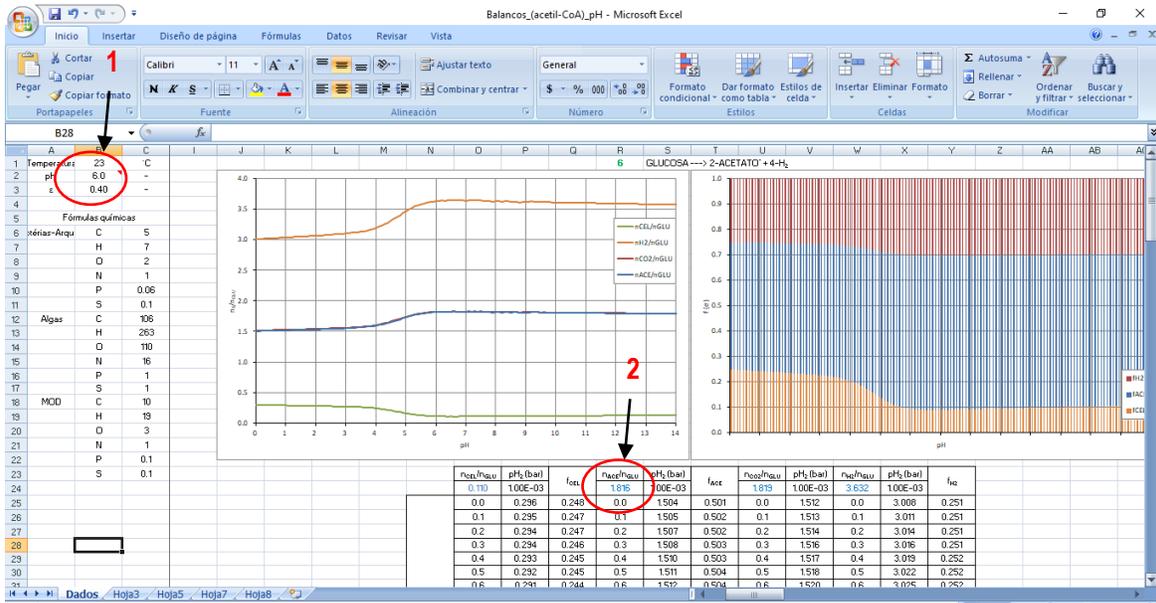


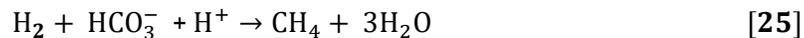
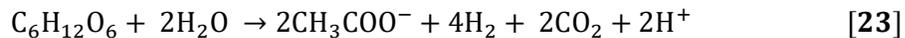
Figura 56. Hoja de cálculo para el rendimiento en la obtención de metano en dos etapas a condiciones de temperatura, pH y eficiencia de energía (ϵ).

8.5. COMPARACIÓN OBTENCIÓN DE METANO EN UNA ETAPA EXPERIMENTAL CON MODELO BIOTERMODINÁMICO

En cuanto a la obtención de metano en una etapa completa de degradación anaerobia hasta la fase metanogénica, se elaboró la Tabla 18 de igual manera como en la obtención de hidrógeno y metano en dos etapas experimentales. Se utilizaron ocho (8) referencias para análisis, en las cuales el ajuste del ϵ no excedió el valor uno. De los casos de estudio, siete (7) corresponden a residuos sólidos y solo uno (1) con el tipo de sustrato carbohidratos. Todos estos en el nivel de pH neutrófilo y tiempo de retención hidráulica mayor a 50 horas. El promedio aritmético para el pH encontrado fue de 7.3 unidades y temperatura con valor medio de 39.5 °C que incluyó niveles mesófilo (6) y termófilo (2).

La media para el parámetro de eficiencia de energía fue calculada y se obtuvo un valor de 0.58 y con base en el ajuste realizado con el modelo biotermodinámico y su relación con los datos experimentales, el parámetro estadístico R^2 fue de 0.9999. A diferencia del ϵ estimado con la obtención de hidrógeno y metano en dos etapas, este valor medio se encuentra entre el intervalo de 0.4 y 0.6 manifestado por McCarty (1972), Rittmann & McCarty (2001) y Naranjo (2018).

La estequiometría de toda la digestión anaerobia para la obtención de metano, estaría dado con base en lo expresado en las Ecuaciones 23, 24 y 25:



Al igual que con la obtención de metano en dos etapas, el valor estimado de energía experimental y el predicho por el modelo de Naranjo (2018), a las condiciones medias de operación en cada uno de los casos estuvo en el mismo orden de magnitud y con diferencias poco considerables.

En los diagramas de cajas y bigotes para temperatura y pH, en efecto se logra visualizar que el valor medio del rendimiento fue de 2.3090 y mediana de 2.3750 mol CH_4 / mol glucosa, se encontraron dentro de los límites teóricos para el rendimiento con (ϵ) de 0.4 y 0.6, para la cual los rendimientos medios, fueron de 2.6510 y 2.2990 mol CH_4 / mol glucosa, respectivamente (Figuras 57 y 58).

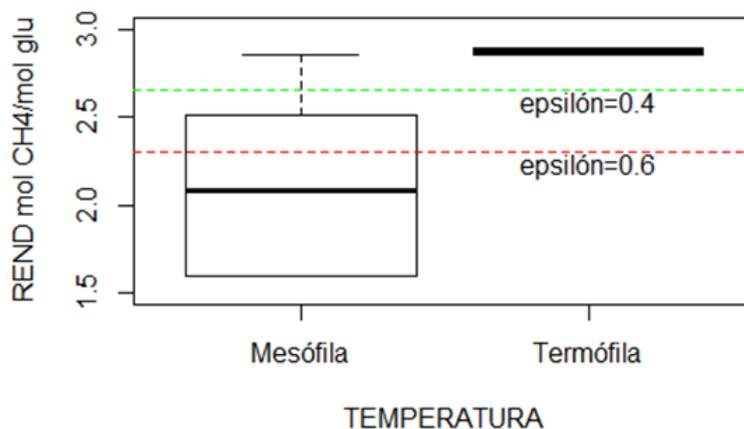


Figura 57. Efecto de la temperatura y el modelo biotermodinámico.

Tabla 18. Comparación de los datos experimentales para la obtención de metano en una etapa y el modelo biotermodinámico.

Sustrato	Temperatura (°C)	Rango temperatura	pH	Rango pH	TRH (h)	Reactor	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa mod. biotermodinámico (ε)=0.4	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa mod. biotermodinámico (ε)=0.6	Rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa mod. biotermodinámico (ε) ajustado	Valor (ε) ajustado
Carbohidratos	55	Termófila	7.0	Neutrófilo	2	Otros	2.8900	2.6340	2.2730	2.8910	0.21
Residuos sólidos	35	Mesófila	7.4			CSTR	1.9300	2.6630	2.3120	1.9350	0.80
	25		7.0			UASB	1.6000	2.6610	2.3190	1.6160	0.99
	55		Termófila			7.1	Otros	2.8500	2.6390	2.2790	2.8520
	35	Mesófila	7.6			2.8500		2.6490	2.2990	2.8540	0.25
	37		7.5			2.5100		2.6480	2.2970	2.5140	0.48
	37		7.0			1.6000		2.6500	2.3010	1.6080	0.98
	37		7.4			2.2400		2.6610	2.3090	2.2330	0.64
	Promedio		39.5			7.3		2.3090	2.6510	2.2990	2.3130
								energía, kJ/mol glucosa	1852.36	2126.65	1844.23
							coef. R ²	0.527000	0.609460	0.999902	

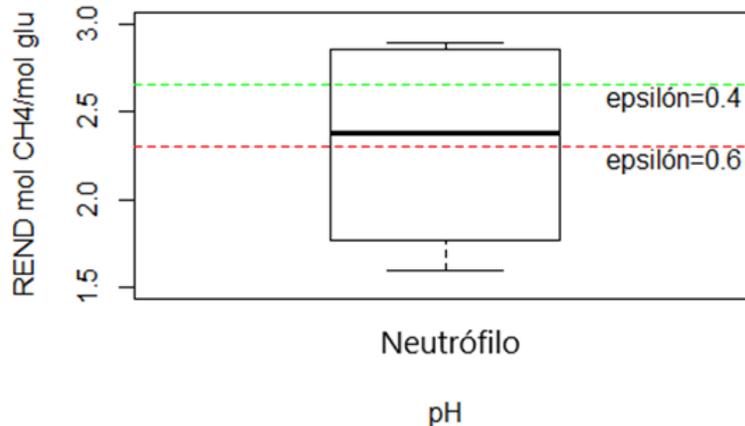


Figura 58. Efecto del pH y el modelo biotermodinámico.

Para la combinación de los efectos temperatura y pH, todos se dieron a la condición de neutrófilo y solo dos casos fueron a termófila. En cuanto a la temperatura mesófila, el rendimiento medio fue de 2.1217 y mediana de 2.0850 mol CH₄ / mol glucosa. Aunque el rendimiento medio para la combinación termófila-neutrófila fue más alta, no es concluyente por ser solo dos casos. Sin embargo, muestra que la degradación anaerobia se podría favorecer en condiciones a temperaturas más altas que requerirían de gastos energéticos. Los reactores usualmente fueron aquellos del tipo Otros, con alguna característica de mejora o complemento (Tabla 19).

Tabla 19. Efecto temperatura-pH metano en una etapa.

Rango temperatura	Rango pH	Promedio rendimiento mol CH ₄ /mol glucosa	Promedio valor (ε) ajustado	Promedio energía kJ/mol glucosa experimental	Promedio energía kJ/mol glucosa teórico modelo
Mesófila	Acidófilo	-	-	-	-
Mesófila	Neutrófilo	2.1217	0.69	1702.52	1706.53
Termófila	Acidófilo	-	-	-	-
Termófila	Neutrófilo	2.8700	0.23	2302.66	2303.86

8.6. COMPARACIÓN ENERGÉTICA

8.6.1 Obtención de hidrógeno para una sola etapa y posteriormente para obtener metano

Con lo expuesto anteriormente, se elaboraron tablas resumidas con los rendimientos experimentales y el valor más próximo que se pudo obtener con el modelo biotermodinámico. Se utilizaron mínimos cuadrados para encontrar el ajuste lineal entre los valores experimentales y el modelo, como la energía que se esperaría obtener en forma de kJ/mol glucosa para cada uno de las etapas de la degradación anaerobia. La energía teórica ideal se calculó con el número de moles máximo que se esperaría con una estequiometría que no incluye el consumo energético de los microorganismos (Tabla 20).

Para esto se plantearon los respectivos balances para la entalpía de combustión en las reacciones correspondientes de hidrógeno y metano, teniendo en cuenta las entalpías de formación de productos y reactivos, como en la Ecuación 16.

Tabla 20. Energía experimental hidrógeno, predicha por el modelo y teórica ideal.

Especie	Promedio mol H ₂ /mol glucosa, experimental	promedio mol H ₂ /mol glucosa, teórico modelo mínimo	R ² ajuste rendimiento	Energía experimental kJ/mol glucosa	Energía teórica mínima modelo kJ/mol glucosa	Energía teórica ideal kJ/mol glucosa
hidrógeno	1.9710	2.4370	0.595076	563.39	696.62	1143
hidrógeno como efluente para metano	1.9380	2.3400	0.853738	553.96	668.70	

En el caso de la combustión del hidrógeno, se tendrían las entalpías de formación $\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -285.83 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{\text{H}_2} = 0$, $\Delta H^\circ_{\text{O}_2} = 0$ a temperatura de 25°C y presión de 100kPa, valores tomados de Dugan (1996) (Ecuación 26).



$$\Delta H^\circ_{\text{RX}} = (1) * \left(-285.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - (1) * (0) - \frac{1}{2} * (0)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{RX}} = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

La reacción de combustión del hidrógeno, podría interpretarse como la formación del agua y posterior a su condensación y liberación de energía como proceso exotérmico.

Los rendimientos medios experimentales para solo hidrógeno y como efluente utilizado posteriormente para obtener metano en dos etapas, estuvieron próximos en el orden de magnitud. El ajuste realizado con el modelo para los dos casos experimentales, estuvieron por encima de 2 mol H₂ / mol glucosa. Al aplicarle el método de mínimos cuadrados, ajustó mejor para el hidrógeno que fue utilizado luego para obtener metano, pero correspondió solamente a cuatro referencias, mientras que el otro tuvo 16 casos de estudio. Se recuerda que estos fueron realizados con el supuesto del 60%, para el cual el modelo se logró ajustar, porque de lo contrario solamente se hubiesen tenido para evaluación cinco (5) artículos en el cual el modelo biotermodinámico se aproximó adecuadamente.

Seguidamente, se calculó la diferencia porcentual entre la obtención de solo hidrógeno y el utilizado como efluente posteriormente, en el cual la diferencia fue de 1.67% experimental y entre lo predicho con el modelo para cada uno de los casos de 3.98%. La diferencia porcentual entre la aproximación experimental y el modelo para cada uno de ellos fue menor al 20%.

La energía experimental máxima calculada fue 563.39 kJ/mol glucosa. La energía máxima esperada con el modelo a las condiciones de operación trabajadas y con (ϵ) de 0.4, sería de 1024 kJ/ mol glucosa para hidrógeno, como lo mostrado en las Tablas 9 y 11.

De igual manera, la diferencia entre la aproximación experimental y el teórico ideal esperado excedió el 50%. Mostrando que los rendimientos reales distan mucho de la estequiometría ideal (Tabla 21).

Tabla 21. Diferencia entre resultados obtención de hidrógeno experimental, modelo y teórico ideal.

Comparación energía hidrógeno	% diferencia experimental	% diferencia modelo	% aproximación experimental-modelo	% aproximación experimental-teórica ideal
hidrógeno	1.67	3.98	80.88	49.28
hidrógeno como efluente para metano			82.82	48.45

8.6.2 Obtención de metano en una y dos etapas

En la obtención de metano en dos etapas, proveniente del efluente de hidrógeno, se obtuvo un rendimiento de 1.3710 en el que el rendimiento teórico ideal es de 2 mol CH₄ / mol glucosa. En este caso, el R² fue 0.9997 al compararse con el del modelo, cuyo rendimiento medio fue de 1.3720 mol CH₄ / mol glucosa.

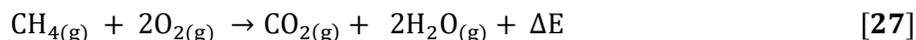
Para el metano en una etapa, el rendimiento medio experimental fue de 2.3090 mol CH₄ / mol glucosa y el ajuste con el modelo fue de 2.3130 mol CH₄ / mol glucosa y 0.9999 de ajuste lineal de acuerdo al R². El máximo teórico, con base en la estequiometría ideal es de 3 mol CH₄ / mol glucosa (Tabla 22).

Tabla 22. Energía experimental metano en una y dos etapas, predicha por el modelo y teórica ideal.

Especie	Promedio mol CH ₄ / mol glucosa, experimental	promedio mol CH ₄ / mol glucosa, teórico modelo ajustado	R ² ajuste rendimiento	Energía experimental kJ/ mol glucosa	Energía teórica modelo kJ/ mol glucosa	Energía teórica ideal kJ/ mol glucosa
metano una etapa	2.3090	2.3130	0.999902	1852.56	1855.77	2406.96
metano dos etapas	1.3710	1.3720	0.999740	1099.98	1100.78	1604.64

Ante esto, se logra comprobar que el modelo de Naranjo (2018), ajustaría de una manera adecuada para la obtención de metano en una y dos etapas a cualquier condición de operación de temperatura y pH, al épsilon estimado para cada uno de los casos.

En el caso de la combustión del metano, se tendrían las entalpías de formación $\Delta H^{\circ}_{H_2O} = -241.826$ kJ/mol, $\Delta H^{\circ}_{CH_4} = -74.873$ kJ/mol, $\Delta H^{\circ}_{O_2} = 0$, $\Delta H^{\circ}_{CO_2} = -393.522$ kJ/mol a temperatura de 25°C y presión de 100kPa, valores tomados de Dugan (1996) (Ecuación 27).



$$\Delta H^{\circ}_{RX} = (1) * (-393.522 \text{ kJ/mol}) + (2) * (-241.826 \text{ kJ/mol}) - (1) * (-74.873 \text{ kJ/mol}) - 2 * (0)$$

$$\Delta H^{\circ}_{RX} = -802.301 \text{ kJ/mol}$$

Como era de esperarse, la energía experimental calculada para metano en una etapa fue mayor a la de obtención de metano en dos etapas. El máximo teórico por el modelo para metano en una y dos etapas sería de 2126.65 y 1383.77 kJ/mol glucosa respectivamente, a las condiciones de operación medias experimentales con épsilon de 0.4 para cada uno de los casos, mostrado en las Tablas 16 y 18.

No obstante, el rendimiento experimental para metano en una etapa, fue el que más se aproximó al teórico ideal, en la cual este resultado fue de 76.97% (Tabla 23).

Tabla 23. Diferencia entre resultados obtención de metano en una y dos etapas experimentales, modelo y teórico ideal.

comparación energía metano	% diferencia experimental	% diferencia modelo	% aproximación experimental-modelo	% aproximación experimental-teórica ideal
metano una etapa	40.62	40.68	99.83	76.97
metano dos etapas			99.93	68.60

8.6.3 Hidrógeno y metano en dos etapas contra metano en una sola etapa

Lo que se hizo finalmente, fue comparar la cantidad de energía a obtenerse entre metano en una sola etapa e hidrógeno y metano en dos etapas para completar la fase de degradación anaerobia.

Con base en el máximo estimado por el modelo de Naranjo (2018) con (ϵ) de 0.4 y a las condiciones de operación respectivas para hidrógeno, la energía fue de 1024.04 kJ/mol glucosa y para metano en dos etapas de 1383.77 kJ/mol glucosa; lo que daría un total de 2407.81 kJ/mol presentado en las Tablas 9 y 16. Para metano fue de 2126.65 kJ/mol glucosa. Lo que comprobaría lo máximo teórico con base en la estequiometría ideal en el cual se obtendría más energía en dos etapas que en una sola de degradación anaerobia. Sin embargo, con base en lo experimental, se obtuvo más rendimiento con el metano en una sola etapa, puesto que el rendimiento medio de hidrógeno fue bajo (Tabla 24).

Tabla 24. Comparación energética hidrógeno + metano dos etapas y metano en una sola etapa.

Energía total obtenida	Experimental, kJ/mol glucosa	Teórico modelo ajustado, kJ/mol glucosa	Teórico ideal, kJ/mol glucosa
hidrógeno + metano dos etapas	1663.37	1797.38	2748.00
metano una etapa	1852.56	1855.77	2406.96

8.7. CONCLUSIONES

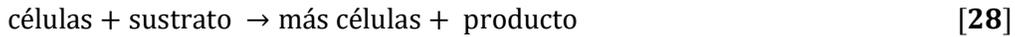
- En cuanto a la obtención de hidrógeno experimental, el rendimiento promedio estuvo muy por debajo del mínimo calculado por el modelo biotermodinámico y por ende del ideal a las condiciones medias de pH, temperatura y por fuera del intervalo estimado para el parámetro de eficiencia de energía (ϵ) que oscila entre 0.4 y 0.6 teóricamente.
- Con el análisis realizado para las dos etapas de tiempo de retención hidráulica, se halló que los rendimientos medios fueron similares en orden de magnitud para la generación de hidrógeno y por tanto está relacionada es con la degradabilidad del sustrato.
- En cuanto a la obtención de metano en dos etapas, se pudo lograr el ajuste con el modelo biotermodinámico a las condiciones medias de pH y temperatura encontradas, pero el parámetro de eficiencia de energía (ϵ) medio estuvo de igual manera por fuera del intervalo teórico.

- Para la obtención de metano en una etapa, el modelo ajustó adecuadamente a los datos experimentales y el valor del parámetro de energía ϵ estuvo dentro del intervalo teórico.
- Para los términos de energía, tanto la estequiometría ideal como la realista predice mayor obtención de energía en dos etapas (obtención de hidrógeno y luego metano) que en una sola etapa de obtención de metano, pero con los datos experimentales recolectados no se logró comprobar lo estimado teóricamente.

CAPÍTULO 3

9. MODELOS CINÉTICOS PARA LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

Para el Modelo 0, Modelo 1 y Modelo 2, lo primero que se hizo fue suponer un crecimiento de microorganismos en un reactor por lotes para la degradación anaeróbica de la glucosa hasta la obtención de metano en una etapa. La estequiometría que se plantea para las etapas celulares varía de acuerdo al sistema microorganismo/sustrato y las condiciones de operación, tales como pH, temperatura y potencial de oxidación-reducción. Una ecuación básica y simplificada del crecimiento celular, para un solo tipo de sustrato, sería el de la Ecuación 28:



Entonces, en términos estequiométricos, se expresaría la ecuación anterior en forma de coeficientes de rendimiento, como en la Ecuación 29:



En la cual, los coeficientes de rendimiento son:

$$Y_{c/s} = \frac{\text{masa de células nuevas formada}}{\text{masa de sustrato consumida para producir células nuevas}}$$

$$Y_{c/s} = \frac{1}{Y_{s/c}}$$

El coeficiente de rendimiento estequiométrico que relaciona la cantidad de producto formada con la masa de sustrato consumida es:

$$Y_{p/s} = \frac{\text{masa de producto formada}}{\text{masa de sustrato consumida para formar producto}}$$

La expresión que más se usa como ley de velocidad para el crecimiento celular, es la ecuación de Monod para el crecimiento exponencial, como en la Ecuación 30:

$$r_g = \mu C_c \quad [30]$$

Donde

$$r_g = \text{velocidad de crecimiento celular, } \frac{\text{g}}{\text{L} * \text{s}}$$

$$C_c = \text{concentración de células, } \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\mu = \text{velocidad de crecimiento específica, } \text{s}^{-1}$$

La velocidad de crecimiento celular específica se puede expresar como en la Ecuación 31:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad \text{s}^{-1} \quad [31]$$

Donde $\mu_{\text{máx}}$ = velocidad de reacción de crecimiento específica máxima, s^{-1}

$$K_s = \text{constante de Monod, } \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$C_s = \text{concentración de sustrato, } \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

De esta manera, al reemplazar la Ecuación 31 en la 30, quedaría de la forma como en la Ecuación 32:

$$r_g = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} \quad [32]$$

Parte del sustrato que se convierte en metano, se consume para producir nuevas células y a su vez para mantener las actividades diarias de los microorganismos; llamado mantenimiento celular.

$$m_s = \frac{\text{masa de sustrato consumida para mantenimiento}}{\text{masa de células} * \text{tiempo}}$$

Existe una rapidez o velocidad de consumo del sustrato para el mantenimiento, exista crecimiento celular o no y se expresaría como en la Ecuación 33:

$$r_{sm} = m_s C_c \quad [33]$$

Si se asume que el producto se forma en la fase de crecimiento celular, todo el sustrato consumido se incorpora en un solo coeficiente estequiométrico $Y_{s/c}$, puesto que sería imposible distinguir la cantidad de sustrato que se consume para crecimiento y la que se consume para formar el producto, Scott Fogler (2001). La velocidad de desaparición del sustrato sería (Ecuación 34):

$$-r_s = Y_{s/c} r_g + m_s C_c \quad [34]$$

De forma análoga, para la formación de producto en la fase de crecimiento (Ecuación 35):

$$r_p = Y_{p/c} r_g \quad [35]$$

Para el balance de masas y establecer el crecimiento de los microorganismos, no se utilizó el contabilizar del número de células vivas, sino la masa celular (Ecuación 36).

$$\left[\begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de células,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{velocidad} \\ \text{ingreso} \\ \text{células,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{velocidad} \\ \text{salida} \\ \text{células,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{velocidad neta de} \\ \text{generación} \\ \text{de células vivas,} \\ \text{g/s} \end{array} \right]$$

$$V \frac{dC_c}{dt} = v_0 C_{c0} - v C_{c0} - v C_c + (r_g - r_d) V \quad [36]$$

La velocidad con que mueren las células está dada por $r_d = k_d C_c$ siendo k_d la constante de velocidad de fallecimiento en h^{-1} .

El balance para el sustrato sería (Ecuación 37):

$$\begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de sustrato,} \\ \text{g/s} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{velocidad} \\ \text{ingreso} \\ \text{sustrato,} \\ \text{g/s} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{velocidad} \\ \text{salida} \\ \text{sustrato,} \\ \text{g/s} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{velocidad neta de} \\ \text{generación} \\ \text{de sustrato,} \\ \text{g/s} \end{bmatrix}$$

$$V \frac{dC_s}{dt} = v_0 C_{s0} - v C_{c0} - v C_s + r_s V \quad [37]$$

En muchos de los sistemas la concentración de entrada de los microorganismos C_{c0} es de cero. En el caso de un sistema por lotes, los balances de masa se desarrollan como sigue en las Ecuaciones 38, 39 y 40:

Células:

$$\frac{dC_c}{dt} = r_g - r_d \quad [38]$$

Sustrato:

$$\frac{dC_s}{dt} = Y_{\frac{s}{c}} (-r_g) - m_s C_c \quad [39]$$

Producto:

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} r_g \quad [40]$$

9.1. MODELO CINÉTICO 0

Inicialmente se buscó un artículo que hubiese realizado pruebas experimentales para obtención de metano en una etapa y modelado el comportamiento de crecimiento celular, consumo de sustrato y generación de metano. La referencia que se logró encontrar con estas características fue la de García-Ochoa (1999). En el cual, se desarrollaron dos modelos cinéticos segregados no estructurados para la digestión anaerobia del estiércol de ganado en un biodigestor de 2.0 litros. A continuación, se muestran en la Figura 59 los datos experimentales obtenidos en las pruebas realizadas en el biodigestor para la biomasa que incluyen todas las etapas del crecimiento celular en este reactor por lotes, como lo es fase de latencia, fase de crecimiento exponencial, fase estacionaria y finalmente fase de decrecimiento o muerte celular. Adicionalmente, este modelo permite estimar la producción individual de células acetogénicas y metanogénicas, cuya suma daría biomasa total generada.

En cuanto a los datos experimentales para sustrato y metano, la Figura 60 muestra el comportamiento que tuvo el consumo de sustrato y la formación de metano durante toda la etapa experimental. Esta figura contiene los datos experimentales de la formación de productos intermedios (ácidos grasos volátiles) en la fase acetogénica; se describirá en el Modelo 3 con mayor profundidad este tema.

Para poder extraer los datos experimentales de las Figuras 59 y 60 del artículo de García-Ochoa (1999), se utilizó *Plot Digitizer* versión 2.0 noviembre 2002-septiembre 2011 que es un programa de Java que se utiliza

para digitalizar imágenes escaneadas en forma de puntos de cualquier gráfica, en el cual este funciona con escalas de eje lineales y logarítmicas. Al tener la imagen o gráfica escaneada, se selecciona y posteriormente se realiza la calibración para establecer la escala. En el caso de la Figura 56, los puntos utilizados para calibración podrían ser (0,0), (0,70) y (50, 70). Posterior a la calibración, se marcan los puntos sobre la gráfica y se obtienen los valores tanto en el eje X como en el eje Y.

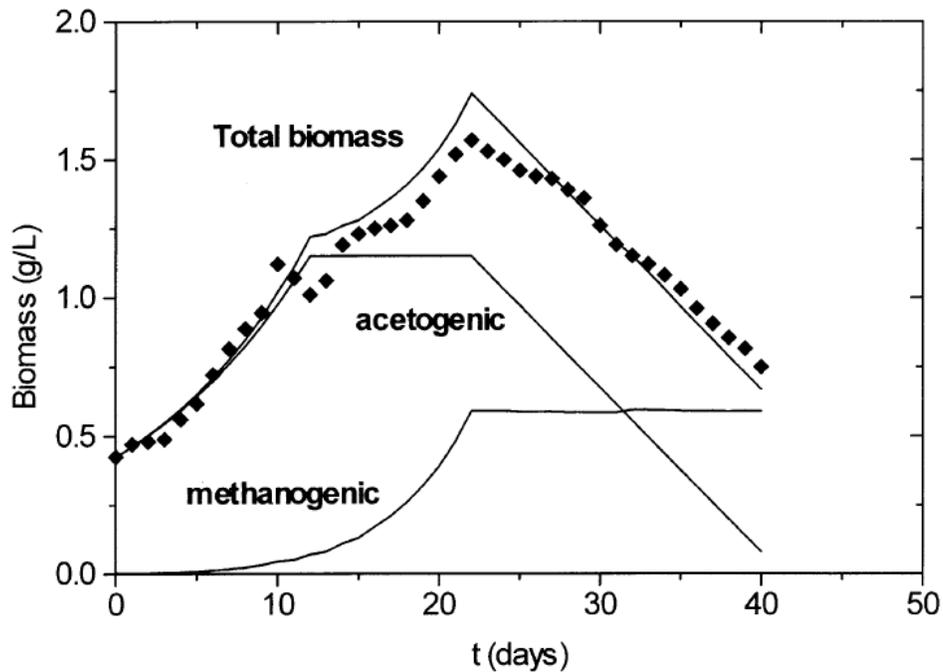


Figura 59. Datos para biomasa experimental y modelo cinético desarrollado. Tomada de García-Ochoa (1999).

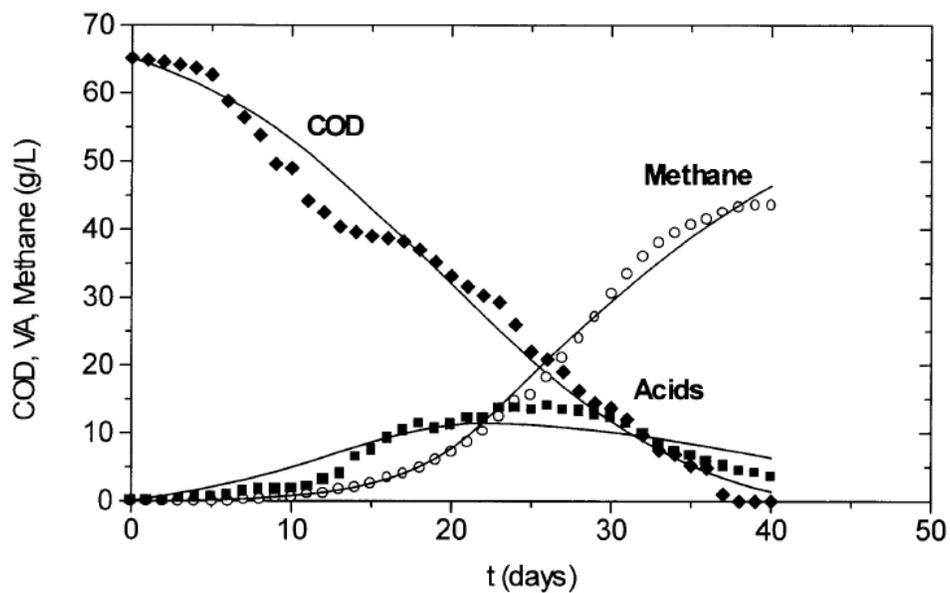


Figura 60. Datos para sustrato y metano experimental y modelo cinético desarrollado. Tomada de García-Ochoa (1999).

En el desarrollo del Modelo 0, lo primero que se hizo fue comenzar a establecer posibles planteamientos para el modelo cinético, con base en Angelidaki (1993) y Angelidaki (1998). Posteriormente, se decidió comenzar a elaborar un algoritmo solución para la digestión anaerobia sin inhibición, con base en lo planteado por Scott & Fogler (2001) en cuatro pasos.

1. Balance de masa:

Células:

$$\frac{dC_c}{dt} = r_g - r_d$$

Sustrato:

$$\frac{dC_s}{dt} = Y_{s/c} (-r_g) - m_s C_c$$

Producto:

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} r_g$$

2. Leyes de velocidad:

$$r_g = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s}; \quad r_d = k_d C_c; \quad r_{sm} = m_s C_c$$

3. Estequiometría:

$$r_p = Y_{p/c} r_g$$

4. Ecuaciones combinadas:

$$\frac{dC_c}{dt} = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} - k_d C_c$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -Y_{s/c} \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} - m_s C_c$$

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s}$$

Este sistema de ecuaciones se resolvió en *Matlab 2021a*, licencia 40903832 individual y trabajo online por ser estudiante activo de la UdeA en la plataforma <https://matlab.mathworks.com/>. En el artículo de Zuluaga (2018), Ajuste de Parámetros Cinéticos y Cálculo de sus Desviaciones usando Matlab, se visualizó la aplicación del método de mínimos cuadrados disponible en el software *Matlab* y el uso del comando *lsqcurvefit*, mediante el cual se resuelven sistemas de ecuaciones diferenciales con regresión múltiple simultánea y la comparación con datos experimentales y para este caso, la determinación de parámetros cinéticos que hacen parte de los algoritmos planteados para cada uno de los modelos.

Para la estimación de los coeficientes de rendimiento estequiométrico $Y_{s/c}$ y $Y_{p/c}$, se realizaron operaciones sencillas con base en los resultados que arroja el modelo biotermodinámico. En el caso del coeficiente $Y_{s/c}$ como se explicó anteriormente, se insertan los valores de épsilon, pH y temperatura y se expresa el resultado en forma de mol células/mol sustrato. Se recuerda que se aplica $Y_{s/c} = 1/Y_{c/s}$. en la Ecuación 41:

$$Y_{c/s} = Y_{\text{células/sustrato}} = \frac{n_{\text{células}}}{n_{\text{glucosa}}} + \frac{n_{\text{células}}}{n_{\text{H}_2}} * \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{glucosa}}} + \frac{n_{\text{células}}}{n_{\text{acetato}}} * \frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{glucosa}}} \quad [41]$$

De igual manera para $Y_{c/p}$ en la Ecuación 42:

$$Y_{c/p} = Y_{\text{células/metano}} = \frac{\frac{n_{\text{células}}}{n_{\text{glucosa}}} + \frac{n_{\text{células}}}{n_{\text{H}_2}} * \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{glucosa}}} + \frac{n_{\text{células}}}{n_{\text{acetato}}} * \frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{glucosa}}}}{\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{acetato}}} * \frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{glucosa}}} + \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{H}_2}} * \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{glucosa}}}} \quad [42]$$

Las condiciones de operación utilizadas por García-Ochoa (1999), fueron pH de 7.0 unidades y temperatura de 35°C. Las concentraciones iniciales de sustrato, metano y biomasa fueron establecidas de acuerdo a *Plot Digitizer* en 65.636 g/L, 0.00936086 g/L y 0.424886 g/L respectivamente. No se realizó la conversión de concentración DQO g/L a g/L glucosa, porque la imagen de donde se extrajeron los datos, fueron calibrados junto a los datos de metano en *Plot Digitizer*; por tanto se asumió que el sustrato como lo planeado para el modelo parte desde el consumo y degradación anaerobia de la glucosa.

Al utilizar los valores de pH y temperatura en el modelo de Naranjo (2018) con épsilon promedio de 0.58 estimado con base en los análisis experimentales, se obtuvieron valores para los coeficientes estequiométricos de rendimiento al utilizar las Ecuaciones 41 y 42:

$$Y_{c/s} = 0.263 \frac{\text{mol células}}{\text{mol glucosa}}$$

$$Y_{c/p} = 0.112 \frac{\text{mol células}}{\text{mol metano}}$$

Para la coherencia de las unidades, se convierten las unidades de mol a masa en gramos. En cuanto a la biomasa, la fórmula molecular utilizada por Naranjo (2018) fue $C_5H_7O_2NP_{0.06}S_{0.1}$ y su peso molecular es de 118.06 g/mol. Para la glucosa se utilizó un peso molecular de 180.2 g/mol y de 16 g/mol para el metano.

Con esto:

$$Y_{c/s} = 0.263 \frac{\text{mol células}}{\text{mol glucosa}} * \frac{1 \text{ mol glucosa}}{180.2 \text{ g glucosa}} * \frac{118.06 \text{ g células}}{1 \text{ mol células}} = 0.1723 \frac{\text{g células}}{\text{g glucosa}}$$

$$Y_{s/c} = 1/Y_{c/s} = 5.8038 \frac{\text{g glucosa}}{\text{g células}}$$

$$Y_{c/p} = 0.112 \frac{\text{mol células}}{\text{mol metano}} * \frac{1 \text{ mol metano}}{16 \text{ g metano}} * \frac{118.06 \text{ g células}}{1 \text{ mol células}} = 0.8264 \frac{\text{g células}}{\text{g glucosa}}$$

$$Y_{p/c} = 1/Y_{c/p} = 1.2101 \frac{\text{g metano}}{\text{g células}}$$

Utilizando la tabla de datos experimentales necesarios (Anexo 1) e insertando en el algoritmo creado en *Matlab* (Anexo 2) los datos de $Y_{S/C}$, $Y_{P/C}$ y las condiciones iniciales de concentración y correr en el comando simulación, se obtuvieron los valores de K_S , k_d , $\mu_{m\acute{a}x}$ y m_S . La Figura 61, muestra el comportamiento del ajuste realizado a la biomasa experimental mediante el modelo utilizado o Modelo 0. En el Anexo 6 se incluyeron tablas con algunos coeficientes de rendimiento estequiométricos a diferentes condiciones de pH y temperatura y épsilon de 0.58.

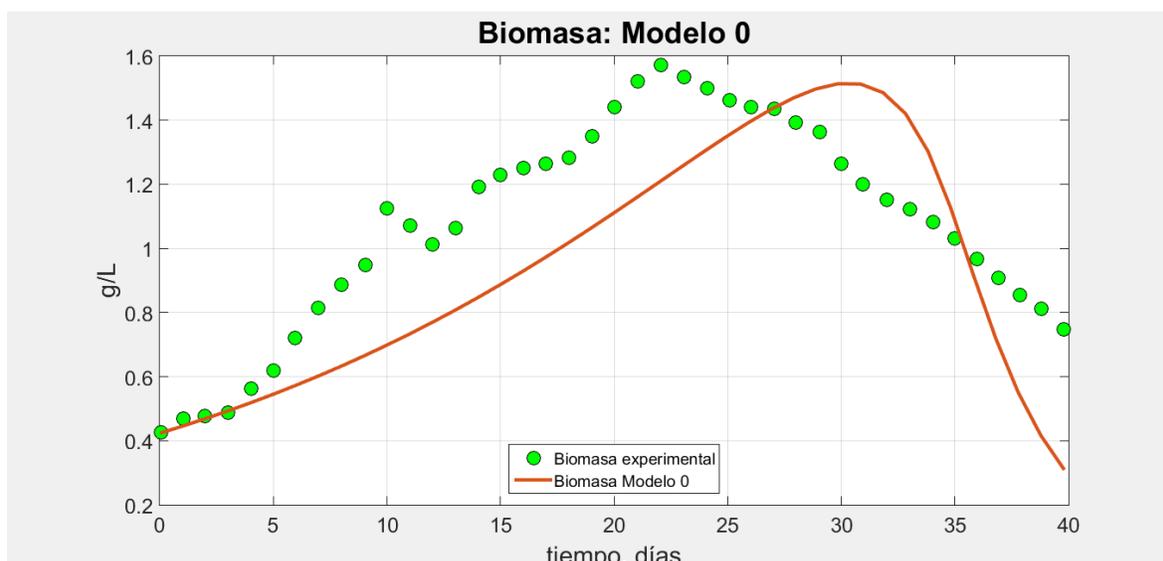


Figura 61. Datos experimentales de Biomasa con Modelo 0.

Se estableció un tiempo o intervalo experimental de 40 días, en el cual se logra observar claramente que existieron mediciones diarias para la biomasa y se visualizan las diferentes etapas del crecimiento celular. Aunque hubo un punto máximo obtenido con el Modelo 0 próximo a 1.5135 g/L similar con el reportado experimentalmente, este se dio en el día 30 y la curva estuvo inclinada hacia la derecha. El coeficiente R^2 es de 0.6692 y se analizará más adelante los ajustes de los modelos en cada uno de los casos para biomasa, sustrato y producto. En la Tabla 25, se muestran los valores de los parámetros obtenidos posteriormente a la regresión múltiple simultánea de los sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden.

Tabla 25. Parámetros obtenidos con el Modelo 0.

K_S , constante de Monod, g/L	0.7913
k_d , constante de velocidad de fallecimiento, día ⁻¹	0.8338
$\mu_{m\acute{a}x}$, velocidad de reacción de crecimiento específica máxima, día ⁻¹	0.8954
m_S , mantenimiento celular, g glucosa/(g células*día)	-3.1220

Para el sustrato se obtuvo un mejor ajuste que para la biomasa, con un R^2 de 0.9754 como se puede observar en la Figura 62.

Para metano el R^2 obtenido en el ajuste fue de 0.9508 y se puede ver su modelación en la Figura 63, similar a lo manifestado por García-Ochoa (1999), en el cual los resultados de los ajustes estuvieron del 95% para biomasa, sustrato y metano.

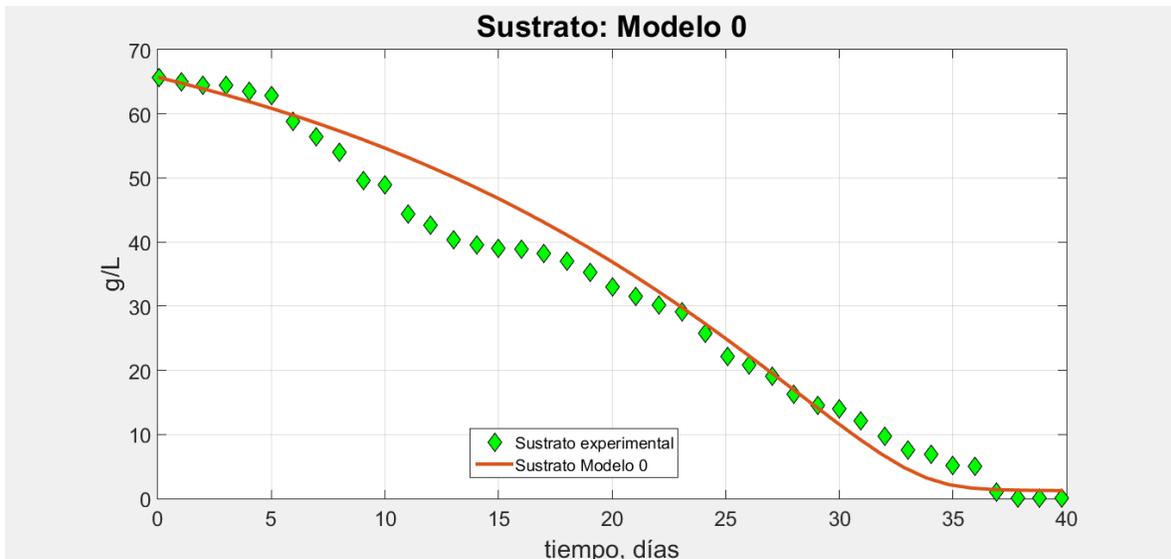


Figura 62. Datos experimentales de sustrato con Modelo 0.

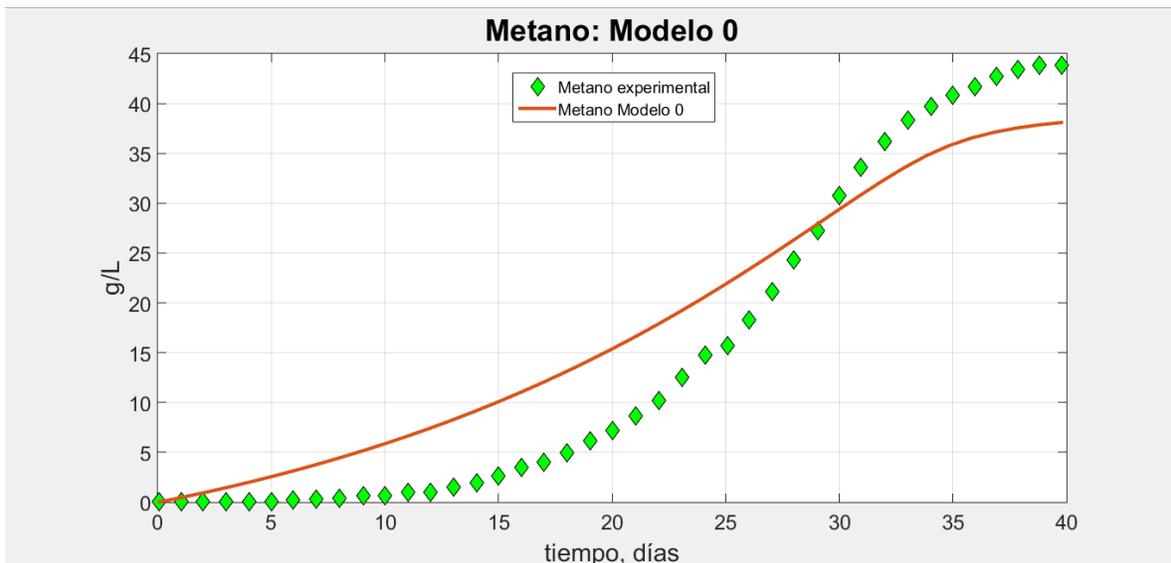


Figura 63. Datos experimentales de metano con Modelo 0.

En cuanto a los parámetros cinéticos K_S , k_d y $\mu_{m\acute{a}x}$ estos dieron de signo positivo y de magnitud similar. La referencia de Scott & Fogler (2001), presentó un intervalo para la velocidad con que mueren las células naturalmente y dice que los valores de k_d suelen variar entre 0.1 h^{-1} y hasta menos de 0.0005 h^{-1} . Si se tiene en cuenta el valor obtenido de 0.8338 día^{-1} , estaría dentro de este intervalo, puesto que correspondería a 0.0034742 h^{-1} .

Sin embargo, el parámetro m_S en la modelación fue negativo, obteniéndose algo distinto al valor típico manifestado por Scott & Fogler (2001) que es de 0.05 h^{-1} (1.2 día^{-1}) y con signo positivo. Desde el punto de vista de la biología no tendría sentido obtener un valor de -3.1220 día^{-1} y quizás se debió a la restricción matemática de realizar una regresión múltiple para que se ajustaran al tiempo los parámetros de C_c (concentración de biomasa), C_s (concentración de sustrato) y C_p (concentración de producto) pudiéndose resolver el sistema con solo dos ecuaciones. Pero la idea del algoritmo era precisamente un ajuste simultáneo; se pudieron haber desconocido factores de inhibición, generación de productos intermedios, un sustrato adicional al de la glucosa, la presencia de una sustancia tóxica, materia no degradable, etc.

9.2. MODELO CINÉTICO 1

Para el desarrollo del Modelo 1 no se incluyeron inhibiciones, aunque algunos sistemas se podrían ver afectados en la velocidad de crecimiento de los microorganismos, con base en lo expresado por Scott & Fogler (2001), pero si se tuvo en cuenta una nueva expresión para el producto, teniendo en cuenta lo expresado por Dunn (2003) donde manifiesta que la cinética de formación de producto puede ser extremadamente compleja puesto que puede existir generación de este durante la fase de crecimiento celular y también cuando este crecimiento se ha detenido. En este caso, con base en los resultados experimentales presentados por García-Ochoa (1999) y que se pueden visualizar en las Figuras 59 y 60, el crecimiento celular cesa para las bacterias acetogénicas en el día 10 e ingresa a una fase estacionaria hasta el día 22 en el que comienza la fase de muerte celular. Con respecto a las arqueas metanogénicas, estas terminan su fase de crecimiento en el día 22 e ingresan en la fase estacionaria hasta el día 40 cuando se suspende la medición de la generación de metano. Con respecto a la concentración total de células, estas crecen hasta el día 22 y comienzan de inmediato la fase de decrecimiento hasta el día 40. Por tanto, se incluyó una modificación en la velocidad de generación de metano como lo planteado por el modelo desarrollado por Luedeking-Piret (Ecuación 43):

$$r_p = Y_{p/c} \mu_{\max} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} + b C_c \quad [43]$$

Donde b = coeficiente empírico que no está relacionado con el crecimiento y que se considera importante para aquellos cultivos de microorganismos que producen producto, independiente del crecimiento. En el balance de masas establecido, se eliminó el parámetro m porque de acuerdo a un caso de estudio planteado por Dunn (2003) para la cinética de la degradación anaerobia, la velocidad de fallecimiento k_d podría incluir el metabolismo de mantenimiento celular.

Al igual que en el Modelo 0, se utilizó la misma estructura, pero solamente se le incluyó la expresión para generación de metano en la fase celular diferente al crecimiento.

1. Balance de masa:

Células:

$$\frac{dC_c}{dt} = r_g - r_d$$

Sustrato:

$$\frac{dC_s}{dt} = Y_{s/c} (-r_g)$$

Producto:

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} r_g + b C_c$$

2. Leyes de velocidad:

$$r_g = \mu_{\max} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} ; \quad r_d = k_d C_c ; \quad r_p = Y_{p/c} \mu_{\max} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} + b C_c$$

3. Estequiometría:

$$r_p = Y_{p/c} r_g + b C_c$$

4. Ecuaciones combinadas:

$$\frac{dC_c}{dt} = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} - k_d C_c$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -Y_{s/c} \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s}$$

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} + b C_c$$

La Figura 64, muestra el comportamiento del ajuste realizado a la biomasa experimental mediante el modelo utilizado o Modelo 1. Utilizando la tabla de datos experimentales necesarios (Anexo 1) e insertando en el algoritmo creado en *Matlab* (Anexo 3) los datos de $Y_{s/c}$, $Y_{p/c}$ y las condiciones iniciales de concentración y correr en el comando simulación, se obtuvieron los valores de K_s , k_d , $\mu_{\text{máx}}$ y b .

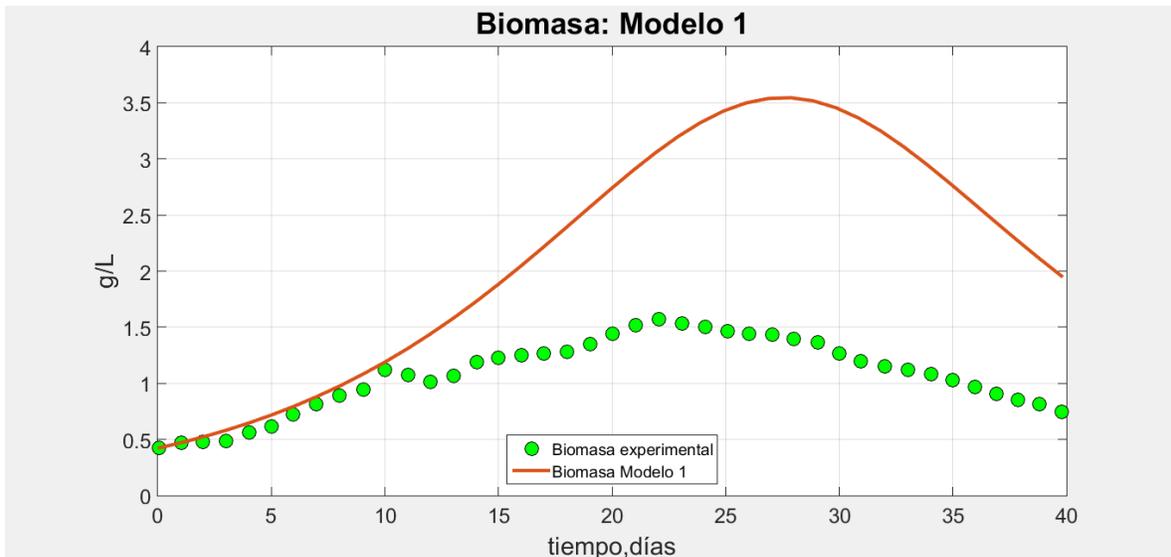


Figura 64. Datos experimentales de Biomasa con Modelo 1.

Se estableció un tiempo o intervalo experimental de 40 días, en el cual se logra observar claramente que existieron mediciones diarias para la biomasa y se visualizan las diferentes etapas del crecimiento celular. La modelación presentó un comportamiento con un máximo de 3.5457 g/L para el día 28, diferente al máximo obtenido para los datos experimentales que fue en el día 22. El coeficiente R^2 es de 0.6818 y se analizará más adelante los ajustes de los modelos en cada uno de los casos para biomasa, sustrato y producto. En la Tabla 26, se muestran los valores de los parámetros obtenidos posteriormente a la regresión múltiple simultánea de los sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden. De acuerdo al comportamiento obtenido para la modelación de biomasa, se pensaría que podrían obtenerse mejores resultados si se incluyera interacción de microorganismos y no solamente una biomasa total, puesto que la referencia utilizada para desarrollar el modelo, predice y considera la formación de productos intermedios y metano a través de bacterias acetogénicas y arqueas metanogénicas.

Tabla 26. Parámetros obtenidos con el Modelo 1 que incluye inhibición por producto.

K_s , constante de Monod, g/L	30.3376
k_d , constante de velocidad de fallecimiento, día ⁻¹	0.1072
$\mu_{m\acute{a}x}$, velocidad de reacción de crecimiento específica máxima, día ⁻¹	0.3145
b , coeficiente generación de metano	0.3140

Como ejercicio se realizó de igual manera una modelación con la ecuación de Monod modificada (Ecuación 44):

$$r_g = \mu_{m\acute{a}x} \frac{C_c C_s}{K_s C_{s0} + C_s} \quad [44]$$

Siendo C_{s0} la concentración inicial para el sustrato en el cual la única diferencia de los parámetros cinéticos obtenidos fue en el valor de $K_s = 0.4627$ y con iguales coeficientes de R^2 para sustrato, biomasa y metano. En cuanto a los parámetros cinéticos K_s , k_d y $\mu_{m\acute{a}x}$ estos dieron de signo positivo y de magnitud similar. La referencia de Scott & Fogler (2001), presentó un intervalo para la velocidad con que mueren las células naturalmente y dice que los valores de k_d suelen variar entre 0.1 h^{-1} y hasta menos de 0.0005 h^{-1} . Si se tiene en cuenta el valor obtenido de 0.1072 día^{-1} , estaría dentro de este intervalo, puesto que correspondería a $0.00044667 \text{ h}^{-1}$.

Para el sustrato se obtuvo un mejor ajuste que para la biomasa, con un R^2 de 0.9702 como se puede corroborar en la Figura 65.



Figura 65. Datos experimentales de sustrato con Modelo 1

Para metano el R^2 obtenido en el ajuste fue de 0.9579 y se puede ver su modelación en la Figura 66, similar a lo manifestado por García-Ochoa (1999), en el cual los resultados de los ajustes estuvieron al menos del 95% para biomasa, sustrato y metano.

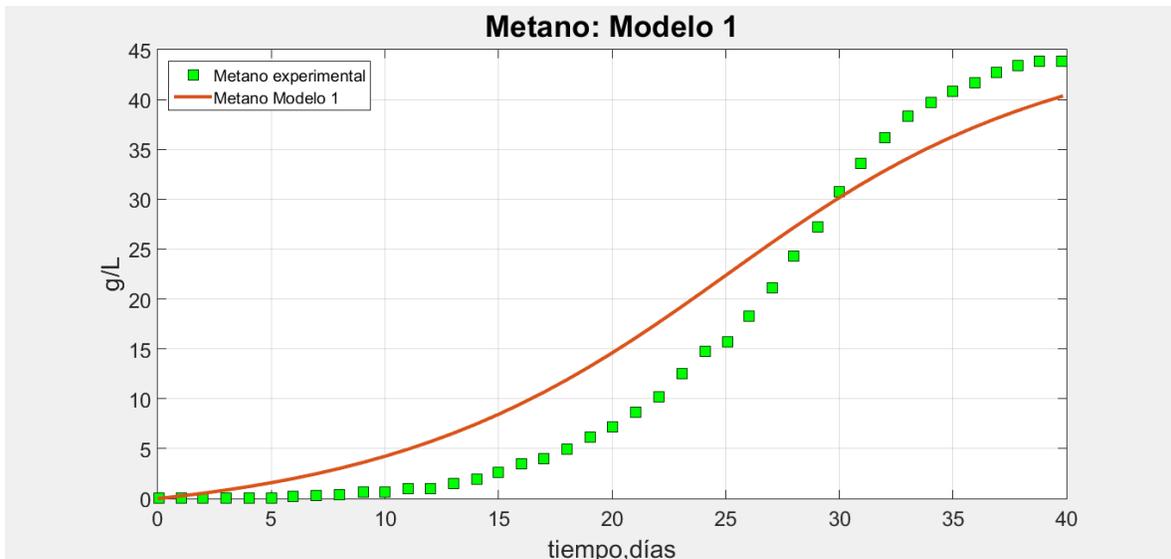


Figura 66. Datos experimentales de metano con Modelo 1.

9.3. MODELO CINÉTICO 2

Para el desarrollo del Modelo 2 se incluyó inhibición por sustrato, comprobando si este sistema se podría ver afectado en la velocidad de crecimiento de los microorganismos. Esta nueva inhibición del crecimiento de los microorganismos por sustrato es porque en altas concentraciones también puede actuar como inhibidor tóxico, Dunn (2003) ya que la concentración de sustrato en este estudio consultado fue de 65.636 g/L y la velocidad de crecimiento celular adoptaría una nueva estructura como la mostrada en la Ecuación 45:

$$r_g = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_I}} \quad [45]$$

Donde K_I es la constante de inhibición por acetato en g/L.

La inclusión de este factor se lleva a cabo, buscando mejorar la modelación de la biomasa, suponiendo que puede existir una inhibición por acetato como lo manifestado por Dunn (2003). La interacción por microorganismos para este caso, sería mediante una relación de comensalismo, en la cual el organismo A (arqueas metanogénicas) usa un sustrato S_2 para producir metano; el organismo B (bacterias acetogénicas) utiliza el sustrato S_1 que sería la glucosa para producir S_2 que beneficia al organismo A ya que el producto S_2 actúa como su sustrato (Figura 67 adaptada de Dunn (2003)). Los compuestos que implican comensalismo con el sustrato S_2 serían los de nitrificación (NO_2^-), digestión anaerobia (ácidos orgánicos) y metanogénesis (H_2 , CO_2).

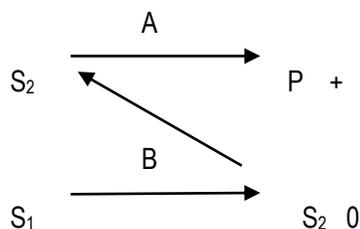


Figura 67. Comensalismo celular. Adaptada de Dunn (2003).

Al igual que en el Modelo 0, se utilizó la misma estructura, pero solamente se le incluyó la expresión por inhibición en la ecuación planteada por Dunn (2003) para determinar sustrato.

1. Balance de masa:

Células

$$\frac{dC_c}{dt} = r_g - r_d$$

Sustrato

$$\frac{dC_s}{dt} = Y_{s/c} (-r_g) - m_s C_c$$

Producto

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} r_g$$

2. Leyes de velocidad:

$$r_g = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_I}}; \quad r_d = k_d C_c; \quad r_{sm} = m_s C_c$$

3. Estequiometría

$$r_p = Y_{p/c} r_g$$

4. Ecuaciones combinadas:

$$\frac{dC_c}{dt} = \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_I}} - k_d C_c$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -Y_{s/c} \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_I}} - m_s C_c$$

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} \mu_{\text{máx}} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_I}}$$

La Figura 68, muestra el comportamiento del ajuste realizado a la biomasa experimental mediante el modelo utilizado o Modelo 2. Utilizando la tabla de datos experimentales necesarios (Anexo 1) e insertando en el algoritmo creado en *Matlab* (Anexo 4) los datos de $Y_{s/c}$, $Y_{p/c}$ y las condiciones iniciales de concentración y correr en el comando simulación, se obtuvieron los valores de K_s , k_d , K_I , $\mu_{\text{máx}}$ y m_s .

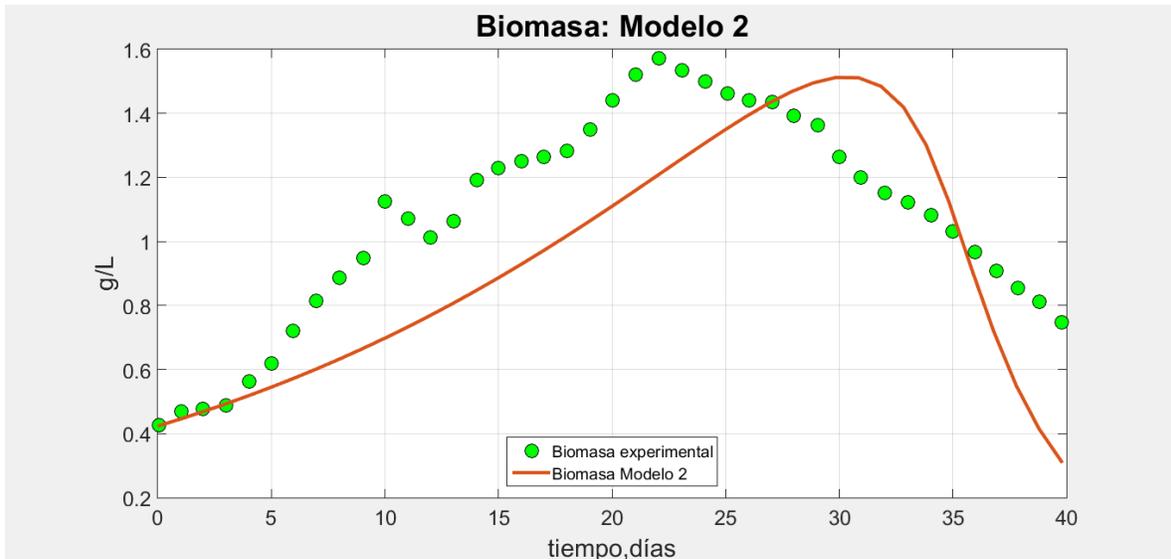


Figura 68. Datos experimentales de Biomasa con Modelo 2.

Se estableció un tiempo o intervalo experimental de 40 días, en el cual se logra observar claramente que existieron mediciones diarias para la biomasa y se visualizan las diferentes etapas del crecimiento celular. La modelación presentó un comportamiento con un máximo de 1.5121 g/L para el día 30, diferente al máximo obtenido para los datos experimentales que fue en el día 22. El coeficiente R^2 es de 0.6640 y se analizará más adelante los ajustes de los modelos en cada uno de los casos para biomasa, sustrato y producto. En la Tabla 27, se muestran los valores de los parámetros obtenidos posteriormente a la regresión múltiple simultánea de los sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden.

Tabla 27. Parámetros obtenidos con el Modelo 2 que incluye inhibición por sustrato.

K_s , constante de Monod, g/L	0.7899
k_d , constante de velocidad de fallecimiento, día ⁻¹	0.8344
K_I , constante de inhibición, g/L	1.3200E+06
$\mu_{m\acute{a}x}$, velocidad de reacción de crecimiento específica máxima, día ⁻¹	0.8960
m_s , mantenimiento celular, g glucosa/(g células*día)	-3.1240

Para el sustrato se obtuvo un mejor ajuste que para la biomasa, con un R^2 de 0.9754 como se puede observar en la Figura 69.

Para metano el R^2 obtenido en el ajuste fue de 0.9508 y se puede ver su modelación en la Figura 70, similar a lo manifestado por García-Ochoa (1999), en el cual los resultados de los ajustes estuvieron al menos del 95% para biomasa, sustrato y metano.

Al igual que en el modelo 0, se obtuvo un valor similar de -3.1240 día⁻¹ para el parámetro m_s con respecto al mantenimiento celular. Se descarta entonces con este modelo que la inhibición sea aportada por el sustrato y adicionalmente, no tendría representación para la biología el signo negativo y podría deberse a los posibles análisis realizados para el Modelo 0.

De acuerdo a los resultados obtenidos con el Modelo 2 en el cuál se incluyó inhibición por sustrato y la interacción de microorganismos por comensalismo y como al igual que en el Modelo 0 el valor obtenido para m no tiene una representación desde el punto de vista de la biología, posiblemente otra interacción a tenerse en cuenta podría ser la de mutualismo con producto removido. Con esto se tendría que las arqueas

metanogénicas utilizarían el sustrato S_2 para producir el metano y las bacterias acetogénicas utilizarían el sustrato S_1 para producir S_2 e inhibiría a las bacterias acetogénicas. (Dunn *et al.* 2003) (Figura 71).

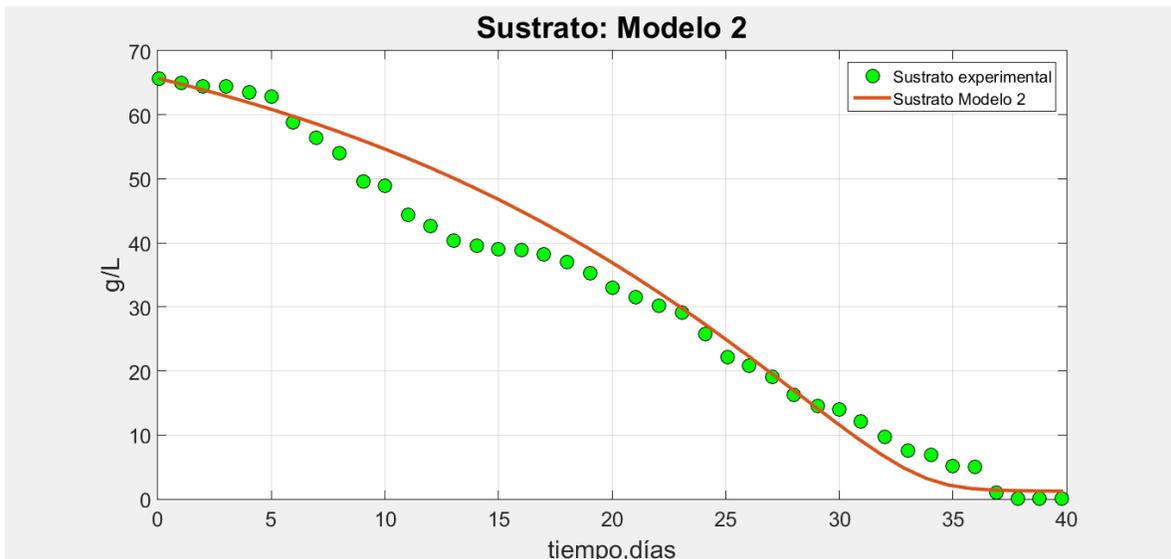


Figura 69. Datos experimentales de sustrato con Modelo 2.

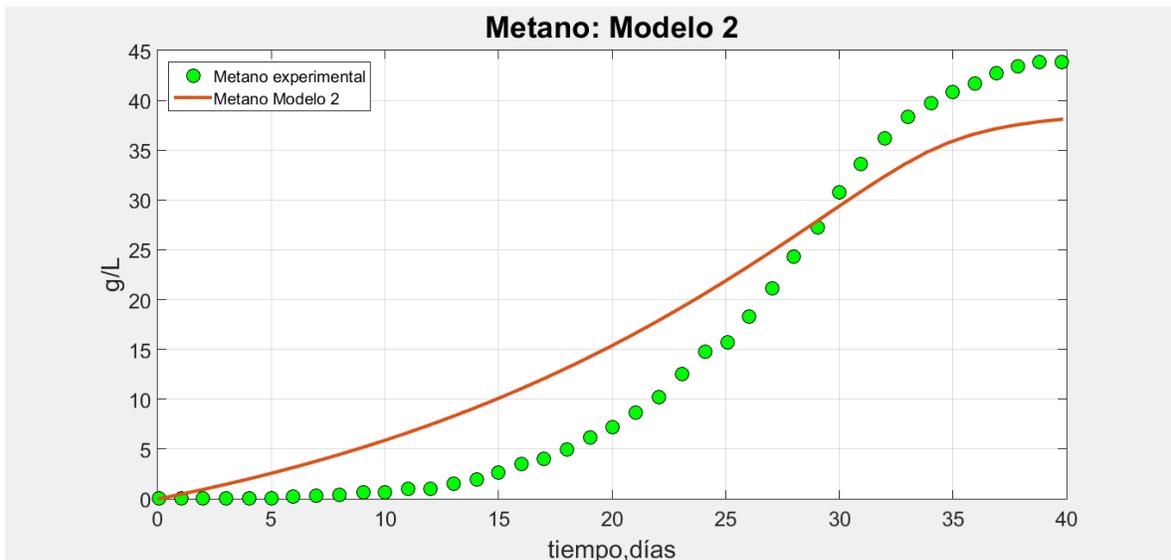


Figura 70. Datos experimentales de metano con Modelo 2.

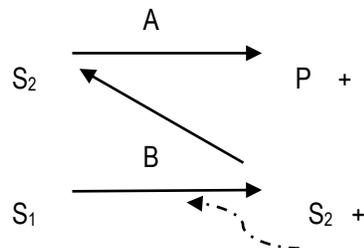
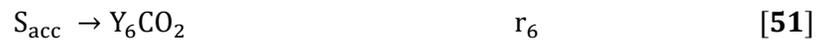


Figura 71. Mutualismo celular con producto removido. Adaptada de Dunn (2003).

9.4. MODELO CINÉTICO 3

El modelo desarrollado por García-Ochoa (1999), correspondió a uno segregado no estructurado. No es estructurado porque no incluye el metabolismo de los microorganismos, pero es segregado porque consideró dos tipos de microorganismos: bacterias acetogénicas y arqueas metanogénicas. Por tanto, no se considera un modelo de caja negra. Al igual que los modelos 0,1 y 2 no son considerados de caja negra, porque se utilizaron coeficientes de rendimientos estequiométricos realistas, no ideales, ni supuestos u obtenidos mediante ajuste, ya que dichos valores fueron extraídos del modelo biotermodinámico de Naranjo (2018).

Los autores manifestaron en su escrito que consideraron seis reacciones fundamentales: 1) hidrólisis para obtener el sustrato accesible para la biomasa, 2) crecimiento de las bacterias acetogénicas empleando el sustrato accesible 3) producción de ácidos orgánicos por las bacterias acetogénicas a través del sustrato accesible, 4) consumo de sustrato accesible para el mantenimiento de las bacterias acetogénicas, 5) crecimiento de arqueas metanogénicas y producción de metano a través de ácidos orgánicos, 6) mantenimiento de las arqueas metanogénicas (Ecuaciones 46 a 51).



Donde S= sustrato, S_{acc} = sustrato accesible, X_{agb} = biomasa con bacterias acetogénicas, Y= coeficientes estequiométricos, VA= ácidos grasos volátiles y X_{met} = biomasa de las arqueas metanogénicas.

Las velocidades de reacción empleadas desde las ecuaciones estequiométricas fueron (Ecuaciones 52 a 57):

$$r_1 = Y_2 r_2 + r_3 + r_4 + r_6 \quad [52]$$

$$r_2 = k_2 C_{Sacc} C_{Cagb} \quad [53]$$

$$r_3 = k_3 C_{Sacc} C_{Cagb} \quad [54]$$

$$r_4 = m_{Sagb} C_{Cagb} \quad [55]$$

$$r_5 = k_5 C_{VA} C_{Cmet} \quad [56]$$

$$r_6 = m_{Smet} C_{Cmet} \quad [57]$$

En las que C es la concentración del componente suscrito, k es el coeficiente cinético de la reacción suscrita, r es la velocidad de reacción de la reacción suscrita y m_S el coeficiente de mantenimiento.

Con las restricciones (Ecuaciones 58 a 62):

$$r_2 = k_2 C_{Sacc} C_{Cagb} \quad \text{para} \quad 0 \leq t \leq 12 \quad [58]$$

$$r_2 = 0 \quad \text{para} \quad 12 \leq t \leq 22 \quad [59]$$

$$r_2 = k_{eaqg} \quad \text{para} \quad 22 \leq t \quad [60]$$

$$r_5 = k_5 C_{VA} C_{Cmet} \quad \text{para} \quad 0 \leq t \leq 22 \quad [61]$$

$$r_5 = 0 \quad \text{para} \quad 22 \leq t \quad [62]$$

Finalmente, como se requiere conocer la concentración del sustrato accesible a lo largo del tiempo, esta concentración se supone que está en un estado pseudoestacionario. Ante esto, los autores asumieron una nueva suposición con respecto a las Ecuaciones 53 y 54 (Ecuaciones 63 y 64):

$$r_2 = k'_2 C_{Cagb} \quad [63]$$

$$r_3 = k'_3 C_{Cagb} \quad [64]$$

Donde k' coeficiente cinético de la reacción suscrita incluyendo el valor de de la concentración de sustrato accesible, C_{Sacc} .

El modelo cinético establecido fue (Ecuaciones 65 a 70):

$$\frac{dC_s}{dt} = -r_1 = -(Y_2 r_2 + r_3 + r_4 + r_6) \quad [65]$$

$$\frac{dC_{Cagb}}{dt} = r_2 \quad [66]$$

$$\frac{dC_{Cmet}}{dt} = r_5 \quad [67]$$

$$\frac{dC_p}{dt} = Y'_5 r_6 \quad [68]$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_{Cagb}}{dt} + \frac{dC_{Cmet}}{dt} \quad [69]$$

$$\frac{dC_{VA}}{dt} = Y_3 r_3 - Y_5 r_5 \quad [70]$$

9.4.1. Modelo 3 desarrollado con el método de Runge-Kutta en Excel

Lo primero que se hizo fue buscar los coeficientes de los rendimientos estequiométricos en el modelo biotermodinámico a las condiciones de operación establecidos de $T=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$ y $(\epsilon)=0.58$ y de esta manera resolver el sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden para bacterias acetogénicas, arqueas metanogénicas, sustrato, ácidos grasos volátiles y metano. Los coeficientes cinéticos k_{eaqg} , k_5 , k'_2 , k'_3 , m_{Sagb} y m_{Smet} se obtuvieron mediante ajuste y resolución para cada una de las reacciones correspondientes.

Los coeficientes estequiométricos utilizados para simular el modelo segregado que se obtuvieron del modelo biotermodinámico fueron:

De la Ecuación 46 se tomó la concentración inicial del sustrato inicial igual al sustrato accesible, puesto que el modelo biotermodinámico utiliza como sustrato base la glucosa.

De la Ecuación 47 se utilizó el coeficiente estequiométrico Y_2 que es $Y_{Cagb/glucosa}$ (bacterias acetogénicas) con valor de 4.6296 proveniente del primer rendimiento celular con respecto a sustrato que sería el de las bacterias acetogénicas de acuerdo a los resultados experimentales. Este rendimiento estequiométrico fue el que arrojó el modelo a las condiciones de operación.

En la Ecuación 48 se estableció el coeficiente estequiométrico Y_3 del valor $Y_{acetato/glucosa} = 1.6360$ obtenido en el modelo biotermodinámico. Aunque el citado modelo de igual manera incluye la generación de otros ácidos como el propiónico y butírico, en este caso se tomaron los ácidos grasos volátiles totales como acetato, puesto que es el de mayor porcentaje de obtención.

De la Ecuación 50 y al extraer la información del modelo de Naranjo (2018), por cada mol de ácidos grasos volátiles que sería Y_5 , se generarían 1.538 mol metano/mol VA correspondiente a Y'_5 .

Se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden con el método numérico de Runge-Kutta de cuarto grado, incluyendo las restricciones para cada uno de los intervalos de tiempo.

Las Ecuaciones 66 y 67 permiten obtener las concentraciones de las bacterias acetogénicas y arqueas metanogénicas, como se representan en la Figura 72 y la suma de estos dos microorganismos daría como resultado la biomasa total.

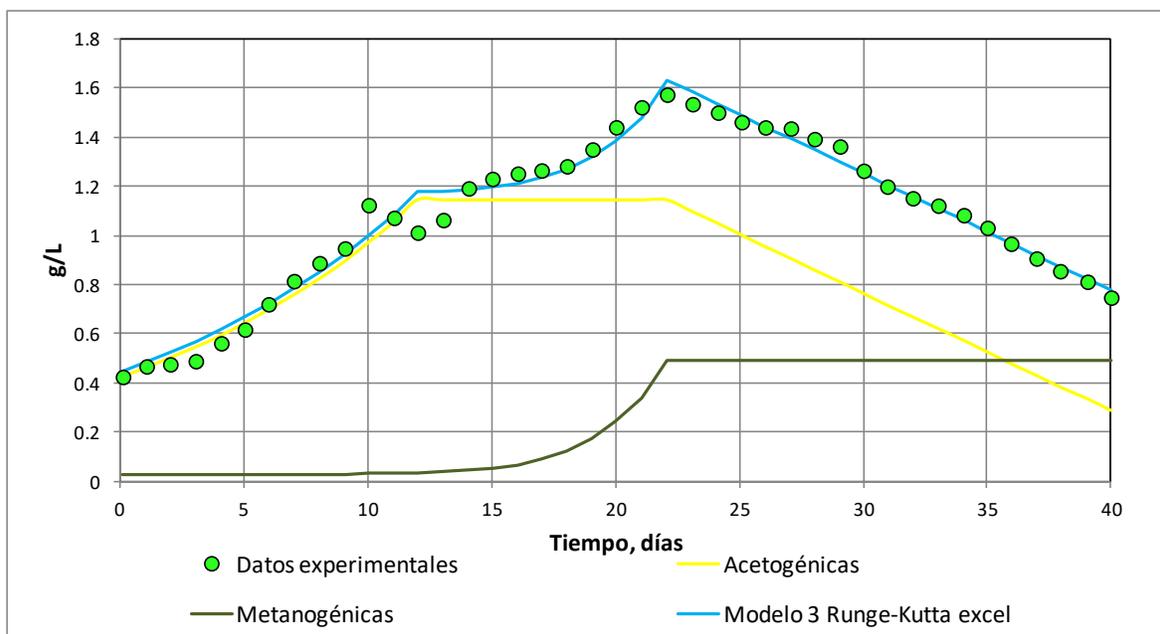


Figura 72. Datos experimentales biomasa con Modelo 3.

Inicialmente se obtuvieron los parámetros k_{eaqg} , k_5 , k'_2 , k'_3 contenidas en las Ecuaciones 60, 61, 63 y 64 de velocidad para resolver las Ecuaciones diferenciales 66, 67, 69 y 70. Estos parámetros cinéticos tienen su función en cada unas de las reacciones: k'_2 va relacionado con la fase de crecimiento de las bacterias

acetogénicas entre $0 \leq t \leq 12$ días; k_{eaqg} con la muerte de las bacterias acetogénicas entre $22 \leq t \leq 40$ días; k_5 , k'_3 con el consumo de sustrato para la generación de ácidos grasos volátiles (Figura 73). En el Anexo 5 se incluyen los datos experimentales utilizados para el Modelo 3.

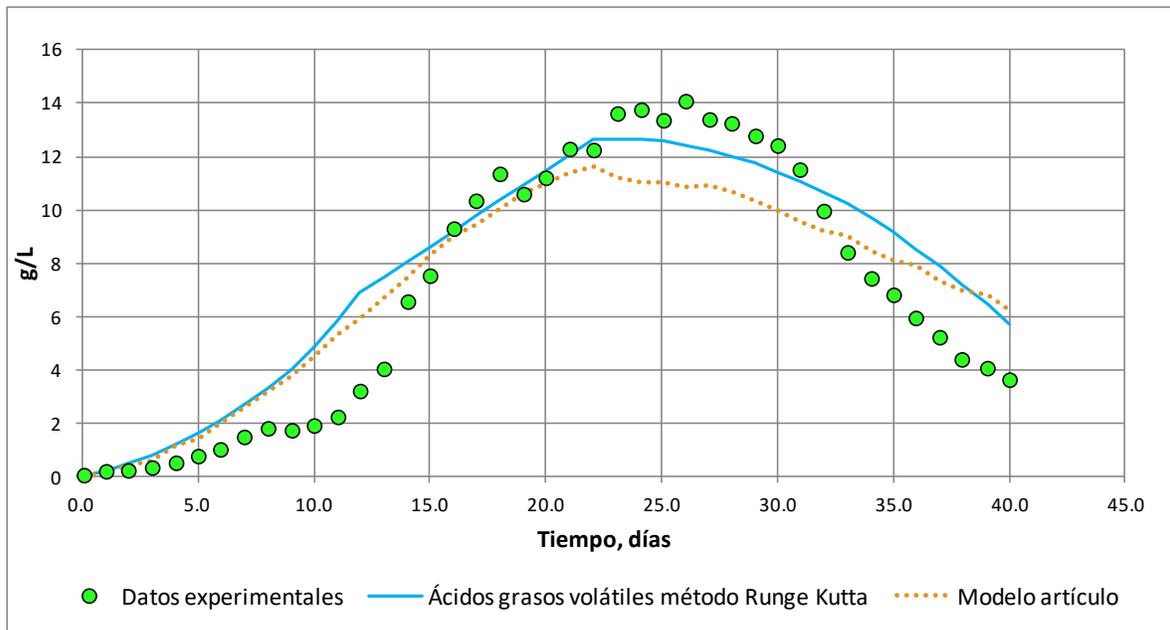


Figura 73. Datos experimentales ácidos grasos volátiles con Modelo 3.

Posteriormente se resolvió la Ecuación 68 que incluye la obtención de metano, en la cual se obtuvo el valor del parámetro cinético m_{Smet} correspondiente al mantenimiento de las arqueas metanogénicas mediante ajuste con la herramienta Solver de Excel. La modelación hasta el día 22 estuvo muy próxima a los datos experimentales. Posteriormente al día 22, la modelación tuvo un salto brusco y de ahí su comportamiento fue lineal hasta el día 40 (Figura 74).

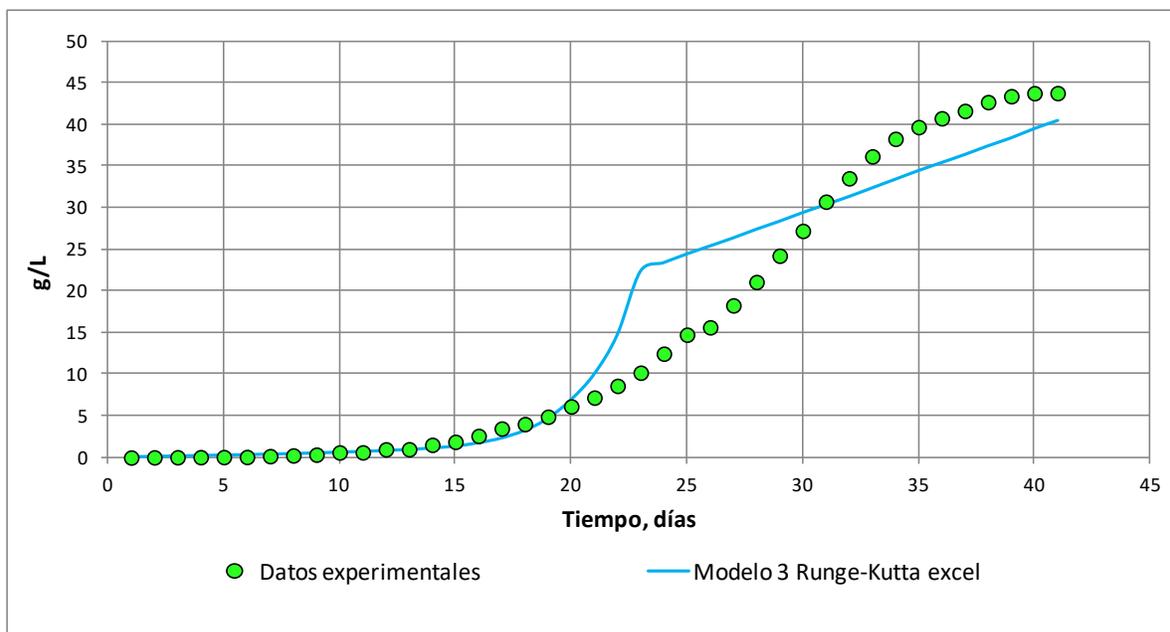


Figura 74 Datos experimentales metano con Modelo 3.

Finalmente, se solucionó la Ecuación 65 correspondiente al sustrato. Como caso particular se incluyeron los ajustes a dicha ecuación que se realizaron a partir del día 22 hasta el día 40 para poder modelar el comportamiento de consumo de sustrato. Del día 0 al día 22 se utilizó la ecuación entregada por los autores, pero del día 22 al día 40, se incluyó la constante de decrecimiento de las bacterias acetogénicas en r_2 y se eliminó el crecimiento de las mismas en r_3 (Figura 75) (Ecuaciones 71 y 72).

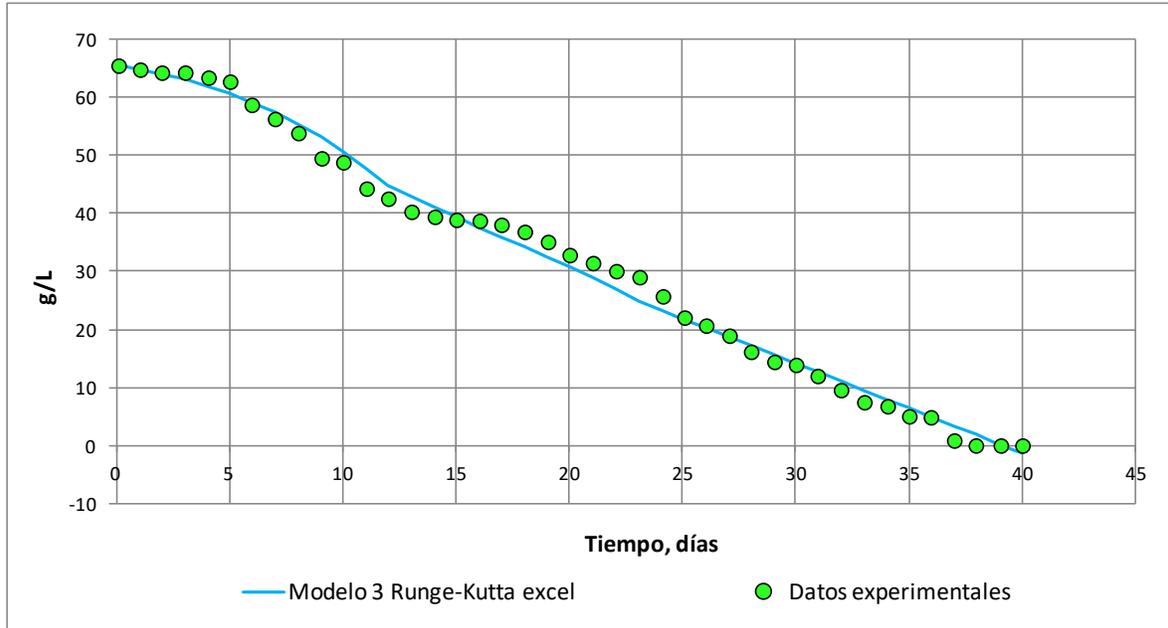


Figura 75. Datos experimentales sustrato con Modelo 3.

Para $0 \leq t \leq 22$

$$\frac{dC_s}{dt} = -r_1 = -(Y_2 k'_2 C_{Cagb} + k'_3 C_{Cagb} + m_{Sagb} C_{Cagb} + m_{Smet} C_{Cmet}) \quad [71]$$

Para $22 \leq t \leq 40$

$$\frac{dC_s}{dt} = -r_1 = -(Y_2 k_{eagb} + m_{Sagb} C_{Cagb} + m_{Smet} C_{Cmet}) \quad [72]$$

En el Anexo 6, se incluyeron diferentes coeficientes de rendimiento estequiométrico obtenidos del modelo biotermodinámico de Naranjo (2018) a diferentes condiciones de temperatura, pH y con épsilon de 0.58 para obtención de metano en una etapa.

9.5. CONCLUSIONES

- Aunque los Modelos 0 y 2 obtuvieron buenos ajustes para sustrato y metano, como aceptable para la biomasa, estos no fueron considerados adecuados al menos para los datos experimentales del artículo, puesto que el parámetro de mantenimiento para los dos casos fue de signo negativo.
- El Modelo 1 presentó buenos ajustes para sustrato y metano, como aceptable para biomasa, considerándose la opción más acertada dentro de los modelos sencillos, con tiempo continuo, utilizando estequiometría realista y ajuste mediante regresión simultánea por comparación de concentraciones de biomasa, sustrato y metano.

- El Modelo 3 que fue desarrollado por el método de Runge-Kutta igual que el mencionado para resolver los sistemas de ecuaciones de los datos experimentales en el referenciado artículo, al utilizar los coeficientes estequiométricos realistas del modelo biotermodinámico y no someterlos a ajustes por iteración, se obtuvo un similar comportamiento de la modelación para biomasa total, bacterias acetogénicas, arqueas metanogénicas, ácidos grasos volátiles, sustrato y metano. Aunque este último tuvo un comportamiento lineal posterior al día 22 de la fase de desarrollo experimental.

10. VALIDACIÓN Y COMPARACIÓN DE MODELOS

10.1. BIOMASA

Aquí se busca comparar el Modelo 1 que tuvo una mejor representación del comportamiento de la digestión anaerobia para los datos experimentales, el modelo desarrollado y obtenido por García-Ochoa (1999), modelo Logístico y la emulación del modelo segregado no estructurado mediante el método de Runge-Kutta en Excel (Tabla 28).

Se tomó el modelo Logístico, con base en lo analizado por Rajasekar (2015), en la cual expresa que dentro de los modelos no estructurados más usuales que describen el crecimiento celular son el modelo de Monod y la ecuación Logística. Fue desarrollado el modelo Logístico con la herramienta Solver de Excel (Ecuación 75).

$$X = \frac{X_0 e^{\mu_m t}}{\left\{1 - \left(\frac{X_0}{X_m}\right) (1 - e^{\mu_m t})\right\}} \quad [75]$$

Donde X es la concentración de biomasa en g/L, X_m es la concentración máxima de biomasa en g/L, $\mu_{m\acute{a}x}$ es la velocidad de reacción de crecimiento específica máxima en tiempo⁻¹ y t es el tiempo en las unidades que se hayan utilizado a nivel experimental.

En la Figura 76 se logra observar que el modelo de García-Ochoa (1999) y el Modelo 3 desarrollado en el presente trabajo tuvieron un similar comportamiento y a su vez, son la mejor representación y aproximación de los datos experimentales. Contrario al modelo Logístico, cuyo ajuste fue bueno aproximadamente hasta el día 18 y posteriormente se prolonga linealmente; lo que hace pensar que no incluye ajustes para fases estacionarias y decrecimiento celular.

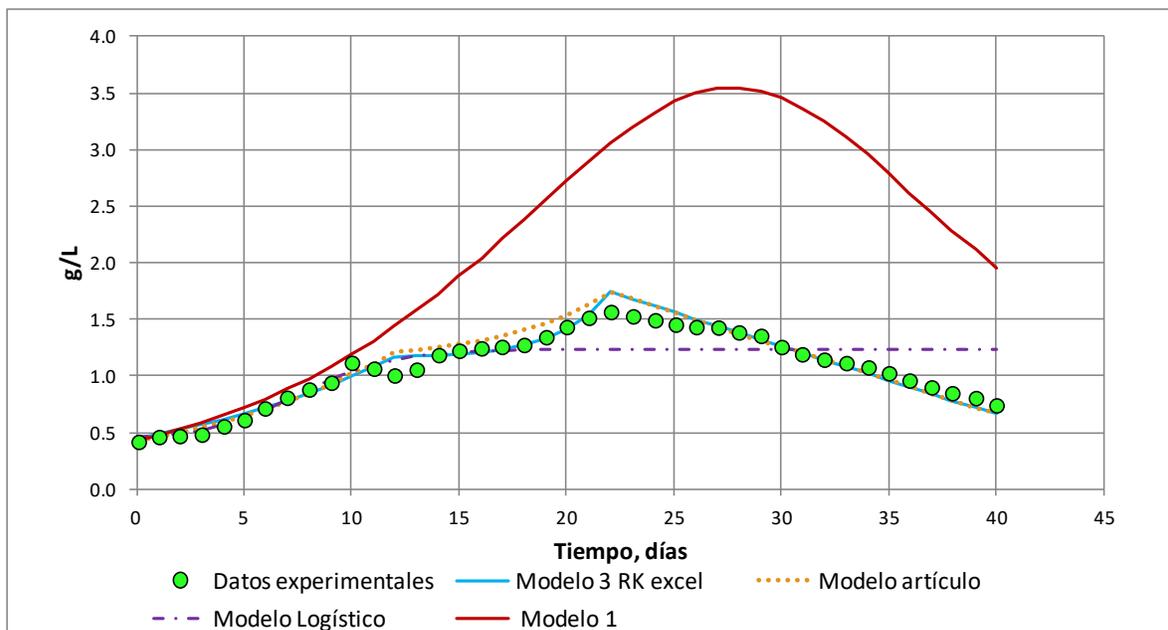


Figura 76. Comparación de modelos para biomasa.

Tabla 28. Resultados para biomasa con todos los modelos.

Tiempo, días	Biomasa, g/L exp	Biomasa, g/L Modelo 0	Biomasa, g/L Modelo 1	Biomasa, g/L Modelo 2	Ccagb, g/L	Ccmet, g/L	Biomasa, g/L RK-Excel	Biomasa, g/L Modelo articulo	Biomasa, g/L Modelo logístico
0	0.4249	0.4249	0.4249	0.4249	0.4249	0.0244	0.4493	0.4206	0.4525
1	0.4677	0.4469	0.4728	0.4469	0.4614	0.0245	0.4855	0.4675	0.4667
2	0.4762	0.4700	0.5257	0.4699	0.5010	0.0246	0.5249	0.4973	0.4875
3	0.4890	0.4942	0.5843	0.4941	0.5441	0.0248	0.5677	0.5443	0.5202
4	0.5619	0.5195	0.6488	0.5194	0.5908	0.0251	0.6142	0.5869	0.5668
5	0.6176	0.5461	0.7198	0.5460	0.6416	0.0255	0.6647	0.6425	0.6245
6	0.7205	0.5739	0.7978	0.5737	0.6967	0.0261	0.7198	0.7023	0.6962
7	0.8149	0.6030	0.8833	0.6028	0.7566	0.0270	0.7797	0.7750	0.7854
8	0.8877	0.6334	0.9768	0.6331	0.8216	0.0282	0.8451	0.8434	0.8790
9	0.9477	0.6651	1.0787	0.6648	0.8922	0.0298	0.9163	0.9204	0.9676
10	1.1236	0.6983	1.1893	0.6979	0.9689	0.0314	0.9935	1.0189	1.0384
11	1.0720	0.7329	1.3090	0.7325	1.0521	0.0333	1.0773	1.1002	1.0990
12	1.0119	0.7689	1.4378	0.7684	1.1425	0.0357	1.1687	1.2115	1.1408
13	1.0633	0.8064	1.5758	0.8058	1.1425	0.0393	1.1727	1.2241	1.1727
14	1.1919	0.8453	1.7227	0.8447	1.1425	0.0445	1.1785	1.2582	1.1943
15	1.2305	0.8857	1.8779	0.8850	1.1425	0.0543	1.1895	1.2794	1.2077
16	1.2518	0.9275	2.0405	0.9268	1.1425	0.0682	1.2055	1.3135	1.2171
17	1.2646	0.9707	2.2090	0.9699	1.1425	0.0904	1.2315	1.3561	1.2228
18	1.2817	1.0152	2.3818	1.0143	1.1425	0.1237	1.2713	1.4031	1.2268
19	1.3503	1.0608	2.5562	1.0599	1.1425	0.1745	1.3335	1.4629	1.2294
20	1.4403	1.1076	2.7292	1.1066	1.1425	0.2406	1.4163	1.5356	1.2309
21	1.5218	1.1551	2.8971	1.1540	1.1425	0.3379	1.5413	1.6212	1.2319
22	1.5732	1.2032	3.0556	1.2021	1.1425	0.4903	1.7423	1.7325	1.2325
23	1.5345	1.2515	3.1999	1.2503	1.0950	0.4903	1.6823	1.6808	1.2330
24	1.5001	1.2993	3.3250	1.2981	1.0475	0.4903	1.6223	1.6204	1.2332
25	1.4614	1.3462	3.4261	1.3448	0.9999	0.4903	1.5623	1.5558	1.2334
26	1.4398	1.3909	3.4987	1.3895	0.9524	0.4903	1.5023	1.4912	1.2335
27	1.4355	1.4323	3.5392	1.4309	0.9049	0.4903	1.4423	1.4351	1.2335
28	1.3925	1.4685	3.5457	1.4670	0.8574	0.4903	1.3823	1.3662	1.2336
29	1.3623	1.4968	3.5178	1.4953	0.8098	0.4903	1.3223	1.3101	1.2336
30	1.2635	1.5135	3.4566	1.5121	0.7623	0.4903	1.2623	1.2541	1.2336

Tabla 28. Resultados para biomasa con todos los modelos. *Continuación*

31	1.1991	1.5127	3.3653	1.5113	0.7148	0.4903	1.2023	1.2066	1.2336
32	1.1518	1.4858	3.2480	1.4846	0.6672	0.4903	1.1423	1.1377	1.2336
33	1.1216	1.4203	3.1099	1.4192	0.6197	0.4903	1.0823	1.0902	1.2336
34	1.0829	1.3023	2.9562	1.3015	0.5722	0.4903	1.0223	1.0256	1.2336
35	1.0313	1.1266	2.7923	1.1259	0.5247	0.4903	0.9623	0.9652	1.2336
36	0.9669	0.9184	2.6227	0.9178	0.4771	0.4903	0.9023	0.9049	1.2336
37	0.9067	0.7192	2.4514	0.7185	0.4296	0.4903	0.8423	0.8445	1.2336
38	0.8551	0.5500	2.2818	0.5493	0.3821	0.4903	0.7823	0.7842	1.2336
39	0.8121	0.4163	2.1163	0.4157	0.3346	0.4903	0.7223	0.7196	1.2336
40	0.7476	0.3134	1.9568	0.3129	0.2870	0.4903	0.6623	0.6721	1.2336

10.2. SUSTRATO

Al igual que para la biomasa, se compararon los Modelos 1, Modelo Diferencial para sustrato, el Modelo de García-Ochoa (1999) y el Modelo 3 desarrollado por el método de Runge–Kutta (Tabla 29) (Figura 77).

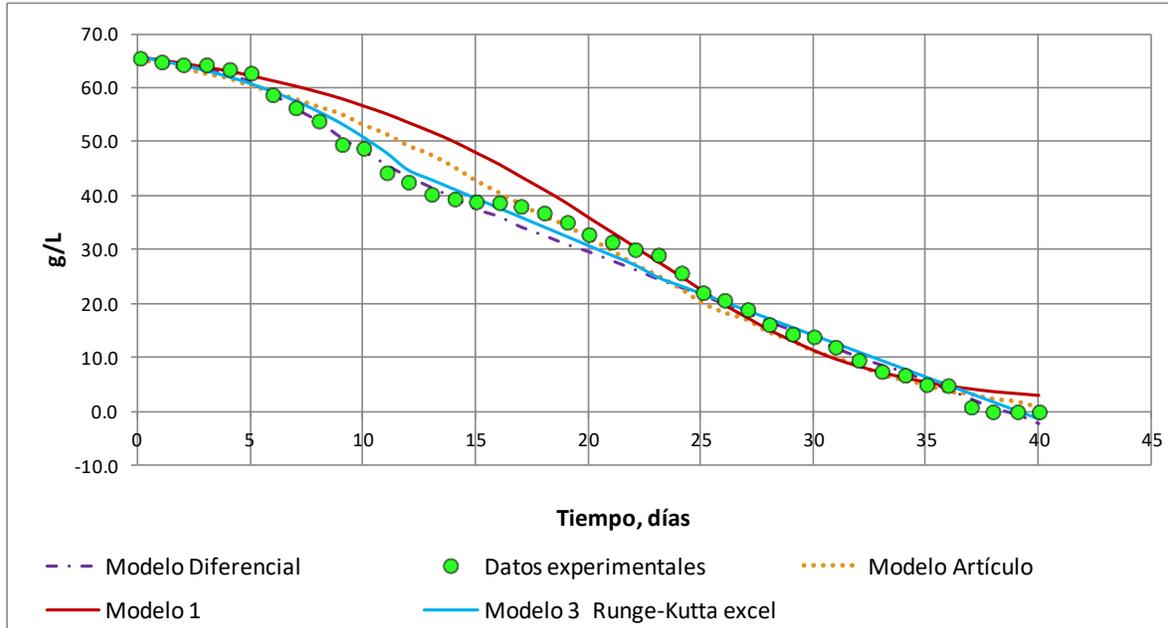


Figura 77. Comparación de modelos para sustrato.

El modelo Diferencial fue empleado, con base en la referencia de Rajasekar (2015), porque en el experimento desarrollado para la estimación de parámetros cinéticos y biomasa a través de un modelo cinético sencillo para la producción de Nattokinase por *bacillus subtilis* 1A752, fue utilizado el sustrato glucosa con buenos resultados al igual que la suposición empleada para la creación de modelo del presente trabajo y a su vez del modelo biotermodinámico de Naranjo (2018) que basó la digestión anaerobia en este mismo sustrato. El modelo Diferencial fue desarrollado con la herramienta Solver de Excel (Ecuación 76).

$$S = S_0 - pX_0 \left(\frac{e^{\mu_m t}}{\left(1 - \left(\frac{X_0}{X_m}\right)(1 - e^{\mu_m t})\right)} - 1 \right) - q \frac{X_m}{\mu_m} \ln \left(1 - \frac{X_0}{X_m} (1 - e^{\mu_m t}) \right) \quad [76]$$

Donde $p = \frac{1}{Y_{C/S}}$ y q es el coeficiente de mantenimiento (m_s).

Se logra apreciar que todos los modelos empleados para la representación de los datos experimentales para consumo de sustrato, tuvieron un similar comportamiento.

Tabla 29. Resultados para consumo de sustrato con los todos los modelos.

Tiempo, días	Glucosa, g/L Modelo 0	Glucosa, g/L Modelo 1	Glucosa g /L, Modelo 2	Glucosa, g/L RK Excel	Sustrato, g/L Mod. Diferencial	Sustrato, g/L exp.	Sustrato, g/L modelo artículo
0	65.6360	65.6360	65.6360	65.5868	65.4972	65.6360	65.0885
1	64.7654	65.0811	64.7649	64.8903	65.1323	64.9445	64.3969
2	63.8501	64.4657	63.8491	64.0798	64.4907	64.4286	63.5307
3	62.8880	63.7838	62.8867	63.0784	63.7414	64.4348	62.4883
4	61.8770	63.0290	61.8753	61.9216	62.6164	63.5687	61.6212
5	60.8148	62.1948	60.8127	60.6632	61.1043	62.8772	60.2287
6	59.6991	61.2739	59.6966	59.2203	58.9978	58.8696	59.1862
7	58.5275	60.2591	58.5247	57.4846	56.2774	56.4335	57.7937
8	57.2975	59.1429	57.2944	55.5023	53.8730	53.9959	56.4004
9	56.0066	57.9178	56.0033	53.2437	50.7914	49.6397	55.0070
10	54.6523	56.5762	54.6489	50.7848	48.4263	48.9476	53.0882
11	53.2321	55.1111	53.2286	47.8797	45.8373	44.4163	51.3448
12	51.7434	53.5160	51.7398	44.7167	43.6512	42.6774	49.2497
13	50.1836	51.7856	50.1800	42.9200	41.6412	40.4149	47.5055
14	48.5501	49.9157	48.5466	41.1233	39.6412	39.5494	45.2357
15	46.8407	47.9042	46.8373	39.4548	37.6309	39.0334	42.7906
16	45.0530	45.7517	45.0498	37.6581	36.2178	38.8646	40.5201
17	43.1848	43.4621	43.1818	35.9897	34.3443	38.1741	38.4250
18	41.2342	41.0430	41.2316	34.1929	32.7530	36.9589	36.1552
19	39.1999	38.5067	39.1977	32.3962	31.0609	35.2206	34.4102
20	37.0808	35.8712	37.0790	30.7278	29.7393	32.9570	32.1405
21	34.8764	33.1599	34.8752	28.9311	28.0718	31.5678	29.8708
22	32.5873	30.4020	32.5866	27.1343	26.4112	30.1786	27.2502
23	30.2151	27.6327	30.2151	24.8319	24.6381	29.1390	25.1543
24	27.7632	24.8913	27.7638	23.2392	23.0957	25.8291	22.7091
25	25.2366	22.2191	25.2378	21.7601	21.6713	22.1695	20.0901
26	22.6435	19.6584	22.6453	20.2811	20.0201	20.7803	18.3435
27	19.9965	17.2484	19.9989	18.6883	18.3685	19.0419	16.9510
28	17.3138	15.0216	17.3167	17.2092	16.7139	16.2562	14.6820
29	14.6205	13.0013	14.6238	15.6165	15.1805	14.5174	13.1133
30	11.9553	11.2017	11.9587	14.1374	13.5340	14.0009	11.1936

Tabla 29. Resultados para consumo de sustrato con los todos los modelos. *Continuación*

31	30.9559	9.3783	9.6244	9.3814	12.6584	11.8827	12.0880	9.9765
32	31.9853	6.9740	8.2619	6.9763	11.0656	10.2298	9.6514	8.5824
33	33.0147	4.8710	7.1000	4.8720	9.4728	8.6956	7.5635	6.8398
34	34.0441	3.2271	6.1188	3.2265	7.8801	7.4011	6.8709	5.7973
35	35.0000	2.1693	5.2957	2.1674	6.4010	5.7506	5.1326	4.9303
36	35.9559	1.6337	4.6081	1.6312	4.9220	4.2229	4.9647	3.7132
37	36.9853	1.3975	4.0356	1.3949	3.3292	2.4474	0.9576	3.1971
38	37.9412	1.3025	3.5595	1.3001	1.8502	0.8000	0.1050	2.3308
39	39.0441	1.2600	3.1628	1.2576	0.1437	-0.4923	0.0978	1.8139
40	40.0000	1.2387	2.8317	1.2365	-1.3354	-2.1368	0.0921	0.7730

10.3. METANO

Al igual que para biomasa y sustrato, se compararon los Modelos 1, Modelo Diferencial para sustrato, el Modelo de García-Ochoa (1999) y el Modelo 3 desarrollado por el método de Runge –Kutta (Tabla 30) (Figura 78).

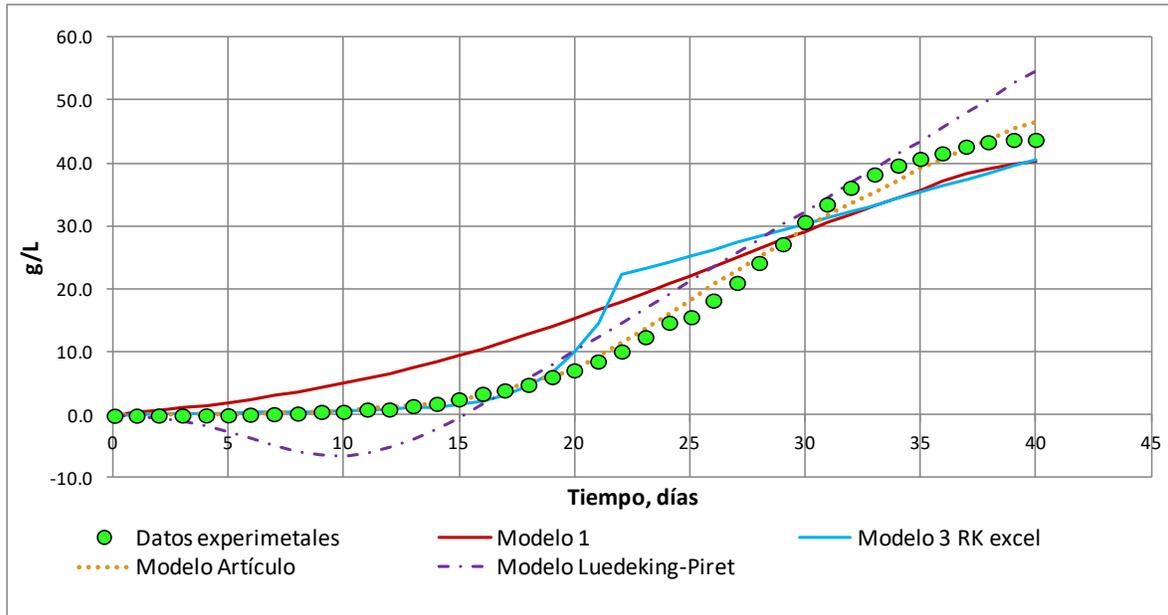


Figura 78. Comparación de modelos para metano.

El modelo empleado para el producto en este caso fue el de Luedeking-Piret, referenciado por Rajasekar (2015). Este modelo representa o explica la formación de producto que en este caso es metano mediante la relación lineal con la concentración de biomasa y la velocidad de crecimiento. Fue desarrollado este modelo con la herramienta Solver de Excel (Ecuación 77).

$$P = mX_0 \left(\frac{e^{\mu_m t}}{\left(1 - \left(\frac{X_0}{X_m}\right)(1 - e^{\mu_m t})\right)} - 1 \right) + n \frac{X_m}{\mu_m} \ln \left(1 - \frac{X_0}{X_m} (1 - e^{\mu_m t}) \right) \quad [77]$$

Donde m y n son constantes cinéticas para la formación de producto.

10.4. COMPARACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE LOS MODELOS

Para los modelos 0, 1 y 2 se utilizó la ecuación de Monod; por tanto, se comparan los parámetros que apliquen con los modelos Diferencial, Logístico y de Luedeking Piret. Se hace énfasis en que los coeficientes de rendimiento estequiométricos no se supusieron, sino que se obtuvieron del modelo biotermodinámico de Naranjo (2018).

Tabla 30. Resultados para generación de metano con los todos los modelos.

Tiempo, días	Metano, g/L experimental	Metano, g/L Modelo 0	Metano, g/L Modelo 1	Metano, g/L Modelo 2	Metano, g/L R-K Excel	Metano, g/L Modelo artículo	Metano g/L Modelo Luedeking-Piret
0	0.0094	0.0093	0.0093	0.0094	0.0038	0.0094	-0.0144
1	0.0289	0.4575	0.3225	0.4576	0.0528	0.0289	-0.2466
2	0.0413	0.9299	0.6690	0.9301	0.1024	0.0413	-0.5852
3	0.0538	1.4278	1.0515	1.4280	0.1567	0.0538	-1.1094
4	0.0632	1.9525	1.4731	1.9527	0.2125	0.0632	-1.8372
5	0.0741	2.5053	1.9365	2.5055	0.2670	0.0741	-2.7060
6	0.1766	3.0875	2.4449	3.0878	0.3257	0.1766	-3.7213
7	0.2592	3.7007	3.0011	3.7010	0.3942	0.2592	-4.8566
8	0.3562	4.3462	3.6079	4.3465	0.4734	0.3562	-5.8331
9	0.6202	5.0255	4.2679	5.0259	0.5645	0.6202	-6.4316
10	0.6295	5.7403	4.9833	5.7406	0.6582	0.6311	-6.5164
11	0.9912	6.4920	5.7562	6.4923	0.7697	0.9904	-6.0621
12	1.0014	7.2823	6.5880	7.2826	0.8955	1.1764	-5.1780
13	1.5365	8.1127	7.4796	8.1130	1.0721	1.5365	-3.8226
14	1.8974	8.9849	8.4313	8.9852	1.3080	1.8974	-2.1552
15	2.6067	9.9005	9.4426	9.9007	1.7048	2.4325	-0.4098
16	3.4926	10.8609	10.5122	10.8612	2.2895	2.9684	1.6141
17	4.0286	11.8678	11.6380	11.8680	3.2161	3.8536	3.5833
18	4.9145	12.9224	12.8171	12.9225	4.6673	5.0895	5.7670
19	6.1496	14.0259	14.0457	14.0261	6.9601	6.1496	7.9932
20	7.2112	15.1794	15.3190	15.1795	10.0771	7.2097	10.0848
21	8.6214	16.3836	16.6319	16.3837	14.8806	9.3206	12.3540
22	10.2057	17.6389	17.9782	17.6389	22.6492	11.6064	14.6343
23	12.4908	18.9448	19.3515	18.9448	23.7062	13.7165	16.9216
24	14.7766	20.3006	20.7449	20.3006	24.7631	16.1774	19.2133
25	15.6618	21.7043	22.1516	21.7043	25.7446	18.2875	21.3438
26	18.2976	23.1528	23.5645	23.1528	26.7261	20.7483	23.4760
27	21.1085	24.6407	24.9768	24.6407	27.7831	22.8584	25.7731
28	24.2686	26.1603	26.3821	26.1603	28.7645	24.9678	27.9069
29	27.2536	27.7005	27.7747	27.7005	29.8215	27.2544	30.2053
30	30.7645	29.2448	29.1495	29.2448	30.8030	29.7153	32.3398

Tabla 30. Resultados para generación de metano con los todos los modelos. *Continuación*

31	33.5753	30.7680	30.5025	30.7680	31.7845	31.6512	34.4745
32	36.2104	32.2355	31.8310	32.2355	32.8414	33.5862	36.7734
33	38.3205	33.5978	33.1345	33.5979	33.8984	35.3464	39.0724
34	39.7314	34.7993	34.4157	34.7993	34.9553	37.2814	41.3715
35	40.7915	35.7957	35.6852	35.7957	35.9368	39.2173	43.5064
36	41.6766	36.5849	36.9877	36.5848	36.9183	40.6282	45.6413
37	42.7368	37.2023	38.2048	37.2020	37.9752	42.2133	47.9405
38	43.4477	37.6840	39.0246	37.6837	38.9567	43.6234	50.0754
39	43.8086	38.0615	39.7447	38.0612	40.0892	45.3851	52.5387
40	43.8187	38.3581	40.3771	38.3577	41.0706	46.4444	54.6737

Se puede apreciar en la Tabla 31 que para el Modelo 1 y el Modelo Logístico, el valor del $\mu_{m\acute{a}x}$ se encuentra en el mismo orden de magnitud, al igual que el ajuste para todos los modelos. Sin embargo, se considera que al Modelo 1 deberá incluirse otras inhibiciones o consideraciones celulares para ajustar más el comportamiento de la biomasa. En cuanto al Logístico, presenta una muy buena representación del crecimiento celular pero no de la fase de muerte celular (Tabla 32). El mejor ajuste lo presentó el Modelo 1 con un R^2 de 0.6818.

Tabla 31. Comparación de parámetros modelos no estructurados / no segregados.

Parámetro	Modelos					
	0	1	2	Logístico	Diferencial	Luedeking-Piret
K_s , constante de Monod, g/L	0.7913	0.4627	0.7899	-	-	-
k_d , constante de velocidad de fallecimiento, día ⁻¹	0.8338	0.1072	0.8344	-	-	-
K_I , constante de inhibición, g/L	-	-	1.32E+06	-	-	-
$\mu_{m\acute{a}x}$, velocidad de reacción de crecimiento específica máxima, día ⁻¹	0.8954	0.3145	0.8960	0.4521		
m_s , mantenimiento celular, g glucosa/(g células*día)	- 3.1220	-	-3.1240	-	2.3390	-
X_m concentración máxima de biomasa en g/L	1.5135	3.5457	1.5121	0.8088		
X_0 concentración inicial de biomasa en g/L	0.424886			0.0267		
$p = \frac{1}{Y_{C/S}} \frac{\text{g glucosa}}{\text{g células}}$	5.8038			-	20.6260	-
b , coeficiente generación de metano	-	0.3140	-	-	-	-
m , coeficiente cinético	-	-	-	-	-	-22.7888
n , coeficiente cinético	-	-	-	-	-	2.7616

Tabla 32. Comparación de correlaciones y errores para biomasa modelos no estructurados / no segregados.

Ajuste	Modelos			
	0	1	2	Logístico
R^2	0.6646	0.6818	0.6644	0.6621
Error	2.6615	73.8962	2.6673	1.4651

Para el consumo de sustrato, todos presentaron ajustes por encima del 95%. No obstante, el mejor ajuste lo presentó matemáticamente el Modelo Diferencial. Pero no se considera un mal ajuste para el Modelo 1 cuyo R^2 fue de 0.9702 y se utilizaron coeficientes de rendimiento estequiométricos realistas (Tabla 33).

Tabla 33. Comparación de correlaciones y errores para sustrato modelos no estructurados / no segregados.

Ajuste	Modelos			
	0	1	2	Diferencial
R^2	0.9754	0.9702	0.9754	0.9937
Error	710.7140	902.6052	710.1631	915.5200

En cuanto a la generación de metano, se obtuvo de igual manera mayor ajuste con el modelo de Luedeking-Piret. Pero no se considera un mal ajuste con el Modelo 1 con R^2 de 0.9504, tratándose de una regresión simultánea para biomasa, sustrato y producto utilizando coeficientes realistas que contrario a otros modelos, estos se obtienen mediante ajuste matemático (Tabla 34).

Tabla 34. Comparación de correlaciones y errores para producto modelos no estructurados / no segregados.

Ajuste	Modelos			
	0	1	2	Luedeking-Piret
R^2	0.9524	0.9504	0.9523	0.9745
Error	1130.1108	1038.5357	1130.1725	365.5251

Para el modelo no estructurado/segregado desarrollado por García-Ochoa (1999) y el emulado en Excel con el método de Runge-Kutta y utilizando coeficientes de rendimiento estequiométricos realistas de Naranjo (2018), se obtuvo lo siguiente (Tabla 35):

Tabla 35. Comparación de parámetros modelos no estructurados / segregados.

Parámetros	Modelo García-Ochoa (1999)	Modelo 3
k'_2	0.0839	0.08243
k'_3	0.4540	0.3059
k_5	0.0151	0.0325
k_{eaqg}	0.0601	0.0475
m_{Sagb}	0.7130	0.8114
m_{Smet}	0.5510	1.3388
Y_2	2.5480	4.6296
Y_3	1.7580	1.6420
Y_5	7.8850	1.0000
Y'_5	19.7600	1.5380

Aquí nuevamente se aclara que los coeficientes Y_2 , Y_3 , Y_5 , Y'_5 para el Modelo 3 se obtuvieron del modelo de Naranjo (2018) a las condiciones de temperatura de 35°C, pH de 7.0 unidades y (ϵ) de 0.58 obtenido en el segundo objetivo específico. Contrario a los del Modelo García-Ochoa (1999) que estos fueron obtenidos mediante ajuste matemático. Adicionalmente, la relación $\frac{Y'_5}{Y_5}$ en el modelo del artículo mediante ajuste fue de 2.5060, mientras que el realista es de 1.5830, por debajo del presentado por los autores. Esta relación, se obtiene con base en la Ecuación 50.

De lo obtenido en la Figura 76 y a su vez de las correlaciones para la biomasa, la modelación estuvo similar tanto para el modelo de la referencia bibliográfica como para el Modelo 3 y con el mismo orden de magnitud para el ajuste (Tabla 36).

Tabla 36. Comparación de correlaciones y errores para biomasa modelos no estructurados / segregados.

Ajuste	Modelos	
	García-Ochoa (1999)	Modelo 3
R^2	>95%	0.9768
Error	-	0.1039

Para los ácidos grasos volátiles, el ajuste estuvo por debajo al considerado en la referencia bibliográfica. Posiblemente influya también que el coeficiente estequiométrico utilizado fue solamente el de formación de acetato y no incluyó el de los ácidos propiónico y butírico (Tabla 37) (Figura 73).

Tabla 37. Comparación de correlaciones y errores para ácidos grasos volátiles modelos no estructurados / segregados.

Ajuste	Modelos	
	García-Ochoa (1999)	Modelo 3
R ²	>95%	0.9178
Error	-	119.9537

La modelación para el sustrato, estuvo por debajo del 95%, aunque se observó una buena aproximación a los datos experimentales (Tabla 38) (Figura 77).

Tabla 38. Comparación de correlaciones y errores para sustrato modelos no estructurados / segregados.

Ajuste	Modelos	
	García-Ochoa (1999)	Modelo 3
R ²	>95%	0.9410
Error	-	145.6653

De igual manera, el ajuste para el metano estuvo por debajo del 95%. El comportamiento de la Figura 78 mostró que en la fase estacionaria para las arqueas metanogénicas, aún sigue la producción de metano y deba reestructurarse la ecuación de producto (Tabla 39).

Tabla 39. Comparación de correlaciones y errores para metano modelos no estructurados / segregados.

Ajuste	Modelos	
	García-Ochoa (1999)	Modelo 3
R ²	>95%	0.9255
Error	-	837.9203

10.5. CONCLUSIONES

- Al realizar la comparación de los datos experimentales de biomasa con el Modelo 1, Modelo Logístico, Modelo Artículo y Modelo 3, innegablemente para este estudio en particular, los modelos no estructurados / segregados obtuvieron la mejor correlación. Pero entre los no estructurados / no segregados, ajustó mejor el Modelo 1 que el Modelo Logístico, puesto que este último, no contiene expresión para la predicción de muerte celular a diferencia del Modelo 1, que tuvo un leve comportamiento de similitud a las fases de crecimiento, estacionaria y de muerte celular.
- En cuanto al modelamiento para sustrato, tanto el Modelo 1, Modelo 3 como el Modelo Diferencial, tuvieron unos muy buenos ajustes, mostrando que a través de las relaciones estequiométricas de rendimiento realistas, se puede obtener un modelo sencillo como el Modelo 1 continuo en el tiempo y que ajusta a los comportamientos experimentales de la digestión anaerobia.

- Para el metano, al comparar el Modelo 1 con el Modelo 3, se obtuvo mejor ajuste con el Modelo 1, no siendo despreciable el muy buen ajuste del Modelo 3 en la mitad del experimento. Lo que hace pensar que se tal vez se omitió algún comportamiento o suposición como con las ecuaciones para sustrato obtenidas del artículo.
- El modelo de Luedeking-Piret utilizado para producto y que sirve para comparar los modelos desarrollados con modelos existentes, en este experimento, tuvo un comportamiento no adecuado para los primeros quince días al arrojar valores negativos que no tendrían explicación biológica. Aunque posteriormente tuvo una expresión lineal que ajustó a los datos experimentales. Por tanto, también se podría decir que el Modelo 1 representó de mejor manera la generación de metano, superado por el Modelo 3 y el Modelo del Artículo que son modelos no estructurados / segregados.
- Los parámetros cinéticos del Modelo del Artículo y el Modelo 3, en cuanto a los parámetros que fueron obtenidos mediante ajuste (no incluidos los coeficientes estequiométricos que se obtuvieron del modelo biotermodinámico), tuvieron gran similitud en su magnitud.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

11. CONCLUSIONES GENERALES

- Aunque en muchos de los casos la suposición de que el rendimiento expresado en forma de sólidos volátiles se podría adoptar como gramos de glucosa, en contados casos para la obtención de metano, algunos rendimientos estequiométricos estuvieron por encima del máximo rendimiento estequiométrico ideal.
- Los rendimientos experimentales para hidrógeno, estuvieron muy por debajo del mínimo predicho por el modelo biotermodinámico que considera consumo energético de los microorganismos y por tanto, estas eficiencias reales reportadas se encuentran muy distantes de las ideales.
- El modelo biotermodinámico presentó un aceptable ajuste para el metano en dos etapas, pero muy buen ajuste para la obtención de metano en una etapa.
- Los tiempos de retención hidráulica en la fermentación oscura van directamente relacionados con el tipo de sustrato utilizado y la degradación orgánica, notándose que esta funcionaría mejor con agitación y con condiciones de temperatura termófila.
- Al utilizar coeficientes o relaciones estequiométricas del modelo biotermodinámico, que son aproximaciones realistas y que permiten evitar el ajuste de estos, se pueden obtener modelos sencillos, continuos en el tiempo y con buena representación para el consumo de sustrato y generación de metano, en la cual, estos mismos permitirían complementos más precisos para la biomasa, para más de un sustrato como el de productos intermedios (ácidos grasos volátiles) y el de cultivo celular mixto que incluya bacterias acetogénicas y arqueas metanogénicas.
- Los modelos no estructurados/ segregados permiten obtener muy buenos ajustes para biomasa, sustrato y metano, pero cuentan con limitación por su complejidad, ya que estos deben ser desarrollados para una reacción específica, contar con medición de productos intermedios y establecer ecuaciones para cada una de las variables en diferentes intervalos de tiempo.
- Una de las virtudes de haber desarrollado un modelo como el llamado Modelo 1, es que permitiría obtener un análisis preliminar de la biomasa, consumo de sustrato y generación de metano sin contar con datos experimentales, solamente conociendo pH, temperatura, concentración inicial de sustrato y biomasa.

12. RECOMENDACIONES

- Crear un algoritmo de cálculo para el Modelo 3, similar al desarrollado para el Modelo 1 en un software que facilite su desarrollo matemático.
- Enlazar el modelo biotermodinámico con el algoritmo de cálculo del modelo cinético, para poder establecer ajustes más acertados con diferentes condiciones de pH, temperatura y utilizar coeficientes de eficiencia celular diferentes al estimado experimentalmente en este proyecto.
- Probar el Modelo 1 y Modelo 3 con otros resultados experimentales que incluyan crecimiento celular, consumo de sustrato y generación de producto tanto en la fermentación oscura como en la digestión anaerobia completa.
- Incluir otras inhibiciones o comportamientos de los microorganismos como el mutualismo celular en el Modelo 1 y construir un modelo sencillo, continuo en el tiempo y a su vez, se desarrolle como no estructurado / segregado sin la complejidad del planteado en el artículo de estudio.

13. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, A. A., Alves, J. I., Pereira, M. A., Karakashev, D., Alves, M. M., & Angelidaki, I. (2010). Engineered heat treated methanogenic granules: A promising biotechnological approach for extreme thermophilic biohydrogen production. *Bioresource Technology*, 101(24), 9577–9586.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.070>

Alexandropoulou, M., Antonopoulou, G., & Lyberatos, G. (2018). A novel approach of modeling continuous dark hydrogen fermentation. *Bioresource technology*, 250, 784-792.

Algapani, D. E., Wang, J., Qiao, W., Su, M., Goglio, A., Wandera, S. M., ... & Dong, R. (2017). Improving methane production and anaerobic digestion stability of food waste by extracting lipids and mixing it with sewage sludge. *Bioresource technology*, 244, 996-1005.

Almeida, A., Nafarrate-Rivera, E., Alvarado, A., Cervantes-Ovalle A., Luevanos, M.P.E., Oropeza, R., Balagurusamy, N. (2011). Expresión genética en la digestión anaerobia: Un paso adelante en la comprensión de las interacciones tróficas de esta biotecnología. *Acta Quím. Mex.* 3(6):14-34.

Alvarez, R., & Lidén, G. (2008). Anaerobic co-digestion of aquatic flora and quinoa with manures from Bolivian Altiplano. *Waste management*, 28(10), 1933-1940.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (1993). A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and bioengineering*, 42(2), 159-166.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (1999). A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and bioengineering*, 63(3), 363-372.

Antonopoulou, G., & Lyberatos, G. (2018). A novel approach of modeling continuous dark hydrogen fermentation. *Bioresource Technology*, 250(October 2017), 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.005>

Azbar, Nuri Çetinkaya Dokgöz, F. Tuba Keskin, Tugba Korkmaz, Kemal S. Syed, Hamid M. (2009). Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 34. Pág. 7441-7447.

Barros, V. G. D., Duda, R. M., & Oliveira, R. A. D. (2016). Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. *Brazilian journal of microbiology*, 47, 628-639.

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H. and Vavilin, V. (IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes) (2002). *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. IWA Publishing, London.

Bedoya, A. (2008). Producción Biológica De Hidrógeno: Una Aproximación Al Estado Del Arte. *Dyna*, 75, 137–157. Retrieved

from <http://www.redalyc.org/redalyc/pdf/496/49615415.pdf%5Cnhttp://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/496/49615415.pdf><http://www.redalyc.org/redalyc/pdf/496/49615415.pdf%5Cnhttp://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/496/49615415.pdf>

Carrillo-Reyes, J., & Buitrón, G. (2016). Biohydrogen and methane production via a two-step process using an acid pretreated native microalgae consortium. *Bioresource technology*, 221, 324-330.

Chaikitkaew, S., Kongjan, P., & Sompong, O. (2015). Biogas production from biomass residues of palm oil mill by solid state anaerobic digestion. *Energy Procedia*, 79, 838-844.

Chandra, R., Vijay, V. K., Subbarao, P. M. V., & Khura, T. K. (2012). Production of methane from anaerobic digestion of jatropha and pongamia oil cakes. *Applied Energy*, 93, 148-159.

Chen, C. Y., Yang, M. H., Yeh, K. L., Liu, C. H., & Chang, J. S. (2008). Biohydrogen production using sequential two-stage dark and photo fermentation processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(18), 4755-4762.

Cheng, X. Y., Li, Q., & Liu, C. Z. (2012). Coproduction of hydrogen and methane via anaerobic fermentation of cornstalk waste in continuous stirred tank reactor integrated with up-flow anaerobic sludge bed. *Bioresource Technology*, 114, 327–333.

Chernicharo, C. (2007). *Biological Wastewater Treatment Series. Volume four. Anaerobic Reactors*. Department of sanitary and environmental engineering. Federal University of Minas Gerais, Brazil.

Chou, C. H., Wang, C. W., Huang, C. C., & Lay, J. J. (2008). Pilot study of the influence of stirring and pH on anaerobes converting high-solid organic wastes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(5), 1550–1558. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.031>

Chu, C. Y., Hastuti, Z. D., Dewi, E. L., Purwanto, W. W., & Priyanto, U. (2016). Enhancing strategy on renewable hydrogen production in a continuous bioreactor with packed biofilter from sugary wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4404–4412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.132>

Cooney, M., Maynard, N., Cannizzaro, C., & Benemann, J. (2007). Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures. *Bioresource Technology*, 98(14), 2641–2651.

Costa, J. C., Barbosa, S. G., Alves, M. M., & Sousa, D. Z. (2012). Thermochemical pre- and biological co-treatments to improve hydrolysis and methane production from poultry litter. *Bioresource Technology*, 111, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.047>

Costello, D. J., Greenfield, P. F., & Lee, P. L. (1991). Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor—I. Model derivation. *Water research*, 25(7), 847–858.

Dugan, R. E., & Jones, J. B. (1996). *Ingeniería termodinámica* (pp. 11–17). Prentice Hall.

Dunn, I. J., Heinzle, E., Ingham, J., & Prenosil, J. E. (2003). *Biological reaction engineering*. John Wiley & Sons.

Dwi, Z., Chu, C., Abdul, M., Wahyu, W., Listiani, E., & Lin, C. (2016). ScienceDirect Effect of concentration on biohydrogen production in a continuous stirred bioreactor using biofilm induced packed-carrier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21649–21656. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.244>

Elreedy, A., Tawfik, A., Enitan, A., Kumari, S., & Bux, F. (2016). Pathways of 3-biofuels (hydrogen, ethanol and methane) production from petrochemical industry wastewater via anaerobic packed bed baffled reactor inoculated with mixed culture bacteria. *Energy Conversion and Management*, 122, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.067>

Elsamadony, M., & Tawfik, A. (2015). Potential of biohydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) using pilot-scale dry anaerobic reactor. *Bioresource Technology*, 196, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.048>

Gadhamshtetty, V., Arudchelvam, Y., Nirmalakhandan, N., & Johnson, D. C. (2010). Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2), 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.007>

García, I. (1995) *Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases*. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

Garcilla-Ochoa, F., Santos, V. E., Naval, L., Guardiola, E., & López, B. (1999). Kinetic model for anaerobic digestion of livestock manure. *Enzyme and microbial technology*, 25(1-2), 55–60.

Gargallo, S., Martín, M., Oliver, N., & Hernández-Crespo, C. (2017). Sedimentation and resuspension modelling in free water surface constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 98, 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.09.014>

Ghimire, A., Luongo, V., Frunzo, L., Pirozzi, F., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2016). ScienceDirect Continuous biohydrogen production by thermophilic dark fermentation of cheese whey : Use of buffalo manure as buffering agent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.185>

Gouveia, B. F. L., Duarte, E. D. A., Dos Santos, A., & Fernandes, E. C. (2022). Dual-pool, three-phase kinetic model of anaerobic digestion in batch mode. *Heliyon*, e09194.

Guellout, Z., Clion, V., Benguerba, Y., Dumas, C., & Ernst, B. (2018). Study of the dark fermentative hydrogen production using modified ADM1 models. *Biochemical Engineering Journal*, 132, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.12.015>

- Hafez, H., Nakhla, G and El Naggar, H. (2010). Steady-state and dynamic modeling of biohydrogen production in an integrated biohydrogen reactor.
- Housagul, S., Sirisukpoka, U., Boonyawanich, S., & Pisutpaisal, N. (2014). Biomethane production from co-digestion of banana peel and waste glycerol. *Energy Procedia*, 61, 2219-2223.
- Hussy, I., Hawkes, F. R., Dinsdale, R., & Hawkes, D. L. (2005). Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(5), 471-483.
- Infantes, D., González del Campo, A., Villaseñor, J., & Fernández, F. J. (2012). Kinetic model and study of the influence of pH, temperature and undissociated acids on acidogenic fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, 66, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.04.017>
- Intanoo, P., Suttikul, T., Leethochawalit, M., Gulari, E., & Chavadej, S. (2014). Hydrogen production from alcohol wastewater with added fermentation residue by an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) under thermophilic operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(18), 9611–9620. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.105>
- Intanoo, P., Chaimongkol, P., & Chavadej, S. (2016). Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(14), 6107–6114. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.125>
- Jariyaboon, R., O-thong, S., & Kongjan, P. (2015). Bioresource Technology Bio-hydrogen and bio-methane potentials of skim latex serum in batch thermophilic two-stage anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 198, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.006>
- Kim, D. H., Han, S. K., Kim, S. H., & Shin, H. S. (2006). Effect of gas sparging on continuous fermentative hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(15), 2158-2169.
- Kongjan, P., Jariyaboon, R., & O-Thong, S. (2014). Anaerobic digestion of skim latex serum (SLS) for hydrogen and methane production using a two-stage process in a series of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(33), 19343–19348.
- Krishnan, S., Singh, L., Sakinah, M., Thakur, S., Wahid, Z. A., & Ghayeb, O. A. (2017). Role of organic loading rate in bioenergy generation from palm oil mill effluent in a two-stage up-flow anaerobic sludge blanket continuous-stirred tank reactor. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3044–3049. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.165>
- Kvesitadze, G., Sadunishvili, T., Dudaauri, T., Zakariashvili, N., Partskhaladze, G., Ugrekhelidze, V., Jobava, M. (2012). Two-stage anaerobic process for bio-hydrogen and bio-methane combined production from biodegradable solid wastes. *Energy*, 37(1), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.08.039>
- Lay, C. H., Huang, C. Y., Chen, C. C., & Lin, C. Y. (2016). Biohydrogen production in an anaerobic baffled stacking reactor: Recirculation strategy and substrate concentration effects. *Biochemical Engineering Journal*, 109, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.01.001>
- Lee, Y. W., & Chung, J. (2010). Bioproduction of hydrogen from food waste by pilot-scale combined hydrogen/methane fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 11746–11755.
- Leite, J. A. C., Fernandes, B. S., Pozzi, E., Barboza, M., & Zaiat, M. (2008). Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2), 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.009>
- Li, Y., Zhang, R., Chen, C., Liu, G., He, Y., & Liu, X. (2013). Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions. *Bioresource technology*, 149, 406-412.
- Li, Y., Jin, Y., Li, H., Borrion, A., Yu, Z., & Li, J. (2018). Kinetic studies on organic degradation and its impacts on improving methane production during anaerobic digestion of food waste. *Applied energy*, 213, 136-147.
- Lima, D. M. F., Moreira, W. K., & Zaiat, M. (2013). Comparison of the use of sucrose and glucose as a substrate for hydrogen production in an upflow anaerobic fixed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35), 15074-15083.

- Lima, D. M. F., Lazaro, C. Z., Rodrigues, J. A. D., Ratusznei, S. M., & Zaiat, M. (2016). Optimization Performance of an AnSBBR applied to biohydrogen production treating whey. *Journal of Environmental Management*, 169, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.032>
- Lin, C. Y., & Chang, R. C. (2004). Fermentative hydrogen production at ambient temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(7), 715-720.
- Liu, X., Wang, W., Shi, Y., Zheng, L., Gao, X., Qiao, W., & Zhou, Y. (2012). Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate. *Waste Management*, 32(11), 2056-2060.
- Liu, C. M., Zheng, J. L., Wu, S. Y., & Chu, C. Y. (2016). Fermentative hydrogen production potential from washing wastewater of beverage production process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7), 4466–4473. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.079>
- Lyberatos, G., & Skiadas, I. V. (1999). Modelling of anaerobic digestion—a review. *Global Nest Int J*, 1(2), 63-76.
- Martinez, V. (2010). Fermentación oscura, fotofermentación y biofotólisis: análisis de su aplicación en secuencia para la producción de hidrógeno biológico. Dirección General de Investigación y Desarrollo (DGID), Armada Argentina.
- McCarty, P.L. (1972). Energetics of organic matter degradation. In: Mitchell, R. (Ed.). *Water pollution microbiology*. New York-USA, John Wiley & Sons. 91–118.
- Mohammadi, P., Ibrahim, S., Annuar, M. S. M., Khashij, M., Mousavi, S. A., & Zinatizadeh, A. (2017). Optimization of fermentative hydrogen production from palm oil mill effluent in an up-flow anaerobic sludge blanket fixed film bioreactor. *Sustainable Environment Research*, 27(5), 238-244.
- Montgomery, D.C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. Segunda edición. Limusa Wiley. México.
- Muhamad, N. S., Johan, N. A., Isa, M. H., & Kutty, S. R. M. (2011, September). Biohydrogen production using dark and photo fermentation: A mini review. In *2011 National Postgraduate Conference* (pp. 1-9). IEEE.
- Naranjo-Fernandez, D. (2018). *Análise biotermodinâmica dos processos anaeróbios e fotossintéticos de recuperação de energia* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Ntaikou, I., Gavala, H. N., Kornaros, M., & Lyberatos, G. (2008). Hydrogen production from sugars and sweet sorghum biomass using *Ruminococcus albus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1153-1163.
- Ntaikou, I., Antonopoulou, G., & Lyberatos, G. (2010). Biohydrogen production from biomass and waste via dark fermentation: A review. *Waste Biomass Valorization*, 1(1), 21-39.
- O-Thong, S., Mamimin, C., & Prasertsan, P. (2011). Effect of temperature and initial pH on biohydrogen production from palm oil mill effluent: Long-term evaluation and microbial community analysis. *Electronic Journal of Biotechnology*, 14(5), 60–70. <https://doi.org/10.2225/vol14-issue5-fulltext-9>
- Park, M. J., Jo, J. H., Park, D., Lee, D. S., & Park, J. M. (2010). Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses. *Renewable Energy*, 35(12), 6194–6202. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.135>
- Peixoto, G., Saavedra, N. K., Varesche, M. B. A., & Zaiat, M. (2011). Hydrogen production from soft-drink wastewater in an upflow anaerobic packed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(15), 8953–8966. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.014>
- Perna, V., Castelló, E., Wenzel, J., Zampol, C., Fontes Lima, D. M., Borzacconi, L., Etchebehere, C. (2013). Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1), 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.022>
- Pisutpaisal, N., Nathao, C., & Sirisukpoka, U. (2014). Biological hydrogen and methane production in from food waste in two-stage CSTR. *Energy procedia*, 50, 719-722.
- Queen, A. S. (2006). *Simulador de reatores anaeróbios com base no ADM1*. Disertación de Maestría, Escola Politécnica, Universidad de São Paulo, São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.3.2006.tde-04092006-170243>. Recuperado 2018-10-22, de www.teses.usp.br
- Rajasekar, V., Murty, R. V., & Muthukumar, C. (2015). Development of a simple kinetic model and parameter estimation for biomass and nattoxinase production by *Bacillus subtilis* 1A752. *Austin Journal of Biotechnology and Bioengineering*, 2(1).

- Reichert, P. (1994). AQUASIM-A tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Water Science and Technology*, 30(2), 21.
- Rittmann, B., McCarty, P. (2001). *Environmental Biotechnology Principles and Applications*. Columbus, Ohio McGraw-Hill.
- Salem, A. H., Mietzel, T., Brunstermann, R., & Widmann, R. (2018). Two-stage anaerobic fermentation process for bio-hydrogen and bio-methane production from pre-treated organic wastes. *Bioresource technology*, 265, 399-406.
- Scott, H. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial Pearson.
- Tartakovsky, B., Lebrun, F. M., & Guiot, S. R. (2015). High-rate biomethane production from microalgal biomass in a UASB reactor. *Algal Research*, 7, 86-91.
- Tenca, A., Schievano, A., Perazzolo, F., Adani, F., & Oberti, R. (2011). Biohydrogen from thermophilic co-fermentation of swine manure with fruit and vegetable waste: Maximizing stable production without pH control. *Bioresource Technology*, 102(18), 8582–8588. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.102>
- Tian, Z., Chauliac, D., & Pullammanappallil, P. (2013). Comparison of non-agitated and agitated batch, thermophilic anaerobic digestion of sugarbeet tailings. *Bioresource Technology*, 129, 411–420.
- Torquato, L. D. M., Pachiega, R., Crespi, M. S., Nespeca, M. G., de Oliveira, J. E., & Maintinguer, S. I. (2016). Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge. *Waste Management*, 59, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.047>
- Ueno, Y., Otsuka, S., & Morimoto, M. (1996). Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *Journal of fermentation and bioengineering*, 82(2), 194-197.
- Valentine, D., Blanton, D., & Reeburgh, W. (2000). Hydrogen production by methanogens under low-hydrogen conditions. *Archives of Microbiology*, 174, 415-421
- Van Ginkel, S. W., Oh, S. E., & Logan, B. E. (2005). Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(15), 1535-1542.
- Venetsaneas, N., Antonopoulou, G., Stamatelatu, K., Kornaros, M., & Lyberatos, G. (2009). Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresource technology*, 100(15), 3713-3717.
- Wang, C. C., Chang, C. W., Chu, C. P., Lee, D. J., Chang, B. V., Liao, C. S., & Tay, J. H. (2003). Using filtrate of waste biosolids to effectively produce bio-hydrogen by anaerobic fermentation. *Water Research*, 37(11), 2789-2793.
- Wang, X., Zhao, Y. (2009). A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.100>
- Weinrich, S., Schäfer, F., Bochmann, G., & Liebetrau, J. (2018). Value of batch tests for biogas potential analysis. *Method Comparison and Challenges of Substrate and Efficiency Evaluation of Biogas Plants*, 10.
- Xie, S., Wu, G., Lawlor, P. G., Frost, J. P., & Zhan, X. (2012). Methane production from anaerobic co-digestion of the separated solid fraction of pig manure with dried grass silage. *Bioresource Technology*, 104, 289-297.
- Yang, Peilin Zhang, Ruihong McGarvey, Jeffery A. (2007). Benemann, John R. Biohydrogen production from cheese processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial communities. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 32. N°18. Pág. 4761-4771.
- Yu, H., Zhu, Z., Hu, W., & Zhang, H. (2002). Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. *International journal of hydrogen energy*, 27(11-12), 1359-1365.
- Yu, H., Kim, J., & Lee, C. (2019). Potential of mixed-culture microalgae enriched from aerobic and anaerobic sludges for nutrient removal and biomass production from anaerobic effluents. *Bioresource technology*, 280, 325-336.
- Zhang, T., Liu, H., & Fang, H. H. (2003). Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. *Journal of environmental management*, 69(2), 149-156.

Zhang, ZP., Show, KY., Tay, JH., Liang, D., Tee Lee, DJ., Lee, DJ., Su, A. (2008). The role of acid incubation in rapid formation of hydrogen-producing granules in an anaerobic continuous stirred tank reactor induced.

Zhang, W., Wei, Q., Wu, S., Qi, D., Li, W., Zuo, Z., & Dong, R. (2014). Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions. *Applied energy*, 128, 175-183.

Zhen, G., Lu, X., Kobayashi, T., Li, Y. Y., Xu, K., & Zhao, Y. (2015). Mesophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and *Egeria densa*: performance assessment and kinetic analysis. *Applied energy*, 148, 78-86.

Zuluaga, S., Ibarra, H. N., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez, M. Á. (2018). Ajuste de Parámetros Cinéticos y Cálculo de sus Desviaciones usando MATLAB. *Formación universitaria*, 11(6), 53-62.

ANEXOS

ANEXO 1. DATOS EXPERIMENTALES PARA MODELO 0, 1 Y 2.

tiempo, días	Cc, g/L	Cs, g/L	Cp, g/L
0	0.424886	65.6360	0.0094
1	0.467723	64.9445	0.0289
2	0.476224	64.4286	0.0413
3	0.489012	64.4348	0.0538
4	0.561885	63.5687	0.0632
5	0.617597	62.8772	0.0741
6	0.720519	58.8696	0.1766
7	0.814851	56.4335	0.2592
8	0.887724	53.9959	0.3562
9	0.947722	49.6397	0.6202
10	1.12361	48.9476	0.6295
11	1.07201	44.4163	0.9912
12	1.01185	42.6774	1.0014
13	1.06326	40.4149	1.5365
14	1.19193	39.5494	1.8974
15	1.23047	39.0334	2.6067
16	1.25184	38.8646	3.4926
17	1.26464	38.1741	4.0286
18	1.28172	36.9589	4.9145
19	1.3503	35.2206	6.1496
20	1.44034	32.9570	7.2112
21	1.5218	31.5678	8.6214
22	1.57321	30.1786	10.2057
23	1.5345	29.1390	12.4908
24	1.50008	25.8291	14.7766
25	1.46137	22.1695	15.6618
26	1.43983	20.7803	18.2976
27	1.43545	19.0419	21.1085
28	1.39245	16.2562	24.2686
29	1.36231	14.5174	27.2536
30	1.26352	14.0009	30.7645
31	1.19906	12.0880	33.5753
32	1.15176	9.6514	36.2104
33	1.12163	7.5635	38.3205
34	1.08291	6.8709	39.7314
35	1.03133	5.1326	40.7915
36	0.966871	4.9647	41.6766
37	0.906697	0.9576	42.7368
38	0.855112	0.1050	43.4477
39	0.812099	0.0978	43.8086
40	0.747639	0.0921	43.8187

ANEXO 2. ALGORITMO DE CÁLCULO MATLAB PARA MODELO 0

```
1 function C=Concentracion(b,t)
2 %% C(1)=Cc, C(2)=Cs, C(3)=Cp, b(1)=Ks, b(2)=Kd, b(3)=miu_max, b(4)=m
3
4
5 Gamma_sc = 5.8038;
6 Gamma_pc = 1.2101;
7
8 C0 = [0.424886 65.6360 0.0093]';
9
10 function dCdt=Equations(E,Con)
11 dCdt = zeros(3,1);
12
13 rg = b(3)*Con(1)*Con(2)/(b(1)+Con(2));
14 rd = b(2)*Con(1);
15 rsm = b(4)*Con(1);
16 rp = Gamma_pc*rg;
17
18
19 dCdt(1) = rg-rd;
20 dCdt(2) = -Gamma_sc*rg-rsm;
21 dCdt(3) = Gamma_pc*rg;
22
23 end
24
25 [T,C] = ode45(@Equations,t,C0);
26 end
```

```
1 clear all; close all; clc;
2
3 Doc = xlsread('C:\Users\Hender Amaranato\Desktop\Datos experimentales febrero.xlsx');
4 t_exp = Doc(:,1);
5 C_exp = Doc(:,2:4);
6
7
8 b0 = [0.9965;0.7009;0.7658;-3.0049];
9 beta = lsqcurvefit(@Concentracion,b0,t_exp,C_exp)
10
11 Tv = linspace(min(t_exp), max(t_exp), 41);
12 C = Concentracion(beta,Tv);
13
14 figure
15 plot(t_exp,C_exp(:,1),'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
16 hold on;
17 plot(Tv,C(:,1),'linewidth',3)
18 grid on
19 title('Biomasa: Modelo 0','fontsize',26)
20 xlabel('tiempo, dias','fontsize',22)
21 ylabel('g/L','fontsize',22)
22 legend(['Biomasa experimental','Biomasa Modelo 0'],'Location','south','fontsize',14)
23 set(gca,'fontsize',18)
24
25
26 figure
27 plot(t_exp,C_exp(:,2),'d','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
28 hold on;
29 plot(Tv,C(:,2),'linewidth',3)
30 grid on
31 title('Sustrato: Modelo 0','fontsize',26)
32 xlabel('tiempo, dias','fontsize',22)
33 ylabel('g/L','fontsize',22)
34 legend(['Sustrato experimental','Sustrato Modelo 0'],'Location','northeast','fontsize',14)
35 set(gca,'fontsize',18)
36
37 figure
38 plot(t_exp,C_exp(:,3),'d','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
39 hold on;
40 plot(Tv,C(:,3),'linewidth',3)
41 grid on
42 title('Metano: Modelo 0','fontsize',26)
43 xlabel('tiempo, dias','fontsize',22)
44 ylabel('g/L','fontsize',22)
45 legend(['Metano experimental','Metano Modelo 0'],'Location','northeast','fontsize',14)
46 set(gca,'fontsize',18)
47
```

ANEXO 3. ALGORITMO DE CÁLCULO MATLAB PARA MODELO 1

```
1 function C=Concentration(b,t)
2 %% C(1)=Cc, C(2)=Cs, C(3)=Cp, b(1)=Ks, b(2)=Kd, b(3)=miu_max, b(4)=b
3
4 Gamma_pc = 1.2101;
5 Gamma_sc = 5.8038;
6
7
8 C0 = [0.424886 65.636 0.0093]';
9
10 function dCdt=Equations(E,Con)
11 dCdt = zeros(3,1);
12
13 rg = b(3)*Con(1)*Con(2)/(b(1)+Con(2));
14 rd = b(2)*Con(1);
15 rp = Gamma_pc*rg;
16
17
18 dCdt(1) = rg-rd;
19 dCdt(2) = -Gamma_sc*rg;
20 dCdt(3) = rp + b(4)*Con(1);
21 end
22
23 [T,C] = ode45(@Equations,t,C0);
24 end
25
```

```
1 clear all; close all; clc;
2
3 Doc = xlsread('C:\Users\Hender Amaranato\Desktop\Datos experimentales febrero.xlsx');
4 t_exp = Doc(:,1);
5 C_exp = Doc(:,2:4);
6
7 b0 = [0.6672;0.0795;0.3196;0.2985];
8 beta = lsqcurvefit(@Concentration,b0,t_exp,C_exp);
9
10 Tv = linspace(min(t_exp), max(t_exp), 41);
11 C = Concentration(beta,Tv);
12
13 figure
14 plot(t_exp,C_exp(:,1),'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
15 hold on;
16 plot(Tv,C(:,1),'linewidth',3)
17 grid on
18 title('Biomasa: Modelo 1','fontsize',26)
19 xlabel('tiempo,dias','fontsize',22)
20 ylabel('g/L','fontsize',22)
21 legend('Biomasa experimental','Biomasa Modelo 1','Location','South','fontsize',14)
22 set(gca,'fontsize',18)
23
24 figure
25 plot(t_exp,C_exp(:,2),'d','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
26 hold on;
27 plot(Tv,C(:,2),'linewidth',3)
28 grid on
29 title('Sustrato: Modelo 1','fontsize',26)
30 xlabel('tiempo,dias','fontsize',22)
31 ylabel('g/L','fontsize',22)
32 legend('Sustrato experimental','Sustrato Modelo 1','Location','Northeast','fontsize',14)
33 set(gca,'fontsize',18)
34
35 figure
36 plot(t_exp,C_exp(:,3),'s','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
37 hold on;
38 plot(Tv,C(:,3),'linewidth',3)
39 grid on
40 title('Metano: Modelo 1','fontsize',26)
41 xlabel('tiempo,dias','fontsize',22)
42 ylabel('g/L','fontsize',22)
43 legend('Metano experimental','Metano Modelo 1','Location','Northwest','fontsize',14)
44 set(gca,'fontsize',18)
45
46
47
48
```

ANEXO 4. ALGORITMO DE CÁLCULO MATLAB PARA MODELO 2

```

1 function C=Concentracion(b,t)
2 %% C(1)=Cc, C(2)=Cs, C(3)=Cp, b(1)=Ks, b(2)=Kd, b(3)=Kl, b(4)=miu_max, b(5)=m
3
4 Gamma_pc = 1.2101;
5 Gamma_sc = 5.8038;
6
7 C0 = [0.424886 65.636 0.0094]';
8
9 function dCdt=Equations(E,Con)
10 dCdt = zeros(3,1);
11
12 rg = b(4)*Con(1)*Con(2)/(Con(2)+b(1)+((Con(2)^2)/b(3)));
13 rd = b(2)*Con(1);
14 rsm = b(5)*Con(1);
15 rp = Gamma_pc*rg;
16
17 dCdt(1) = rg-rd;
18 dCdt(2) = -Gamma_sc*rg-rsm;
19 dCdt(3) = xp;
20 end
21
22 [E,C] = ode45(@Equations,t,C0);
23 end
24

```

```

1 clear all; close all; clc;
2
3 Doc = xlsread('C:\Users\Hender Amaranato\Desktop\Datos experimentales febrero.xlsx');
4 t_exp = Doc(:,1);
5 C_exp = Doc(:,2:4);
6
7
8 b0 = [0.7913;0.8338;1320000;0.8954;-3.1220];
9 beta = lsqcurvefit(@Concentracion,b0,t_exp,C_exp)
10
11 Tv = linspace(min(t_exp), max(t_exp), 41);
12 C = Concentracion(beta,Tv);
13
14 figure
15 plot(t_exp,C_exp(:,1),'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
16 hold on;
17 plot(Tv,C(:,1),'linewidth',3)
18 grid on
19 title('Biomasa: Modelo 2','fontsize',26)
20 xlabel('tiempo,dias','fontsize',22)
21 ylabel('g/L','fontsize',22)
22 legend('Biomasa experimental','Biomasa Modelo 2','Location','South','fontsize',14)
23 set(gca,'fontsize',18)
24
25 figure
26 plot(t_exp,C_exp(:,2),'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
27 hold on;
28 plot(Tv,C(:,2),'linewidth',3)
29 grid on
30 title('Sustrato: Modelo 2','fontsize',26)
31 xlabel('tiempo,dias','fontsize',22)
32 ylabel('g/L','fontsize',22)
33 legend('Sustrato experimental','Sustrato Modelo 2','Location','Northeast','fontsize',14)
34 set(gca,'fontsize',18)
35
36 figure
37 plot(t_exp,C_exp(:,3),'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g','MarkerSize',12)
38 hold on;
39 plot(Tv,C(:,3),'linewidth',3)
40 grid on
41 title('Metano: Modelo 2','fontsize',26)
42 xlabel('tiempo,dias','fontsize',22)
43 ylabel('g/L','fontsize',22)
44 legend('Metano experimental','Metano Modelo 2','Location','Northwest','fontsize',14)
45 set(gca,'fontsize',18)
46

```

ANEXO 5. DATOS EXPERIMENTALES PARA MODELO 3

Tiempo, h	Biomasa g/L exp.	g/L C_{VA} exp.	Sustrato, g/L exp.	g CH₄/L exp
0	0.424886	0.0720721	65.636	0.00936086
1	0.467723	0.214548	64.9445	0.0288627
2	0.476224	0.249027	64.4286	0.0413438
3	0.489012	0.355467	64.4348	0.053825
4	0.561885	0.53409	63.5687	0.0631858
5	0.617597	0.784785	62.8772	0.0741068
6	0.720519	1.03537	58.8696	0.176556
7	0.814851	1.50217	56.4335	0.259244
8	0.887724	1.82494	53.9959	0.356233
9	0.947722	1.7512	49.6397	0.620157
10	1.123610	1.92971	48.9476	0.629518
11	1.072010	2.25247	44.4163	0.991211
12	1.011850	3.224	42.6774	1.00135
13	1.063260	4.05116	40.4149	1.53648
14	1.191930	6.57213	39.5494	1.89739
15	1.230470	7.54343	39.0334	2.60674
16	1.251840	9.30753	38.8646	3.49264
17	1.264640	10.351	38.1741	4.02855
18	1.281720	11.3584	36.9589	4.91445
19	1.350300	10.6002	35.2206	6.14957
20	1.440340	11.2111	32.957	7.21124
21	1.521800	12.2905	31.5678	8.62135
22	1.573210	12.2529	30.1786	10.2057
23	1.534500	13.6207	29.139	12.4908
24	1.500080	13.7632	25.8291	14.7766
25	1.461370	13.3654	22.1695	15.6618
26	1.439830	14.0844	20.7803	18.2976
27	1.435450	13.3982	19.0419	21.1085
28	1.392450	13.2524	16.2562	24.2686
29	1.362310	12.7823	14.5174	27.2536
30	1.263520	12.4204	14.0009	30.7645
31	1.199060	11.518	12.088	33.5753
32	1.151760	9.96686	9.65143	36.2104
33	1.121630	8.41553	7.56345	38.3205
34	1.082910	7.441	6.87091	39.7314
35	1.031330	6.82683	5.13256	40.7915
36	0.966871	5.96029	4.96474	41.6766
37	0.906697	5.23802	0.957621	42.7368
38	0.855112	4.40752	0.105048	43.4477
39	0.812099	4.08153	0.0977853	43.8086
40	0.747639	3.64754	0.092079	43.8187

ANEXO 6. COEFICIENTES DE RENDIMIENTO ESTEQUIOMÉTRICOS

A P=1 atm, (ϵ)=0.58, pH=6.5-7.5

Relación molar	TEMPERATURA				
	20 °C	25°C	30°C	35°C	40°C
Y _{células/glucosa}	0.254	0.257	0.260	0.263	0.266
Y _{células/metano}	0.107	0.109	0.111	0.112	0.114
Y _{Ccagb/glucosa (bacterias acetogénicas)}	0.205	0.209	0.212	0.216	0.219
Y _{metano/acetato (ácidos grasos volátiles)}	1.564	1.556	1.548	1.538	1.533
Y _{acetato/glucosa}	1.657	1.650	1.645	1.636	1.633