UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

UNIVERSIDAD CENTRAL
"MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
VERITATE SOLA NOBIS IMPONETUR VIRILIS TOGA

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Evaluación de la producción de metano a partir de cachaza por hidrólisis térmica y codigestión con vinaza.

Diplomante: Liset Rodríguez Silverio

Tutoras: MSc. Lisbet M. López González

Dra. Inés Alomá Vicente

Curso 2013-2014

"Año 56 de la Revolución"

Pensamiento

*"**Ciencia** sin **conciencia** no es más que ruina del alma"*

François Rabelais

Dedicatoria

Dedico esta Tesis

A mi madre por todo el amor y el apoyo que me ha brindado estos cinco años. Ella ha sido mi fuerza impulsora y no permitió que me rindiera a pesar de todos los obstáculos que han aparecido en el camino.

A mi padre por brindarme toda la confianza y seguridad que necesitaba, por hacerme sentir que todo mi esfuerzo no ha sido en vano.

A Riler por ayudarme a superar las dificultades y darme su cariño.

A mi hermano por siempre estar conmigo y brindarme su amor incondicional.

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo y dedicación.

A mis abuelas y abuelo por quererme tanto y sentirse tan orgullosos de mí.

A mi hermano por darme su cariño cuando lo he necesitado.

A mis tíos por su preocupación durante estos años.

A mis primas y primo por brindarme su apoyo incondicional.

A Riler por comprenderme y amarme.

A mis tutoras que me ayudaron y me guiaron hasta el final.

A mis compañeros de aula con los que he compartido momentos buenos y malos durante estos cinco años, especialmente a Yamilet por estar siempre presente cuando la he necesitado.

A todos los profesores del departamento de Ingeniería Química por enseñarme lo que necesitaba saber.

A todos muchas gracias.

Resumen

La presente investigación se desarrolló con el objetivo de evaluar la producción de metano a partir del pretratamiento de cachaza por hidrólisis térmica y en codigestión con vinaza. Para la determinación de los parámetros óptimos se realizaron 8 experimentos en lote en frascos de vidrio de 500 mL de volumen, bajo condiciones mesófilicas (35±2ºC) y se utilizó excreta vacuna como fuente de inóculo. Se evaluó el efecto de la temperatura a 30ºC y a 80ºC, el tipo de contacto, con agitación a 250 rpm y sin agitación, y el tiempo de contacto de 1hora a 3 horas sobre el rendimiento de metano de la mezcla, dando como resultado que el mejor tratamiento fue el que se agitó a 250 rpm, 80ºC de temperatura y tiempo de contacto de una hora. Se realizó el estudio de la cinética del proceso de digestión anaerobia y los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Roedigier con R^2 0,99; las muestras en estudio se procesaron usando el Software Statgraphics mediante análisis de regresión no lineal, además de un análisis de varianza para diferencias significativas ANOVA Simple. Se aplicó el escalado a nivel piloto para el mejor reactor aplicando el criterio de similitud geométrica. El análisis económico aplicado a las alternativas propuestas demostró la factibilidad económica de la Alternativa II (300 días de operación de la planta), con un plazo de recuperación al descontado de 3,02 años.

Palabras Claves: digestión anaerobia, metano, vinaza, cachaza.

Abstract

The present investigation was developed with the objective to evaluate the methane production from press mud by thermal hydrolysis and in co digestion with stillage. The determination of the methane potential was carried out on 8 experiments in lot in 500mL glass bottle at (35±2ºC). The effect of the temperature of 30ºC and 80ºC, the contact type, with agitation to 250 rpm and without agitation and the time of contact of 1hora at 3horas was evaluated on the methane yield giving as a result that the best treatment was the one that became agitated at 80ºC for space of one hour. A study of the kinetics of the anaerobic digestion process was applied using no lineal regression analysis by Stat Grafic software. The variance analysis for significant differences by means ANOVA. It was carried out an evaluation of having climbed for the best reactor applying the approach of geometric similarity, being the approach of the speed in the constant shake's tip the most convenient. With the objective of evaluating the impact of an investment in a technology for the treatment of their residual ones with production of the energy through the methane were calculated the indicators of profitability and were more effective for 300 days of operation with a positive net current value and a time to recovery of 3 year of investment.

Key words: anaerobic digestion, methane potential, stillage, press m

Índice

Introducción ..... *¡Error! Marcador no definido.*
Capítulo I: Revisión Bibliográfica ..... *¡Error! Marcador no definido.*
1.1. Proceso de Digestión Anaerobia……...4.
1.2. El proceso microbiológico y bioquímico de la digestión anaerobia……....4.
1.3. Cinética de las reacciones biológicas anaerobias 5.
1.3.1. Modelos cinéticos que describen el comportamiento de la fermentación anaerobia 5.
1.4. Influencia de los parámetros ambientales y de control en la fermentación anaerobia 7.
1.4.1. Influencia de la Temperatura en la fermentación anaerobia 7.
1.4.2. Contenido de nutrientes necesarios para desarrollar el proceso de fermentación anaerobia 9.
1.4.3. Velocidad de carga orgánica (VCO) y tiempo de retención hidráulico (TRH) en los reactores durante la fermentación anaerobia 10.
1.4.4. Agitación de los reactores durante la fermentación anaerobia 10.
1.4.5. Influencia del pH y la alcalinidad en la fermentación anaerobia 11.
1.4.6. Influencia de tóxicos e inhibidores en la fermentación anaerobia 12
1.5. Caracterización de la Cachaza 13.
1.5.1. Situación Actual y Posibles Aplicaciones de la Cachaza 14.
1.6. Caracterización de las Vinazas 15.
1.6.1. Estado Actual y Aplicación de las Vinazas 16.
1.7. Generalidades de la codigestión 17.
1.8. Desarrollo del biogás en Cuba 17.
1.9. Escalado de Reactores Químicos y Biológicos 18.
1.9.1. Métodos de Escalado. 19
1.9.2. Escalado de reactores con agitación 20.
1.10. Conclusiones Parciales 21
Capítulo II: Estudio del Proceso de Digestión Anaerobia usando cachaza y vinaza, residuos de la industria azucarera 22.
2.1. Caracterización Química de los Sustratos para la obtención de metano por el método de fermentación anaerobia 22.
2.2. Procedimiento a escala de laboratorio para la obtención de metano a partir de la mezcla cachaza-vinaza mediante fermentación anaerobia 25.
2.2.1. Preparación de la materia prima para la obtención de metano 25.
2.2.2. Diseño de experimento para el pre tratamiento de la mezcla cachaza: vinaza a escala de laboratorio 27.
2.2.3. Análisis de los resultados de la etapa de fermentación anaerobia para la obtención de metano 29.
2.3. Comportamiento cinético de la obtención de metano por fermentación anaeróbica 31.
2.6. Conclusiones Parciales 36
Capítulo III: Escalado del equipamiento para la tecnología de obtención de metano a partir de cachaza y vinaza. Análisis Técnico-Económico 37.
3.3. Escalado del Reactor a nivel de Planta Piloto para la obtención de metano a partir de cachaza y vinaza 37.

3.3.1. Balances de masa en cada etapa del proceso de Producción de Metano.
3.3.2. Balance de masa en la fermentación discontinua 37.
3.3.3. Selección, diseño y escalado del equipamiento 37.
3.4. Análisis Económico de la Planta Piloto de obtención de Metano a partir de una mezcla de cachaza y vinaza 42
3.4.1. Indicadores de rentabilidad VAN, TIR, PRD 44.
3.5. Conclusiones parciales…… 48
Conclusiones 49
Recomendaciones 50
Bibliografías 51

Introducción

La crisis energética y la preservación del medio ambiente, constituyen dos cuestiones transcendentales para el mundo actual. El aumento de la densidad demográfica, aparejado con el desarrollo industrial y la ilimitada explotación de los yacimientos de combustibles fósiles, traen como consecuencia el surgimiento de nuevos problemas debido a la generación de desperdicios y a la crisis energética dada por el creciente consumo de recursos energéticos fósiles.

Cuba no presenta una situación diferente al respecto, se considera que la producción de energía eléctrica siempre ha estado afectada por los problemas que provocan los elevados costos de las importaciones de combustible fósil. En el país se reconoce que el desarrollo de las energías renovables produce varios beneficios dados por menores costos, mayor estabilidad de suministro y minimización de efectos ambientales. En los últimos años, se ha producido un incremento del uso energético de la biomasa, la energía eólica, la energía solar y la producción de biogás, a pesar de que se considera un país en vías de desarrollo.

El biogás, producto del proceso de digestión anaerobia, ha sido utilizado como recurso energético por su valor combustible. Este se considera una fuente de energía renovable versátil ya que puede reemplazar combustibles fósiles en la producción de energía y calor, así como combustible para vehículos (Weiland, 2010). Se reconoce por la literatura especializada, que este proceso biológico posee amplias virtudes (Speece, 1985; Lettinga, 1995), por lo que su tecnología hoy adquiere altos niveles de utilización (Montalvo y Guerrero, 2003; Boletín Clips de Energía, 2012; Chandra *et al*., 2012).

Los procesos de digestión anaerobia se han convertido en uno de los procedimientos más adecuados para el tratamiento de residuales tanto líquidos como sólidos. Esta alternativa resulta una variante biotecnológica sencilla y económica que permite aprovechar el contenido de materia orgánica y los nutrientes de los desechos como fertilizante o mejorador de suelo, posibilita

disminuir la carga contaminante del residuo y generar productos valiosos como son el sustrato orgánico y el biogás.

Dentro de los residuos agroindustriales de mayor disponibilidad en Cuba se encuentran la cachaza procedente del sistema de purificación de los jugos de caña y las vinazas residuales del proceso de destilación de alcohol, ambos residuos encuentran vías de tratamiento y deposición actualmente en las producciones cañeras pero existen aún reservas en su tratamiento y posible utilización como materia prima para nuevas producciones.

La cachaza se considera como uno de los residuos sólidos industriales más contaminantes que se generan en Cuba, su producción oscila entre 0,03 y 0,04 toneladas por tonelada de caña molida, equivalentes a una carga contaminante por concepto de disposición sin previo tratamiento, de 1 300 toneladas de DQO/d (González, 1995; TRANSECO, 1997).

Los principales usos que se reportan de la cachaza son: como mejorador de suelos en la agricultura cañera, en la alimentación del ganado vacuno y para la extracción de ceras y aceites (ICIDCA, 1990). Hasta el presente solo un 26 % se emplea en la agricultura y un 7 % como alimento animal.

Pese a los múltiples usos, la disponibilidad de cachaza es considerable, lo cual trae como consecuencia serios problemas de contaminación en las zonas destinadas a su disposición, con la consecuente proliferación de insectos y roedores tan perjudiciales para la salud, la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (producto de su escurrimiento), además de la emanación de malos olores (MINAZ, 1996).

En el caso de las vinazas son tratadas en un sistema de lagunas de oxidación, en las cuales debe ocurrir una remoción de parte de su carga orgánica, para su uso posterior en el fertirriego de los suelos cañeros, con esta solución se aporta humedad y nutrientes al suelo contribuyendo de manera directa a la productividad agrícola; sin embargo en la actualidad no existe un funcionamiento adecuado de dichas lagunas por lo que un proceso de acidificación de este residual líquido

limita su utilización para el fertirriego, a la vez que solo un número reducido de áreas cañeras pueden ser fertirregadas con los recursos actuales, lo que ha producido alteraciones en el suelo por aplicaciones sucesivas de fertirriego.

Atendiendo a lo expuesto anteriormente este trabajo pretende dar respuesta al siguiente **problema científico:** La falta de un estudio experimental sobre el pretratamiento por hidrólisis térmica de la cachaza en co-digestión con vinaza de la Empresa Azucarera Melanio Hernández, limita la determinación del potencial de metano y la implementación de esta tecnología a escala industrial.

Hipótesis: Si se realiza un estudio experimental sobre el tratamiento anaerobio por co-digestión de los residuales cachaza y vinaza de la Empresa Azucarera "Melanio Hernández", será posible determinar el potencial de biogás y los parámetros óptimos para su implementación a escala industrial.

Objetivo general

Evaluar la producción de metano a partir de la cachaza pretratada por hidrólisis térmica y en codigestión con vinaza.

Objetivos específicos

1. Caracterizar la composición química de la vinaza y la cachaza como posible materia prima en la producción de biogás por digestión térmica.
2. Evaluar el efecto de la temperatura, tipo y tiempo de contacto sobre rendimiento de metano de la mezcla cachaza: vinaza.
3. Realizar estudios cinéticos del proceso de digestión anaerobia utilizando residuos de la industria azucarera en mezcla con vinaza.
4. Evaluar técnica y económicamente la propuesta de una tecnología para la digestión de biogás y su escalado a nivel de planta piloto.

Capítulo I: Revisión Bibliográfica.

1.1. Proceso de Digestión Anaerobia.

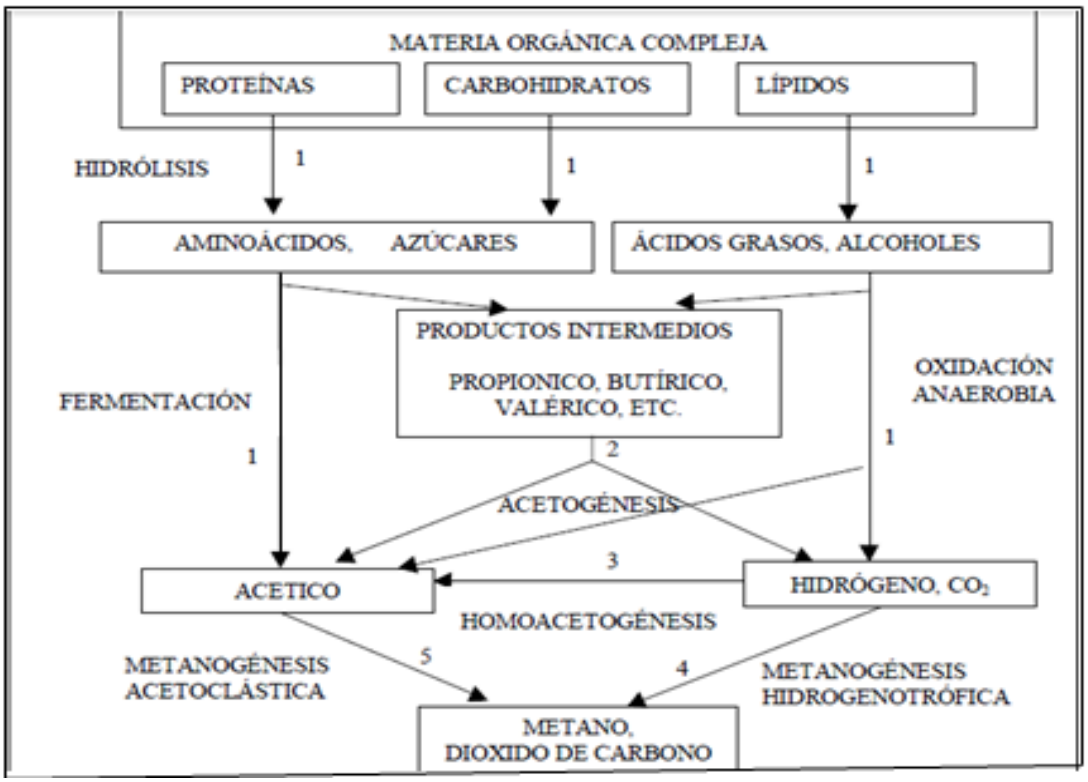
La digestión anaerobia es un proceso biológico degradativo en el cual parte de los materiales orgánicos de un substrato son convertidos en biogás, mezcla de dióxido de carbono y metano con trazas de otros elementos, por un consorcio de bacterias que son sensibles o completamente inhibidas por el oxígeno. Utilizando el proceso de digestión anaerobia es posible convertir gran cantidad de residuos, residuos vegetales, estiércoles, efluentes de la industria alimentaria y fermentativa, de la industria papelera y de algunas industrias químicas, en subproductos útiles. En la digestión anaerobia más del 90% de la energía disponible por oxidación directa se transforma en metano, consumiéndose sólo un 10% de la energía en crecimiento frente al 50% consumido en un sistema aerobio *(Muñoz Valero et al., 1987).*

1.2. El proceso microbiológico y bioquímico de la digestión anaerobia.

Los modelos tradicionales de digestión anaerobia dividen las reacciones que ocurren durante el proceso de mineralización de la materia orgánica en varias fases, llevadas a cabo por diferentes grupos de bacterias, relacionados entre ellos. De hecho muchas de estas reacciones ocurren simultáneamente sin una separación clara de fases. En la Figura 1.1 se muestra el esquema de las diferentes fases de la digestión anaerobia, con los principales microorganismos de los diferentes procesos y los compuestos intermedios.

La primera fase es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas que son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos fermentativos. Como resultado se producen compuestos solubles, que serán metabolizados por las bacterias anaerobias en el interior de las células. Los compuestos solubles, básicamente diferentes tipos de oligosacáridos y azúcares, alcoholes, aminoácidos y ácidos grasos, son fermentados por los microorganismos acidogénicos que producen, principalmente, ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, dióxido de carbono e hidrógeno. Los ácidos grasos de

cadena corta son transformados en acético, hidrógeno y CO_2, mediante la acción de los microorganismos acetogénicos. Finalmente ocurre la metanogénesis, que produce metano principalmente a partir de acético y a partir de H_2 y CO_2.



Fuente *(Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).*

Figura 1.1. Esquema representativo de reacciones de la digestión anaerobia de materiales poliméricos. (*Población bacteriana responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas).*

1.3. Cinética de las reacciones biológicas anaerobias.

En el desarrollo y operación de los sistemas de tratamiento anaerobio juega un papel primordial la cinética del proceso. El conocimiento de los aspectos cinéticos permite la optimización del proceso así como una operación más estable y un mejor control del mismo.

1.3.1. Modelos cinéticos que describen el comportamiento de la fermentación anaerobia. La modelación de la digestión anaerobia data de los años 70, cuando se evidenció la necesidad de diseñar y operar de eficientemente los sistemas de digestión anaerobia existentes *(Ahring et al., 2003).* Los modelos clásicos, así como sus correspondientes ecuaciones de diseño para procesos discontinuos y continuos han sido ampliamente abordados en la literatura *(Monod, 1949; Grau, 1975; Hashimoto et al., 1979, Linke et al., 2009).* Varios modelos cinéticos se han usado para describir el proceso de digestión anaerobia *(Monod, 1949; Moser, 1958; Contois, 1959; Grau, 1975, Hashimoto, 1978).*

El modelo de Monod se ha aplicado en varios estudios para describir la cinética de la digestión anaerobia y degradación de sólidos suspendidos *(López, 2000),* aunque tiene como dificultad el hecho de considerar la concentración de sustrato en el efluente (S) independientemente de la concentración de sustrato en el afluente (So), además de que los parámetros cinéticos no pueden describir, adecuadamente, el proceso de degradación en sustratos complejos.

A fin de superar las desventajas inherentes al modelo de Monod, se desarrollan varias formas de modelos cinéticos de primer orden. (Chen, Hashimoto, 1980) desarrollaron su propia ecuación para la fermentación de residuales vacunos y lodos domésticos a partir del modelo de primer orden de Contois. Este se basa en la velocidad específica de crecimiento máxima de los microorganismos e incluye bajos tiempos de retención hidráulico, sin embargo, estas consideraciones no pueden ser aplicadas de forma similar a la digestión de otros sustratos sólidos como los cultivos energéticos *(Mähnert, 2007).*

El modelo de Contois y sus modificaciones son reconocidos para describir la etapa de hidrólisis de los sólidos en el tratamiento anaerobio, aunque estos fueron desarrollados originalmente para sustratos disueltos y es válido que se critique su uso en la modelación de sustratos particulados, con la consecuente asimilación de nuevos modelos que describan dicho proceso *(Mähnert, 2007).* El modelo de Roediger, es el más simple para el seguimiento del proceso de digestión

anaerobia pues permite de forma rápida y sencilla evaluar la cinética global de la digestión, así como posibles limitaciones durante el proceso *(Mähnert, 2007).*

El modelo de función de transferencia es muy usado para el control de procesos y considera que cualquier proceso debe ser analizado como un sistema consumidor de exigencias y generador de productos. Este modelo es más usado cuando hay cierto retardo al inicio del proceso pues este permite obtener los valores del máximo rendimiento específico de metano y la fase de retardo. Este tipo de modelo ha sido usado en algunos casos para el proceso de digestión anaeróbica *(Redzwan, Banks, 2004).* El modelo de regresión de Hill produce una curva parecida a la de Michaelis-Menten con una fase inicial de aceleración. Esta función permite obtener el máximo rendimiento de metano ($y_{máx}$) para un tiempo infinito y el tiempo al cual la mitad del rendimiento de metano es alcanzado (K_m), además de que su primera derivada permite obtener el valor de la velocidad específica de rendimiento de metano r(t) *(Suárez et al.,2010).*

En la literatura se aprecia un consenso en cuanto a la aplicación de modelos cinéticos de primer orden, como el propuesto por Roediger *(Edeline, 1980),* cuando se emplea la producción de biogás o metano como parámetro indicador de la cinética en un sistema discontinuo, debido a su relación directa con el consumo de sustrato y su facilidad de medición *(Sánchez, 1996); López, 2000; Campos, 2001; Pereda, 2007; López-González, et. al, 2013).*

La cinética de la fermentación anaerobia a partir de residuos de la industria azucarera no ha sido abordada ampliamente en la literatura. *(Sánchez, 1996)* empleo el modelo cinético de primer orden de Roediger para determinar las constantes cinéticas de la digestión anaerobia de la cachaza. En el estudio se reportan valores de la constante de velocidad *k* de 1,76 hasta 0,05 por día para volúmenes de reactor de 40 a 140 mL respectivamente. *(López, 2000)* estudio la cinética de degradación de la cachaza en codigestión con lodos domésticos a temperaturas entre 50 y 100ºC y tiempos de solubilización hasta un máximo de 5 horas a través del modelo de Monod mientras que *(López-González et. al, 2013)* estudió la cinética de la degradación de la cachaza para solubilizar y mejorar la

biodegradabilidad de la misma con una mezcla de hidróxido de calcio a temperatura de 100ºC a través del modelo de primer orden de Roedigier.

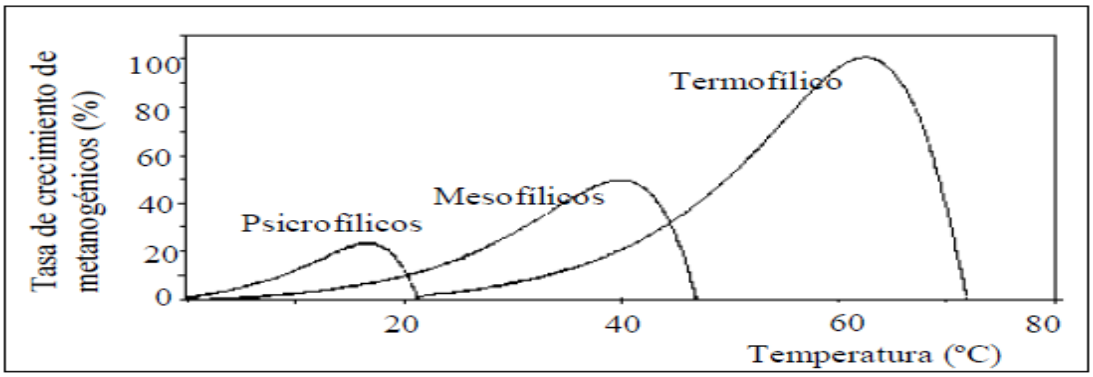
1.4. Influencia de los parámetros ambientales y de control en la fermentación anaerobia.

Existen varios parámetros ambientales y de control que influyen en el proceso de digestión anaerobia: temperatura, contenido de nutrientes, velocidad de carga orgánica y tiempo de retención hidráulico (TRH), la agitación, el pH, así como los inhibidores de los que se abordarán las formas de nitrógeno y ácidos grasos volátiles AGV, por su importancia.

1.4.1. Influencia de la Temperatura en la fermentación anaerobia.

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

El proceso anaerobio se produce en la naturaleza a temperaturas, que van desde 0ºC a 97ºC *(Muñoz-Valero et al., 1987).* La eficiencia del proceso, no obstante, es muy diferente en función de la temperatura del medio. Se plantean tres rangos principales de temperatura, psicrofílico (por debajo de 25ºC), mesofílico (entre 25 y 45ºC) y termofílico (entre 45ºC y 65ºC), siendo la tasa máxima específica de crecimiento (μmáx) mayor conforme aumenta la temperatura *(van Lier et al., 1993).* Dentro de cada rango de temperatura, existe un intervalo en que dicho parámetro se hace máximo como se muestra en la Figura 1.2.



Fuente *(van Lier et al., 1993).*

Figura 1.2. Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura.

El rango psicrofílico se plantea como poco viable debido al gran tamaño de reactor necesario. Sin embargo, simplifica mucho el diseño y hay menos problemas de estabilidad. Cuanto mayor es la duración del tiempo de retención menor es la diferencia entre las velocidades de degradación a diferentes temperaturas *(Fannin, 1987).*

La temperatura más utilizada en la digestión anaerobia de residuos es dentro del rango mesofílico, alrededor de 35-37ºC, aunque hay cierta tendencia en los últimos años a pasar al rango termofílico tanto para conseguir una mayor velocidad del proceso, como para mejorar la destrucción de organismos patógenos.

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

El régimen termofílico se ha relacionado tradicionalmente con mayores problemas de estabilidad *(Hobson, 1990).* Sin embargo otros autores consideran que las plantas termofílicas son tan estables y tan operables como las mesofílicas,

presentando, además de las ventajas antes mencionadas, una mayor producción de gas por unidad de sólidos volátiles y una mejora en el postratamiento, ya que el efluente de la digestión termofílica es más fácilmente deshidratable, junto con una menor producción de malos olores *(Ahring, 1995; Krugel et al., 1998).* La temperatura normal de operación dentro del rango termofílico está sobre los 55ºC (52-56ºC). Por encima de este nivel los microorganismos acetogénicos disminuyen drásticamente su velocidad decrecimiento.

1.4.2. Contenido de nutrientes necesarios para desarrollar el proceso de fermentación anaerobia.

El proceso anaerobio se caracteriza, frente a procesos aerobios, por los bajos requerimientos de nutrientes, debido fundamentalmente a los bajos índices de producción de biomasa. A pesar de ello, la biomasa necesita para su desarrollo el suministro de una serie de nutrientes minerales, además de una fuente de carbono y de energía. Para determinados procesos necesita, además, compuestos orgánicos especiales, como vitaminas. Los principales nutrientes del sistema anaerobio son nitrógeno, sulfuro, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio, riboflavina y vitamina B_{12} *(Speece, 1987a).* Los valores mínimos necesarios para el correcto crecimiento de los microorganismos se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Rangos de concentración de nutrientes, necesarios para el correcto crecimiento de las bacterias anaerobias.

	g/Kg SSV	g/Kg DQO (B)
Nitrógeno	8-120	55-85
Fósforo	10-25	7-18
Azufre	10-25	7-18
Hierro	5-15	4-11

Fuente *(Henze, 1995)*

1.4.3. Velocidad de carga orgánica (VCO) y tiempo de retención hidráulico (TRH) en los reactores durante la fermentación anaerobia.

El tiempo de retención es un parámetro muy importante, que dependerá típicamente del tipo de reactor utilizado. En los sistemas de mezcla completa el tiempo de retención hidráulico coincide con el tiempo de retención celular, es decir de la biomasa, por lo que el tiempo de retención deberá ser suficientemente largo para permitir el desarrollo de la población bacteriana. El tiempo de retención, junto con la velocidad de carga, determinada por el tipo de substrato, son los principales parámetros de diseño, definiendo el volumen del digestor.

La fracción de materia orgánica degradada aumenta al aumentar el TRH, sin embargo la producción volumétrica de metano (producción por unidad de reactor) disminuye, una vez superado el óptimo. Es por tanto necesario determinar para cada tipo de residuo y de digestor el tiempo de retención que optimiza el proceso. Los tiempos de retención usuales tratando residuos ganaderos varían mucho según la fuente consultada y van de 10 a 30 días *(Hobson, 1990).*

La carga orgánica es la relación es la cantidad de materia orgánica, expresada normalmente en unidades de DQO o de sólidos volátiles, por unidad de reactor y unidad de tiempo, siendo directamente dependiente de la concentración del substrato y del tiempo de retención.

1.4.4. Agitación de los reactores durante la fermentación anaerobia.

La agitación de los reactores anaerobios tiene diversos objetivos, que se resumen en los siguientes puntos *(Noone, 1990):* poner en contacto el substrato fresco o influente con la población bacteriana, y eliminar los metabolitos producidos por los metanogénicos, al favorecer la salida de los gases; proporcionar una densidad uniforme de población bacteriana; prevenirla formación de capa superficial y de espumas, así como la sedimentación en el reactor; prevenir la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor, y la formación de caminos preferenciales en función de la hidráulica del sistema; eliminar la estratificación térmica, manteniendo una temperatura uniforme en todo el reactor.

Algunos tipos de reactores pueden funcionar bien sin ningún sistema de agitación. Se suelen utilizar para substratos con muy alto contenido en sólidos o sobre

substratos básicamente solubles, con regímenes de flujo tipo pistón. La agitación puede ser de varios tipos, mecánica, hidráulica o neumática los reactores anaerobios tiene diversos objetivos, que se resumen en los siguientes puntos *(Noone, 1990).*

La velocidad de agitación es un parámetro que puede influir en el desarrollo del proceso, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de agregados bacterianos *(Fannin, 1987).* Una velocidad de agitación alta, por encima de 700 rpm, puede disminuir ligeramente la producción de biogás *(Stafford, 1982),* por ruptura de agregados bacterianos.

1.4.5. Influencia del pH y la alcalinidad en la fermentación anaerobia.

Para que el proceso se desarrolle de forma satisfactoria, el pH debe estar entorno a la neutralidad, presentando problemas graves si el pH baja por debajo de 6 o sube por encima de 8,3 *(Lay et al., 1997).*

Ejemplos clásicos son las sobrecargas orgánicas, o la presencia de un inhibidor de la etapa metanogénica, que pueden provocar desequilibrios entre la producción y el consumo de ácidos grasos volátiles, produciendo la acumulación de éstos y el consiguiente descenso del pH, produciéndose la acidificación del reactor. En función de la alcalinidad del medio, la bajada de pH será más o menos rápida. En cualquier caso, el pH no se considera una buena variable de control por resultar demasiado lenta: una vez detectada una variación importante del pH, el fracaso del sistema puede ser ya irreversible *(Iza, 1995).*

Por otro lado, el pH es un importante modulador del sistema puesto que influye en varios equilibrios químicos, pudiendo desplazarlos hacia la formación de una determinada componente que tenga influencia en el proceso. Su papel es fundamental en el equilibrio amonio - amoníaco, teniendo, por tanto, una gran importancia en el proceso general, por ser el amoníaco libre un importante inhibidor de la fase metanogénica *(Zeeman, et al., 1985).*

La alcalinidad es una medida de la capacidad tampón del medio. Esta capacidad tampón puede ser proporcionada por un amplio rango de sustancias, siendo por

tanto una medida inespecífica. En el rango de pH de 6 a 8, el principal equilibrio químico que controla la alcalinidad es el dióxido de carbono-bicarbonato.

La relación de alcalinidad RA, se define como la relación entre la alcalinidad debida a los AGV (AI) y la debida al bicarbonato (AT), recomendándose no sobrepasar un valor de 0,3-0,4 para evitar la acidificación del reactor *(Iza, 1995).* La alcalinidad al bicarbonato debe mantenerse por encima de 2500 mg/L para asegurar la estabilidad del digestor *(Fannin, 1987).*

1.4.6. Influencia de tóxicos e inhibidores en la fermentación anaerobia.

La magnitud de toxicidad observada o recogida en la bibliografía es una función de diversos factores, incluyendo concentración, antagonismos, sinergismos, formación de complejos y aclimatación *(Kugelman y Chin, 1971).* La concentración es el único factor que usualmente se considera, lo que lleva a afirmaciones absolutistas, muchas veces erróneas.

En general la velocidad de crecimiento bacteriano aumenta con la concentración de substrato, llegando a un punto en que se estabiliza y, dependiendo de cada caso concreto, puede llegar a descender (inhibición por el substrato). Así, en términos absolutos, una substancia es un tóxico o un substrato dependiendo de su concentración. Los fenómenos de antagonismo y sinergismo son muy importantes al hablar de toxicidad. Antagonismo es una reducción de la toxicidad de un sustrato en presencia de otro y sinergismo es el aumento del efecto tóxico de una sustancia causada por la presencia de otra.

- **Formas de nitrógeno.**

El nitrógeno orgánico durante el proceso anaerobio se hidroliza y produce formas amoniacales. En forma amoniacal es un importante nutriente para el crecimiento de los microorganismos (Bryant *et al*., 1971), cuya carencia puede provocar el fracaso en la producción de biogás, aunque una concentración excesivamente alta, en forma de amoníaco libre NH_3, puede limitar el crecimiento de estos.

Existe una dispersión en la literatura *(Chen y Hashimoto, 1996; Bhattacharya y Parkin, 1989; Angelidaki y Ahring, 1993)* sobre la concentración de amonio

inhibitoria del proceso anaerobio. *(Mähnert, 2007)* resume en su estudio que a concentraciones de amoníaco entre 1,5-3 gN/kg y valores de pH entre 7,4-7,6 puede ocurrir una inhibición de la producción de biogás y a concentraciones superiores puede llegar a perecer algunas metanobacterias.

- **Ácidos grasos volátiles.**

Los ácidos grasos volátiles se consideran los intermediarios más importantes del proceso anaerobio, por lo que es fundamental conocer su evolución. Estos juegan un papel importante en la monitorización y control de reactores anaerobios, ya que muestran una rápida respuesta a las variaciones en el sistema, por ejemplo en el caso de sobrecargas orgánicas *(Ahring et al., 1995),* o en el caso de la introducción de tóxicos.

La relación ácidos grasos volátiles/alcalinidad es indicativa del contenido en ácidos y de la capacidad de tamponamiento del sistema. La alcalinidad es una medida de la capacidad de asimilación de acidez de los residuos sometidos a digestión. Si la acidez volátil aumenta, la alcalinidad debe ser suficiente para contrarrestar este aumento y favorecer la estabilidad del proceso. El equilibrio metabólico entre la producción y el consumo de ácidos volátiles se puede controlar midiendo las variaciones de concentración de los ácidos volátiles o las variaciones de la concentración de bicarbonato. Cuando la concentración de bicarbonato baja, debe aumentarse la adición de álcali o controlarse el caudal y la concentración del vertido a tratar, a fin de restablecer la concentración de bicarbonato en el nivel adecuado para obtener condiciones estables de operación.

1.5. Caracterización de la Cachaza.

Es el residuo en forma de torta que se elimina en el proceso de clarificación del jugo de caña, durante la fabricación de azúcar crudo. Su composición depende de varios factores: tipo de suelo, variedad de la caña, tipo de cosecha (manual o mecánica), grado de extracción del jugo, los productos que se usen durante la clarificación y el método de filtración que se emplee, entre otros. Contiene gran parte de la materia orgánica coloidal dispersa en el jugo, la que al alcalinizarse

precipita con los aniones orgánicos en forma de sales, junto con otros materiales que son arrastrados en estos precipitados *(López, 2000).*

La cachaza presenta un alto contenido de polisacáridos, lípidos y proteínas, además de una elevada concentración de cenizas. El nitrógeno se encuentra presente como proteína y otras formas amoniacales más simples. El fósforo aparece en combinaciones orgánicas complejas como fosfolípidos y nucleoproteínas y algunas veces en forma de fosfato de calcio proveniente del proceso de clarificación**.** La complejidad de la cachaza no se debe solamente a la presencia de los elementos antes mencionados, sino a que se encuentran mayoritariamente en la fracción no soluble del residual, formando parte del material fibroso *(López, 2000).* Los principales componentes (según datos conciliados en la bibliografía) se resumen en el Anexo 2.

1.5.1. Situación Actual y Posibles Aplicaciones de la Cachaza.

La cachaza se considera como uno de los residuos sólidos industriales más contaminantes que se generan en Cuba, su producción oscila entre 0,03 y 0,04 toneladas por tonelada de caña molida, equivalentes a una carga contaminante por concepto de disposición sin previo tratamiento, de 1 300 toneladas de DQO/d *(González, 1995; TRANSECO, 1997)*. Los principales usos que se reportan de la cachaza son: como mejorador de suelos en la agricultura cañera, en la alimentación del ganado vacuno y para la extracción de ceras y aceites *(ICIDCA, 1990).* Hasta el presente solo un 26 % se emplea en la agricultura y un 7 % como alimento animal.

Pese a los múltiples usos, la disponibilidad de cachaza es considerable, lo cual trae como consecuencia serios problemas de contaminación en las zonas destinadas a su disposición, con la consecuente proliferación de insectos y roedores tan perjudiciales para la salud, la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (producto de su escurrimiento), además de la emanación de malos olores *(MINAZ, 1996).*

Se han realizado diferentes trabajos con el fin de proporcionarle solución al problema de la disposición de los residuales de la industria azucarera

aprovechando su potencial como biomasa orgánica para producir biogás logrando la gestión ecológica de estos residuos agroindustriales, tal es el caso de provincia de Sancti Spíritus, donde se determinó el potencial de biogás contenido en la fermentación anaerobia mesofílica de los principales residuos sólidos agroindustriales, utilizando como inóculo un lodo anaerobio de estiércol porcino *(López et al. 2013).*

Existen en la literatura varios reportes de estudios realizados a la cachaza con diferentes fines. *(Barreto et al., 2006)* evaluó la eficiencia económica de dos plantas de biogás ubicadas en la provincia de Camagüey y que se encuentran funcionando, las cuales fueron construidas con el objetivo de emplear el gas con fines energéticos y son alimentadas con cachaza y excretas vacunas. También se han analizado diversos procesos de obtención de biocombustibles a partir de residuos sólidos agroindustriales biodegradables como el bagazo y la cachaza (residuos de la industria azucarera) debido a la creciente demanda del crudo como combustible y la incontrolable reducción de las reservas petrolíferas mundiales. Estos residuos pueden ser utilizados para la producción de Biodiesel como alternativa de energía renovable y de producción nacional *(Albernas et al., 2008).*

Se han evaluado variantes para la extracción del aceite presente en la cachaza tales como la extracción supercrítica y otros métodos convencionales de extracción *(Hernández et al., 2010.)*

La Empresa Mielera “Heriberto Duquesne”, realizó el análisis de la producción de Biodiesel a partir del aceite de la cachaza residual. Para ello efectuó un análisis técnico - económico de las posibilidades de producción de Biodiesel a escala industrial en la Empresa Mielera *(Albernas, et al., 2008).*

Se han realizado investigaciones para seleccionar variantes de producción más factibles para la producción de biocombustible renovable (Biodiesel) partiendo de la cera presente en la cachaza; empleando para la extracción de la cera nafta comercial, y como agente trans-esterificante etanol extrafino., así como las materias primas para llevar a cabo el proceso *(Feyt, Villanueva, 2007). También*

se ha estudiado el proceso de extracción de alcoholes de alto peso molecular a partir de la cera de la cachaza sometiéndola al proceso de saponificación *(Vera, Villanueva, 2009).*

1.6. Caracterización de las Vinazas.

La vinaza es el residual líquido que se obtiene de la destilación del mosto en la fermentación del etanol. Son residuales que presentan altas cargas orgánicas y una composición compleja resultado del proceso de destilación de alcohol. Poseen un gran contenido de materia orgánica y nutrientes como nitrógeno, azufre y fósforo. También contienen una gran cantidad de potasio *(M.A. Martín, 2001).*

Entre los compuestos orgánicos más importantes presentes en las vinazas están los alcoholes, ácidos orgánicos y aldehídos (ácido láctico, glicerol, etanol y ácido acético) *(Wilkie, et al., 2000).* Además, también contiene compuestos fenólicos recalcitrantes, como las melaininas *(Kalavathi, et al., 2001).* Las melaininas son polímeros formados como producto final de la reacción de Maillard *(Martins, van Boekel, 2004).* La vinaza es generada a una temperatura de 71–81^{0}C *(Yeoh, 1997; Nandy et al., 2002; Patil et al., 2003).* Este efluente se caracteriza por presentar olor fuerte y un color carmelita oscuro *(Central Pollution Control Board (CPCB) 1994, 2003).* Los principales componentes de las vinazas procedentes de La Destilería “Paraíso” perteneciente a la Empresa Azucarera “Melanio Hernández” (Anexo 3).

1.6.1. Estado Actual y Aplicación de las Vinazas.

Las fábricas productoras de etanol a partir de las melazas de la industria azucarera generan grandes volúmenes de vinaza residual provocando una seria preocupación medioambiental. Entre los métodos de tratamientos que se le pueden dar a este residual para reducir su carga orgánica y color incluyen varios métodos biológicos empleando bacterias, hongos y algas y métodos físicos químicos tales como adsorción, coagulación/floculación y filtración con membranas. (*Satyawali, Balakrishnan, 2008)*

Pueden tener varios usos dependiendo de su composición química. Pueden usarse como extractante del ion fosfato quedando como residuo sales orgánicas de calcio y ser más eficientes el suministro de calcio a las raíces de la planta o en la neutralización de suelos ácidos, se usa como extractante de residuos calcáreos produciendo no solamente un calcio soluble sino también iones fosfatos y otros cationes importantes para la agricultura. Los aminoácidos de la vinaza se utilizan en la fertilización foliar permitiendo una fácil translocación de la fase acuosa del suelo a las raíces de la planta. Se usa para la recuperación de los alcoholes polihídricos (glicerina y sorbitol) ya que es muy difícil su recuperación por separado debido a que ambos tienen un punto de ebullición muy cercano cuando el primero se encuentra en fase líquida (*Berón Gonzalo, 2000)*

Las vinazas pueden ser consideradas un residual con múltiples usos aunque el más importante de ellos radica en la recuperación de energía y una vez tratadas pueden ser usadas en la agricultura. Actualmente el tratamiento de vinazas combinado con la eliminación de su carga orgánica y la formación de Biogás esconsiderada una prometedora fuente renovable de energía (*Satyawali, Balakrishnan, 2008)*. Por ello diferentes autores se proponen alternativas para tratar la vinaza residual mediante un proceso de digestión anaerobia para producir metano *(Kumar Samir, Schaefer Scott, SungShihwu, 2005) (Wilkie Ann C., Riedesel Kelly J., Owens John M., 2000)*

En Cuba se han implementado tecnologías para el tratamiento de las vinazas por digestión anaeróbica y producción de biogás. Tal es el caso de la empresa mielera Heriberto Duquesne en Remedios, Villa Clara donde se realizó un tratamiento combinado de las vinazas de destilería y residuales azucareros en reactores UASB *(Obaya María C. Valdés Esperanza, 2004)*

1.7. Generalidades de la codigestión.

La codigestión es el pretratamiento anaeróbico que se le da a una mezcla de dos o más residuales diferentes con el objetivo de aumentar la eficiencia del proceso de digestión anaeróbica *(Álvarez et al., 2010).* Es una forma particular de digestión

anaeróbica que posibilita el mejoramiento y aprovechamiento de la eficiencia de la biotransformación.

Los principales productos que se obtienen en una Planta de Biogás son la energía que produce el biogás, la producción de fertilizante de la porción líquida del efluente del digestor y la obtención del compost de la porción sólida. Si se adicionan otros residuales orgánicos al sistema de digestión se puede incrementar el valor de todos o algunos de estos productos debido a que los residuales orgánicos contienen significativas cantidades de sustancias nitrogenadas y material degradable que pueden posibilitar el incremento de la producción e incrementar el valor de los fertilizantes obtenidos del efluente sólido y líquido producido por el digestor *(Dagnall, 1995).*

Estudios anteriores han demostrado que mediante la co-digestión de mezclas de sustratos pueden obtenerse mejores resultados en la producción de biogás. *(Campos, 2001)* abordó la digestión anaerobia de purines de cerdo y residuos orgánicos de la industria alimentaria, *(López, 2000)* trató la cachaza con lodos domésticos; en ambos casos se mostraron mejoras del rendimiento de biogás. Esto puede ocurrir si se tiene en cuenta el uso de sustratos que proporcionen una composición balanceada *(Agdag and Sponza, 2007)* asociada al aumento de la capacidad buffer *(Murto et al., 2004),* y que reduce el efecto de compuestos tóxicos en el proceso de digestión *(Ahring et al., 1992).*

1.8. Desarrollo del biogás en Cuba.

Aunque la aplicación de tecnologías de producción de biogás en el país data de los años 80, diversos factores incidieron en el fracaso de las primeras plantas de biogás. Entre los más significativos se enumeran: la importación fotográfica de tecnologías para producir biogás desde el exterior, el elevado empirismos en el diseño, construcción y operación, así como falta de infraestructura para desarrollar la tecnología en el país *(Contreras et al., 2009)*. La aplicación de esta tecnología se ha dirigido al desarrollo local del sector agro-ganadero, para el tratamiento de excretas porcinas y vacunas fundamentalmente *(Barreto, 2006)* y en casos

aislados al tratamiento de residuales en fábricas de azúcar y de derivados de la caña de azúcar *(González, et al., 1995).*

Los digestores más difundidos son del tipo chino e hindú, a pequeña y mediana escala, los cuales presentan como desventajas comunes largos tiempos de retención hidráulica y baja eficiencia de conversión del sustrato, lo que trae como consecuencia una baja velocidad de producción volumétrica de biogás *(López, 2000).* El uso fundamental del biogás ha sido la cocción de alimentos e iluminación a viviendas, vaquerías y comedores, fundamentalmente *(Guardado, 2006).*

A mayor escala existen solo dos ejemplares de plantas de biogás en el país. La primera se trata de un reactor UASB (flujo pistón) de origen holandés para el tratamiento de residuales azucareros y vinazas de destilería de la Empresa "Heriberto Duquesne" en la provincia de Villa Clara. Tiene una capacidad de 3000 m^3 lo que permitiría obtener 16 000 m^3 de biogás, para utilizar en las calderas de la destilería y la cocción de alimentos en la empresa *(Obaya et al., 2004; Obaya et al., 2005).* La segunda ubicada en La Habana, considerada única de su tipo en el país para el tratamiento de residuos sólidos. Recibe unas 15 toneladas diarias de residuos provenientes de agro-mercados y podas de árboles fundamentalmente, con posibilidades de entregar 60 kWh de energía eléctrica.

Un análisis de los resultados alcanzados en el país en la temática, dan evidencias de que el desarrollo de la tecnología del biogás en Cuba, a pequeña escala, ha estado más dirigido al otorgamiento de licencias ambientales, que a la producción de biogás para la generación de energía *(Guardado, 2006).* En tanto en el mundo ya se construyen plantas más eficientes enfocadas a la generación de energía eléctrica y el aprovechamiento del calor residual.

Este tema constituye un reto para los científicos, técnicos y empresarios del país, por lo que se precisan de estudios encaminados a optimizar el proceso de digestión anaerobia y por ende la producción de biogás, a partir de las diferentes fuentes de residuos disponibles en el país, que fundamenten la viabilidad de implementar esta tecnología.

1.9. Escalado de Reactores Químicos y Biológicos.

Se pueden mencionar tres métodos generales de escalado: Principios de similitud (semejanza dimensional), Modelos y “Muckups” (escala demostrativa o modelo de tamaño real) y Modelación matemática.

En ingeniería química se utilizan tres tipos de similitud: la mecánica, la térmica y la química.

La similitud mecánica, implica similitud geométrica (exige que el sistema tenga la misma geometría en ambas escalas), cinemática (las velocidades de los fluidos tengan una relación constante en puntos correspondientes de los dos sistemas) y dinámica (las fuerzas creadas por o hechas sobre los fluidos mantengan una relación constante en puntos correspondientes de uno y otro sistema).

La similitud térmica, se tiene en cuenta principalmente en sistemas donde hay un flujo de calor de características importantes para el sistema, en este caso, la relación altura de llenado del reactor (H)/ diámetro del reactor (D_t) debe permanecer constante tanto en el modelo como en el prototipo (similitud geométrica).

La similitud química involucra las relaciones entre sistemas de diferentes tamaños. En el caso de un reactor químico esta similitud se representa generalmente por grupos adimensionales, que caracterizan los fenómenos del proceso y que permanecen constantes durante el escalado *(Rodríguez, Blázquez, 2010).*

1.9.1. Métodos de Escalado.

Principios de Similitud: Se basa en el concepto de que si partes de los aparatos químicos son construidos de manera que ambos tengan forma similar y que procesos similares sean conducidos en ellos de forma similar, entonces resultados similares deben ser obtenidos. Es obvio que el escalado directo basado solo en el principio de similitud se aplica a casos simples. En Ingeniería Química se aplican tres tipos de similitudes: la mecánica, la térmica, y la química. *(Rodríguez, Blázquez, 2010)*

Similitud mecánica: se requiere de las similitudes geométricas, cinemáticas y dinámica, Así la geometría exige que el sistema tenga la misma geometría en ambas escalas, la cinemática que las velocidades de los fluidos tengan una relación constante en puntos correspondientes de los dos sistemas, mientras que la similitud dinámica exige que las

fuerzas creadas por o hechas sobre los fluidos mantengan una relación constante en puntos correspondientes de uno y otro sistema. *(Rodríguez, Blázquez, 2010)*

*Similitud térmica***:** se tiene en cuenta principalmente en sistemas en los cuales hay un flujo de calor de características importantes para el sistema. Cuando la transferencia de calor juega un papel importante, la relación altura de llenado del reactor H/diámetro del reactor Dt debe permanecer constante tanto en el modelo como en el prototipo (similitud geométrica) *(Rodríguez y Blázquez, 2010)*

Similitud Química: este principio involucra las relaciones entre sistemas de diferentes tamaños. En el caso de un reactor químico esta similitud se representa generalmente por grupos adimensionales, que caracterizan los fenómenos del proceso y que permanecen constantes durante el escalado *(Rodríguez y Blázquez, 2010).*

1.9.2. Escalado de reactores con agitación.

Cuando se desea trasladar datos de equipos de una escala a otra, es necesario usar criterios específicos para lograrlo. Los criterios más usados son parámetros físicos relacionados con las variables de operación. Según los estudios realizados por *(Galindo, E., 1996)*, citados por *(Rodríguez, Blázquez, 2010)* estos criterios pueden ser: el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno (kaL), la potencia por unidad de volumen (P/V) y la velocidad de la punta del impulsor (ND).

Respecto a la geometría del reactor, se basa en que todas las correlaciones empíricas o semi-empíricas son desarrolladas en reactores geométricamente similares, cumpliéndose la proporción $\left(\frac{H}{D}\right)_{lab} = \left(\frac{H}{D}\right)_{piloto}$.

Considerando el criterio de potencia por unidad de volumen $\left(\frac{n^3.d_i^5}{V}\right)_{lab} = \left(\frac{n^3.d_i^5}{V}\right)_{piloto}$, o el criterio de la velocidad en la punta del impulsor $(NDi)lab = (NDi)piloto$ constante se calcula el número de Reynolds de mezclado mediante la Ecuación (1.1)

$$\mathrm{Re_M} = \frac{\rho.\mathrm{n}.\mathrm{d_i^2}}{\mu}$$

(1.1)

Posteriormente se calcula la potencia del prototipo, considerando la dependencia entre el número de potencia (K_N) y el número de Reynolds de mezclado (Re_M), según *(Rosabal, Valle, 2006).*

Para H ≠ D, se corrige K_N, según la Ecuación (1.2),

$$K_{N,\ correg} = K_N . \left(\frac{H}{D}\right)^{0,5}$$

(1.2)

Despejando se calcula el consumo de potencia de la forma siguiente,

$$N = K_{N,\ correg} \ . \rho \ . n^3 . D^5$$

(1.3)

Finalmente se selecciona el motor para las características del agitador, según refiere *(Rosabal, Garcell, 2006).*

1.10. Conclusiones Parciales

1. La cachaza se considera como uno de los residuos sólidos industriales más contaminantes generados en Cuba debido al problema de disponibilidad y los altos volúmenes generados en el período de zafra, por lo que el aprovechamiento de esta para producir biogás es considerado una excelente alternativa al tratamiento de este residual.
2. La codigetión de cachaza con vinaza es una buena opción para aumentar la eficiencia del proceso de digestión anaeróbica además de que permitir el aprovechamiento de la vinaza como medio de dilución, es una alternativa a considerar en la disminución del consumo de recursos hídricos.
3. La producción de biogás a partir de residuos de vinaza y cachaza posibilita la obtención de subproductos de mayor utilidad (biogás, fertilizantes) tanto para la industria como para la sociedad y posibilita un menor daño al medio ambiente.
4. Varias investigaciones recomiendan el modelo de primer orden de Roediger, como uno de los más apropiados para la descripción de la cinética de residuos sólidos, además del modelo de Función de Transferencia y Hill modificado pues permiten obtener las variables para establecer las comparaciones en el proceso.
5. La tecnología del biogás en Cuba ha estado dirigida más a soluciones ambientales que a la producción de biogás, donde la cocción de alimentos ha

sido su uso más generalizado, a pesar de que en el mundo existe un desarrollo de esta tecnología para la generación de energía eléctrica y el aprovechamiento del calor residual.

6. Para el escalado de reactores se recomienda usar el criterio de similitud geométrica considerando la velocidad en la punta del agitador constante pues se requiere mantener un buen mezclado.

Capítulo II: Estudio del Proceso de Digestión Anaerobia usando cachaza y vinaza, residuos de la industria azucarera.

2.1. Caracterización Química de los Sustratos para la obtención de metano por el método de fermentación anaerobia.

Los residuos de la industria azucarera: cachaza y vinaza, fueron colectados en la Empresa Azucarera "Melanio Hernández", provincia Sancti Spíritus.

La caracterización físico-química de estos materiales consintió en el análisis de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) por método gravimétrico, todos ellos de acuerdo a las normas establecidas por los métodos estandarizados *(APHA, 1995).*

Los ácidos grasos volátiles (AGV) se determinaron por cromatografía de gases, con un cromatógrafo (Modelo Focus GC). Los AGV que se analizaron fueron el acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido isobutírico y ácido isovalérico, como gas portador se utilizó hidrógeno. Para la llama del detector se utilizó hidrógeno y aire. Las gráficas resultantes del análisis cromatográfico se muestran en el Anexo 12 para la cachaza, el inóculo y la vinaza respectivamente.

Las composiciones de magnesio y calcio se determinaron por complexometría, y las composiciones de sodio y potasio mediante el fotómetro de llama (Modelo FP6410) por el método estandarizado.

El contenido de extractivos se determinó de acuerdo al método de análisis Soxhlet.

La determinación del pH se realizó con un pH-metro (Modelo PHSJ-3F) con previa preparación de la muestra de cachaza por adición de agua, en una relación 10:1 y agitación a 150 rpm durante 20 minutos.

Las técnicas analíticas usadas son explicadas en los Anexos 4- 11.

Los resultados de los análisis a muestras de cachaza, vinaza e inóculo, se reportan en las Tablas 2.1; 2.2 y 2.3, respectivamente.

La cachaza fresca se caracteriza por ser un residuo complejo, con alto contenido de azúcares, polisacáridos residuales y fibras, la composición de esta responde a un 28,21% y 20,42 % ST y SV, respectivamente.

Los resultados de la caracterización para la cachaza seca se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Caracterización química de la cachaza seca, procedente del Central Azucarero "Melanio Hernández". (*Valores promedio de tres muestras. La diferencia entre los valores observados fue menos del 3%. *N.D. No detectado).* (MF, materia fresca; ST, sólidos totales; SV, sólidos volátiles;)

Cachaza	Valores	Valores Reportados	Referencia
pH	6,28*	6,29	*(López, et al., 2013)*
ST (%MF)	95,57*	90,09 ± 0,11	*(Morales, 2013)*
SV (%MF)	66,74*	70,84 ± 0,13	*(López, et al., 2013)*
Cenizas (%MF)	28,83*		
Extracto agua (%MF)	18,60*		
Extracto etanol (%MF)	9,32*		
Fibra (%MF)	42,51*		
Ca^{2+} (% ST)	3,32*	2,62 ± 0,06	*(Morales, 2013)*
Mg^{2+} (% ST)	0,31*	0,21 ± 0,01	*(Morales, 2013)*
Na^{+} (% ST)	N.D.		
K^{+} (% ST)	0,28*	0,26 ± 0,00	*(Morales, 2013)*
AGV (mg HAc/L)	4268,3*		

Según se reporta en la Tabla 2.1, la composición de la cachaza seca es de 95,57% ST, de los cuales el 69,83% fueron volátiles. La materia orgánica contenida está formada por proteínas y azúcares (18% ST), grasas y ceras (9,32 % ST), y el resto 42,51% corresponde a su contenido de fibra.

*Según reporta (López et al., 2013), l*a distribución de componentes hemicelulósicos encontrados para la cachaza fue de 9,03%, 21,67% y 17,23% en base seca para lignina, hemicelulosa y celulosa, respectivamente. Su contenido de nitrógeno oscila en un amplio margen, en función de las características de la

plantación cosechada, con una media para Cuba de 1,6 por ciento sobre la base seca (*Velarde et al., 2004)*.

El pH obtenido para la cachaza fue de 6,28, similar al reportado por (*López et al., 2013)*, pero superior al de *(Sánchez et al., 1996).* Los valores diferentes de pH son debido a diferencias en la recolección, preservación y determinación.

La cachaza también contiene micronutrientes los cuales son de importancia en un proceso de digestión anaerobia. Estos son nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, manganeso y zinc. El contenido de calcio obtenido aquí fue superior al reportado por *(López et al., 2013)* pero en el rango reportado por otros autores. El calcio variará en función de la cantidad de hidróxido de calcio usada en el proceso de clarificación del jugo de caña de azúcar. Otros micronutrientes como magnesio y potasio fueron encontrados en pequeñas cantidades, de acuerdo a reportes anteriores *(Morales, 2013; López et al., 2013).*

Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura para cachaza proveniente del Central "Melanio Hernández", se puede predecir el comportamiento del proceso de digestión anaerobia de estos, ya que los parámetros analizados están en el intervalo de los reportados *(Morales, 2013; López et al., 2013)*.

La vinaza es un residuo que se caracteriza por su alta fortaleza orgánica y contenido de nutrientes, principalmente potasio, calcio, fósforo y sulfato. Su contenido de materia orgánica expresado como sólidos vólatiles en base seca fue similar al de la cachaza, con la diferencia de que los compuestos de la vinaza están en la fracción soluble. Aunque algunos de ellos, como melanoidinas (a partir de las reacciones de Maillard), fenólicos (contenidos en la miel), furfural (de la hidrólisis ácida) son conocidos compuestos inhibitorios o recalcitrantes y difíciles de degradar en un proceso de digestión anaerobia (*Bougrier et al., 2008)*. Es esperar que en mezcla con la cachaza estos efectos inhibitorios sean disminuidos, a la vez que sea un medio para diluir la cachaza. Los resultados obtenidos experimentalmente se reportan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Caracterización química de la vinaza, procedente de la Destileria "Paraiso". (MF, materia fresca; ST, sólidos totales; SV, sólidos volátiles)

Vinaza	Valores	Valores Reportados	Referencia
pH	3,99*	4,20	*Morales, 2013*
ST (% MF)	5,46*	4,81	*Morales, 2013*
SV (% MF)	3,93*	3,37	*Morales, 2013*
Ca^{2+} (% ST)	3,02*		
Mg^{2+} (% ST)	0,96*		
Na^{+} (% ST)	0,22*		
K^{+} (% ST)	7,37*		
AGV (mg HAc/L)	4268,3*		

2.2. Procedimiento a escala de laboratorio para la obtención de metano a partir de la mezcla cachaza-vinaza mediante fermentación anaerobia.

2.2.1. Preparación de la materia prima para la obtención de metano.

Para la obtención de metano por fermentación anaeróbica, se requiere seleccionar el inóculo adecuado (excreta vacuna), así como cuantificar la masa de sustratos requeridos respecto al inóculo.

- **Preparación del inóculo.**

El inóculo utilizado se tomó de los biodigestores de la planta de biogás de la granja "Pedro" sito en Cabaiguán, Sancti Spíritus.

Antes de utilizarse en la prueba de fermentación, el inóculo se almacenó durante una semana a temperatura de 37^{0}C para adaptar los microorganismos a condiciones mesofílicas y reducir su propia producción de gas mediante una fase de estabilización (sin alimentación). También se tuvo en cuenta que los experimentos en discontinuo solo tuvieran entre el 1,5 y el 2 % del peso de la masa orgánica del inóculo con el objetivo de garantizar una concentración de biomasa comparable *(VDI-4630, 2006).*

Los resultados de la caracterización realizada al inóculo se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Composición del inóculo para los experimentos en discontinuo. (AGV, ácidos grasos volátiles; TAC, alcalinidad total; MF, materia fresca; ST, sólidos totales; SV, sólidos volátiles; SST, sólidos suspendidos totales; SSV, sólidos suspendidos volátiles)

Inóculo	Inóculo (Granja Pedro)	Norma *(VDI-4630, 2006)*
pH	7,77	6,80-8,20
ST (% MF)	2,57	-
SV (% MF)	1,67	-
SV (% ST)	65,27	>50
SST (% MF)	1,71	-
SSV (% MF)	1,34	-
SSV (% SST)	78,91	>50
AGV (mg HAc/L)	838	< 2000
TAC ($mgCaCO_3/L$)	2525	> 2500
FOS/TAC	0,33	<0,40
AGV (mgHAc/L)	309,36	-

El inóculo analizado presenta un porciento adecuado de sólidos volátiles (65,27 %) y sólidos suspendidos volátiles (78,91 %), referido a sólidos totales, lo que indica que posee un elevado contenido de materia orgánica.

El inóculo recolectado fue tamizado con el objetivo de eliminar los sólidos de tamaño considerable, pues la excreta vacuna se caracteriza por ser viscosa y tener restos de paja y otros sólidos groseros que pueden ocasionar interferencias en la transferencia de masa de la fermentación discontinua. Para ello se utilizaron dos tamices debido a la viscosidad de la muestra uno con malla de 50 mm (orificios redondos) y otro con malla de 10 mm (orificios redondos) para separar fracciones menores de 10 mm de aquellas mayores de 10 mm.

- **Preparación de la cachaza.**

Para lograr una mejor homogenización en la mezcla de sustratos, la cachaza fue físicamente pretratada mediante molinado, con el empleo de un molino de laboratorio (Modelo Severin 3861) (Anexo 15).

- **Preparación de la mezcla sustrato-inóculo.**

Para evitar la inhibición de microorganismos en la fermentación anaeróbica, el sustrato no debe estar en mayor proporción que el inóculo, según el manual *(VDI 4630, 2006)*. El modelo utilizado para determinar la masa de sustrato se muestra en la Ecuación (2.1).

$$p_i = \frac{m_i \cdot c_i}{m_s \cdot c_s} \qquad (2.1)$$

Siendo, m_i, masa de inóculo, (g); m_s, masa de sustrato, (g); c_i, concentración de sólidos volátiles del inóculo (%); c_s, concentración de sólidos volátiles del sustrato, (%).

El contenido de sólidos totales en el experimento discontinuo no debe exceder el 10% si se desea garantizar una transferencia de masa adecuada.

Para los experimentos se utilizaron 350 g de inóculo, dejando espacio suficiente para el gas y evitar obstrucciones a la salida por los sólidos en suspensión contenidos en la cachaza.

2.2.2. Diseño de experimento para el pre tratamiento de la mezcla cachaza: vinaza a escala de laboratorio.

El diseño experimental usado fue un diseño factorial 2^3, de acuerdo a la tendencia del análisis trifactorial con dos niveles cada uno. Los factores utilizados en el estudio fueron: temperatura de la vinaza (30^0C y 80^0C), tiempo de contacto (1 y 3 horas) y velocidad de agitación (0 y 250rpm). A cada experimento se le realizaron dos réplicas. En las Tablas 2.4 y 2.5 se muestran los valores codificados y reales de la matriz de diseño.

Tabla 2.4. Factores y sus niveles usados en la experimentación. (Diseño factorial 2^3)

(*0 rpm refiere no agitación).

Factores	**Niveles**	
	-1	1
Temperatura Vinaza (^{0}C)	30	80
Tiempo de Contacto (h)	1	3
Velocidad de agitación (rpm)	0*	250

El diseño de los experimentos en discontinuo fue el que se muestra en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Matriz de diseño con los valores reales.

Experimentos	**Temperatura Vinaza (ºC)**	**Tiempo Contacto (h)**	**Velocidad de agitación (rpm)**
1	30	1	0
2	30	1	250
3	30	3	0
4	30	3	250
5	80	1	0
6	80	1	250
7	80	3	0
8	80	3	250

Se trabajó con la relación de mezclado, 65% de vinaza y 35% de cachaza, en base a sólidos volátiles, según los resultados reportados por (*Morales, 2013)* de acuerdo a un estudio del potencial de metano a partir de diferentes mezclas vinaza-cachaza.

La variable respuesta del diseño de experimento fue el rendimiento de metano determinado por las pruebas de biodegradabilidad propuestas en la Norma *(VDI 4630, 2006).*

Al terminar el tiempo fijado para cada tratamiento los frascos fueron retirados e inmediatamente enfriados introduciéndolos en un baño de agua fría con hielo y se almacenaron a 4°C hasta su uso (por un día).

Posteriormente se colocaron los ocho frascos cuyo contenido fue pre tratado en incubadora, junto con cuatro frascos cuyo contenido fue de: cachaza; vinaza; mezcla de cachaza-vinaza sin tratamiento (control) y de inóculo (blanco).

Para la realización del ensayo, la incubadora (Modelo P/G2007ba) se ajustó a 37±2ºC para el estudio en mesofílico, según la metodología establecida por los métodos estandarizados *(VDI 4630, 2006).* Los frascos se acoplaron por mangueras a colectores de gas que contienen disolución 6N hidróxido de sodio (NaOH) que absorbe el CO_2 contenido en el biogás; el volumen de metano producido fue medido directamente por desplazamiento del líquido.

Para la cuantificación el rendimiento de metano, se hicieron lecturas diarias hasta que la generación de gas fue disminuyendo, a partir de la cual las lecturas se realizaron cada dos días. Las lecturas se continuaron hasta que se produjo tan solo una pequeña cantidad de metano y finalmente dio por culminada cuando la cantidad de metano diaria sólo equivalió al 1% del volumen total de metano producido hasta ese momento.(Anexo 13; 14)

Para la realización de los experimentos se usó la manta eléctrica para llevar de forma rápida los frascos a la temperatura de 80ºC con un tiempo de calentamiento de 5 minutos para cada uno. Posteriormente se pasaron a una plancha eléctrica con agitador magnético (agitación constante), y a la estufa (sin agitación), donde se mantuvieron constantes a temperatura de 80ºC. Los experimentos a temperatura de 30ºC sin agitación se dejaron a temperatura ambiente en el laboratorio, y los que requerían agitación se usó un agitador magnético (Modelo VS-C7) a una velocidad constante de 250 rpm.

Durante el experimento todos los frascos fueron agitados manualmente una vez al día para favorecer el contacto entre el sustrato y los microorganismos y evitar los sedimentos y las capas flotantes y se registró la temperatura y presión ambiental con el objetivo de normalizar el rendimiento de metano diario a condiciones de temperatura y presión estándar.

El diagrama de flujo que se muestra en la Figura 2.1, describe el procedimiento de obtención de metano a escala de laboratorio por el método de digestión anaeróbica, en discontinuo.

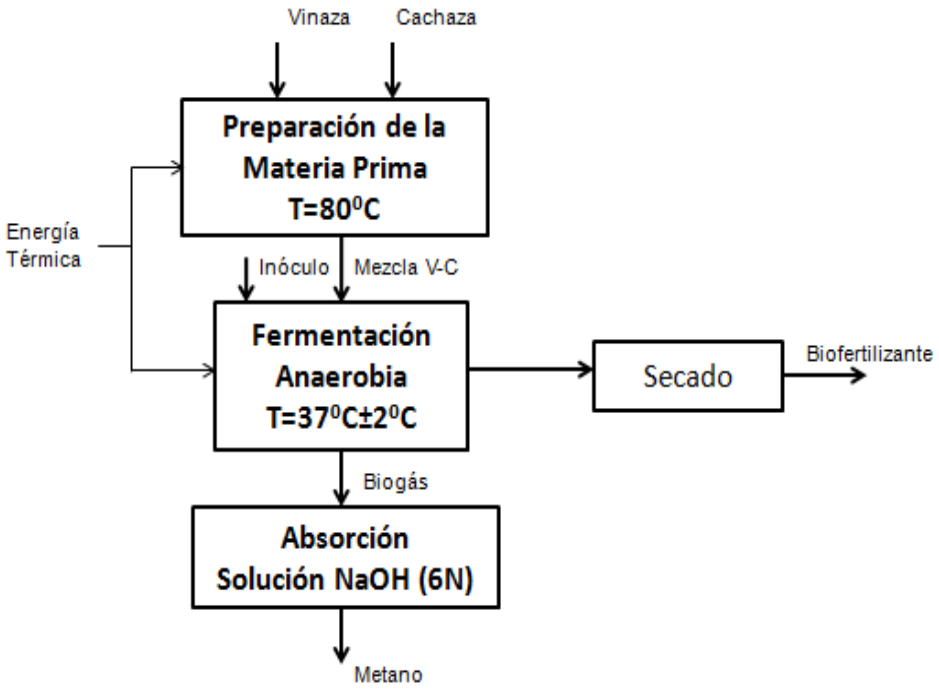


Figura 2.1: Etapas del procedimiento para la obtención de metano a escala de laboratorio.

2.2.3. Análisis de los resultados de la etapa de fermentación anaerobia para la obtención de metano.

- ***Cálculo de la producción de gas acumulada.***

El primer paso fue calcular el volumen normal de gas de la fermentación que se desarrolló en el período de lectura. Para referir el volumen de gas producido $\mathbf{v_1}$, medido a temperatura y presión ambiental $\mathbf{T_1}$ y $\mathbf{p_1}$, a condiciones estándar $\mathbf{T_0}$ y $\mathbf{p_0}$

como volumen normalizado $\mathbf{v_0}$, se aplicó la Ecuación 2.2 según el manual *(VDI 4630, 2006).* A partir de ello se calculó el contenido de vapor de agua del biogás y se obtuvo el volumen de gas seco.

$$v_0 = v_1 \cdot \frac{(p_1 - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1} \qquad (2.2)$$

Siendo v_0, volumen de metano normalizado, (mL); v_1, volumen de metano medido a temperatura T_1 y presión p_1, (mL); p_1, presión a la que se midió el metano (Pa); p_w, presión de vapor del agua a la temperatura T_1 (Pa); T_1, temperatura a la que se midió el metano, (K); p_0, presión normal (101325 Pa) y T_0, temperatura normal (273,15 K).

- ***Calculo del Volumen de gas real (V_{real}).***

El cálculo de este índice se realizó substrayendo el volumen de metano del blanco (V_{blanco}), al volumen normalizado (V_{Norm}). El cálculo de este índice se efectuó cada día en que se midió el gas, obteniéndose la evolución de la producción de gas acumulada.

$$V_{real} = V_{Norm} - V_{blanco} \qquad (2.3)$$

- ***Potencial de biogás respecto a la cantidad de materia orgánica inicial.***

Este es un parámetro mucho más universal ya que se elimina el factor tamaño del reactor o cantidad de substrato añadido. Consiste en calcular el volumen de biogás o metano producido por cada gramo de materia orgánica añadida (medida como sólidos volátiles).

El potencial de biogás se determinó según la Ecuación 2.4 *(VDI 4630, 2006),* durante un tiempo de digestión de 30 días. Los valores obtenidos fueron representados en una curva acumulativa de rendimiento de metano y_B ($mLCH_4/gSVin$) en el tiempo.

$$y_B = \frac{\sum_{t=0}^{t=36} v_B}{m_s} \qquad (2.4)$$

Siendo v_B, volumen de metano acumulado durante el tiempo de digestión t, (mL); m_s, masa de sustrato adicionada al reactor en término de sólidos volátiles, (gSVin).

Después de terminada la fermentación anaerobia se calculó el contenido de metano acumulado. La Tabla 2.6 muestra los valores obtenidos durante cada tratamiento.

Tabla 2.6. Reporte del contenido de metano que se generó en cada corrida, (mL CH_4/gSVin). (*sa, sin agitación, ca, con agitación).*

Corridas	Tratamientos	
		(mLCH_4/gSVin)
Control		349,85
1	30^0C-1h-sa	349,88
2	30^0C -1h-ca	346,08
3	30^0C -3h-sa	371,05
4	30^0C -3h-ca	366,37
5	80^0C -1h-sa	317,99
6	80^0C -1h-ca	385,09
7	80^0C -3h-sa	346,08
8	80^0C -3h-ca	321,72

Los resultados obtenidos en el proceso de fermentación anaerobia, muestran que el mejor rendimiento de metano se obtiene con la mezcla vinaza-cachaza pre tratada a las siguientes condiciones: 80^oC de temperatura, velocidad de agitación a 250 rpm y tiempo de contacto una hora. Este tratamiento mostró diferencias significativas con respecto al control y al resto de los tratamientos aplicados, con un contenido máximo de 385,09 mLCH_4/gSVin,

2.3. Comportamiento cinético de la obtención de metano por fermentación anaeróbica.

El comportamiento cinético de la degradación anaerobia de sustratos complejos, descrito en el Epígrafe 1.3.1, se puede describir a través de modelos de reacciones de primer orden, debido a que se consideran una base sencilla para poder comparar la estabilidad de un proceso con otro, bajo condiciones similares a la práctica *(Mähnert, 2007; Lei et al., 2010)*. En este estudio la aproximación a la cinética del proceso se realizó aplicando los modelos de primer orden de Roedigier (Ecuación 2.5), Hill modificado (Ecuación 2.6) y Función de Transferencia (Ecuación 2.8).

Estos modelos permiten analizar el comportamiento de la producción acumulada de biogás. Así para el tiempo de digestión cero, la producción acumulativa de biogás se corresponde con el valor cero mientras que, cuando el tiempo tiende a infinito, (y) se aproxima a su valor máximo ($y_{máx}$).

El ajuste a los modelos se realizó mediante un análisis de regresión no lineal para ello se utilizó el Software Statgraphics y de esta forma fue posible obtener los parámetros cinéticos $y_{máx}$ (volumen máximo de metano acumulado para un tiempo de digestión infinito en mL CH_4/ gSVin), K (constante cinética de velocidad aparente en días^{-1}), Rm (máximo rendimiento específico de metano en mL CH_4/gSVin/día), λ (fase de retardo en días) y b (tiempo al cual la mitad del rendimiento de metano es alcanzado en días. Además se realizó un análisis de varianza para diferencias significativas mediante ANOVA Simple.

Modelo de Roediger

Roediger formuló el proceso de degradación en función del producto formado. En este sentido relacionó la producción de CH_4 con el tiempo, en procesos anaerobios en operación discontinua *(Borja, 1991).*

$$y = ymáx * (1 - e^{-kt}) \qquad (2.5)$$

Siendo, y, volumen acumulado de metano después de un tiempo dado ($mLCH_4$/gSVin); $y_{máx}$, volumen máximo de metano acumulado para un tiempo de

digestión infinito, (mL CH_4/ gSVin); *K*, constante cinética de velocidad aparente, (d^{-1}); t, tiempo de digestión (d).

El poder cuantificar el comportamiento del reactor a través de la medida directa del producto final de la reacción ($CH_{4(g)}$), hace a este modelo uno de los más usados en la actualidad, tomando una gran trascendencia en el estudio cinético de diferentes residuos bajo condiciones anaerobias *(Borja et al.,1990; Fiestas et al., 1990; Borja et al., 1993 Sánchez et al., 1996.).*

Modelo de Hill

Otro parámetro de interés en la evaluación del proceso de digestión anaeróbica en discontinuo, es la productividad específica de metano y su determinación se realizó empleando el modelo de Hill *(Mähnert, 2007)* de acuerdo a la (Ecuación 2.17)

$$y = ymáx * (\frac{t^b}{(c^b + t^b)}) \qquad (2.6)$$

Siendo, y, producción de metano acumulativa, (mL CH_4/ gSVin); $y_{máx,}$ rendimiento máximo de metano, (mL CH_4/ gSVin); t, tiempo de digestión, (d); b, tiempo al cual la mitad del rendimiento de metano es alcanzado,(d); y c, coeficiente del modelo.

La velocidad específica de producción de metano r(t) se determinó mediante la primera derivada del modelo de Hill.

$$r(t) = ymáx * \left(\frac{b * t^b * t^{b-1}}{(c^b + t^b)^2}\right) \qquad (2.7)$$

- ***Modelo de Función de Transferencia***

Este tipo de modelo puede ajustarse suficientemente bien a los datos experimentales de los experimentos en discontinuos de sustratos complejos que posean desfase inicial en la producción de gas (fase *lag)*.

$$y = ymáx * (1 - e^{\frac{(-Rm * (t - \lambda))}{\text{ymax}}}) \qquad (2.8)$$

Siendo, y, volumen acumulado de metano después de un tiempo dado, (mL CH_4/ gSVin), $y_{máx,}$ volumen máximo de metano acumulado para un tiempo de digestión

infinito, (mL CH_4/ gSVin); Rm, máximo rendimiento específico de metano, (mL CH_4/gSVin/día); λ, fase de retardo, (d); y t, tiempo de digestión, (días).

Los resultados experimentales, de la aplicación de los modelos cinéticos propuestos por Roediger, Hill y Función de Transferencia al proceso de digestión anaerobia para la obtención de metano a escala de laboratorio, se reportan en la Tabla 2.7. Se aprecia que todos reproducen los datos experimentales con un coeficiente de correlación R^2 de 0,99, lo que posibilitó la predicción del rendimiento máximo de biogás y de la constante cinética en régimen mesofílico.

Tabla 2.7 Parámetros cinéticos estimados por los modelos aplicados. (k: constante cinética de velocidad aparente (días^{-1}), Rm, máximo rendimiento específico de metano (mLCH_4/gSVin/día), λ fase de retardo (días) y b (tiempo al cual la mitad del rendimiento de metano es alcanzado (días).

	Modelo de Roedigier			Modelo función de transferencia				Modelo de Hill		
Mezclas	$y_{máx}$	k	R^2	$y_{máx}$	Rm	λ	R^2	$y_{máx}$	B	R^2
30^{0}C-1h-sa	377,4	0,19	99,6	370,6	62,74	0,0	99,4	339,9	1,41	99,4
30^{0}C-1h-ca	369,0	0,16	99,6	373,1	60,60	0,0	99,7	337,0	1,41	99,6
30^{0}C-3h-sa	384,6	0,16	98,8	340,8	58,33	0,0	99,1	310,6	1,33	98,8
30^{0}C-3h-ca	379,7	0,15	99,5	346,7	41,73	0,3	98,4	282,7	1,06	99,2
80^{0}C-1h-sa	344,5	0,18	99,5	349,5	57,16	0,0	99,4	318,8	1,34	99,6
80^{0}C-1h-ca	**414,4**	**0,13**	**99,6**	**362,8**	**42,57**	**0,2**	**98,5**	**309,9**	**1,19**	**98,2**
80^{0}C-3h-sa	345,3	0,19	99,6	374,6	59,97	0,0	99,4	336,9	1,27	99,5
80^{0}C-3h-ca	313,0	0,21	99,5	339,1	57,99	0,0	99,7	308,9	1,34	99,7
V-C	376,2	0,18	99,5	352,4	58,56	0,0	99,2	323,9	1,39	99,4

Comparando el ajuste de los modelos a los datos experimentales, el que mejor reproduce la variante 80^{0}C-1h-ca es el Modelo de Roedigier con R^2 99,6, alcanzándose además el mayor valor de rendimiento máximo acumulativo de metano ($y_{máx}$ = 414,4 mL CH4/g SVin).

El Diagrama de Cajas (Figura 2.3) representa el comportamiento del rendimiento máximo de metano ($y_{máx}$) y la constante cinética (k) calculados a partir del Modelo de Roedigier para cada experimento. Se aprecia que el tratamiento a 80°C, con agitación (250rpm) durante una hora presenta diferencias significativas con respecto a los demás tratamientos, mientras que en un tiempo de contacto de tres

horas con esa temperatura agitando (250rpm) y sin agitación, el rendimiento decreció drásticamente. Para todos los tratamientos aplicados a 30°C, cualquiera que fuera el tiempo de contacto y agitación, el rendimiento acumulativo máximo obtenido no mostró diferencias significativas.

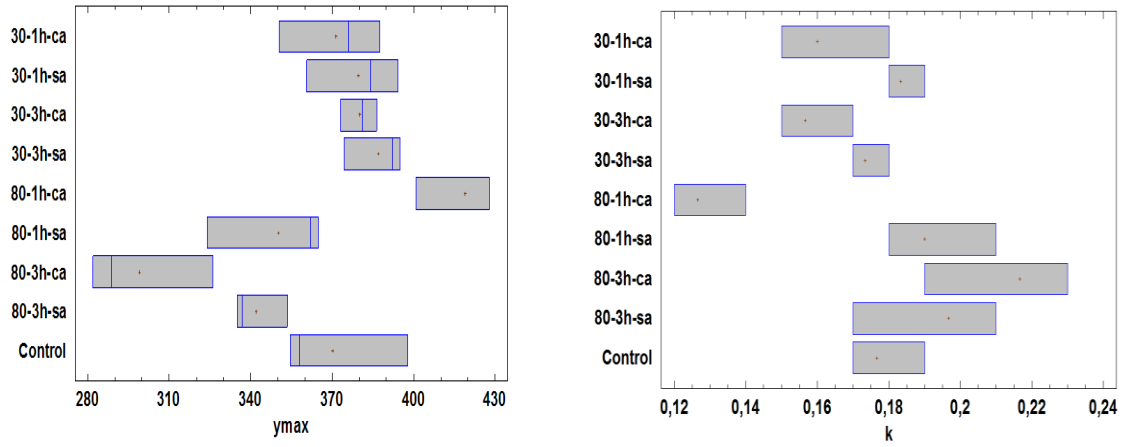


Figura 2.3: Diagrama de cajas para el rendimiento máximo de metano ($y_{máx}$) y la constante cinética (k).

La velocidad específica de metano $r_s(t)$, calculada mediante la Ecuación 2.7, se considera otro parámetro que describe el comportamiento cinético del proceso de degradación anaeróbica *(Mähnert, 2007).* La Figura 2.4 muestra su evolución para cada uno de los tratamientos estudiados.

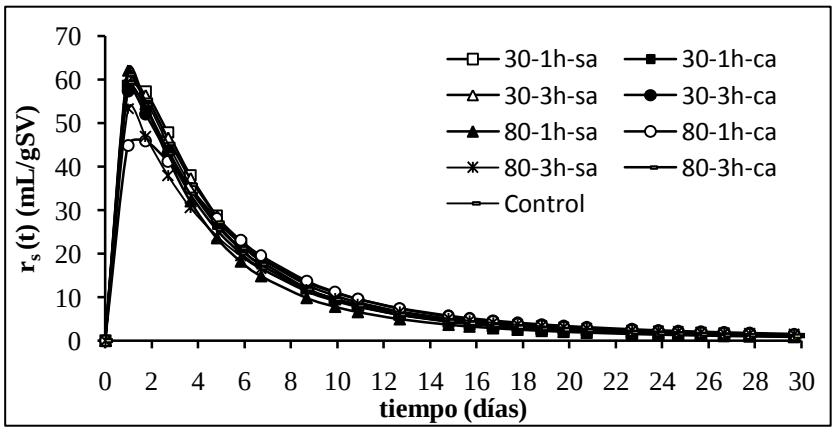


Figura. 2.4: Productividad específica de metano rs(t)

La rs(t) fue incrementada rápidamente durante los primeros días, alcanzando el máximo valor antes del día 2 para todos los casos. El máximo valor alcanzado fue a 80 °C con 1 hora de contacto sin agitación, pero no coincidió con el máximo rendimiento obtenido, el cual fue para el experimento a 80^0C con agitación por una hora. Este comportamiento puede estar relacionado a una mayor acumulación de ácidos cuando el tratamiento a 80^0C una hora con agitación fue aplicado. Como ha sido reportado anteriormente la acumulación de ácido acético a concentraciones superiores a 3000 mg/L puede conllevar a un desbalance en el proceso y a una disminución de la velocidad de producción de metano, aunque el rendimiento final del proceso no se vea afectado *(Angelidaki y Sanders, 2004).*

2.4. Conclusiones Parciales

1. La caracterización físico-química de los sustratos, muestra su alto contenido de materia orgánica lo que favorece el proceso de producción de metano por fermentación anaeróbica a escala de laboratorio.
2. La excreta vacuna recolectada de la Granja de Pedro, presenta un alto contenido de materia orgánica lo que le confiere características propias para ser utilizada como inóculo en el proceso de fermentación anaeróbica.
3. Se estableció una metodología para la obtención de metano a partir de la cachaza en codigestión con vinaza mediante fermentación anaeróbica, en discontinuo a escala de laboratorio.
4. El estudio cinético realizado, reporta que el Modelo de Roedigier es el que mejor reproduce los datos experimentales del proceso de obtención de metano con R^2 99,6.

Capítulo III: Escalado del equipamiento para la tecnología de obtención de metano a partir de cachaza y vinaza. Análisis Técnico-Económico.

Para llevar a cabo el tratamiento de mayores volúmenes de biogás generados en procesos industriales se hace necesario realizar, el escalado a nivel de Planta Piloto.

3.1. Escalado del Reactor a nivel de Planta Piloto para la obtención de metano a partir de cachaza y vinaza.

Para la realización del escalado del reactor con agitación y el digestor para la generación de biogás, se tomó en consideración los resultados de los estudios de laboratorio en discontinuo.

Para producir 418,91 mL CH_4 /g SVin de metano por día a partir de la mezcla de cachaza: vinaza en proporción, 0,35:0,65 se propone realizar el escalado a nivel de Planta Piloto, seleccionando los equipos necesarios apoyados en el balance de masa y la metodología propuesta por *(Rodríguez, Blázquez, 2010).*

Tabla 3.1. Descripción de las etapas a escala de laboratorio

Etapa	Descripción
Preparación Materia Prima	Se utiliza Reactor 500mL (0,13 kW). Tiempo retención 1 hora
Fermentación anaerobia	Se utiliza Reactor 500mL (agitación manual). Tiempo retención 720 horas

3.1.1. Balances de masa en cada etapa del proceso de Producción de Metano.

El desarrollo de balances de masa y energía propicia el cálculo de las cantidades de materiales y la cuantificación de los cambios energéticos involucrados en un proceso determinado a partir de un mínimo de información. Estas operaciones

están íntimamente relacionadas con el diseño y evaluación de equipos, así como la evaluación económica de un proceso *(Cruz, Pons, 1985).*

3.1.2. Balance de masa en la fermentación discontinua.

Se procede a cuantificar las corrientes involucradas en cada etapa del procedimiento a escala de laboratorio, tomando como base para el cálculo una alimentación de 48,6 g de vinaza y 1,54 g de cachaza, en una relación de 0,65:0,35 alimentado al reactor de acuerdo al balance de sólidos volátiles en la mezcla alimentado al digestor.

En el pre tratamiento son mezclados 48,6 g de vinaza con 1,54 g de cachaza con una agitación de 250rpm durante una hora en un recipiente cerrado. Luego se mezclan con 350 g de inóculo y se dejan reposar un día, antes de realizar la primera medición de metano. Los resultados de los balances obtenidos se reportan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados del balance de masa aplicado a la producción de metano en discontinuo en la etapa de pre tratamiento.

Mezclador (Reactor)	Flujo (g)	Composición (%SV)	Materia Orgánica (g)
Corrientes Entrada:			
Cachaza Seca (C)	1,54	66,74	1,02
Vinaza (V)	48,60	4,08	1,98
Corriente Salida:			
Mezcla (M)	50,14	0,06	3,00

En la etapa de fermentación anaerobia (biodigestor) se realizó un balance de DQO (Demanda Química de Oxígeno) para conocer la cantidad de materia orgánica consumida por los microorganismos y degradada a biogás durante el proceso, que tuvo un 90 % de remoción durante la fermentación indicando que existió una buena producción de metano. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

$$\text{gDQO usado} = \text{gDQOmetanizado} + \text{gDQOmo}^{\wedge} \quad (3.1)$$

$$\text{gDQOmo} = 0{,}155 * \text{gDQOusado} \quad (3.2)$$

$$\text{DQOusado} = 8{,}36\text{gDQO}$$

$$\text{gDQOmo} = 1{,}30\text{gDQO}$$

mo^: g DQO consumida por los microorganismos

$$\text{DQO alimentada} = \text{gSVvinaza} * \frac{1{,}5 * \text{DQO}}{\text{SV}} + \text{gSVcachaza} * \frac{1{,}27 * \text{DQO}}{\text{SV}} \quad (3.3)$$

$$\text{DQO alimentada} = 9{,}30\text{gDQO}$$

$$\text{DQOmetanizada} = \text{ymáx}\frac{\text{mLCH 4}}{\text{gSValim}} * \text{gDQOalim} * \frac{\text{gDQO}}{350\,\text{mLCH 4}} * 100 \quad (3.4)$$

$$\text{DQOmetanizada} = 418{,}91\frac{\text{mLCH4}}{\text{gSValim}} * 0{,}06\text{gDQOalim} * \frac{\text{gDQO}}{350\text{mLCH4}} * 100$$

$$\text{DQO metanizada} = 7{,}07\ \text{gDQO}$$

$$\text{Biodegradabilidad (met)} = \frac{\text{gDQOalim} - \text{gDQOmet}}{\text{gDQOalim}} * 100 = 76\%$$

$$\text{Biodegradabilidad (met + mo)} = \frac{\text{gDQOalim} - (\text{gDQOmet} + \text{gDQOmo})}{\text{gDQOalim}} * 100$$

$$\text{Biodegradabilidad (met + mo)} = 90\%$$

Tabla 3.3. Resultados del balance de masa aplicado a la producción de metano en discontinuo en la etapa de fermentación anaerobia a escala de laboratorio.

Biodigestor (Reactor)	Flujo(g DQO)
Corrientes Entrada:	
Cachaza Seca	2,05
Vinaza	7,25
Corriente Salida:	
Metano	7,07
Efluente	0,93

3.1.3. Selección, diseño y escalado del equipamiento.

- ***Reactor para el pretratamiento de la cachaza en codigestión con vinaza.***

Para realizar el escalado del reactor para el pretratamiento de la cachaza en codigestión con vinaza se emplea una combinación de criterios de escalado. Primeramente fue utilizado el criterio de similitud geométrica, $\left(\frac{H}{D}\right)l = \left(\frac{H}{D}\right)s$ y similitud química por tratarse de los mismos fluidos y materiales en las mismas condiciones, siguiendo los criterios referidos por *(Rodríguez, Blázquez, 2010).* A partir de ellos se tuvieron en cuenta dos criterios: considerar la velocidad en la punta del impelente constante $(N * Di)s = (N * Di)l$ y considerar la potencia por unidad de volumen constante $\left(\frac{P}{V}\right)l = (\frac{P}{V})s$. Como en el proceso se necesita un buen mezclado los mejores resultados se obtuvieron con el criterio de la potencia por unidad de volumen constante mostrando en sus resultados un beneficio hacia los parámetros enérgeticos del proceso, incrementando la turbulencia. Las demostraciones para ambos criterios aparecen en los Anexos y. A continuación se muestran los resultados obtenidos por estos modelos y sus consecuencias sobre la velocidad de agitación y la velocidad en la punta del impelente. En la Figura 3.1 se muestra el modelo del escalado del reactor a escala de Planta Piloto.

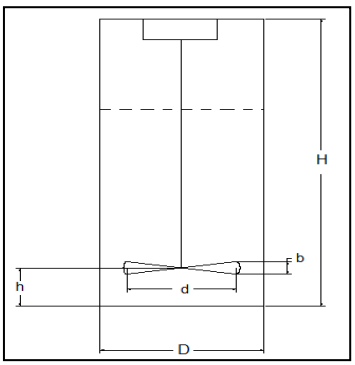


Figura 3.1: Escalado del reactor para la fermentación anaerobia y producción de metano a escala de Planta Piloto.

- **Selección del agitador para el reactor a escala de Planta Piloto en el pretratamiento de la cachaza en codigestión con vinaza.**

Las características del agitador se tomaron a partir de los criterios de *(Rosabal, Valle, 2006) (Rosabal, 2006).*

Criterios de selección del agitador *(Kasatkin, A.G., 1981):*

d = (0,66-0,99)*D

H = (0,8-1,3)*D

b = (0,1-0,2)*D

h < 0,3*D

Tabla 21. Apéndice. *(Rosabal, Valle, 2006)*

Datos

d=5,3cm ρ=995,7Kg/m^3

H=18 cm μ=0,8*10^{-3} Pa s

b=0,8cm

D=8cm

h=2,4cm

$\frac{d}{D} = 0{,}66$ Tabla 21 Ápendice Rosabal Tomo I

$\frac{b}{D} = 0{,}1$

Según los datos se seleccionó: Agitador de paleta, tipo 1, α =90º

Aplicando el criterio de la potencia por unidad de volumen constante propuesto por *(Rodríguez, Blázquez, 2010*)

(5)

Se calculó la potencia del agitador

Luego se calculó el régimen de mezclado: $\mathrm{Re_M} = \frac{\rho * \mathrm{n.} * \mathrm{d}^2}{\mu}$ $Re_M = 1{,}45 * 10^3$ *(6)*

Ir a Figura 9,7 y seleccionar K_N = 0,35, hacer corrección porque H ≠ D, según la expresión:

$$K_{N,\ correg} = K_N \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^{0,5} \qquad (7)$$

$$K_{N,\ correg} = 0{,}52$$

$$P = Kn * \rho * n^3 * d^5$$

$P =$ 1,55 kW

Ir a Tabla 14. Apéndice I. *(Rosabal, Garcell, 2006)*

Motor Monofásico, 110/220 V, 60 Hz con velocidad sincrónica n = 900 rpm.

El reactor para el pretratamiento de la cachaza tendrá las siguientes características técnicas: capacidad 50L, altura 40,5cm, diámetro 37,1cm, agitador de paleta con diámetro de impelente 24,6cm, motor de 13 Kw, 60 Hz y velocidad sincrónica 900 rpm como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Resumen del escalado del reactor para la transformación a escala de Planta Piloto.

Escala	Reactor						Agitador de Paletas		
	V (L)	H (cm)	D (cm)	N (kW)	$t_{mezclado}$ (h)	n (rpm)	d (cm)	b (cm)	h (cm)
Laboratorio	0.5	18	8	0,13	1	250	5,3	0,8	2,4
Piloto	50	40,5	37,1	13	1	900	24,6	4,05	11,13

V: capacidad del reactor; H: altura del reactor; D: diámetro interior del reactor; N: potencia del motor; $t_{mezclado}$: tiempo de mezclado; n: velocidad sincrónica

3.2. Análisis Económico de la Planta Piloto de obtención de Metano a partir de una mezcla de cachaza y vinaza.

En este epígrafe se fundamenta una propuesta tecnológica para la producción de metano a partir de residuales de la Empresa Azucarera “Melanio Hernández”.

El análisis económico consistió en la estimación de la inversión para una Planta de Producción de metano a partir de índices económicos mostrados en la Tabla

3.5 reportados en la literatura *(Contreras, 2013)* tomando como referencia el rendimiento de metano que se obtuvo con el mejor tratamiento.

La vinaza sale de la columna de destilación a 100-105^0 C y se estima que debe llegar a la planta de Biogás a una temperatura aproximada de 80^{0}C. Para evitar pérdidas de calor durante 1 hora de agitación se propuso aprovechar la energía térmica que es producida por la combustión de los gases de escape.

Para el cálculo de la alimentación se tomaron datos reales de la empresa azucarera "Melanio Hernández". La fábrica de azúcar tiene como norma moler 4600t/día de caña. La cachaza representa el 3% de la producción diaria, llevando a que se produzcan diariamente 138t/día de cachaza. Para el cálculo de la vinaza se tuvo en cuenta que por cada hL de alcohol producido por la fábrica se producen 1,6 hL de vinaza para una producción diaria de 600hL de alcohol. Se supone una alimentación de 960 m^3/d vinaza y 60 t/d cachaza, de acuerdo al balance de sólidos volátiles en la mezcla.

Considerando que se va a usar toda la vinaza producida diariamente y la cachaza que no se utilice deberá ser sometida a un proceso de secado para evitar que se contamine o pierda sólidos para su posterior uso.

A partir de que en una zafra de 80 días se producen 11 040 t cachaza (138 t/d), habrá disponibilidad de cachaza para 184 días (considerando 60 ton/d alimentación de acuerdo a balance SV mezcla). Por lo que se recomienda trabajar con otros residuales para mejorar la productividad de la fábrica. La Tabla 3.4 muestra los flujos de entrada al biodigestor considerando que se va a usar cachaza fresca y no seca.

Tabla 3.4: Flujos de entrada al biodigestor a escala de Planta Industrial.

Biodigestor	Flujo (t/día)	%SV	Materia Orgánica
Entrada:			
Vinaza	955,8	4,8	46,08
Cachaza Fresca	60	28	16,8

Balances de Masa para determinar la producción de metano a Escala Industrial.

$$\frac{mlCH4}{gSV} * \frac{1L}{1000ml} * \frac{1dm^3}{1L} * \frac{1m^3}{1000dm^3} * \frac{1000g}{1Kg} * \frac{1000Kg}{1t} = \frac{m^3CH4}{tSV}$$

Por tanto queda demostrado que $418{,}91 \frac{mLCH4}{gSVin} = 418{,}91 \frac{m^3CH4}{tSVin}$

$$Flujo\ Vinaza = 960 \frac{m^3}{d} * 995{,}7 \frac{Kg}{m^3} * \frac{1t}{1000Kg} = 955{,}8 \frac{t}{d}$$

$$Flujo\ Cachaza = 60 \frac{t}{d}$$

La cantidad de materia Orgánica es la medida de sólidos volátiles.

$$Flujo\ de\ Materia\ Orgánica\ en\ la\ Cachaza = 60 \frac{t}{d} * \frac{28}{100} = 16{,}80 \frac{t\ SV}{d} cach$$

$$Flujo\ de\ Materia\ Orgánica\ en\ la\ Vinaza = 995{,}8 \frac{t}{d} * \frac{4{,}8}{100} = 47{,}7 \frac{t\ SV}{d} vin$$

$$418{,}91 \frac{m^3CH4}{tSV} * \left(16{,}80 \frac{t\ SV}{d} cach + 47{,}7 \frac{t\ SV}{d} vin \right) = 20\ 019{,}70\ \frac{m^3CH4}{d}$$

El biodigestor tendrá un flujo diario de 20 019,70 m^3 de metano el cual será tomado como base para el cálculo de los índices de rentabilidad de la Planta a Escala Industrial.

El precio de venta de la electricidad se asumió como 0,2$ por kWh, según los indicadores energéticos para estudios de factibilidad ofrecidos por el Ministerio de Energía y Minas en Cuba *(Ministerio de Energía y Minas, 2012)*. En los ingresos totales se incluyó el ahorro por la energía térmica disponible de la cogeneración.

Tabla 3.5: Ingresos considerados para el análisis económico.

Concepto	$/a	índices utilizados
Venta energía eléctrica	3 524 414,00	0,2 $/kWh
Venta lodo fertilizante	342 720,00	56 $/ton lodo
Evitar emisiones metano	66 186,86	1m3 CH4=0,012 tCO_2 4 $/ton CO2

Fuente (Contreras, 2013)

Se utilizó un precio de venta de Certificados por Emisiones Reducidas de 4$/t, según información utilizada por el *(ICIDCA, 2005)* y por estar en el rango reportado por *(Coto, 2005).*

Por otra parte con las lagunas tapadas se recuperará el metano generado por la degradación anaerobia. Si se incluye el proyecto en la agenda del MDL (Mecanismo de desarrollo limpio), se venderán los CER (certificados de emisión reducidos). Los índices son los reportados por Biogás Nord.

Esta instalación tendrá una potencia eléctrica instalada de 2,4 MW. Si se considera que los costos de la inversión se estima en 3 000 $/kW instalado, la inversión se estima en un monto de 7 millones USD

En esta planta se generarán 58 740,2384 kWh/día, los que vendidos a un precio de 0,2 $/kWh se obtendrían ventas anuales de 2 161 640,773 USD.

Los Costos Totales de Producción se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Costos de producción y Flujos de cajas incrementales anuales.

Conceptos	Variante1(184días)	Variante2(300días)
Inversión	7 342 529,80	7 342 529,80
Ingresos	4 246 443,47	4 246 443,47
Costos de producción		
Costos Directos		
Instrumentación y Control	66 082,77	66 082,76
Tubería (instalación)	58 740,24	58 740,23
Sistema Eléctrico	36 712,65	36 712,64
Mantenimiento	36 712,65	36 712,64
Mano de Obra	4 416,00	7 200,00
Costos Indirectos		
Ingeniería y supervisión	55 068,97	55 068,97
Costos Fijos		
Depreciación	367 126,49	367 126,49
Seguros	3 671,26	3 671,26
Impuestos	1 085 373,73	1 084 538,53
C. Total de producción	1 713 904,76	1 715 853,56
Flujo de Caja	**2 532 538,70**	**2 530 589,90**

3.2.2. Indicadores de rentabilidad VAN, TIR, PRD.

Una valoración de la factibilidad de la inversión se realizó sobre la base del cálculo de los indicadores dinámicos VAN (valor actual neto), TIR (tasa de rendimiento

interna) y el PRD (período de recuperación al descontado), tomando una tasa de interés del 15 %. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Valores de los indicadores de factibilidad de la variante en estudio.

Indicadores de Rentabilidad	**Alternativa I**	**Alternativa II**
Valor actual neto. VAN [$]	6 073 298,6	14 643 901,8
Tasa de Rendimiento Interna. TIR [%]	7	24
Plazo de recuperación al descontado. PRD [años]	5,80	3,02

Los resultados de los indicadores de rentabilidad muestran que para un tiempo de trabajo de 300 días al año la fábrica será rentable. Los resultados de los cálculos realizados para determinar los índices económicos se muestran en las Tablas 3.8 y 3.9.

Tabla 3.9. Análisis económico de la propuesta tecnológica para una Planta de Biogás a partir de vinaza y cachaza para 184 días de trabajo.

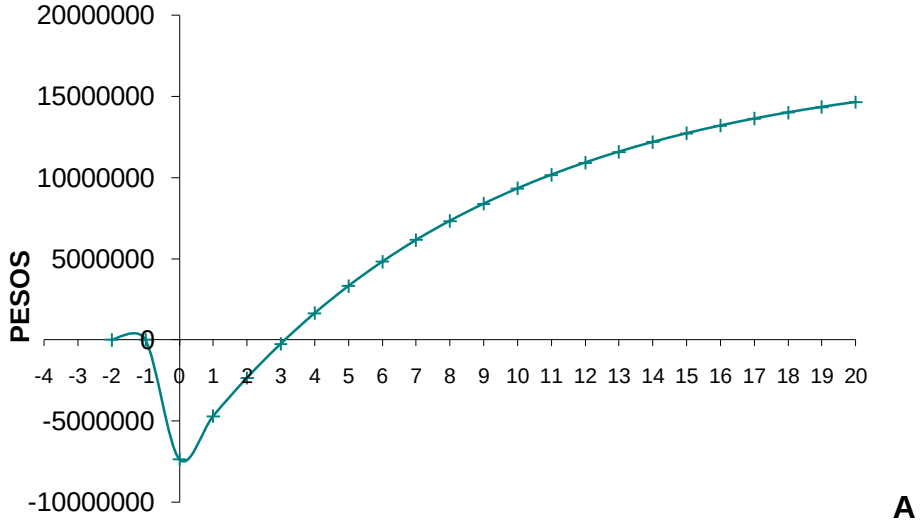
Alternativa I		1998	1999	2000	2001	2002
Datos iniciales	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Ingresos (I), $		2604485	2604485	2604485	2604485	2604485
Gastos (G), $		257733,3	257733,3	257733,3	257733,3	257733,3
CTI	-7342530					
Tasa de descuento (r) , %		10	10	10	10	10
Tasa de inflación (f), %		8	8	8	8	8
Margen de riesgo, %		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Tasa de impuesto (t), %		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Vida útil estimada, Años		20	20	20	20	20
Resultados						
años	0	1	2	3	4	5
Depreciación USD		367126,5	367126,5	367126,5	367126,5	367126,5
Flujo de caja		1752864	1752864	1752864	1752864	1752864
Tasa de descuento		0,018519	0,018519	0,018519	0,018519	0,018519

(R) , %						
Tasa de descuento real con margen(D)		0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Factor de descuento		0,892857	0,797194	0,71178	0,635518	0,567427
Flujo de caja descontado(Fcd)		1565057	1397373	1247654	1113977	994622,3
Flujo de caja descontado acumulado.	-7342530	-5777472	-4380100	-3132445	-2018468	-1023846
TIR		6%			2,029382	

Tabla 3.8. Análisis económico de la propuesta tecnológica para una Planta de Biogás a partir de vinaza y cachaza para 300 días de trabajo.

Alternativa II		1998	1999	2000	2001	2002
Datos iniciales	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Ingresos (I), $		4246443	4246443	4246443	4246443	4246443
Gastos (G), $		260517,3	260517,3	260517,3	260517,3	260517,3
CTI	-7342530					
Tasa de descuento (r) , %		10	10	10	10	10
Tasa de inflación (f), %		8	8	8	8	8
Margen de riesgo, %		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Tasa de impuesto (t), %		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Vida útil estimada, Años		20	20	20	20	20
Resultados						
Años	0	1	2	3	4	5
Depreciación USD		367126,5	367126,5	367126,5	367126,5	367126,5
Flujo de caja		2900286	2900286	2900286	2900286	2900286
Tasa de descuento (R), %		0,018519	0,018519	0,018519	0,018519	0,018519
Tasa de descuento real con margen(D)		0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Factor de descuento		0,892857	0,797194	0,71178	0,635518	0,567427
Flujo de caja descontado(Fcd)		2589541	2312090	2064366	1843184	1645700
Flujo de caja descontado acumulado.	-7342530	-4752988	-2440898	-376532	1466653	3112353
TIR		24%			-0,8912	

La Figura 3.3 muestra el gráfico resultante del Plazo de Recuperación al descontado para ambas alternativas



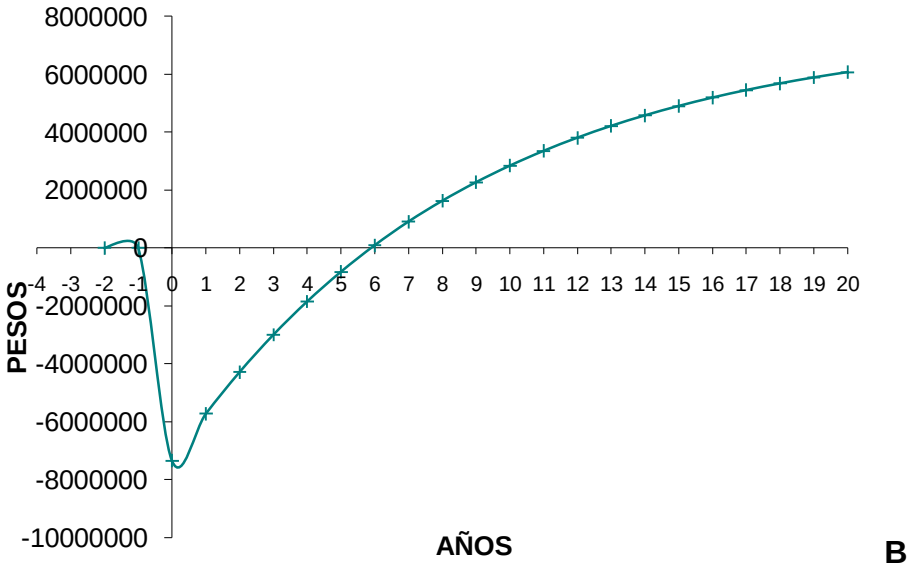


Figura 3.3: Recuperación de la inversión para alternativa II:300 días (A) y I:184 días (B).

3.5. Conclusiones parciales

1 La tecnología escalada para la obtención de biogás a partir de la mezcla cachaza-vinaza, a partir de la información del procedimiento a escala de laboratorio, constituye un proceso que se favorece a 80^0C por 1 hora en codigestión, tiempo en el que reporta su máximo rendimiento.

2 Para el análisis económico se tuvieron en cuenta dos alternativas, la primera considero 184 días de trabajo y la segunda 300 días, siendo esta última la que mejor rentabilidad en la producción de metano.

3 El análisis económico demostró la factibilidad económica de la Alternativa II, con un valor actual neto ascendente a 14 643 901,8 $ y el plazo de recuperación al descontado de 3,02 años.

Conclusiones

1. La caracterización de la cachaza y la vinaza realizada de acuerdo a su contenido en materia orgánica, pH y nutrientes requeridos demuestran que ambos residuos pueden utilizarse para un buen desarrollo de la digestión anaerobia.
2. Los estudios en discontinuo demostraron que las condiciones óptimas de pretratamiento para la producción de metano por codigestión de estos sustratos se obtienen por el tratamiento de 1 hora con agitación a 80^0 C con un rendimiento máximo de metano de 418.91 mL CH_4 /gVSin.
3. Los modelos cinéticos propuestos por Roedigier, Hill y el Modelo de Función de transferencia son aplicables al proceso de digestión anaerobia para este tipo de residuo, siendo el modelo de Roedigier el que mejor reproduce los datos experimentales con un R^2 de 0.99.
4. El análisis económico aplicado a la inversión propuesta permitió identificar la mejor alternativa para el proceso de digestión anaerobia, lográndose proponer una tecnología a escala piloto cuya inversión se recupera en 3,02 años.

Recomendaciones

Profundizar en los estudios de codigestión anaerobia para estos y otros sustratos de la industria azucarera que permitan incrementar la producción anual de metano y minimizar los volúmenes y la agresividad de los residuos de estas producciones.

Investigar las características físico químicas del efluente obtenido por la codigestión de estos sustratos y su aptitud para utilizarse como biofertilizante en la producción azucarera.

Probar a régimen semicontinuo los experimentos de laboratorio para valorar el comportamiento de de la digestión anaerobia de acuerdo a incorporar otro material con el objetivo de incrementar el tiempo de trabajo de la Planta.

Bibliografía

1. AHRING B.K., SANDBERG, M., ANGELIDAKI I. (1995). *"Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors".* Applied microbiological Biotechnology. Vol. 43 (3), pp.559-565
2. AHRING B.K. (1995). "*Methanogenesis in thermophilic biogas reactors"*. Antonie van Leeuwnhoek. Vol. 67, pag. 91-102.
3. AHRING B.K., WESTERMANN P. (1987). "*Kinetics of butyrate, acetate, and hydrogen metabolism in a thermophilic, anaerobic, butyrate-degrading Triculture".* Applied and Environmental Microbiology. Vol. 53 (2), pag. 434-439.
4. AJANDOUZ E.H., DESSEAUX V., TAZI S., PUIGSERVER A. (2008). "*Effect of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous model systems"*. Food Chem. 107, 1244–1252.
5. ALBERNAS YAILET, VILLANUVA GRETEL, LEY NESTOR, GALLARDO IRENE, GONZÁLEZ ERENIO. (2008*)." Análisis del Impacto Económico de la producción de Biodiesel a partir de aceite de cachaza".* Empresa Mielera Heriberto Duquesne.
6. ANDREWS J. F., GRAEF S.P. (1971). "*Dynamic Modeling and simulation of the anaerobic digestion process".* En Anaerobic biological treatment processes Advances in chemistry series, 105. American Chemical Society. Washington D.C.
7. ANGELIDAKI I., AHRING B.K. (1993). "*Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia".* Applied Microbiology and Biotechnology. Vol. 38, pag. 560-564
8. ANGELIDAKI I., AHRING B.K. (1997). "*Monitoring and controlling the biogas process"*. III curso de Ingeniería Ambiental, pag., 270-282. Lleida, octubre de 1997.
9. ANGELIDAKI I., AHRING B.K., ELLEGAARD. (1993). *"Mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition"*. Biotechnology and Bioengineering. Vol, 42, pag 159-166.
10. ANGELIDAKI I., AHRING B.K. I., ELLEGAARD. (1999*). "A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas"*. Biotechnology and Bioengineering. Vol, 63 (3), pag 363-372.

11. ANGELIDAKI I., SANDERS W., (2004). "*Assessment of the anaerobic biodegradability ofmacropollutants".* Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 3, 117–129.
12. APHA-AWWA-WEF (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORK ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION). (1995). *"Standard methods for the examination of water and wastewater"*. 20th Ed., Washington DC, USA. 1995
13. BAEZ-SMITH C.. (2008). "*Production of Bioenergy Using Filter Cake Mud in Sugar Cane Mill Factories"*. SPRI Florida, USA.
14. BARRERA ERNESTO L., ROMERO OSVALDO, LÓPEZ LISBET. (2009). "*Adaptación y modificación de la estrategia para la transferencia tecnológica de un proceso químico a la producción de biogás con fines enérgeticos en escenarios de la industria azucarera"*. Revista Centro Azúcar Vol 36(2): pag 5-10**.**
15. BARRERA ERNESTO L., ROMERO OSVALDO, SPANJERS HENRI, ELENA ROSA, JO DEWULF. (2014). "*Characterization of the sulfate reduction process in the anaerobic digestion of a very high strength and sulfate rich vinasse".* Chemical Engineering Journal, Vol 248, pag 383–393
16. BHATTACHARY S.K., PARKIN G.F. (1989). *"The effect of ammonia on methane fermentation processes".* Journal Water Pollution Control Federation, 61(1), pp. 55
17. BOONE D., BRYANT M. (1980*). "Propionate-degrading bacterium, Syntrophobacter wolinii sp. nov.gen.nov., from methanogenic ecosystems.* Applied and environmental microbiology. Vol. 40(3), pag. 626-632.
18. BOONE D., XUN L. (1987). "*Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by methanogenic enrichment culture"*. Applied and environmental microbiology. Vol. 53(3), pag.1589-1592.
19. BOUGRIER C., DELGENES J.P., CARRERE H., (2008). "*Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion"*. Chem. Eng. J. 139, 236–244
20. BRYANT M.P., TZENG S.F., ROBINSON I.M., JOYNER A.E. (1971*). "Nutrient requirements of methanogenic bacteria Anaerobic biological treatment processes".* Advances in chemistry series, 105. American Chemical Society. Washington DC.

21. CAIRO J.J., PARIS J.M. (1988). "*Microbiología de la digestión anaerobia, metanogénesis".* Actas del 4th seminario de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Valladolid, pag. 41-51.
22. CAMPOS POZUELO A.E. (2001). "Tesis Doctoral."Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria". Universitat de Lleida, Escola tècnica superior d'Enginyeria Agrària
23. CARLSSON M., LAGERKVIST A., MORGAN-SAGASTUME F.. (2012). *"The effects of substrate pre-treatmen".*
24. CHEN T.H., HASHIMOTO A.G.. (1996). *"Effects of pH and substrate: inoculums ratio on batch methane fermentation*". Bioresource Technology. Vol. 56,pag. 179-186.
25. CONTERRAS ANA M., DOMÍNGUEZ ELENA R., PÉREZ M., VAN LANGENHOVE H., DEWULF J. (2009). *"Comparative Life Cycle Assessment of four alternatives for using by-products of cane sugar production"*. Journal of Cleaner Production 17, pp. 772–779.
26. COOMBS J. (1990). *"The present and future of anaerobic digestion, en Anaerobic digestion: a waste treatment technology"*. Editado por Wheatley, A. Critical reports on applied chemistry. Vol. 31, pag. 93-138. Elsevier applied science LTD.
27. CRUZ, L., PONS, A., (1985)" *Introducción a la Ingeniería Química",* La Habana, Editorial Pueblo y Educación
28. EDELINE F. (1980). *"Reacteurs anaerobies (digesteurs) in: L`épuration biologique des eaux residuaires. Théorie et techonologie*". Cebedoc-Liege, Belgium, 207-253.
29. FANNIN K.F. (1987*). "Start-up, operation, stability, and control, en Anaerobic digestion of biomass*". Editado por Chynoweth, D. Y y Isaacson, R. Elsevier applied science LTD.
30. FEYT REINIER, VILLANUEVA GRETEL. (2007). "*Producción de Biodiesel a partir de un residuo de la industria azucarera: la cachaza".*
31. GALINDO, E., (1996). "*V Curso Latinoamericano de Biotecnología"*. Escuela de Ingeniería Bioquímica. Universidad Católica de Valparaíso. Sección: Fermentadores. Traslación de escala y equipos, 209-230.

32. GANGAVATI P.B., SAFI M.J., SINGH A., PRASAD B., MISHRA I.M.. (2005). "*Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud. Thermochim"*. Acta 428, 63–70.
33. GONZÁLEZ, E., GONZÁLEZ, V., TECH LOTHAR, SCH., (1987). "*Aspectos técnico-económicos en la proyección de plantas química".* Santa Clara, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.
34. GONZÁLEZ H., FÉRNANDEZ E., COLLAZO Y. (1995). "*Nueva tecnología para el tratamiento de efluentes*". Revista Ingeniería Química. Nº 312, 4, pp. 46-49
35. GUARDADO J.A. (2006). *"Modelo G.B.V. para el saneamiento energético ambiental*". X Taller Nacional con participación extranjera: Actualización y perspectiva para la producción de biogás. Sancti Spíritus, 2006.
36. HARIKLIA N., GAVALA, IRINI ANGELADAKI, BIRGITTE K.. *"Ahring.Advances Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process in Biochemical Engineering*". Biotechnology,Vol. 81 Series Editor: T. Scheper
37. HENZE M., HARREMOES P., COUR JANSEN J. (1995). *"Basic biological processes*". En Wastewater treatment. Biological and chemical processes.
38. HERNÁNDEZ YUMIRA, CASAS LOURDES, MANTELL CASIMIRO, RODRÍGUEZ MIGEL, CASDELO NEYBIS, MARTINES ENRIQUE. (2010). *"Extracción supercrítica de aceite de cachaza*". Revista Centro Azúcar Vol37(1):pag 120-128
39. HOBSON P.N. (1990). *"The treatment of agricultural wastes en Anaerobic digestion: a waste treatment technology*". Critical reports on applied chemistry. Vol. 31, pag. 93-138. Elsevier applied science LTD.
40. HILL D.T. (1982). *"A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis*". Transactions of the ASAE, 25. Pag 1374-1380.
41. HILLS D.J., NAKANO K. (1984). "*Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes*". Agricultural Wastes. Vol. 10, pag. 285-295.
42. HWU, C.-S., DONLON B., LETTINGA G.(1997*). "Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges*". Enzyme and Microbial Technology. Vol. 21, pag. 297-301.
43. IZA J. (1995). *"Control del proceso anaerobio. I Curs d'enginyeria ambiental"* Universitat de Lleida.

44. KARAN M., AGRAWAL B.R., BARVE SHAREENA S. KHAN. "*Biogas From Pressmud".* IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE) ISSN: 2278-1684, PP: 37-41 www.iosrjournals.org Second International Conference on Emerging Trends in Engineering
45. KRUGEL S., NEMETH L., PEDDIE C. (1998*). "Extending thermophilic anaerobic digestion for producing class a biosolods at the greater Vancouver regional districts annacis island wastewater treatment plant*". Water Science and Technology. Vol. 38 (8-9), pag. 409-416.
46. KUGELMQAN I.J., CHIN K.K. (1971). *"Toxicity synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. Ananerobic biological treatment processes*". Advances in chemistry series, 105. American chemical society. Washington D.C.
47. LAY J.J., LI.Y.Y, NOIKE T. (1997) *"Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion*". Water Research 31(10), pp. 1518-1524.
48. LÓPEZ DAVILA EDELBIS, JIMÉNEZ JANET, MARGARITA E. CISNEROS ORTIZ, ROMERO OSVALDO. (2013). ***"****Potencial de Biogás de la Fermentación Anaerobia de Residuos Sólidos de la Agroindustria Azucarera, utilizando Lodo Anaerobio de Estiércol Porcino*"**.** Revista Centro Azúcar, Vol. 4.
49. LOPEZ, G.L.M., VERVAEREN, H., PEREDA REYES, I., DUMOULIN A., ROMERO O., DEWULF J. (2013). "*Thermo-chemical pre-treatment to solubilize and improve anaerobic biodegradability of press mud*". Bioresour Technol, 131, 250-257.
50. LÓPEZ TORRES M. (2000). *"Procedimiento de pretratamiento para mejorar la digestión anaeróbica de residuos sólidos*". Tesis presentada en opción al grado científico de doctor en ciencias técnicas. Ciudad de la Habana, 2000.
51. MADIGAN M.T., MARTINKO, J.M., PARKER J. (1998). *"Brock Biología de los microorganismos"*. Edit. Prentice Hall International (UK) Ltd. 8ª ed.
52. MAHNERT P. (2007). *"Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle"*. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum agriculturarum (Dr. rer. agr.). Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin, 2007.

53. MCCARTY, P.L. (1971). *"Energetics and kinetics of anaerobic treatment. Anaerobic biological treatment processes*". Advances in chemistry series 105. American Chemical Society. Washinton D.C., 1971
54. MEUNCHANG S., PANICHSAKPATANA S., WEAVER R.W. (2005). "*Co-composting of filter cake and bagasse; by-products from a sugar mill*". Bioresour. Technol. 96, 437– 442.
55. MONOD J. (1950). "*La technique de culture continue. Théorie et applications*". Annals Institute Pasteur. Vol. 79, pag. 390-410.
56. MOSEY F.E. (1983). *"Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose"*. Water Science and Technology. Vol. 15, pag. 209-
57. MUNOZ VALERO, J.A., ORTIZ CANAVATE J., VÁZQUEZ MINGUELA J. (1987). "*Técnica y aplicaciones agrícolas de la biometanización*". Serie Técnica- Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Madrid.
58. NOONE, G.P. (1990) *"The treatment of domestic wastes", en Anaerobic digestion: a waste treatment technology"*. Critical reports on applied chemistry. Vol. 31, pag.139-170.
59. OBAYA ABREU MA. C., VALDÉS JIMÉNEZ E., LORENZO ACOSTA Y., GALLARDO CAPOTE M., MORALES CARMOUSE M., PÉREZ BONNACHEA O. DÍAZ PÉREZ K. (2005). *"Mecanismos de desarrollo limpio en una planta de tratamiento de vinazas de azúcar con reactores UASB*". Consideraciones técnicas y económicas sobre su aplicación". Tecnología del Agua 263, pp. 52-59.
60. OBAYA ABREU MA. C., VALDÉZ JIMÉNEZ E., VALENCIA RODRÍGUEZ R., LEÓN PÉREZ O. L., MORALES CARMOUSE M. PÉREZ BONACEA O. DÍAZ LLANES S., VALDIVIA ROJA O. (2004). *"Tratamiento combinado de las vinazas de destilería y residuales azucareros en reactores UASB*". Tecnología del Agua 249, pp. 78-85.
61. PAVLOSTATHIS S.G., GÓMEZ GIRALDO E. (1991). *"Kinetics of anaerobic treatment: a critical review*". Critical reviews in environmental control. Vol. 21 (5,6), pag. 411-490.

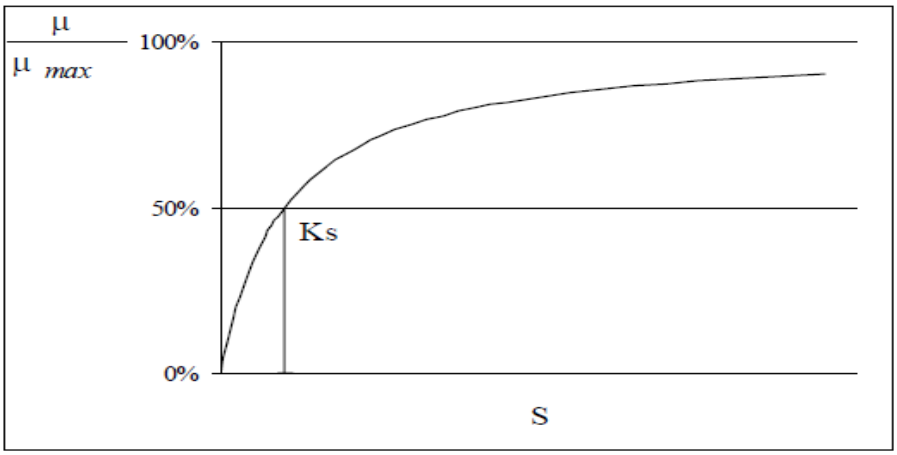
62. PEREDA REYES I. (2007). *"Potencialidad de los residuos mineros como estimulantes del proceso de digestión anaerobia*". Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Ciudad de La Habana, 2007.
63. PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K.D., WEST, R.E., (2003). *"Plant Desing and Economics for Chemical Engineers".* New York
64. RADJARAM B., SARAVANAME R. (2011). *"Assessment of optimum dilution ratio for biohydrogen production by anaerobic co-digestion of press mud with sewage and water*". Bioresour. Technol. 102, 2773–2780.
65. RODÍGUEZ I. L., BLÁQUEZ G. (2010). *"Escalado de Reactores Químicos y Biológicos*". pag 1-24
66. ROSABAL, J. & VALLE, M., (EDS.). (2006). "*Hidrodinámica y Separaciones Mecánicas".* La Habana.
67. ROSABAL, J., GARCEL, L.. (2006). "*Hidrodinámica y Separaciones Mecánicas".* La Habana.
68. ROUF M.A., BAJPAI P.K., JOTSHI C.K.. (2010*). "Optimization of biogas generation from press mud in batch reactor".* Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 45, 371–376.
69. SÁNCHEZ E., BORJA R., LÓPEZ M., (1996). *"Determination of the kinetic constants of anaerobic digestion of sugar mill-mud-waste (SMMW)"*. Bioresour. Technol. 56, 245–249
70. SIEGRIST H., RENGGL, D, GUJER W. (1993). *"Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment"*. Water Science and Technology. Vol. 27, 2, pp 25-36.
71. SLEAT, R., MAH, CHYNOWTH D. Y, ISAACSON R. (1987). *"Hydrolytic bacteria, en Anaerobic digestion of biomass"*. Elsevier applied science LTD.
72. SPEECE, R.E., CHYNOWTH D. Y, ISAACSON R. (1987). *"Nutrient Requirements, en Anaerbic Digestion of biomass"*. Editado por. Elsevier applied science LTD.
73. STAFFORD, D.A. (1982). "*The effects of mixing and volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance"*. Biomass. Vol. 2, pag. 43-55.
74. STAMS, A.J.M. (1994). "*Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments"*. Antonie van Leeuwenhoek. Vol. 66, pag. 271-294.
75. SUÁREZ QUINONES TERESA, PLOCHI MATTHIAS, BUDDE JORN, HEIERMANN MONIKA. (2010). "*Results of batch anaerobic digestion test – effect*

of enzyme addition". Leibniz Institute for Agricultural Engineering Potsdam-Bornim, Germany Bioenergie Beratung Bornim GmbH, Germany.

76. VAN LIER, J.B. (1995). *"Temperature optima of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation, en Thermophilic anaerobic wastewater treatmewnt; temperature aspects and process stability"*. Tesis doctoral. Universidad de Wageningen.
77. VEEKEN, A., HAMELERS, B. (1999). "*Effect of temperature on hydrolysis rates of selectes biowaste components"*. Bioresource technology. Vol. 29, pag. 249-254
78. VERA LUISA M., VILLANUEVA GRETEL. (2009). "*Estudio del Proceso de Extracción de Alcoholes de alto peso molecular a partir de la cera de la cachaza"*. Centro Azúcar Vol36, pag 39-42.
79. WEILANDM, P. (2010). "*Biogas production: current state and perspectives"*. Appl.Microbiol. Biotechnol. 85, 849–860.
80. XIAOJIAO WANG, GAIHE YANG, FANG LI, YONGZHONG FENG, GUANGXIN REN, XINHUI HAN. "*Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design"*. Bioresource Technology Vol 131, pag 172–178
81. ZEEMAN, G, WIEGANT, W.M, KOSTER-TREFFERS, M.E, LETTINGA G. (1985). "*The influence of total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure".* Agricultural Wastes. Vol. 14, pag. 19-35.

Anexos:

Anexo 1: Comportamiento de la tasa de crecimiento específica y la tasa máxima de crecimiento específica en función de la concentración de sustrato.



Fuente (*Monod, 1950)*

Anexo 2: Caracterización de la cachaza procedente del Central Azucarero ¨Melanio Hernández¨. (La data esta expresada por sus valores ± su desviación estándar. Todos los % están expresados en base seca excepto los sólidos totales).

a Rouf et al. (2010). *b Gangavati et al. (2005).*

c Radjaram and Saravanane (2011). *d Meunchang et al. (2005).*

c Baez-Smith (2008) *f Sánchez et al. (1996).*

	Unidades	Valores	Valores Reportados
pH		6,29 ± 0,45	7,5a, (4,5–5)c, 7,7d, 5,5f
DQO	g/ L	86,20 ± 3,20	86,9a,157,02e, 48,3f
DBO	g /L	18,6 ± 1,70	1,8f
ST	%	9,09 ± 0,11	10a, 29c, 20e, 6,28f
SV	%	80,84 ± 0,13	83,91f
C	%	44,89 ± 0,27	(41,30–44,50)b
Ca	%	2,62 ± 0,06	2,11a, 4,3b, 2,7c, 7,1d
K	%	0,26 ± 0,00	0,40a, 0,9b, 0,28c, 0,39d

Mg	%	0,21 ± 001	0.,3a, 0,7b, 0,40d

Fuente *(López González et al., 2013).*

Anexo 3: Caracterización de las vinazas procedentes de La Destilería ¨Paraíso¨ perteneciente a la Empresa Azucarera ¨Melanio Hernández¨.

	Valores
DQO (g DQO /L)	65,18 ± 0,66
ST (g /L)	56,23 ± 0,93
SV (g /L)	43,33 ± 0,32
SST g /L	3,24 ± 0,28
SSV (g /L)	3,16 ± 0,17
NH_4^+-N (mol N/ L)	$1,3.10 * 10^{-4} \pm 2 * 10^{-5}$
pH	4,83 ± 0,06
Na (mol/L)	$5,0 * 10^{-3} \pm 2 * 10^{-4}$
K (mol/L)	$0,11 \pm 5 * 10^{-4}$
Ca (mol/L)	$0,04 \pm 2 * 10^{-3}$
Mg (mol/L)	$0,02 \pm 1 * 10^{-3}$

Fuente (Barrera et al., 2014).

Anexo 4: Determinación de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles.

La determinación del contenido de sólidos totales (ST) y de sólidos volátiles (SV) se realizó de acuerdo con el método 2540 E de Standard Methods for Examination of Water and Wastewater *(APHA, 1995).* Los sólidos totales se determinaron mediante el peso del residuo seco, secado a 105ºC en estufa, Binder, durante 24 horas, referido al peso de materia fresca inicial. Para el cálculo de se utilizó la siguiente expresión:

$$sólidos\ totales(\%) = ST(\%) = \frac{Peso\ 105\,C - Tara}{Peso\ \ muestra} * 100$$

(2.1)

La determinación de los sólidos volátiles (SV) se realizó sobre la misma muestra, mediante calcinación, en una mufla Nabertherm, a 550ºC durante 4 horas. El contenido en sólidos volátiles se determinó por diferencia entre el residuo seco y las cenizas, usando la siguiente ecuación:

$$Sólidos\ Volátiles(\%) = SV(\%) = \frac{Peso\ 105º\ C - Peso\ \ 550º\ C}{Peso\ \ muestra} * 100$$

(2.2)

$$Cenizas(\%) = Sólidos\ Totales\ (\%) - Sólidos\ Volátiles\ (\%)$$

(2.3)

Anexo 5: Determinación de Sólidos Suspendidos Totales y Volátiles.

Se filtró una muestra de inóculo bien mezclada por un filtro estándar de fibra de vidrio aplicando vacío y el residuo retenido en el mismo se secó tres horas a105 ºC en la estufa. El aumento de peso del filtro representaron los sólidos totales en suspensión.

Para la determinación de la fracción volátil y fija de la muestra, el residuo obtenido después del secado a 103-105ºC se incineró a una temperatura de 550ºC por 30 minutos. Los sólidos remanentes representaron a los sólidos suspendidos fijos, mientras que la pérdida de peso por ignición representó los sólidos suspendidos volátiles. Para la determinación de sólidos suspendidos se empleó el mismo material que en la determinación de sólidos totales, además de Papel filtro Whatman GF/A 5.5 cm, matraz kitazato, crisol Gooch, embudo millipore y una bomba de vacío.

El contenido de sólidos suspendidos totales y volátiles fue determinado, usando las siguientes ecuaciones:

$$mg\ SST/L\ (\%)\ = \frac{Peso\ 105º\ C - Pcrisol\ - Peso\ \ papel\ \ filtro}{Volumen\ \ \ de\ muestra} * 100$$

(2.4)

$$mg\ SSV/L\ (\%)\ = \frac{Peso\ 105º\ C - Peso\ \ 550º\ C\ - Peso\ \ cenizas}{Volumen\ \ \ de\ muestra} * 100$$

(2.5)

$$mg\ SSF/L\ (\%) = mg\ SST - mg\ SSV$$

(2.6)

Anexo 6: Determinación de pH.

El pH se midió con un electrodo de membrana HI1332, conectado a un medidor de pH/Mv PHSJ-3F. La resolución de la lectura fue de 0,01 unidades de pH y la precisión de ±0,01. Se realizó la calibración con disoluciones tampón estándar de pH 7,02 y 4,00 a 20ºC. Las mediciones se realizaron directamente sobre la muestra en el caso de muestras líquidas como inóculo y vinaza, y para muestras sólidas como la cachaza se mezclaron con agua a una proporción 1:10 y se agitó a 150 rpm (= 0,60 Mot en el agitador magnético VS-C7) por espacio de 20 minutos (VDI 4630 2006).

Anexo 7: Determinación de Alcalinidad parcial, total y relación de alcalinidades.

La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar ácidos y constituye la suma de todas las bases valorables. La alcalinidad depende del pH de punto final utilizado. El método estándar (2320) de *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995),* consiste en la valoración con un ácido fuerte hasta pH 4,40. A pH 4,40 más del 99% del bicarbonato del sistema es convertido a CO_2. Sin embargo al hacer esta valoración se considera más del 80% de los de ácidos grasos volátiles *(Hill y Jenkins, 1989),* compuestos presumiblemente abundantes en los sistemas anaerobios. Por ello *(Hill y Jenkins, 1989)* propusieron la utilización de la valoración hasta pH=5.00, que se ajusta mucho mejor al valor real de alcalinidad debida al bicarbonato. En el presente trabajo se realizó valoraciones de la alcalinidad en dos pasos, primero a 5,00 y posteriormente a 4,40. La valoración se realizó con ácido sulfúrico de normalidad exacta (0,1 N) con medida continua del pH, hasta los dos puntos citados. El instrumental utilizado fue el mismo que el utilizado para medir el pH.

Para determinar la alcalinidad total (TAC) se llenó una bureta con solución de ácido sulfúrico, luego se depositó la muestra en un beacker, se colocó sobre el

agitador magnético y se le adicionó el imán al beacker. Se midió el pH de forma continua hasta que llegó al valor de 5,00 y se midieron en la bureta (0,05 ml de precisión), los ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) consumidos en la valoración hasta pH=5,00.

Para la determinación de la concentración de ácidos orgánicos volátiles (FOS) se con el ácido sulfúrico (H_2SO_4) de la valoración anterior (TAC) hasta alcanzar un valor de pH de 4,40 (durante la valoración midió continuamente el pH) y fueron medidos en la bureta (0,05 ml de precisión) los ml de ácido sulfúrico gastados.

Para la determinación de las alcalinidades fueron usadas las siguientes ecuaciones

$$\text{Alcalinidad Total} = \text{TAC}\left(\text{mg}\frac{\text{CaCO 3}}{\text{L}}\right) = \text{ml de H2SO4 consumido} * 250$$

(2.8)

$$\text{Ácidos Grasos Volátiles} = \text{FOS}\left(\text{mg}\frac{\text{CH 3COOH}}{\text{L}}\right) = \left((\text{A} * 1{,}66) - 0{,}15\right) * 500$$

(2.9)

Donde: A= cantidad en ml de H2SO4 agregado de pH= 5,00 hasta pH 4,40

Determinación de la relación de alcalinidades (AGV/TAC).

Durante el arranque de reactores anaerobios, el parámetro de control que indica el momento en el cual se debe incrementar o suspender la carga orgánica es la relación de alcalinidades. La relación de alcalinidad RA, se define como la relación entre la alcalinidad debida a los AGV y la debida al bicarbonato (TAC), recomendándose no sobrepasar un valor de 0,3-0,4 para evitar la acidificación del reactor (Iza, 1995).La alcalinidad al bicarbonato debe mantenerse por encima de 2500 mg/L para asegurar la estabilidad del digestor (Fannin, 1987). La alcalinidad útil para fines de amortiguamiento del pH es la debida a los bicarbonatos, medida a 5,00; la alcalinidad debida a los AGV, mayormente medida entre pH 5,00 y 4,40, es una forma indirecta de medir su concentración, la cual se debe mantener lo más baja posible, para evitar problemas de inhibición a las bacterias anaerobias.

Tabla 1: Valores óptimos de la relación Ácidos Grasos Volátiles/ Alcalinidad Total.

AGV/TAC	Medida
>0,6	Dejar de alimentar el reactor
0,5–0,6	Disminuir la carga orgánica a alimentar al reactor
0,4–0,5	La carga orgánica del digestor es demasiado grande.
0,3–0,4	La producción de biogás alcanza su máximo
0,2–0,3	La alimentación es baja, aumentar la cantidad de biomasa
<0,2	La alimentación de biomasa es muy baja. Aumentar rápidamente

Fuente: Manual de laboratorio de biogás de la UNISS

Anexo 8: Determinación de la concentración de Calcio y Magnesio

Determinación de la concentración de Calcio.

Se tomaron muestras de cachaza y vinaza y se le adicionaron 25ml de agua destilada, 5 mL de disolución de NaOH y tres gotas de indicador Calceína – KCl. Luego se valoró con la disolución de EDTA hasta que el color cambió de tornasol amarillo verdoso a cebolla y se anotó el volumen consumido (V_1)

Determinación de la concentración de Calcio y Magnesio

Se tomaron muestras de cachaza y vinaza y se le adicionaron 25 mL de agua destilada, 5 mL de disolución de buffer (NH_4Cl – NH_3) y una pizca de indicador NET– KCl en cantidad equivalente a una punta de espátula pequeña. Luego se valoró con la disolución de EDTA hasta que el color cambió de color rojo vinoso - azul y se anotó el volumen consumido (V_2)

$m(Ca^{2+}) = V_1 * C(EDTA) * M(Ca^{2+})$ *(2.10)*

$m(Mg^{2+}) = (V_2 - V_1)_{EDTA} * C(EDTA) * M(Mg^{2+})$ *(2.11)*

Anexo 9: Determinación de la concentración de Potasio y Sodio.

Para la determinación de las concentraciones de potasio y de sodio se prepararon disoluciones a partir de disolución madre de potasio y de sodio a (0,1 N); para la cuantificación de estos en la disolución se utilizó el fotómetro de llama Model FP6410, a una longitud de onda de 768 nm y se calibró a 0-100 de transmitancia con el agua de referencia y la solución de mayor concentración tres veces.

Se aspiró la muestra a la llama de aire - butano - propano y se leyeron y registraron los resultados. Para obtención de los resultados en meq/L se interpoló la lectura de la muestra en la curva de calibración.

Para la determinación de las concentraciones de Potasio y Sodio se utilizó el fotómetro de llama Model FP6410. Para ello se seleccionó la longitud de onda de 768 nm y se calibró a 0-100 de tramitancia con el agua de referencia y la solución de mayor concentración tres veces.

Se aspiró la muestra a la llama de aire - butano - propano y se leyeron y registraron los resultados. Para obtención de los resultados en meq/L.

Anexo10: Determinación de Extractivos en la biomasa.

El principio de este método consiste en la evaporación y posterior condensación de una sustancia (agua o alcohol en dependencia de lo que se quiera extraer) de manera que permita solubilizar los compuestos presentes en la cachaza. En este caso el procedimiento se realizó en dos etapas de extracción, una primera etapa donde se extrajo el material soluble en agua y una segunda etapa donde se extrajo el material soluble en etanol. Las sustancias solubles en agua son fundamentalmente azúcares y proteínas y la las solubles en etanol son cera, aceites, hemicelulosa, celulosa y algunas proteínas.

Se pesaron en balanza eléctrica (Modelo Sartourius) 4 gramos de cachaza seca y molida (Mf) y se introdujo en un cartucho, nombrado dedal, taponado con algodón. Se taró un balón de peso conocido (P_1) (desecado en estufa a 105ºC y enfriado en desecador) y se le añadió agua destilada velando que la cantidad sea tal que luego de condensarse pueda poseer la altura requerida para deslizarse por la tubería hacia el balón, luego se introdujo el dedal en el extractor y se conectó al

balón y al condensador. Los equipos utilizados fueron aparatos de extracción Soxhlet (Condensador, Balón (250 ml), extractor, equipo de refrigeración para la recirculación del agua hacia el condensador, manta eléctrica y estufa de 40 +5°C)

Posteriormente se procedió a la extracción, continuando hasta que el agua evaporada y posteriormente condensada fuera incolora, con una duración aproximada de 6 horas. Al finalizar se extrajo el cartucho del extractor y se secó a 30ºC. El agua se recuperó y se colocó en la estufa a 45ºC, después de evaporada se pesó el material que quedó en el frasco (P_2).

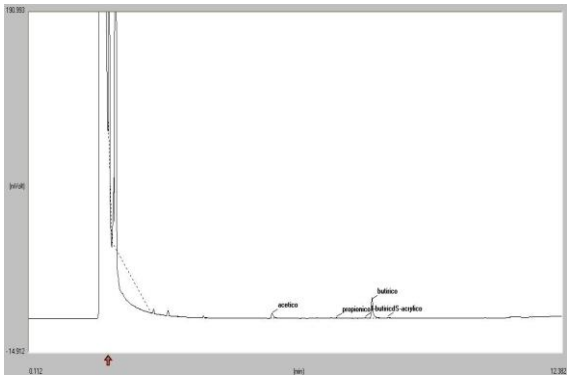
La extracción con etanol se realizó sobre la misma muestra usada en la extracción con agua. Antes de usarse el dedal se dejó secar a temperatura ambiente para evitar mezclas de etanol y agua. Cuando el dedal estuvo bien seco se siguieron los mismos pasos de la extracción con agua hasta que el etanol condensado y posteriormente puesto en contacto con el dedal fuera incoloro. El tiempo de extracción fue de 4 horas, mucho menor para los compuestos solubles en etanol, pues este posee menor punto de ebullición (70ºC) que el agua (100ºC). Luego el balón se recuperó y se colocó en el retroevaporador IKA RV0.5 donde fue evaporado todo el etanol, por último el balón se pesó cuando estuvo a temperatura ambiente (P_4).

Los extractivos se calcularon restando el peso final del balón después de secado al peso inicial del balón en la tara en base a la masa inicial de cachaza añadida.

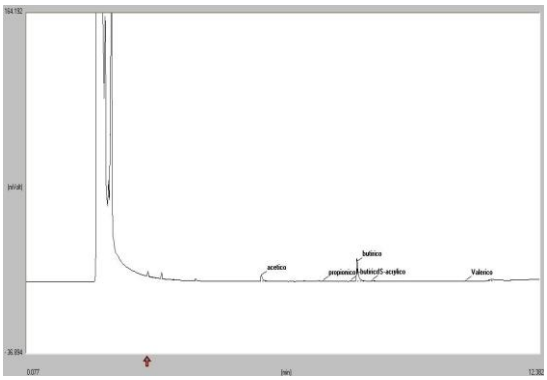
Anexo 11: Determinación de Ácidos Grasos Volátiles (AGV)

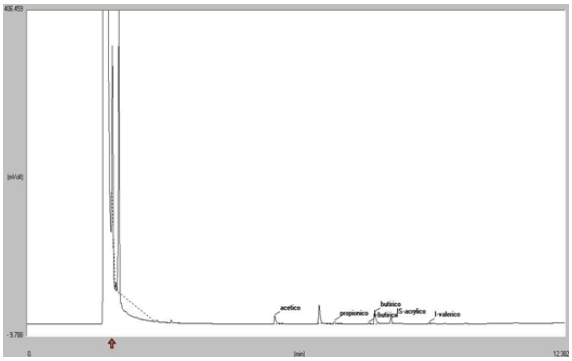
Se inyecta un volumen de muestra de 1 µL, con un flujo de gas portador constante a 1 mL/min. La temperatura inicial del horno (Anexo 7) fue de 80ºC, se eleva hasta 200ºC con una razón de 8ºC por minutos en el rango de temperaturas comprendida entre 80ºC- 165ºC y cambia a una razón de 20ºC por minuto en el rango de temperaturas comprendida entre 165ºC- 200ºC. Todos los ácidos grasos analizados salen en un tiempo de 11 minutos, pero la duración total del análisis es de 12,38 minutos para purgar los compuestos retenidos en la columna. La temperatura del inyector y del detector fue de 230ºC y 250ºC respectivamente

Anexo 12: Cromatogramas resultantes del análisis de Ácidos Grasos Volátiles para cachaza (A), inóculo (B) y vinaza (V) respectivamente.



A **B**





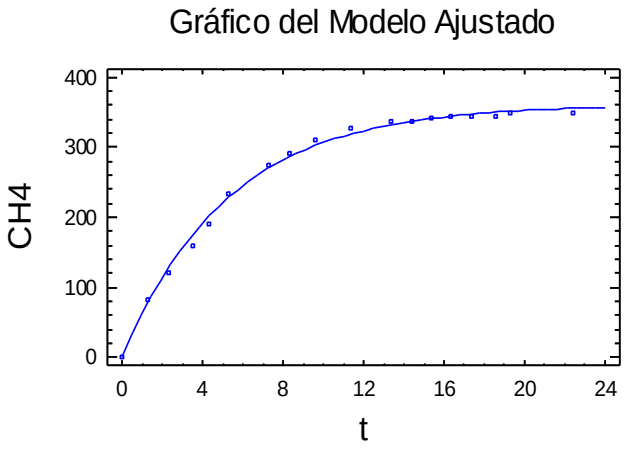
C

Anexo 13:

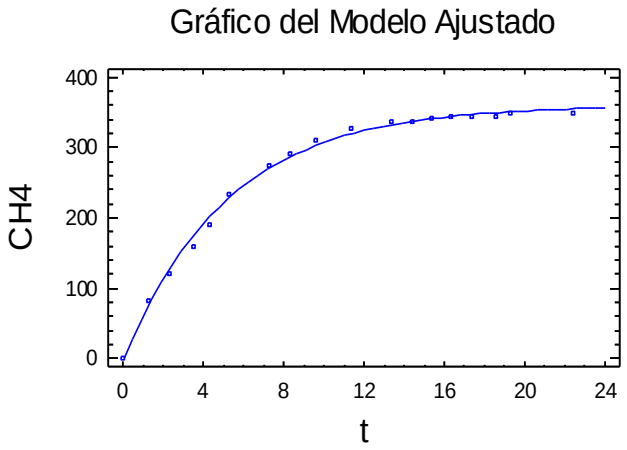
Anexo 14: Incubadora P/G2007ba donde fueron colocados los doce frascos.

Anexo 15: Molino de laboratorio modelo Severin 3861.

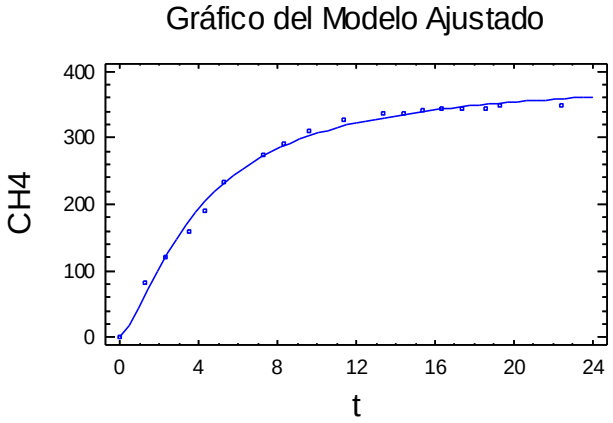
Anexo 16: Representación Gráfica de los Modelos Cinéticos para el experimento de 30^{0}C-1h-sa.(A) Modelo de Roedigier,(B) Función de Transferencia,(C) Modelo de Hill.



A

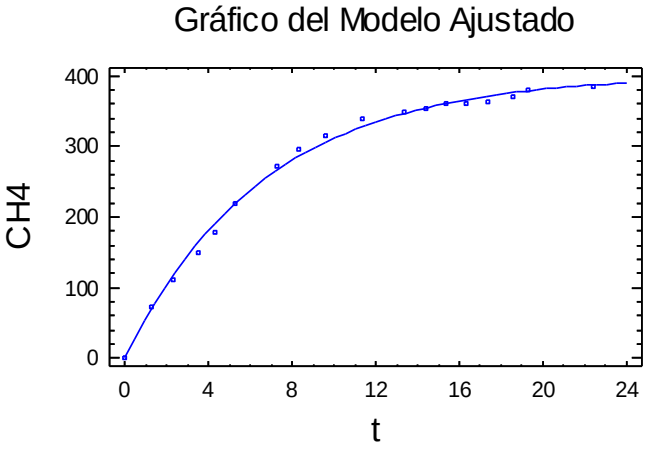


B

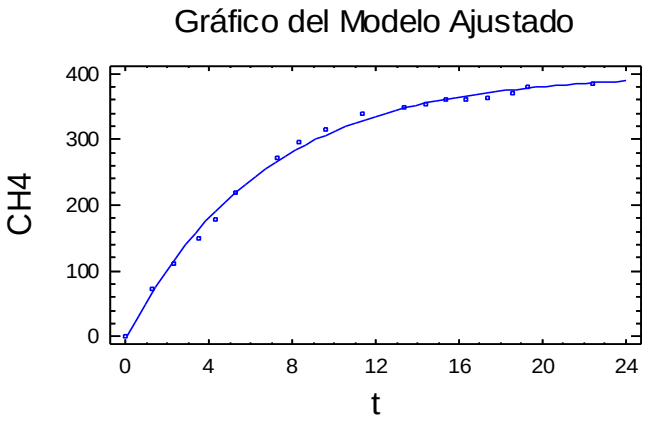


C

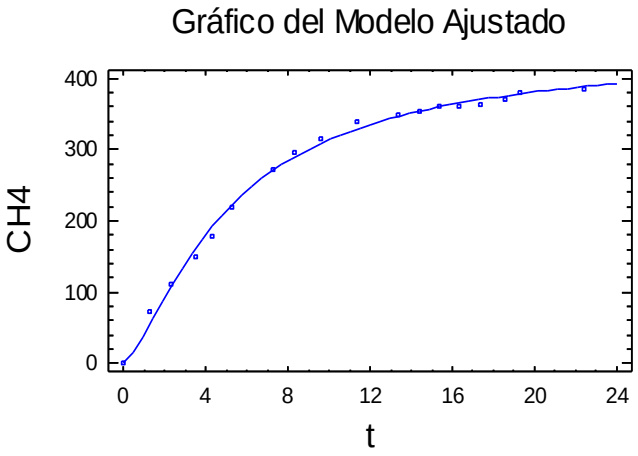
Anexo 17: Representación Gráfica de los Modelos Cinéticos para el experimento de 80^{0}C-1h-ca(A) Modelo de Roedigier,(B) Función de Transferencia, (C) Modelo de Hill.



A

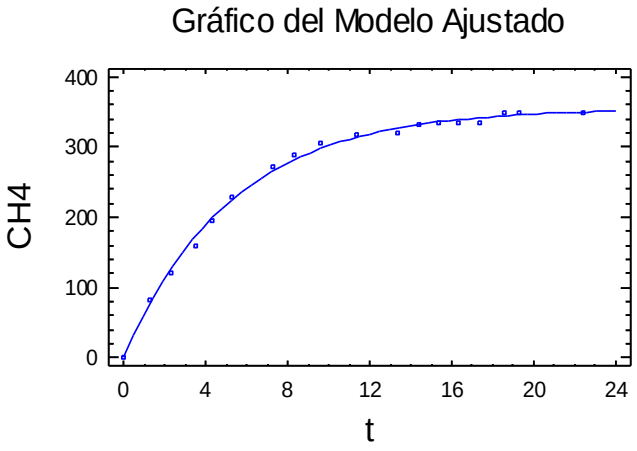


B

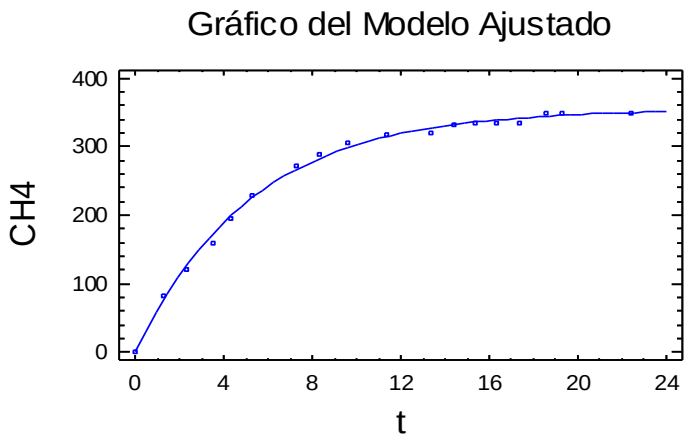


C

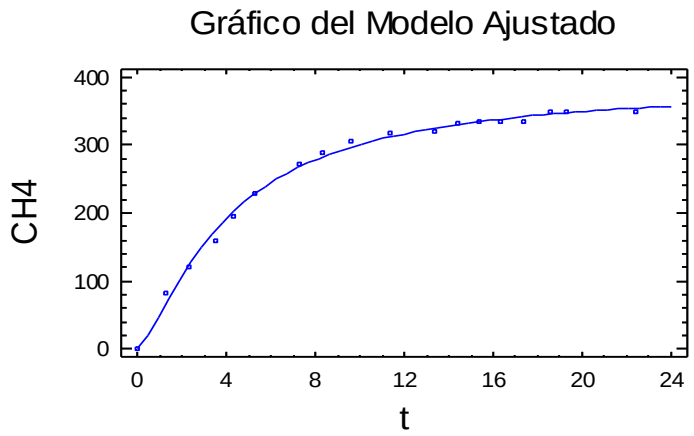
Anexo 18: Representación Gráfica de los Modelos Cinéticos para el control(A) Modelo de Roedigier, (B) Función de Transferencia, (C) Modelo de Hill.



A



B



Anexo 19: Escalado del reactor por el criterio de Similitud Geométrica.

(l: grande) (s: pequeño) $\left(\frac{H_R}{D_R}\right)_{modelo} = \left(\frac{H_R}{D_R}\right)_{prototipo}$

(5)

$Vl = \frac{\pi * Dl^2}{4} * Hl$ $Vs = \frac{\pi * Ds^2}{4} *$

Hs

Como $Htanque = 2{,}25 * Dtanque$

$Vl = \frac{\pi * Dl^2}{4} * 2 * Dl$ $Vs = \frac{\pi * Ds^2}{4} * 2 *$

Ds

(1) $50L = \frac{\pi}{2} * Dl^3$ (2) $0.5L = \frac{\pi}{2} * Ds^3$

Dividiendo (2)/(1)

$$\frac{0,5}{50} = \frac{\pi/2 * Ds^3}{\pi/2 * Dl^3} \qquad \frac{Ds^3}{Dl^3} = 0.01$$

Como $Dt = 1,51Di$

$$\frac{Ds^3}{Dl^3} = \frac{(1,51 * Dis)^3}{(1,51 * Dil)^3} = \frac{Dis^3}{Dil^3} = 0,01$$

$$Dil^3 = \frac{1}{0,01} * Dis^3 \qquad \sqrt[3]{Dil^3} = \sqrt[3]{100} * \sqrt[3]{Dis^3} \qquad Dil = 4,65 * Dis$$

Relación entre los Diámetros del Impelente en ambas escalas.

Anexo 20: Escalado del reactor por el criterio de Similitud Geométrica considerando la velocidad en la punta del impelente constante.

$$Nl * Dil = Ns * Dis$$

$$Rel = \frac{Nl * Dil^2 * \rho}{\mu} = \frac{Nl * Dil * Dil * \rho}{\mu} = \frac{Ns * Dis * 4,65 * Dis * \rho}{\mu} = 4.65 * \frac{Ns * Dis^2 * \rho}{\mu}$$

$$Rel = 4.65 * Res$$

Consecuencias sobre:

1-Velocidad de Agitación N:

$$\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} * 4.65 * \mathrm{Dis} = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} = \frac{1}{4.65} * \mathrm{Nl} = 0.22\mathrm{Ns}$$

2-Potencia por Unidad de Volumen:

$$\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{l} = \mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dil}^2$$

$$\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{s} = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{l} = \mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} * \mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} * \mathrm{Nl} = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis} * \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis} * \frac{\mathrm{Ns} * \mathrm{Dis}}{4.65 * \mathrm{Dis}} = \frac{1}{4.65} * \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{l} = 0.22 * \left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{s}$$

Anexo 21: Escalado del reactor por el criterio de Similitud Geométrica considerando la Potencia por Unidad de Volumen constante.

$$\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{l} = \left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{s}$$

$$\mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dil}^2 = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

Por Similitud Geométrica quedó demostrado que $\mathrm{Dil} = 4{,}65 * \mathrm{Dis}$

$$\mathrm{Nl}^3 = \frac{\mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2}{\mathrm{Dil}^2} = \frac{\mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2}{(4{,}65 * \mathrm{Dis})^2} = \frac{\mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2}{4{,}65^2 * \mathrm{Dis}^2} = \frac{\mathrm{Ns}^3}{4{,}65^2} = 4{,}65^{-2} * \mathrm{Ns}^3$$

$$\mathrm{Nl} = (4{,}65^{-2} * \mathrm{Ns}^3)^{1/3}$$

Como $\mathrm{Rel} = \frac{\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil}^2 * \rho}{\mu}$

$$\mathrm{Rel} = \frac{(4{,}65^{-2} * \mathrm{Ns}^3)^{1/3} * (4{,}65 * \mathrm{Dis})^2 * \rho}{\mu} = \frac{(4{,}65^{-2} * \mathrm{Ns}^3)^{1/3} * 4{,}65^2 * \mathrm{Dis}^2 * \rho}{\mu}$$

$$\mathrm{Rel} = \frac{4{,}65^{-2} * \mathrm{Ns} * 4{,}65^2 * \mathrm{Dis}^2 * \rho}{\mu} = \frac{4{,}65^{-2/3} * \mathrm{Ns} * 4{,}65^2 * \mathrm{Dis}^2 * \rho}{\mu}$$

$$\mathrm{Rel} = 4{,}65^{\frac{4}{3}} * \frac{\mathrm{Ns} * \mathrm{Dis}^2 * \rho}{\mu} = 4{,}65^{\frac{4}{3}} * \mathrm{Res} = 7{,}76 * \mathrm{Res}$$

Cuando se considera P/V constante el Rel es 7,76 veces el Res. (Puede considerarse elevado pero es posible)

Consecuencias sobre:

1-La velocidad de agitación N:

$$\left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{l} = \mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dil}^2 \qquad \left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{l} = \left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{s} \qquad \left(\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}}\right)\mathrm{s} = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$\mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dil}^2 = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$\mathrm{Nl}^3 * (4{,}65 * \mathrm{Dis})^2 = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$4{,}65^2 * \mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dis}^2 = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$\mathrm{Nl}^3 = \frac{\mathrm{Ns}^3}{4{,}65^2} \qquad \sqrt[3]{\mathrm{Nl}^3} = \sqrt[3]{\frac{1}{4{,}65^2}} * \sqrt[3]{\mathrm{Ns}^3} \qquad \mathrm{Nl} = 0{,}36 * \mathrm{Ns}$$

Si es posible usarlo como criterio.

2-Velocidad en la punta del agitador NDi:

$$\mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dil}^2 = \mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2$$

$$\mathrm{Nl}^3 * \mathrm{Dil}^2 = \mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} * \mathrm{Nl}^2 * \mathrm{Dil}$$

$$\mathrm{Ns}^3 * \mathrm{Dis}^2 = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis} * \mathrm{Ns}^2 * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} * \mathrm{Nl}^2 * \mathrm{Dil} = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis} * \mathrm{Ns}^2 * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} * (0{,}36 * \mathrm{Ns})^2 * (4{,}65 * \mathrm{Dis}) = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis} * \mathrm{Ns}^2 * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} * 0{,}36^2 * \mathrm{Ns}^2 * 4{,}65 * \mathrm{Dis} = \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis} * \mathrm{Ns}^2 * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} = \frac{1}{0{,}36^2 * 4{,}65} * \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis}$$

$$\mathrm{Nl} * \mathrm{Dil} = 1{,}67 * \mathrm{Ns} * \mathrm{Dis}$$

Si es posible usarlo como criterio.

.