

**MODELAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE METANO A PARTIR DE CO-
DIGESTIÓN ANAEROBIA DE GALLINAZA DE JAULA CON MELAZA DE CAÑA**

**MARLEN EBRAT CARR
SILVIA CAROLINA RÍOS GALVIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**MODELAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE METANO A PARTIR DE CO-
DIGESTIÓN ANAEROBIA DE GALLINAZA DE JAULA CON MELAZA DE CAÑA**

**MARLEN EBRAT CARR
SILVIA CAROLINA RÍOS GALVIS**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de:
Ingeniero Químico**

**DIRECTOR
Humberto Escalante Hernández
Ing. Químico, M. Sc, PhD.**

**CO-DIRECTOR
Liliana Castro Molano
Ing. Química, PhD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Humberto Escalante por creer en nosotras y darnos la oportunidad de pertenecer al gran grupo de investigación de Biotecnología.

A la profesora Liliana Castro por su paciencia, tiempo, dedicación y guía en la realización de este proyecto.

A la profesora Mabel por cada una de sus sugerencias.

A José y Luis por su colaboración, por transmitirnos sus conocimientos en el manejo del laboratorio.

A los eternos colaboradores don Eduardo y don Guillermo, por sacarnos de apuros más de una vez.

Finalmente, a cada uno de los miembros del grupo de investigación de Biotecnología, por ser una especie de familia, por sus sonrisas y palabras de apoyo en cada seminario, haciendo más agradable nuestra instancia.

DEDICATORIA

Primero a Dios por darme la oportunidad y la fortaleza.

A mi madre Aliria, quien es una mujer fuerte y luchadora que me sorprende cada día más, mi mano derecha, gracias por cada uno de esos sabios consejos que me han convertido en la persona que soy. Cada sueño alcanzado por mí es para ti.

A mis tíos Landas, Rosalba, Patricia, Yaneth, Herminia, a mis abuelas Lola y Zoraida por su colaboración y apoyo en este camino.

A mi padre que aunque no esté conmigo yo sé que desde el cielo me guió en este largo trayecto.

A mi compañeros con quienes pase momentos inolvidables y lindas experiencias gracias por sus aportes a lo largo de la carrera.

A mi amiga Andrea Campos aunque estando lejos siempre me apoyo y me ayudo para cumplir este gran sueño, te quiero.

Marlen mi compañera de proyecto, por su paciencia y tolerancia en este trabajo. Sin su ayuda esto no se hubiera podido realizar, me llevo excelente recuerdos negris.

Silvia Carolina

DEDICATORIA

“Hemos ganado mil puntos, un carro blindado y es para morirse de risa”

-La vida es bella.

Esta es una historia sencilla, pero no es fácil contarla. Como en una fábula, hay dolor, y como una fábula, está llena de maravillas y de felicidad... Siempre he conocido un ángel, de cabello corto, tez morena, mirada serena y muy puesta en el horizonte; para éste ser de luz; mi amor invariable, mis triunfos y respetos. A ti Vilma Carr Carr esta dedicatoria, gracias por todo, por lo mucho o por lo poco. Gracias totales.

Familia; ¡hemos ganado!

Marlen.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA (Co-DA).....	19
1.1.1 Variables que regulan el proceso de Co-DA.....	21
1.2 MODELAMIENTO DE LA Co-DA.....	22
2. METODOLOGÍA.....	25
2.1 CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATO, CO-SUSTRATO E INÓCULO.....	25
2.1.1 Sustrato.....	25
2.1.2 Co-sustrato.....	26
2.1.3 Inóculo.....	26
2.2 SELECCIÓN DE UNA RELACIÓN DE MEZCLA PARA Co-DA DE GJ: MC.....	26
2.3 MONITOREO DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA.....	29
2.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO INHIBITORIO DEL NH ₃ SOBRE EL PMB.	30
2.5 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA EL MODELAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN LA Co-DA DE GJ: MC.	30
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	31
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO, CO-SUSTRATO E INÓCULO.....	31
3.2 ENSAYOS DE PBM PARA RELACIONES DE MEZCLA DE GJ:MC.....	32
3.3 MONITOREO DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA.....	33
3.3.1 Evaluación de la cinética de consumo de azúcares y ácidos grasos volátiles del proceso.....	33
3.3.2 Evaluación de la estabilidad del proceso.....	35
3.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO INHIBITORIO DEL NH ₃ SOBRE EL PMB.....	37
3.5 PARÁMETROS CINÉTICOS PARA MODELAMIENTO DE PRODUCCIÓN DE METANO A PARTIR DE LA Co-DA GJ: MC.....	38
3.5.1 Perfil cinético de producción de metano.....	40

4. CONCLUSIONES	43
5. RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas bioquímicas de la digestión anaerobia aplicadas a la Co-DA (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	20
Figura 2. Etapas experimentales para el proceso de Co-DA de GJ: MC.....	25
Figura 3. Rendimientos y análisis estadístico de la Co-DA de GJ: MC para cada	32
Figura 4. Cinética de consumo de ART para Co-DA de GJ: MC y su control.	33
Figura 5. Consumo de AGV para Co-DA de GJ: MC y su control.	34
Figura 6. Relación AGV/AT para Co-DA de GJ: MC y su control.	35
Figura 7. Variación del pH en la Co-DA de GJ: MC y su control.	36
Figura 8. Variación del NTA y N-NH ₃ para Co-DA de GJ: MC y su control.....	37
Figura 9 a. Perfil cinético de metano V _{NTP} para la relación 1:3 y su control.....	40
Figura 9 b. Modelado del rendimiento (Y _{p/s}) para la relación 1:3 y su control. .	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rango óptimo de operación.....	21
Tabla 2. Condiciones de operación para la Co-DA GJ: MC.....	27
Tabla 3. Relaciones de mezclas para Co-DA de GJ: MC.....	28
Tabla 4. Variables monitoreadas a la relación de GJ: MC y su control.....	29
Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de la GJ, MC y EB	31
Tabla.6 Parámetros cinéticos para la Co-DA de GJ: MC	38

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Protocolo para la recolección de muestras de gallinaza de jaula	51
ANEXO B. Caracterización fisicoquímica de la gallinaza de jaula	52
ANEXO C. Método de desplazamiento alcalino.....	53
ANEXO D. Determinación de la concentración de azúcares reductores totales (ART)	55
ANEXO E. Determinación de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) y alcalinidad total (AT)	57
ANEXO F. Determinación de los sólidos totales fijos (ST) y volátiles (SV) en muestras sólidas y semisólidas	59
ANEXO G. Determinación del N-Amoniacal	60
ANEXO H. Registro fotográfico	61

NOMENCLATURA

- AGV: ácidos grasos volátiles (mg/L)
- ART: azúcares reductores totales (mg/mL)
- AT: Alcalinidad Total (mg CaCO₃/L)
- Co-DA: Co-digestión anaerobia
- DA: Digestión anaerobia
- DNS: Dinitrosalisílico
- EB: Estiércol Bovino
- GJ: Gallinaza de jaula
- MC: Melaza de Caña
- NTA: Nitrógeno total amoniacal
- N-NH₃: Amoniacal libre
- N-NH₄⁺: Ion de amonio
- PBM: Potencial de biometanización
- RIS: Relación inóculo-sustrato
- ST: Sólidos totales
- SV: Sólidos volátiles
- V_{NTP}: Volumen a condiciones estándar
- Y_{P/S}: Rendimiento de la producción de biogás (m³ biogás/ Kg de SV)

RESUMEN

TÍTULO: MODELAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE METANO A PARTIR DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE GALLINAZA DE JAULA CON MELAZA DE CAÑA*

AUTORES: MARLEN EBRAT CARR, SILVIA CAROLINA RÍOS GALVIS**

PALABRAS CLAVES: Gallinaza de jaula, Melaza de caña, Co-Digestión, Cinética, Modelamiento.

CONTENIDO:

La gallinaza de jaula (GJ) es el residuo más representativo de las explotaciones avícolas y la melaza de caña es un subproducto de la industria azucarera (MC). Tienen la capacidad de lograr un equilibrio en nutrientes cuando se mezclan para producir metano a través de la Co-digestión anaerobia (Co-DA). En el presente estudio se investigó el efecto de la Melaza de caña sobre la biodegradación de la gallinaza de jaula. Para ello se realizaron ensayos de biometanización con diferentes relaciones, escogiendo la mejor; luego se estudió la estabilidad del sistema mediante la evaluación del pH y la capacidad Buffer y finalmente se hallan las constantes de desintegración y velocidades de biodegradabilidad necesarias para desarrollar el modelo cinético de primer orden para la Co-Digestión anaerobia de GJ con MC.

Los experimentos se llevaron a cabo en reactores Batch con una temperatura de 39°C. Durante la experimentación se monitorearon las variables de AGV, ART, pH y AT, además se determinó el efecto de la inhibición por amonio. Los resultados mostraron que la mejor relación fue la 1:3 con un rendimiento de 0,47 m³ CH₄/kg de SV ad, la estabilidad del proceso mejoró significativamente con la adición de la melaza de caña, disminuyendo la concentración de amonio en un 88%. Se evidencia que el comportamiento cinético de primer orden, se ajusta apropiadamente a los datos experimentales de un proceso de Co-digestión anaerobia de gallinaza de jaula.

*Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Química. Escuela de Ingeniería Química. Director Humberto Escalante Ing. Químico PhD. Codirectora Liliana Castro Molano Ing. Química, PhD.

ABSTRACT

TITLE: MODELING OF THE PRODUCTION OF METHANE FROM ANAEROBIC CO-DIGESTION OF POULTRY MANURE WITH CANE MOLASSES *

AUTHORS: MARLEN EBRAT CARR, SILVIA CAROLINA RIOS GALVIS **

KEY WORDS: Poultry manure, molasses of sugarcane, Co-digestion, kinetics, modeling.

CONTENT:

Poultry manure (PM) is the most representative of the poultry holdings residue and cane molasses is a sub product of the sugar industry (SMC). They have the ability to achieve a balance of nutrients when mixed to produce methane by anaerobic Co-digestion (A-CoD). In the present study is investigated the effect of the cane molasses on the biodegradation of the manure of cage. In order to do this, biomethanisation tests were carried out with different rates, choosing the best; then, the stability of the system was studied through the evaluation of pH and Buffer capacity, and finally, constants of disintegration and biodegradability speeds needed to develop first-order kinetic model for the anaerobic Co-digestion of PM with MC were found.

The experiments were carried out in Batch reactors with a temperature of 39° C. AGV, ART, pH and AT variables were monitored during the experimentation, also was determined the effect of inhibition by ammonium. The results showed that the best ratio was 1:3 with a yield of 0.47 m³ CH₄/kg of SV ad, the stability of the process significantly improved with the addition of the cane molasses, decreasing the concentration of ammonium by 88%. It is evident that the kinetic behavior of first order, properly fits the experimental data of a process of anaerobic Co-digestion of poultry manure.

*Thesis

**Faculty of Engineering Physic-chemical. School of Chemical Engineering. Director Humberto Escalante Chemical Engineer Ph.D. Co-director Liliana Castro Chemical Engineer Ph.D

INTRODUCCIÓN

La producción de energía a partir de la biomasa vía digestión anaerobia (DA) ofrece una alternativa renovable a los combustibles fósiles, teniendo en cuenta la enorme cantidad de residuos orgánicos generados en las actividades agro-industriales, pecuarias y municipales (Pagés-Díaz *et al*, 2011). Durante la DA más del 90% de la materia orgánica presente en la biomasa se transforma a metano, debido a la actividad de diferentes grupos microbianos implicados en éste bioproceso (Mata-Álvarez *et al*, 2014). No obstante, esta tecnología permite estabilizar la biomasa, reducir olores y emisiones de gases efecto invernadero a bajo costo operacional y con balance de energía positivo (Ward, *et al.*, 2008).

Actualmente diversos residuos han sido estabilizados por DA, siendo los estiércoles, lodos residuales y efluentes industriales los sustratos más utilizados a nivel mundial (Li *et al*, 2014). En Colombia, el sector avícola ha impulsado la inclusión de esta tecnología como alternativa de disposición final de la Gallinaza de Jaula (GJ) y obtención de energía adicional para sus procesos de explotación (Sierra *et al.*, 2013). La GJ es considerada una biomasa tipo estiércol y es el residuo más representativo de las explotaciones avícolas, al generarse 3'436.204 ton/año (Escalante *et al.*, 2010).

La máxima producción de metano o rendimiento teórico obtenible a partir de GJ corresponde a 0,47 m³/kg sólidos volátiles (Li *et al*, 2014). Sin embargo, estudios reportan valores de producción entre 0,13-0,35 m³ CH₄/kg sólidos volátiles debido a inhibiciones asociadas a la elevada concentración de iones amonios, producto de la biodegradación de las proteínas y la urea presente en el sustrato (Sierra *et al.*, 2013; Portal *et al.*, 2013). Una alternativa emergente para mejorar el rendimiento del proceso de digestar GJ, es la Co-digestión Anaerobia (Co-DA). Esta tecnología consiste en la digestión conjunta de dos o más sustratos con características

complementarias. La Co-DA maximiza la recirculación de nutrientes y aprovechamiento de la biomasa al integrar la gestión de diferentes residuos (Pagés-Díaz *et al.*, 2014). Li *et al.* (2013), investigaron la Co-DA de residuos de maíz con GJ, obteniendo un aumento en el rendimiento del 12%. (Wang *et al.* 2012), plantearon la Co-DA de una mezcla de 40% estiércol bovino, 40% gallinaza y 20% paja de trigo aumentando la producción de metano en un 46%. Estas investigaciones demuestran la efectividad de la Co-DA para aumentar el rendimiento del proceso de producción de metano a partir de GJ.

Un aspecto importante en Co-DA es el criterio de selección del co-sustrato. El co-sustrato se selecciona con base a su capacidad para suplir la falta de nutrientes del sustrato, ajustar la relación C/N a valores óptimos (entre 20-30), facilidad de transporte y valor económico (Mata-Álvarez *et al.*, 2014). Un co-sustrato atractivo para la Co-DA de la GJ es la melaza de caña (MC). La MC es un subproducto de la industria azucarera, posee un bajo costo comercial y un alto contenido de carbono en forma de azúcares fermentables (sacarosa, glucosa, fructosa y rafinosa) y otros compuestos solubles que permiten balancear la relación C/N y mitigar el efecto inhibitorio por amonio (Fajardo *et al.*, 2012).

La Co-DA es actualmente el foco de investigación en cuanto al tratamiento de residuos. Los beneficios de la Co-DA se han atribuido a la capacidad del co-sustrato para diluir de la concentración de compuestos inhibidores, ajustar de la relación C/N y mejorar la humedad del medio (Mata-Álvarez *et al.*, 2014). Sin embargo, existe poco conocimiento acerca de cómo el co-sustrato afecta la velocidad de biodegradabilidad del sustrato en términos de producción de metano (Astals *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2013). En estos casos, es necesario contar con un modelo matemático que permita reproducir los valores experimentales para evaluar la cinética de la producción metano en el proceso (El-Mashad *et al.*, 2013).

Los modelos de primer orden son útiles para predecir el rendimiento del proceso de DA y para el diseño de biodigestores. Cada modelo depende del tipo de sustrato y condiciones de operación del proceso, lo cual se representa matemáticamente en el cálculo de la constante de desintegración (K_{dis}) (Kythreotou *et al.*, 2014). Este parámetro cinético, permite hacer estudios relacionados directamente con la velocidad de degradación del sustrato y el rendimiento en la producción de metano (Zaher *et al.*, 2009).

Con base en lo anterior, el objetivo de este estudio fue modelar la producción de metano a partir de la co-digestión anaerobia de gallinaza de jaula con melaza de caña. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la melaza de caña, como co-sustrato, sobre la biodegradación de la gallinaza de jaula.

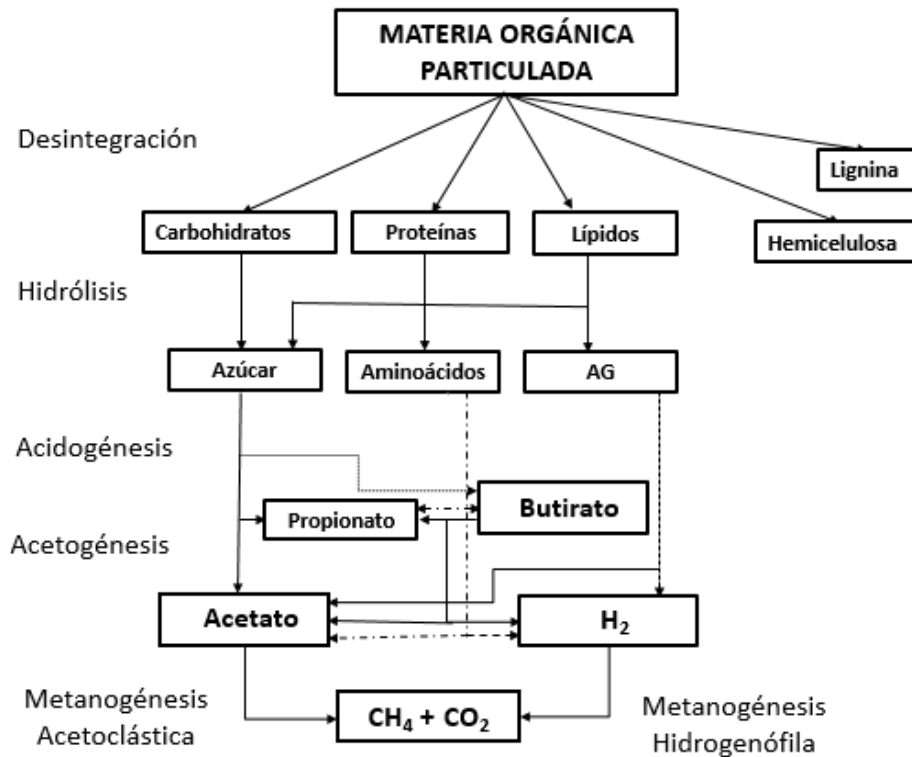
1.1 CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA (Co-DA)

La Co-DA es la digestión anaerobia de una mezcla entre dos o más sustratos con características complementarias, compensando las carencias de cada uno de los sustratos por separado, mejorando los rendimientos en la producción de biogás (Mata-Álvarez *et al.*, 2000). Debido a la mezcla de diferentes tipos de residuos se corre el riesgo de introducir sustancias tóxicas o inhibidoras al bioproceso, por lo que es necesario seleccionar una excelente relación entre las mezclas de sustrato y co-sustrato con el fin de favorecer el sinergismo entre el balance de nutrientes, humedad, y los microorganismos presentes en el sistema (Mata-Álvarez *et al.*, 2010).

La Co-DA de residuos agroindustriales como la GJ y MC, es descrita como un proceso secuencial que involucra diferentes consorcios microbianos que actúan en sintrofia utilizando rutas que permiten la degradación de la materia orgánica hasta metano. En la figura 1, se especifican las rutas metabólicas que intervienen en dicha

transformación, no obstante el proceso completo se puede resumir en dos fases principales. En la primera fase (hidrológica-acidogénica) las bacterias hidrolíticas degradan el material orgánico insoluble y los compuestos de alto peso molecular como los polisacáridos, carbohidratos, lípidos y proteínas, para luego ser transformados por acción de las bacterias acidogénicas hasta ácidos grasos volátiles, entre los más comunes están; ácido acético, butírico y propiónico. En la segunda fase (acetogénica-metanogénica) las bacterias acetogénicas reducen los ácidos grasos volátiles hasta ácido acético e hidrógeno, quienes son transformados a dióxido de carbono y metano por la acción de las bacterias archa-metanogénicas (Angelidaki *et al.*, 2011).

Figura 1. Etapas bioquímicas de la digestión anaerobia aplicadas a la Co-DA (Batstone *et al.*, 2002)



Por otra parte, la velocidad del proceso también está limitada por la etapa más lenta, bien sea la hidrolítica o la metanogénica, que depende de la composición intrínseca de cada sustrato. Para sustratos solubles, la fase limitante suele ser la metanogénesis, mientras que en los casos donde la materia orgánica está en forma insoluble, la fase limitante es la hidrólisis (Batstone *et al.*, 2002).

1.1.1 Variables que regulan el proceso de Co-DA

La Co-DA es susceptible a sufrir cambios en su rendimiento debido a la variación de parámetros como: azúcares reductores totales (ART), ácidos grasos volátiles (AGV), alcalinidad total (AT), relación inóculo/sustrato (RIS), temperatura (mesofílica) y pH. En la Tabla1, se presenta un consolidado de los valores óptimos para las variables de operación de la Co-DA.

Tabla 1. Rango óptimo de operación.

Parámetro	Rango óptimo	Referencia
pH	6,5 – 7,5	Campos <i>et al.</i> , 2001
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2500 - 5000 6000-8000	Venegas <i>et al.</i> , 2014
AGV (mg/L)	1-3	Appels <i>et al.</i> , 2008
ART(mg/mL)	20-45°C	Angelidaki <i>et al.</i> , 2010
Temperatura (°C)		Lorenzo <i>et al.</i> , 2005

Dentro de los factores que regulan la Co-DA, también se encuentran los compuestos inhibidores como el nitrógeno amoniacal, causal de la baja producción de metano y la inestabilidad del proceso. El nitrógeno total amoniacal (NTA) es producto de la

biodegradación de la materia nitrogenada primordialmente proteínas y urea presente en el sustrato (Astal *et al.*, 2012; Abouelenien *et al.*, 2010). Sus dos formas principales son el ion amonio ($N-NH_4^+$) y amoníaco libre ($N-NH_3$).

$$NTA = [NH_3] + [NH_4^+]$$

El $N-NH_3$ es la causa principal de la inhibición de la Co-DA, debido a su alta permeabilidad en la membrana celular bacteriana. (Rajagopal *et al.*, 2013).

Concentraciones de amoníaco mayores a un rango de 4051-5734 mg NH_3-NL^{-1} llevan a una inestabilidad del sistema (Chen *et al.*, 2008). El desequilibrio del proceso debido al amoníaco se ve reflejada en una acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) lo cual conduce a una disminución del pH (Astal *et al.*, 2012).

1.2 MODELAMIENTO DE LA Co-DA.

En ingeniería, el modelamiento resulta una herramienta valiosa en el diseño, control y optimización del proceso, la importancia de estos modelos radica en la capacidad de reproducir un comportamiento experimental en un simulador, de manera clara y cuantificable. Contar con un modelo cinético, permite ahorrar tiempo y dinero, también permite definir los mejores parámetros de operación para control óptimo de los procesos de estabilización de la biomasa residual (Batstone *et al.*, 2002; Derbal *et al.*, 2009).

El modelamiento de los procesos de bioconversión como la Co-DA es muy complejo. Sin embargo en el 2002 el grupo de modelamiento matemático de procesos biológicos IWA (*International Water Association*), desarrolló un modelo estandarizado llamado *Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1)* donde se incluye una etapa de desintegración de la materia orgánica particulada como la mostrada

en la figura 1, facilitando significativamente el modelamiento del proceso. (Batstone *et al.*, 2002; Zaher *et al.*, 2009)

La desintegración es una etapa previa a la hidrólisis, que consiste en el rompimiento de material orgánico complejo formando carbohidratos, proteínas y lípidos en suspensión, así como una fracción de materia inerte tanto en suspensión como soluble. Se expresa como un proceso de primer orden respecto a la concentración de materia orgánica no inerte en suspensión. La desintegración de los sustratos repercute en la cinética del proceso (Derbal *et al.*, 2009), esto se refleja en la constante de desintegración. Por lo anterior, es imprescindible el planteamiento cinético, así:

$$\frac{ds}{dt} = -k_{dis} * S \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\frac{ds}{s} = -k_{dis} dt \quad (\text{Ec. 2})$$

Separando variables e integrando y teniendo en cuenta la relación existente entre el sustrato biodegradable y el metano generado.

$$\int_{\beta_{\infty}}^{\beta_{\infty}-\beta(t)} \frac{ds}{s} = -k_{dis} \int_0^t dt \quad (\text{Ec. 3})$$

Se obtiene la expresión:

$$\ln \frac{\beta_{\infty}-\beta(t)}{\beta_{\infty}} = -k_{dis} * t \quad (\text{Ec. 4})$$

Simplificando la ecuación la ecuación anterior:

$$\beta_{(t)} = \beta_{\infty}(1 - e^{-K_{dis}*t}) \quad (\text{Ec. 5})$$

Dónde: $\beta_{(t)}$ es el volumen de metano acumulado específico [$\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg SV}$ adicionados], β_{∞} es el máximo volumen de CH_4 específico o rendimiento producido

[m³ CH₄/kg SV adicionados] durante el tiempo de Co-DA, **K_{dis}** es la Constante de desintegración de primer orden [días⁻¹], **t**= tiempo en días (Abouelenien *et al.*, 2010)

$$r_{dis} = k_{dis} * X_C \quad (\text{Ec. 6})$$

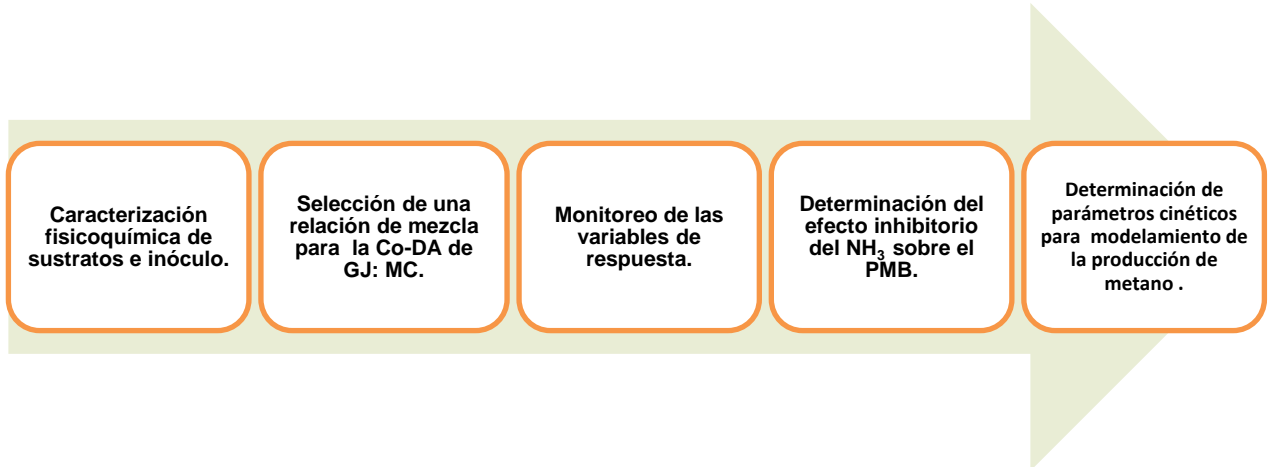
Dónde: **X_c** corresponde a la materia orgánica (GJ)/Volumen de operación [g DQO/mL], **K_{dis}** es la constante de desintegración [d⁻¹], y **r_{dis}** la velocidad de desintegración o de biodegradabilidad [g DQO/mL*d] (Raposo *et al.*, 2009)

Con lo anterior, se deduce que la constante de desintegración **K_{dis}** está directamente relacionada con el rendimiento en la producción de metano y la velocidad de biodegradabilidad de cada sustrato (Raposo *et al.*, 2009; Lubken *et al.*, 2007).

2. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental se llevó a cabo de la siguiente manera:

Figura 2. Etapas experimentales para el proceso de Co-DA de GJ: MC



2.1 CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATO, CO-SUSTRATO E INÓCULO

2.1.1 Sustrato

Para el proceso de Co-DA se empleó como sustrato la GJ recolectada en la empresa Incubadora Santander S.A, localizada en el municipio de Girón-Santander. El protocolo de toma de muestra de GJ se presenta en el anexo A. Una vez terminada la recolecta se conservaron las muestras en cierres herméticos, posteriormente fueron refrigeradas a 4°C en las instalaciones del laboratorio de biotecnología de la escuela de Ingeniería Química en la Universidad Industrial de Santander, para su posterior caracterización según el protocolo requerido de la *APHA* (American Public Health Association, 1998).

2.1.2 Co-sustrato

El Co-sustrato empleado en la Co-DA fue MC diluida al 10%. La utilización en específico de este co-sustrato, se debe a su alta disponibilidad como efluente y su característica de fuente de carbono. No obstante, la adición de MC a sustratos con alto contenido de nitrógeno, pero bajo en carbono como la GJ, representa una alternativa prometedora para el mejoramiento de la relación C/N del proceso (Xie, 2012). La muestra de MC se obtuvo de un expendio de suministros agroindustriales y fue conservada a temperatura ambiente en las instalaciones del laboratorio de biotecnología de la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad Industrial de Santander, para su posterior caracterización, según el protocolo requerido de la *APHA* (American Public Health Association, 1998).

2.1.3 Inóculo

El inóculo utilizado en el proceso fue estiércol bovino (EB), éste se recolectó en los establos del frigorífico Vijagual en el municipio de Rionegro – Santander. Posteriormente fue almacenado en un biorreactor con el propósito de potencializarlo y reducir al mínimo la materia orgánica endógena. Se realizó una caracterización fisicoquímica al EB según el protocolo requerido de la *APHA* (American Public Health Association, 1998).

2. 2 SELECCIÓN DE UNA RELACIÓN DE MEZCLA PARA Co-DA DE GJ: MC.

El rendimiento del proceso fue determinado experimentalmente mediante ensayos PBM (potencial de biometanización) en la Co-DA de GJ y MC a diferentes relaciones durante un periodo de 30 días. Los ensayos se llevaron a cabo mediante un proceso discontinuo en 15 biodigestores, que posteriormente fueron gasificados con N₂ durante un minuto, con el fin de desplazar por completo el oxígeno y

garantizar la anaerobiosis en el sistema, bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación para la Co-DA GJ: MC.

Parámetro	Unidades	Valor
Temperatura	°C	39 ± 2
Volumen del biodigestor	mL	50
RIS	g SV / g SV	2
Agitación	—	Manual e intermitente

Para establecer la Relación Inóculo/Sustrato (RIS), se agregó la misma cantidad de carga orgánica de mezcla de GJ: MC con una cantidad fija de inóculo. Teóricamente este parámetro afecta la cinética de biodegradación del sustrato, por eso se recomiendan valores entre 1,5 -2 (Sierra *et al.*, 2013). Para la experimentación se utilizó una RIS de 2, garantizando una mayor estabilidad en el proceso (Li *et al.*, 2013).

La experimentación se realizó por triplicado, efectuándose un experimento blanco con una cantidad fija de inóculo y volumen de operación completado con agua destilada, esto se hizo con el fin de evaluar el comportamiento de la producción de biogás por la adición del co-sustrato. La producción de biogás se determinó mediante el método de desplazamiento alcalino que se presenta en el anexo C; según protocolos requeridos por APHA (American Public Health Association, 1998). Previamente, los biodigestores fueron cargados con las mezclas de GJ y MC en distintas relaciones másicas expresadas en términos de SV, con su respectivo volumen de operación especificadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Relaciones de mezclas para Co-DA de GJ: MC

Relaciones GJ:MC		Valor en g-SV para Co-DA GJ: MC		Volumen de operación (mL)
Sustrato	Co-sustrato	GJ	MC	
1	0	0,34	0	36,5
3	1	0,26	0,09	37,1
1	1	0,17	0,17	37,6
1	3	0,09	0,26	38,1
0	1	0	0,34	38,6

En general para el desarrollo experimental se tuvieron en cuenta las relaciones proporcionales de GJ: MC de: 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 y 0:1 como se muestra en la Tabla 3 con sus respectivos valores en términos de gramos de SV adicionados, donde las relaciones 1:0 y 0:1 corresponden al control (DA) de sustrato y co-sustrato respectivamente.

Finalmente en ésta etapa, para seleccionar la relación más adecuada, se tuvo en cuenta como variable de respuesta el volumen de metano a condiciones normales de temperatura y presión (V_{NTP}) expresado en mL CH_4 , y el PBM reflejado en el rendimiento de producción de biogás ($Y_{P/S}$), que se obtiene mediante la siguiente expresión matemática:

$$Y_{P/S} = \frac{\text{Volumen de Producto formado}}{\text{Masa de Sustratos consumido}} \quad (\text{Ec. 7})$$

La ecuación 7 representa el cálculo del $Y_{P/S}$ para las Co-DA y corresponde al cociente del volumen acumulado de metano, a condiciones normales, con respecto a la cantidad de carga orgánica adicionada de mezcla ente GJ y MC, expresado en

m³ de CH₄/ Kg de SV agregados. El análisis estadístico de los datos se realizó con el software *StatGraphics plus 5.1*, StatPoint Inc. (Virginia, EE.UU), teniendo presente restar el rendimiento del experimento blanco, para determinar el rendimiento total de la producción de biogás (Li *et al.*, 2013).

2.3 MONITOREO DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA.

Con el objetivo de monitorear la evolución y estabilidad de la Co-DA de GJ: MC, se puso en marcha un experimento de co-digestión, utilizando la mejor relación GJ: MC, seleccionada de la etapa anterior y un experimento de digestión (sólo GJ), como control. Estos experimentos se llevaron a cabo a las condiciones de operación de la Tabla 2, en un proceso discontinuo con 56 biodigestores. Durante 30 días, se cuantificaron las variables; ART, AGV, AGV/AT, pH, ST, SV, con una periodicidad de muestreo de cada 5 días. La Tabla 4 muestra las variables de respuesta monitoreadas de la co-digestión y su control, la periodicidad de medición y el método analítico empleado.

Tabla 4. Variables monitoreadas a la relación de GJ: MC y su control.

Variable monitoreada	Unidad	Método analítico
ART	mg/mL	Colorimétrico; ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS) (Anexo D)
AGV	mg/L	Titulación (Anexo E)
AT	mgCaCO ₃ /L	Titulación (Anexo E)
SV, ST	g/L	Gravimétrico (Anexo F)
pH	-----	Potenciométrico/NTC 5167

2.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO INHIBITORIO DEL NH₃ SOBRE EL PMB.

El NTA: amonio libre (N-NH₃) y amonio disuelto (N-NH₄) fue cuantificado por medio de un electrodo de amonio (pH/mV CRISON MicropH 2002) descrito en el anexo G. La concentración de amonio libre fue calculada mediante la Ecuación 8

$$N - NH_3 = \frac{NTA \cdot 10^{pH}}{6344 \cdot e^{\frac{T(K)}{10} + 10pH}} \quad (\text{Ec. 8})$$

La influencia de NH₃ sobre la degradación anaerobia de la GJ se describió por la Ecuación 9 tomada del modelo cinético *Anaerobic Digestion Model N°1*.

$$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{NH_3}}{K_{I,NH_3}}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde, I_{NH_3} es un valor representativo de inhibición por amonio, S_{NH_3} corresponde a la máxima concentración de amonio libre, K_{I, NH_3} es la constante de inhibición equivalente a 260 mg/L (Astal *et al*, 2012).

2.5 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA EL MODELAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN LA Co-DA DE GJ: MC.

La curva de producción de metano que resulta del manejo de los datos obtenidos mediante los ensayos PBM en la Co-DA de GJ: MC, permite la estimación de la constante de desintegración (K_{dis}) y la velocidad de biodegradabilidad, debido a que la transformación de la materia orgánica particulada (etapa de desintegración) sigue una cinética de primer orden, descrita por la Ecuación 5.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO, CO-SUSTRATO E INÓCULO

Las características fisicoquímicas del sustrato, Co-sustrato e inóculo en la Co-DA se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de la GJ, MC y EB

Parámetro	Unidades	GJ	EB	MC
pH	---	7,69	7,54	5,39
AGV	mg/L	16680	540	3420
AT	mg CaCO ₃	14000	1000	----
ST	g/Kg	152,49	32	73,7
SV	g/Kg	78,41	20	64,24
Densidad	g/mL	1,05	1	1,02
Relación C/N	----	5,84	----	----
NTA	mg/L	1000	600	50

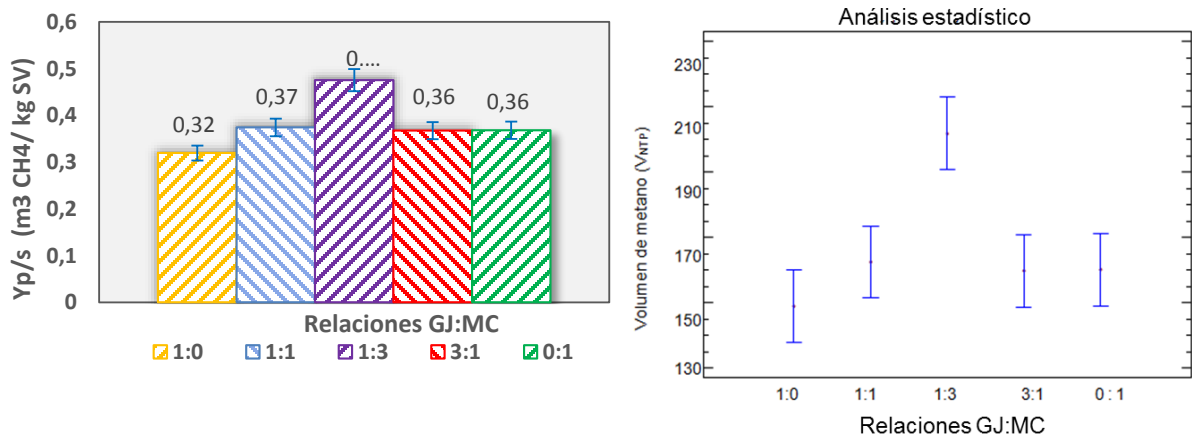
La concentración de sólidos totales y sólidos volátiles disponible en la GJ y MC son apropiados para la estabilización de estos residuos mediante su Co-DA. La concentración de ácidos grasos volátiles para el inóculo son bajas al ser comparadas con la concentración para la GJ y MC. En este sentido, el inóculo tendrá un efecto de dilución permitiendo que el proceso tenga un arranque con niveles bajos de inhibición (concentraciones de ácidos grasos volátiles menores de 8000 mg/L) (Cirne *et al.*, 2007). Efectos similares se presentan para el amonio al comparar la concentración en el inóculo con los valores de concentración para la MC y GJ. Además se reporta una alta alcalinidad total de la GJ que también ayuda a amortiguar la inhibición por ácidos grasos volátiles. Para el estiércol bovino y la

GJ los pH se encuentran en los rangos adecuados para la Co-DA encontrados en la literatura (Raposo *et al.*, 2006).

3.2 ENSAYOS DE PBM PARA RELACIONES DE MEZCLA DE GJ:MC

En la figura 3 se presenta los rendimientos en la producción de metano y el análisis estadístico para cada una de las relaciones de mezclas utilizadas en la Co-DA de GJ con MC.

Figura 3. Rendimientos y análisis estadístico de la Co-DA de GJ: MC para cada relación.



Los valores de rendimiento obtenidos son similares a los teóricos; 0,35-0,415 m³ CH₄/ kg SV para materia orgánica formada por carbohidratos (Angelidaki *et al.*, 2011). El mayor PBM fue alcanzado por la relación 1:3 igual a 0,47 m³ CH₄/ kg SV, para la 1:1 fue de 0,37 m³ CH₄/ kg SV mientras que las relaciones 3:1 y 1:1 obtuvieron un rendimiento de 0,36 m³ CH₄/ kg SV adicionados, por debajo de todas las relaciones se encuentra la 1:0 con un rendimiento de 0,32 m³ CH₄/ kg SV que corresponde al control de GJ. Al realizar el análisis estadístico (comparación de medias) del volumen acumulado de metano, se mostró que existe diferencias

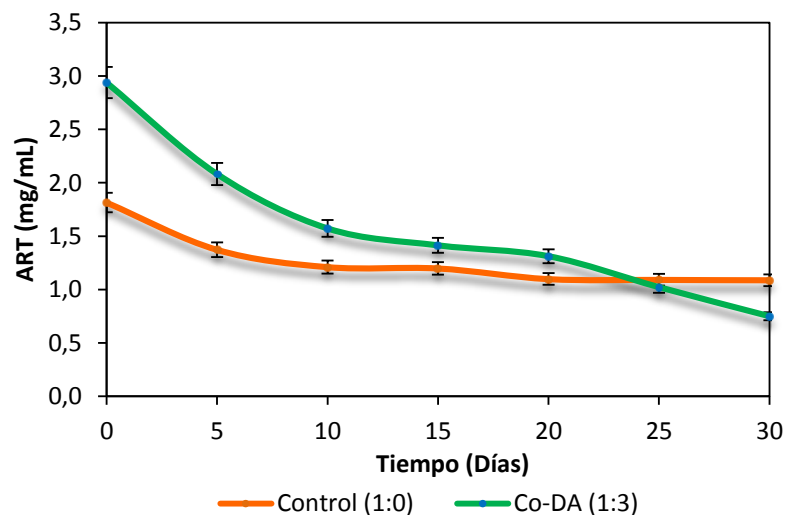
significativas entre cada uno de los experimentos para un valor de $p = 0,0016$ con un índice de confiabilidad del 95%. Lo anterior indica que la adición del co-sustrato a la digestión de la GJ mejora significativamente los rendimientos en la producción de metano.

3.3 MONITOREO DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA.

3.3.1 Evaluación de la cinética de consumo de azúcares y ácidos grasos volátiles del proceso.

La figura 4, describe el consumo de ART, en la Co-DA de GJ: MC para la relación 1:3 y su control (DA), durante 30 días de operación.

Figura 4. Cinética de consumo de ART para Co-DA de GJ: MC y su control.

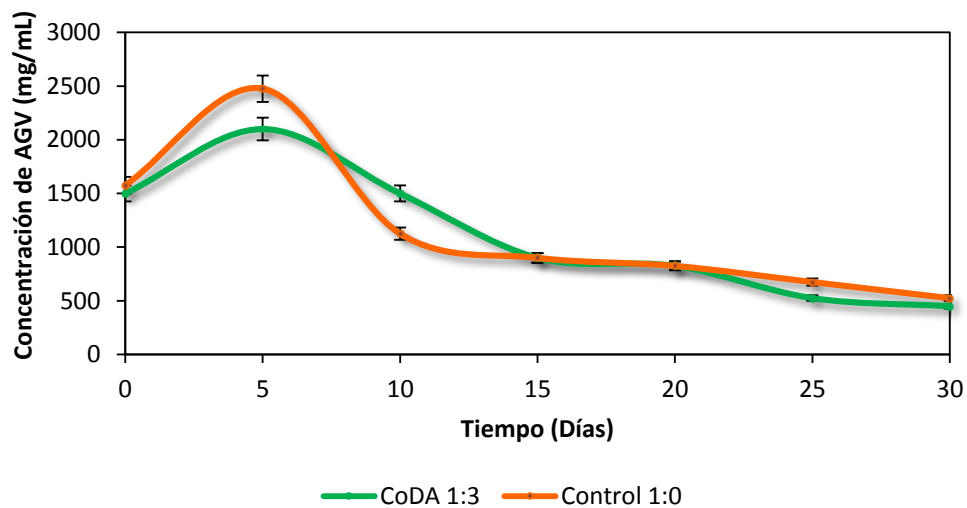


El consumo de ART a través del tiempo indica un arranque y evolución adecuada de la etapa hidrolítica de los procesos de bioconversión de materia orgánica (Angelidaki *et al.*, 2011). En el arranque del proceso la concentración de ART para

el control y Co-DA de GJ fue de 1,8 y 2,9 mg/mL respectivamente. Entre los cinco y diez primeros días de biodegradación anaerobia, se evidencia una mayor actividad hidrolítica por parte del consorcio microbiano, tanto para la Co-DA y su control, luego disminuye la velocidad de consumo hasta mantenerse constante. Al final de la experimentación la concentración de ART para la Co-DA fue de 0,7 mg/mL y en el control fue de 1,1 mg/mL, con un consumo mayor del 74% en la Co-DA respecto al control que fue del 40%.

La figura 5 muestra el consumo de AGV en la Co-DA de GJ: MC para la relación 1:3 y su control (1:0), durante 30 días de operación.

Figura 5. Consumo de AGV para Co-DA de GJ: MC y su control.



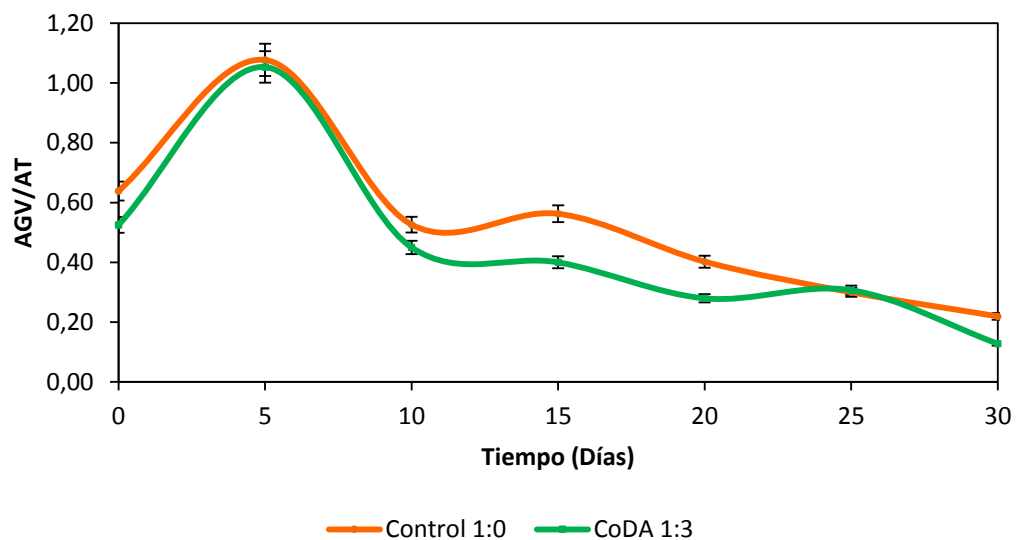
El consumo de AGV representa el inicio de la etapa acidogénica del proceso (González *et al.*, 2005). Durante el comienzo del proceso la concentración de AGV fue de 1500 y 1575 mg/L para el control y Co-DA respectivamente. Durante los cinco primeros días la concentración de AGV en la Co-DA incremento hasta 2100 mg/L y para el control fue de 2500 mg/L además coincide con una disminución en el pH. A partir del día decimo tanto para la Co-DA y su control empieza una

disminución de AGV lo que demuestra que hay una actividad del consorcio microbiano encargado de reducir los ácidos a metano. Para ambos experimentos se denota consumo de ácidos grasos volátiles lo cual se evidencia en la concentración final de AGV del día 30 para el control fue de 525 mg/L y de 450 mg/L para la Co-DA. En la Co-DA el consumo fue mayor con un 70% a comparación de su control el cual fue de 66,6%. Los datos obtenidos están por debajo de la concentración mínima de inhibición de 6000 mg/L de AGV (Appels *et al.*, 2008).

3.3.2 Evaluación de la estabilidad del proceso.

La figura 6 representa la relación AGV/AT para la Co-DA de la proporción 1:3 de GJ: MC y su control (1:0), durante 30 días de operación.

Figura 6. Relación AGV/AT para Co-DA de GJ: MC y su control.

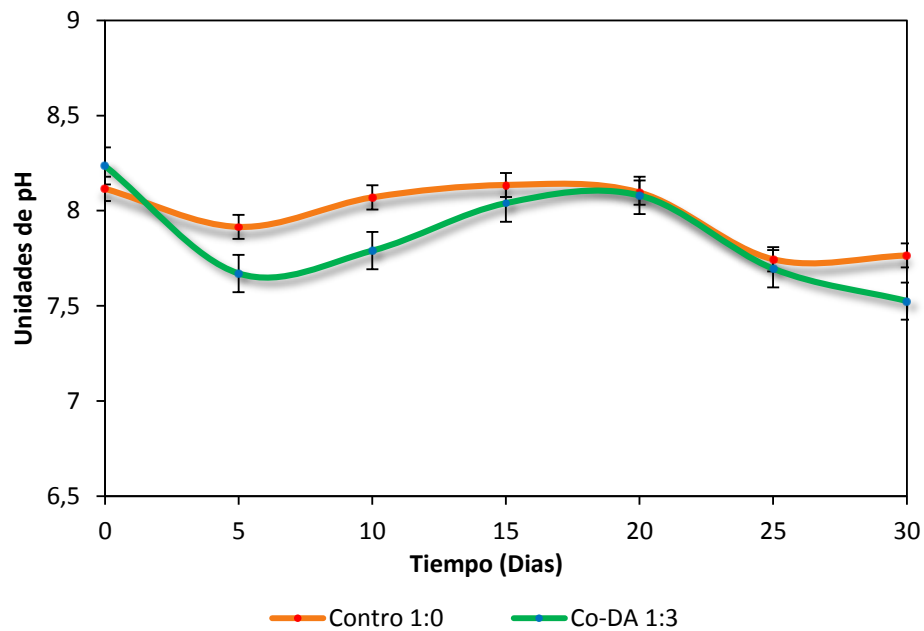


La relación AGV/AT es usada como un indicador de la estabilidad del proceso (Jiménez *et al.*, 2004). Los valores de arranque para la capacidad buffer fueron 0,64 y 0,53 para la Co-DA y su control respectivamente. Durante los cinco días de digestión la relación AGV/AT incrementó alcanzando valores 1,08 para la Co-DA y

1,05 para el control. Luego, los valores descendieron apropiadamente hasta estabilizarse 0,22 en la Co-DA y 0,13 para el control. Relaciones de AGV/AT superiores a 0,8 indican que no hay balance entre la población de microorganismos acidogénicos y metanogénicos (Wan *et al.*, 2011). Los procesos anaerobios alcanzan la estabilidad en rangos de AGV/AT 0,2-0,8 logrando para ambos casos una buena capacidad buffer probablemente por aumentos progresivos en la concentración de amonio durante los primeros días de digestión el cual actúa como una base fuerte en el medio (Angelidaki *et al.*, 2003; Yenigun *et al.*, 2013).

La figura 7 Describe la variación del pH la Co-DA para de la proporción 1:3 de GJ: MC y su control (1:0), durante los 30 días de operación.

Figura 7. Variación del pH en la Co-DA de GJ: MC y su control.



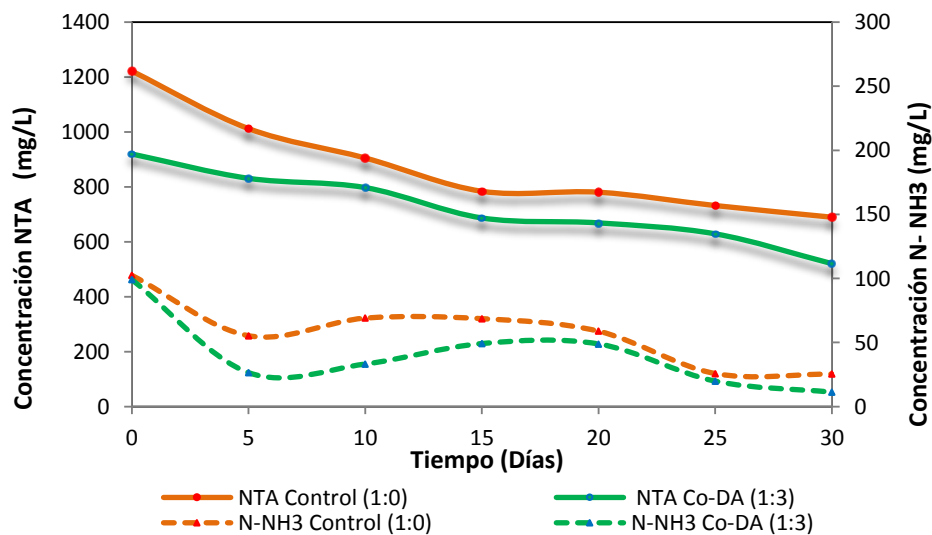
Los cambios de pH, se asocian a variaciones en la concentración de AGV. Para el control, el pH comienza a partir de 8,1, luego disminuye hasta 7,6 por la máxima concentración de AGV alcanzada durante los primeros cinco días de biodegradabilidad

anaerobia. A partir del día quinto, el pH empieza a incrementar, hasta llegar a estabilizarse en un valor aproximado de 8,08. Igualmente para la Co-DA, el pH desciende 8,2 a 7,67, luego incrementa gradualmente hasta estabilizarse en un valor aproximado de 8,08. Tanto para la Co-DA como su control el pH se mantuvo en un rango adecuado para el crecimiento de las bacterias arquea-metanogénicas (Raposo *et al.*, 2009)

3.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO INHIBITORIO DEL NH₃ SOBRE EL PMB.

La figura 8. Muestra la variación de la concentración de Nitrógeno total amoniacal (NTA) y la concentración de amonio libre (N-NH₃) de la Co-DA de la proporción 1:3 y su control.

Figura 8. Variación del NTA y N-NH₃ para Co-DA de GJ: MC y su control



La concentración de nitrógeno total amoniacal (NTA) al inicio del proceso fue de 1222 mg/L para el control, mientras en la Co-DA este valor fue de 919 mg/L, al finalizar la operación la concentración de NTA fue de 690 mg/L y 521 mg/L para el

control y Co-DA respectivamente. En cuanto a la concentración libre de amonio ($N-NH_3$), disminuyó un 88% en la Co-DA, mientras que en el control fue de 75%. Lo anterior evidencia que en la Co-DA se reduce el contenido de NTA y de $N-NH_3$ al adicionar el co-sustrato (Mata-Álvarez *et al.*, 2010).

El efecto del NH_3 sobre el PBM se describió por medio de la ecuación 9 reportada en el ADM1. Este modelo permite establecer un valor de inhibición (I_{NH_3}) dentro de un rango de 0 a 1; en el cual 0, significa total inhibición en el sistema, y 1 representa un sistema libre de inhibición (Astal *et al.*, 2012; Portal *et al.*, 2013). En este estudio, el valor calculado para el control de I_{NH_3} fue de 0,81 mientras que para Co-DA I_{NH_3} fue 0,95 cuyo valor está más cerca de 1. No obstante, la adición de MC permitió disminuir la concentración de NH_3 ratificando el efecto benéfico de este co-sustrato sobre la DA de la GJ.

3.5 PARÁMETROS CINÉTICOS PARA MODELAMIENTO DE PRODUCCIÓN DE METANO A PARTIR DE LA Co-DA GJ: MC.

La cinética de producción de metano para las relaciones estudiadas (0:1, 1:3, 1:1, 1:3 y 0:1 GJ: MC) se evaluó mediante la determinación de la constante de desintegración (K_{dis}) y velocidad de biodegradabilidad (r_{dis}), a través del modelo exponencial según la Ecuación 5. El *toolbox curve fitting* de Matlab R2013b fue empleado para calcular los parámetros cinéticos del modelo. La velocidad de biodegradación (r_{dis}), se determinó reemplazando los parámetros K_{dis} y la materia orgánica de la GJ $X_c = 731,68$ g DQO/ Volumen de operación, en la Ecuación 6, estos valores se describen en la Tabla 6:

Tabla.6 Parámetros cinéticos para la Co-DA de GJ: MC

Relaciones GJ:MC	1:0	1:1	1:3	3:1	0:1
β_{∞} (m ³ CH ₄ /kg SV)	0,33	0,39	0,48	0,38	0,37
K _{dis} (d ⁻¹)	0,15	0,14	0,19	0,16	0,19
r _{dis} (g DQO/mL*d)	3	2,9	3,7	3,2	3,6

Los valores de rendimientos (β_{∞}) obtenidos con el modelo son similares a los experimentales, en la Co-DA de GJ con MC. Las K_{dis}, estuvieron dentro del rango de estudio realizado por (Vavilin *et al.*, 2008) sobre el comportamiento cinético de la desintegración de la materia orgánica particulada de residuos agroindustriales, reportando valores de K_{dis} para digestiones mesofílicas (39°C) entre 0,1 y 0,34 d⁻¹. El valor de K_{dis} 0,15 d⁻¹ del control de GJ (1:0), fue similar al 0,12 d⁻¹ con rendimiento de 2,3 mL CH₄/g SV reportado por Li *et al.*, 2013 en la Co-DA de gallinaza con residuos de maíz a temperatura mesofílica de 37°C, otros estudios cinéticos que involucran melaza en digestión mesofílica (35°C), arrojan valores de K_{dis} entre 0,07 y 2,16 d⁻¹ con rendimientos de 0,11- 0,31 m³ CH₄/kg SV (Jiménez *et al.*, 2004), lo anterior evidencia que la constante de desintegración es propia de cada sustrato y está relacionada directamente con el rendimiento en la producción de metano, afectada por las condiciones en que se lleve a cabo el proceso, como la temperatura de biodigestión (Raposo *et al.*, 2006).

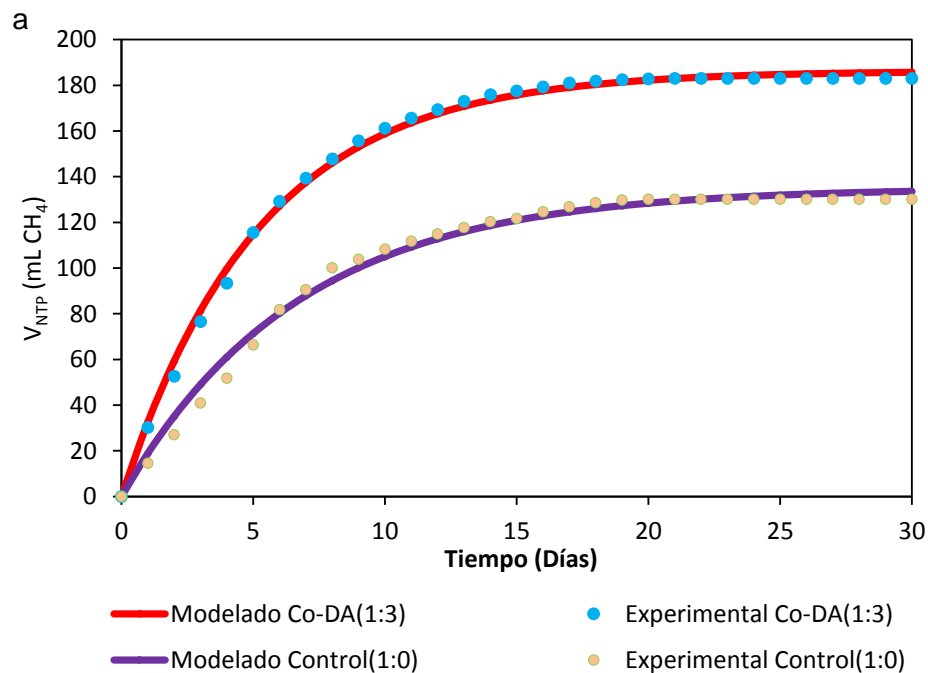
En la tabla 6 se presenta la velocidad de biodegradabilidad (r_{dis}) alcanzada por las relaciones de GJ: MC a los 30 días de biodegradación. Las relaciones con mayor contenido de co-sustrato (MC) como la 1:3 y 0:1, reportaron las velocidades de desintegración más altas con 3,7 y 3,6 g DQO/mL*d respectivamente. Las relaciones con mayor contenido de GJ como 3:1 y 1:0 reportaron velocidades de biodegradabilidad de 3,2 y 3,0 g DQO/mL*d. La menor velocidad de desintegración fue de 2,9 g DQO/mL*d que corresponde a la mezcla 1:1, con lo anterior se

evidencia que la velocidad de desintegración depende de la cantidad de carga, composición de los sustratos alimentados al biorreactor y constante de desintegración (K_{dis}).

3.5.1 Perfil cinético de producción de metano.

Con los parámetros β_{∞} y K_{dis} presentados en la Tabla 6, se modela la producción de metano para las diferentes relaciones de mezcla en la Co-DA de GJ: MC. En la figura 9a. Se observa el perfil cinético de producción de metano para la relación seleccionada y monitoreada 1:3 y su control.

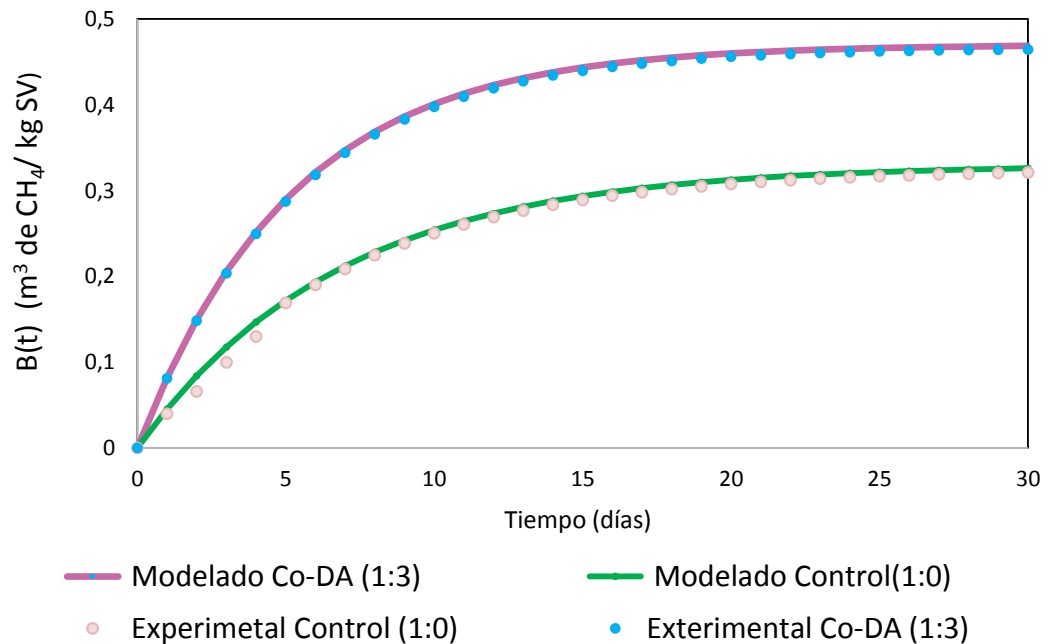
Figura 9 a. Perfil cinético de metano V_{NTP} para la relación 1:3 y su control.



El perfil cinético modelado para la producción de metano de la Co-DA y el control se ajustan a los datos experimentales. Desde los primeros cinco días hasta el décimo, se evidencia la fase exponencial, a partir del día diez, la producción de

metano entra en fase estacionaria como consecuencia del agotamiento de nutrientes (Mata-Álvarez *et al.*, 2010). Al final de la operación el volumen de metano obtenido en la Co-DA y su control fue de 185,70 y 133,60 mL CH₄ respectivamente. La figura 9b. Representa el perfil cinético modelado del potencial de biometanización o rendimiento, de la Co-DA 1:3 y su control, con una correlación de 0,99 para los modelos obtenidos.

Figura 9 b. Modelado del rendimiento (Y_p/s) para la relación 1:3 y su control.



$$\beta(t) = 0,48(1 - e^{(-0,19* t)}) \quad (\text{Ec.10})$$

$$\beta(t) = 0,33(1 - e^{(-0,14* t)}) \quad (\text{Ec.11})$$

Donde la ecuación 10 puede ser utilizada para predecir el $\beta(t)$ que es el rendimiento biogás producido en la Co-DA, y la Ecuación 11 modela el $\beta(t)$ del control, expresados en m^3 de CH_4 / kg SV adicionados, en un instante del tiempo (días).

4. CONCLUSIONES

1. Se demostró experimentalmente que la codigestión de gallinaza de jaula con melaza de caña (relación GJ: MC de 1:3) aumenta significativamente el rendimiento de producción de metano de $0,32 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$ hasta $0,47 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$.
2. Mediante el cálculo de la constante de desintegración (K_{dis}), se evidencia que la adición de melaza de caña, como sustrato incrementa la velocidad de biodegradación de la gallinaza de jaula, consecuentemente mejorando los rendimientos de la producción de metano.
3. El modelamiento del proceso de co-digestión, en el cual los valores calculados de la etapa de desintegración, se ajustaron a los experimentales con una correlación de 0,99, esto permite concluir que este proceso puede ser descrito por una cinética de primer orden.
4. La concentración de amonio libre (N-NH_3), que afecta especialmente a los microorganismos metanogénicos causando la inhibición, disminuyó un 88% en la co-digestión en relación 1:3 (GJ: MC), superando el 75% obtenido por el control. Lo anterior demuestra que en la Co-DA se reduce el contenido de los compuestos inhibidores al adicionar el co-sustrato.

5. RECOMENDACIONES

Evaluar la co-digestión anaerobia de la gallinaza de jaula con melaza de caña, a diferentes rangos de temperaturas; mesofílico (entre 30°C y 40°C) y termofílico (entre 43°C y 60°C) para ver el efecto de la temperatura sobre la velocidad de desintegración del sustrato.

BIBLIOGRAFÍA

ABOUELENIEN F., FUJIWARA W., NAMBA Y., KOSSEVA M., NISHIO N., NAKASHIMADA Y. *Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle*. *Bioresour Technology*, 101, 2010, 6368- 6373.

ANGELIDAKI I., ELLEGAARD L. *Codigestion of Manure and Organic Wastes in Centralized Biogas Plants: status and future trends*. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 109, 2003, 95-105.

ANGELIDAKI I., KARAKASSHEV D., BATSTONE D., PLUGGE. C. STAMS A. *Biomethanation and its potential. Method in Metano Metabolim*. *Applied Science*, 2011, 328-347.

APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 1998.

APPELS L., BAEYENSJ., DEGREVE J., DEWIL R. *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 2008, 755-781.

ASTALS S., NOLLA-ARDÉVOL V., MATA-ALVAREZ. *Anaerobic Co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate*. *Bioresource Tecnology*, 107, 2012, 63-70.

ASTALS S., BATSTONE D.J., MATA-ALVAREZ J., JENSEN P.D. *Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes*. *Bioresource Technology*, 169, 2014, 421-427.

BATSTONE D., KELLER J., ANGELIDAKI I., KALYUZHNYIS., PAVLOSTATHIS S., ROZZI A., SANDERS W., SIEGRIST H., VAVILIN V. *The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)*. Water Science and Technology 45, 2002, 65-73.

CAMPOS A. *Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante co-digestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria*. Universidad de Lerida. 2001.

CHEN Y., CHENG J., CREAMER K. *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology, 99, 2008, 4044-4064.

CIRNE D G., PALOUMET X., BJÖRNSSON L., ALVES M M., MATIASSON B. *Anaerobic digestion of lipid-rich waste-Effects of lipids concentration*. Renewable Energy, 32, 2007, 965-975.

DERBAL K., BENCHEIKH-LEHOCINEM., CECCHI F., MENIAI A.H., PAVAN P. *Application of the IWA ADM1 model simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition*. Bioresource Technology 100, 2009, 1539-1543.

EL-MASHAD M H. *Kinetics of methane production from the co-digestion of switchgrass and Spirulina platensis algae*. Bioresource Technology, 132, 2013, 305-312.

ESCALANTE H., ORDUZ J., ZAPATA H., CARDONA M., DUARTE M. *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. Edición Universidad Industrial de Santander, 2010, 94.

FAJARDO E., SARMIENTO S. *Evaluación de melaza de caña como sustrato para producción de saccharomyces serevisiae*. Pontificia Universidad Javeriana. 2007.

GONZÁLEZ E., SANHUEZA M., VARGAS A., DANIELA L. *Medición de ácidos grasos volátiles mediante la degradación anaerobia de un vertido salino*. Universidad de Concepción, 2005.

JIMÉNEZ M A., BORJA R., MARTÍN A. *A comparative kinetic evaluation of the anaerobic digestion of untreated molasses and molasses previously fermented with *Penicillium decumbens* in batch reactor*. *Biochemical Engineering Journal*, 18, 2004, 121-132.

KYTHREOTOU N., FLORIDES G., TASSOU S. *A review of simple to scientific models for anaerobic digestion*. *Renewable Energy* 71, 2014, 701-714.

LI Y., ZHANG R., CHEN C., LIU G., HE Y., LIU X., *Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi solid, and solid state conditions*. *Bioresource Technology*, 149, 2013, 406-412.

LI Y., ZHANG R., HE Y., CHENYU Z., LIU X., CHEN C., LIU G. *Anaerobic codigestion of chicken manure and corn stover in batch and continuously stirred tank reactor (CSTR)*. *Bioresource Technology*, 156, 2014, 342-347.

LORENZO A Y., OBAYA A M. *La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I*. *Icidca. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 39, 2005, 35-48.

LUBKEN M., WICHERN M., SCHLATTMANN M., GRONAUER A., HORN H. *Modelling the energy balance of anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops*. *Water Research*, 41, 2007, 4085-4096.

MATA-ALVAREZ J., DOSTA J., MACÉ S., ASTALS S. *Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling*. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31, 2010, 1-13.

MATA-ALVAREZ J., DOSTA J., ROMERO-GÜIZAM.S., FONOLL X., PECES M., ASTALS S.A. *Critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36, 2014, 412-427.

MATA-ALVAREZ J., MACÉ S., LLABRÈS P. *Anaerobic digest of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives*. Bioresource Technology, 74, 2000, 3-16.

PAGÉS-DÍAZ J., PEREDA-REYES I., TAHERZADEH M.J., SÁRVÁRI-HORVÁTH I., LUNDIN M. *Anaerobic co-digestion of solid slaughterhouse wastes with agro-residues: Synergistic and antagonistic interactions determined in batch digestion assays*. Chemical Engineering Journal, 245, 2014, 89-98.

PAGES-DÍAZ J., PEREDA-REYES I., LUDIN M., SARVÁRI-HORVÁTH I. *Co-digestion of different waste mixtures from agro-industrial activities: Kinetic evaluation and synergetic effects*. Bioresource Technology. 102, 2011, 10834-10840.

PORTAL G. *Mejoramiento del potencial de biometanización de la gallinaza de jaula a partir de la codigestión anaerobia con glicerol residual*. Universidad Industrial de Santander. 2013.

RAJAGOPAL R., MASSÉ D I., SINGH G. *A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia*. Bioresource Technology, 143, 2013, 632-64.

RAPOSO F., BANKS C J., SIEGERT I., HEAVEN S., BORJA R. *Influence of inoculums to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch test*. Process Biochemistry, 41, 2006, 144-1450.

RAPOSO F., BORJA R., MARTÍN M A., MARTÍN A., RUBIA de la M A., RINCÓN B. *Influence of inoculums-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil*

cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation. Chemical Engineering Journal, 149, 2009, 70-77.

SIERRA A. *Obtención de biogás a partir de gallinaza producida en la granja Bellavista-Horizontes al servicio de incubadora Santander S.A.* Universidad industrial de Santander. Bucaramanga 2013.

VAVILAN V., FERNANDEZ B., PALATSI J., FLOTATS X. *Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview.* Waste Management, 28, 2008, 939-951.

VENEGAS M DE LOS ANGELES. *Producción de biogás a partir de los biosólidos provenientes del tratamiento de aguas servidas utilizando diferentes razones inóculo/sustrato.* Instituto tecnológico de Costa Rica. 2014.

WAN C., ZHOU Q., FU G., LI Y. *Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease.* Waste Management, 31, 2011, 1752-1758.

WANG X., GAIHE Y., FENG Y., REN G., HAN X. *Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw.* Bioresource Technology, 120, 2012, 78-83.

WARD A J., HOBBS P J., HOLLIMAN P J., JONES D L. *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources.* Bioresource Technology, 99, 2008 7928–7940.

XIE S., WUB G., LAWLOE P., FROST J., ZHAN X., *Methane production from anaerobic co-digestion of the separated solid fraction of pig manure with dried grass silage*. *Bioresource Technology*, 104, 2012, 298-297.

YENIGUN O., DEMIREL B. *Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review*. *Process Biochemistry* 48, 2013 901- 911.

ZAHER U., LI R., JEPPSSON U., STEYER JP., CHEN S. *GISCOD: General integrated solid waste co-digestion model*. *Water Research*, 43, 2009, 2717–2727.

ANEXOS

ANEXO A. Protocolo para la recolección de muestras de gallinaza de jaula

Materiales:

- Bolsa plástica con cierre hermético.
- Cinta de enmascarar.
- Espátula.
- Recipientes plásticos de dos litros.
- Guantes de látex
- Marcadores permanentes.
- Nevera de icopor.
- Tapa bocas.

Procedimiento

La toma de muestras de gallinaza se debe realizar antes de ser llevada a la planta de abonos; preferiblemente en la jornada de la mañana.

1. Con una espátula tomar las muestras de gallinaza hasta llenar la totalidad de las bolsas y cerrar inmediatamente.
2. Rotular las bolsas con las muestras con lugar y fecha de toma de muestra.
3. Trasladar las muestras hasta el laboratorio en las neveras de icopor.
4. En el laboratorio envasar las muestras en recipientes plásticos y refrigerar.

ANEXO B. Caracterización fisicoquímica de la gallinaza de jaula

Análisis de Control de Calidad		Muestreo	2014-09-30
		Recepción	2014-09-30
		Análisis	2014-10-09
		Orden de T. #	52076
No. CCF 17232			
EMPRESA	Universidad Industrial de Santander	DESCRIPCION	Residuos Agroindustriales
		IDENTIFICACION	Muestra 1
DIRECCION	Cra 27 Calle 9	OTROS DATOS	Proyecto: Valorización Energetica de Residuos
CIUDAD	Bucaramanga	CARACTERISTICAS	Producto gris oscuro con material vegetal
NIT	890.201.213-4	Procedencia:	BUCARAMANGA SANTANDER

REPORTE EN BASE SECA

pH en 10%	6.27	
Solidos Volátiles	22.62	% P/P
DQO	731.68	g/kg O2
Solidos Totales	47.16	% P/P
Acidez	0.96	% P/P NaOH

METODOS ANALITICOS

LBC 44 Potenciometría
NTC 35 Gravimetría
NTC 5167 Walkley Black
NTC 5167 Gravimetría
LBC 54 Volumetría

Prohibida la copia total o parcial del presente informe. Toda copia autorizada deberá llevar este sello en original y en cada una de sus páginas. Los presentes resultados analíticos corresponden exclusivamente a la muestrarecibida en el Laboratorio y no a otros materiales de la misma procedencia.



Diana García Millán
Jefe Control de Calidad; T.P. 15165

Felipe Calderón Sáenz
Director General; T.P. 3186

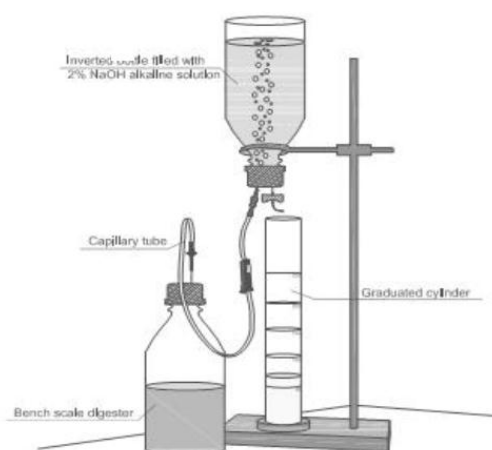
ANEXO C. Método de desplazamiento alcalino

Materiales

- Biodigestor anaerobio
- Probeta de 100 mL
- Agujas y mangueras
- Fenolftaleína
- Solución de NaOH 0,1N

Procedimiento

Cada biodigestor se conecta con la botella de desplazamiento alcalino por medio de una red de mangueras de plástico y agujas como se muestra en el esquema. El biogás producido en el reactor se burbujea en la solución alcalina con fenolftaleína como indicador y pH mayor que 12, en el cual el CO₂ es absorbido y el volumen de gas metano desplaza un volumen igual de la solución alcalina. El volumen de la solución que se desplaza fuera de la botella en el recipiente colector es equivalente al volumen de metano y otros gases en menor proporción generados por el sistema.



Esquema del montaje para la medición del volumen de metano

Cálculo del volumen de biogás a condiciones normalizadas (VNTP)

Para poder comparar las producciones de biogás y por lo tanto el rendimiento, es necesario llevar el volumen de metano a condiciones normalizadas

$$VNTP = V \frac{(P_{atm} - P_v) * T_0}{P_0 * T}$$

V= volumen de gas generado (mL).

P_{atm}= presión atmosférica.

T₀=Temperatura estándar 273,15 (K).

P₀= presión estándar 1013.25 (mbar).

P_v= Presión de vapor de agua

$$P_v = 10 * e^{(16.573 - \frac{3988.842}{T(K) - 3947})}$$

T=Temperatura al momento de medir (K)

ANEXO D. Determinación de la concentración de azúcares reductores totales (ART)

El método DNS o del ácido 3-5 DNS es un método colorimétrico, desarrollado para la cuantificación de azúcares reductores.

Materiales y Reactivos:

- Agua destilada.
- DNS.
- Hielo.
- Micropipeta.
- Tubos de ensayo.
- Espectrofotómetro.

Reactivo DNS

- Mezclar y disolver en 250 ml de agua destilada 8 g de NaOH y 150 g de tartrato sodio potasio.
- Se agregan 5 g de ácido dinitrosalicílico.
- Aforar a 500 mL con agua destilada.
- Almacenar a temperatura ambiente y proteger de la luz.

Procedimiento

1. Tomar una muestra aproximadamente de 7 mL en tubos falcon de 15 mL.
2. Centrifugar las muestras por 15 minutos a 10000 rpm.
3. Llevar el sobrenadante a otro falcon.

4. Medir 4 ml del sobrenadante y llevarlo a un tubo de ensayo.
5. Agregar 2 mL de agua destilada al sobrenadante y luego 4 mL de DNS.
6. Dejar en baño con agua en ebullición durante 5 minutos.
7. Hacer un choque térmico para detener la reacción en un baño de hielo.
8. Agregar 4 mL de agua destilada, y dejar reposando durante 15 minutos.
9. Calibrar el equipo usado un blanco obtenido en el procedimiento anterior pero agregando agua destilada en lugar de muestra
10. Leer la densidad óptica a 540 nm de la muestra. Usando la curva estándar de glucosa hallar las concentraciones de ART.

Curva estándar de glucosa

Se preparan las muestras de glucosa con concentraciones conocidas, se aplica el método DNS y se lee su absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm.

Con los datos obtenidos se traza un gráfico lineal de la concentración de glucosa (azúcar reductor) como una función de absorción, y así se determina la ecuación que relaciona las dos cantidades.

ANEXO E. Determinación de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) y alcalinidad total (AT)

Materiales

- Vaso precipitado de 100 ml.
- Probeta de 50 ml.
- Centrífuga.
- pH-metro.
- Agitador magnético.
- Plancha de agitación magnética.
- 2 balones esmerilados de fondo redondo.
- Condensador.
- Plancha de calentamiento.
- 2 Buretas.
- Soporte de plancha.
- Soporte universal.
- Pinzas de nuez.
- Solución de NaOH al 0,1 N.
- Solución de HCl al 0,1 N.

Procedimiento

1. Tomar una muestra de 35 ml de en los tubos falcón de 50ml.
2. Centrifugar las muestras durante 30 min a 5000 rpm.
3. Llevar el sobrenadante a frascos plásticos, medir el pH y registrar su valor.
4. Medir 5 ml de sobrenadante y llevarlo a un vaso precipitado de 100 ml.
5. Medir en la probeta 25 ml de agua destilada y agregar a los 5 ml de sobrenadante.

6. Titular con la solución HCl 0,1 N hasta alcanzar un pH de, 3 registrar el volumen V1, manteniendo agitación constante
7. La solución se lleva a un balón esmerilado de fondo redondo, adaptarlo al condensador.
8. La muestra se calienta hasta su punto de ebullición y mantenerla durante 2 minutos.
9. Titular la solución previamente preparada con una solución de NaOH 0,1 N hasta alcanzar un pH de 6,5 y registrar el volumen v2

Cálculos

$$\text{Alcalinidad total (AT)} = \frac{V1 * N_{\text{HCl}} * 5000}{5} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$$

$$\text{AGVT} = \frac{V2 * N_{\text{NaOH}} * 60000}{5} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$$

N_{HCL} =concentración de ácido clorhídrico (Normalidad)

N_{NaOH} =concentración de ácido clorhídrico (Normalidad)

V_1 = volumen de HCl para llevar la muestra a pH 3 (mL)

V_2 = volumen de NaOH para llevar la muestra a pH 6,5 (mL)

ANEXO F. Determinación de los sólidos totales fijos (ST) y volátiles (SV) en muestras sólidas y semisólidas

Materiales

1. Crisoles
2. Mufla que opera entre 500 -550 °C
3. Horno secador que opera entre 100-105 °C
4. Desecador provisto de un desecante que contiene un indicador colorimétrico de concentración de humedad.
5. Balanza analítica

Procedimiento

1. Pesar un crisol (P1) previamente secado (durante 24 horas en el horno secador).
2. Agregar 35 mL de muestra.
3. Trasladar el crisol con la muestra al horno secador durante un día. Después dejar la muestra durante 10 minutos en el desecador para equilibrar la temperatura y pesar el crisol (P2).
4. Llevar la muestra a la mufla durante de una hora.
5. Dejar en el desecador durante de 10 minutos, registrar el peso (P3)

Cálculos

$$\text{Sólidos totales} = \frac{P2 - P1}{35} \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]$$

$$\text{Sólidos volátiles} = \frac{P2 - P3}{35} \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]$$

P1: peso del crisol (g)

P2: peso del crisol después del horno secador (g)

P3: peso del crisol después de la mufla (g)

ANEXO G. Determinación del N-Amoniacal

Materiales:

- Vaso de precipitado de 100 mL.
- Centrífuga.
- Electrodo selectivo de amoniaco.
- Agitador magnético.
- Plancha de agitación magnética.
- Solución ISA (hidróxido de sodio-Etanol)

Procedimiento

Con anterioridad se debe verificar que el equipo y realizar la curva de calibración, de acuerdo al manual.

1. Tomar una muestra aproximadamente de 25 mL en tubos falcom de 50 mL
2. Centrifugar las muestras por 30 minutos a 5000 rpm.
3. Llevar el sobrenadante a un falcom.
4. Medir 15 mL de sobrenadante y llevarlo a un vaso precipitado de 100 mL.
5. Agregar 2 mL de la solución ISA y agitar continuamente.
6. Sumergir el electrodo en la muestra por 3 minutos para obtener lecturas estables.

Curva de calibración

- Preparar soluciones de 1, 10, 100 mg/L de NH_4Cl .
- Disponer el equipo en modo calibración. Medir 15 mL de la solución y agregar a cada una 2 mL de ISA; agitación continua. Sumergir el electrodo en el nivel de concentración más baja y la mezcla con un agitador magnético. Medir la concentración de N-amoniaco, para cada concentración. El equipo asocia un mV para cada concentración y realiza la curva.

ANEXO H. Registro fotográfico

Gallinaza de jaula



Montaje de las relaciones



Mediación de Biogás



Medición de azúcares (ART)



Medición de amonio (NH_3)



Biodigestor para potenciar el inóculo



Medición de pH y AT

