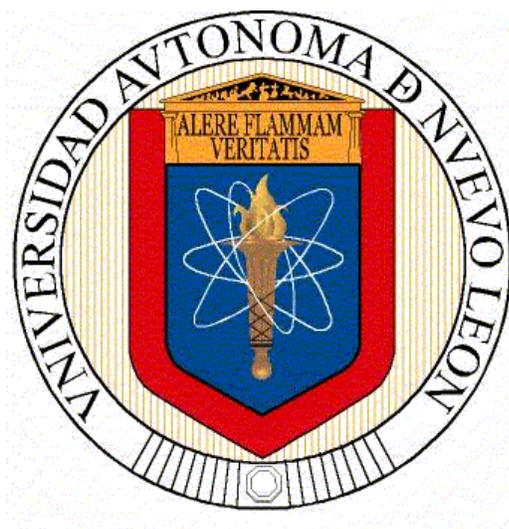


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Incorporación del concepto de bioaccesibilidad de sustratos
recalcitrantes (estiércol) en el modelado matemático de la
producción de biogás**

Por

Luis Ramiro Miramontes Martínez

Como requisito parcial para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Octubre, 2017

Agradecimientos

A mi padre Ramiro Miramontes Núñez, a mi madre Maribel Martínez Ortega y miembros de mi familia.

A mi asesor el Dr. Pasiano Rivas García y co-asesor el Dr. José Enrique Botello Álvarez, por el apoyo, conocimientos y paciencia otorgados durante los estudios de maestría.

A los miembros de mi comité tutorial los doctores Ricardo Gómez González, Carlos Escamilla Alvarado y Luis Humberto Álvarez Valencia, por las sugerencias y comentarios brindados a lo largo del proyecto.

A mis compañeras de generación Luz Ibarra, Cinthia Berenice y Laura Domínguez.

RESUMEN

En México se generan 360 millones de toneladas de estiércol bobino al año, su logística se han convertido en uno de los principales problemas para el medio ambiente, debido a la generación de emisiones de gases de efecto invernadero (EGEI). El estiércol bobino representa el 8% (7.55 millones de t de CO₂ eq) del total de las EGEI del sector agrícola en el país. Una alternativa para su tratamiento es la digestión anaerobia y su co-digestión con residuos de origen vegetal. Estos procesos se consideran como sistemas reactivos heterogéneos catalizados por una diversa comunidad de microorganismos, los cuales transforman sustratos insolubles hasta moléculas simples como CH₄, CO₂ e H₂. En general estos procesos pueden considerarse como una secuencia de múltiples etapas, denominadas desintegración, hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis, acidogénesis y metanogénesis.

Analizar los procesos de co-digestión de estiércol con las múltiples opciones de co-sustratos que maximicen los rendimientos de biogás, requiere de diversos ensayos experimentales en sistemas con elevados tiempos de operación de por lo menos 40 días. Los modelos matemáticos de digestión anaerobia se han convertido en una útil herramienta debido a que permiten mejorar y optimizar estos procesos. El *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) es un modelo cinético de aplicación universal que permite la descripción matemática de la digestión anaerobia de diferentes tipos de sustratos, sin embargo el ADM1 no es capaz de representar los procesos de co-digestión, pues no tiene una distinción matemática entre los diferentes tipos de sustratos presentes en el sistema. Otra limitación del ADM1 es considerar que las etapas de desintegración e hidrólisis, no están asociadas a la acción directa de los microorganismos presentes en el digestor.

En este trabajo se propone un nuevo modelo cinético de las etapas de desintegración e hidrólisis, y del proceso de co-digestión, siguiendo la estructura del ADM1. En el modelo propuesto, las relaciones sustrato-microorganismo se representan utilizando la ecuación de Contois en lugar de los modelos de primer orden usados previamente para representar la degradación de los sustratos insolubles. El nuevo modelo también incluye

una estructura matemática para evaluar el proceso de co-digestión a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas, que evalúan el cambio en las fracciones constitutivas de carbohidratos, proteínas, grasas e inertes en la materia orgánica. Este modelo se validó mediante la producción de biogás a partir de la co-digestión de vegetales (V) y estiércol (E) con variaciones periódicas en la relación V/E en la alimentación. Los mayores rendimientos de biogás se obtuvieron cuando la relación de alimentación fue 50/50 V/E. Estos resultados fueron reproducidos mediante el ADM1 original y modificado. El ADM1 original explica la baja biodegradabilidad del estiércol como sustrato en la producción de biogás como consecuencia de una etapa de desintegración o hidrólisis lenta, que dependen exclusivamente de las constantes cinéticas de primer orden utilizadas. El nuevo modelo ofrece una explicación más fenomenológica; asume relaciones desfavorables sustrato-microorganismo, que hacen que la desintegración se convierta en un factor limitante en el proceso. Además, la producción de biogás en el nuevo modelo se asocia principalmente con la degradación de carbohidratos, así como con bajas concentraciones y un rápido consumo de metabolitos intermedios, que no favorecen la proliferación de comunidades metanogénicas.

CONTENIDO

1	Introducción.....	1
1.1	Escenario de la industria lechera como generadora de residuos.....	1
1.2	Procesos de conversión termoquímicos del estiércol.....	2
	Pirólisis.....	3
	Licuefacción.....	3
	Gasificación en seco.....	4
1.3	Procesos de conversión biológicos del estiércol.....	4
	Compostaje.....	5
	Producción de metanol.....	7
	Producción de hidrógeno.....	7
1.3.1	Digestión anaerobia.....	9
1.4	Selección del proceso de tratamiento del estiércol en granjas lecheras.....	18
1.5	Problemática de los sustratos con baja biodegradabilidad en la digestión anaerobia.....	19
1.6	Codigestión anaeróbica.....	21
1.7	Modelos matemáticos del proceso de digestión anaerobia.....	25
2	Objetivo general.....	28
2.1	Objetivos específicos.....	28
3	Hipótesis.....	29
4	Metodología.....	30
4.1	Sistema de reacción.....	31
4.2	Planteamiento del modelo adm1.....	32
	4.2.1 Procesos de conversión bioquímica.....	33
	4.2.2 Desintegración e hidrólisis.....	34
	4.2.3 Acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.....	36
	4.2.4 Procesos de conversión fisicoquímicos.....	40
	4.2.5 Proceso de transferencia de masa líquido-gas.....	41
4.3	Resolución matemática del modelo adm1.....	43
4.4	Selección de cosustratos para el proceso de codigestión anaeróbica del estiércol.....	44
	4.4.1 Parametrización y condiciones iniciales del análisis de sensibilidad.....	45
4.5	Modificación del modelo adm1.....	46
4.6	Validación experimental del modelo adm1 propuesto.....	49
4.7	Grado de predicción y biodegradabilidad del modelo adm1 convencional y modificado.....	50
	4.7.1 Determinaciones experimentales.....	52
5	Resultados y discusión.....	53
5.1	Validación del modelo adm1.....	53
5.2	Resultados del análisis de sensibilidad.....	60
	5.2.1 Parametrización del modelo adm1 modificado.....	63
5.3	Proceso de codigestión de estiércol-vegetal experimental y numérico.....	64

5.3.1	Producción de biogás del proceso de cota vegetal-estiércol	65
5.3.2	Caso de estudio hipotético: da de vegetales.....	74
5.4	Biodegradabilidad del proceso de cota del modelo adm1 enzimático	75
6	Conclusiones	77
7	Referencias.....	79

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se contextualiza la problemática que representa la generación de estiércol de ganado bovino en la industria lechera, se hace referencia a las diferentes opciones para su tratamiento, en especial la digestión anaerobia (DA) y su codigestión (CoDA) con diferentes residuos orgánicos. Se presenta también la forma en que los procesos de DA y CoDA son representados matemáticamente, en específico como estos procesos de tratamiento son esquematizados por el modelo matemático de digestión anaeróbica más representativo en la actualidad, el *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1).

1.1 ESCENARIO DE LA INDUSTRIA LECHERA COMO GENERADORA DE RESIDUOS

En México se generan 360 millones de toneladas de estiércol bovino al año, provenientes de una población de 33 millones de cabezas [1], la logística y almacenaje del estiércol se han convertido en uno de los principales problemas de los productores de ganado y del medio ambiente. [2-4] Una deficiente gestión del estiércol genera Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (EGEI) (CH_4 , CO_2 y N_2O), volatilización de gases nitrogenados (NH_3 y NO_x), acidificación y eutrofización de cuerpos de agua y tierra [5-8] y proliferación de patógenos. En el 2010 este residuo representó el 8% (7.55 millones de t de CO_2 eq) del total de las EGEI del sector agrícola en el país [9].

Existen diferentes alternativas para reducir los efectos contaminantes del estiércol, de manera general estos procesos se pueden clasificar en tratamientos biológicos y termoquímicos; en la [Figura 1.1](#) se muestra un esquema de la clasificación de estos procesos. Estos procesos de tratamiento pueden ser diseñados para priorizar la resolución de problemas específicos del estiércol como los malos olores, reducir su volumen, disminuir su potencial de contaminación, así como recuperar parte de sus nutrientes y energía [10]. Al seleccionar un proceso de tratamiento del estiércol la cantidad de material tratado, los insumos requeridos y los productos finales obtenidos

son factores importantes en la economía del proceso. Los productos finales de cada proceso se pueden clasificar en: generación de calor y energía, combustibles, mejorador de suelos y productos intermedios [10–12].

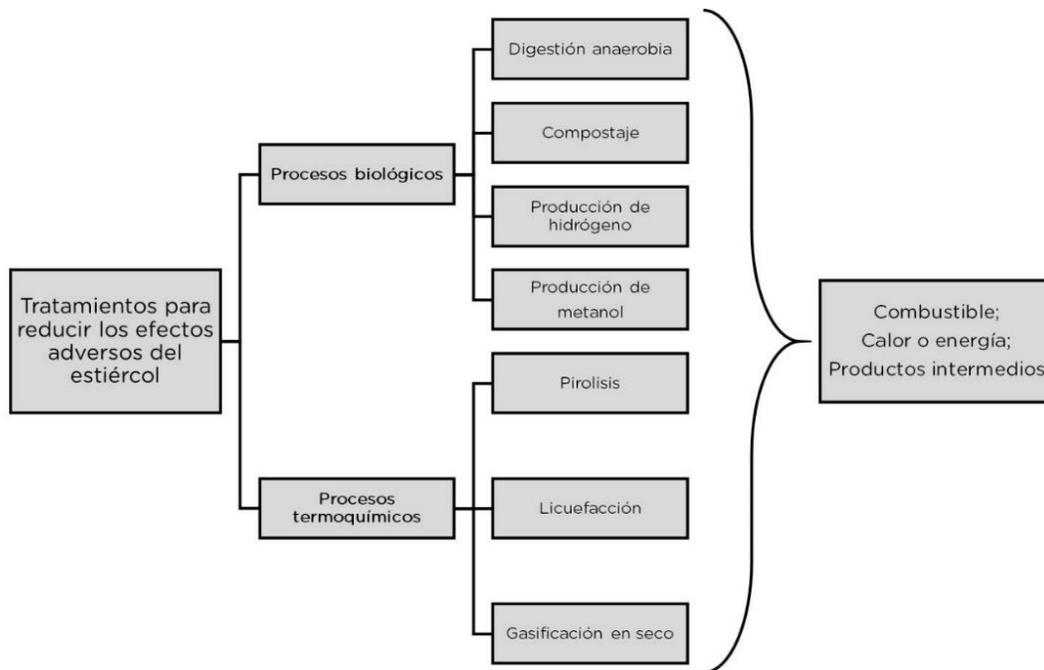


Figura 1.1 Clasificación general de los procesos de conversión del estiércol.

1.2 PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICOS DEL ESTIÉRCOL

Los procesos de conversión termoquímicos se basan en la conversión física del estiércol usando altas temperaturas para reformar la materia orgánica (MO) a diversos productos intermedios, por ejemplo los combustibles y los residuos de carbón [10–12]. Los procesos termoquímicos utilizados para la conversión del estiércol de ganado en un producto energético son pirólisis, gasificación y licuefacción, los cuales son caracterizados por presentar una serie de ventajas como: tiempos de operación relativamente cortos (minutos u horas), recuperación eficiente de nutrientes, y eliminación de patógenos por alta temperatura [13]. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de los procesos de conversión termoquímicos, sus productos intermedios y el

uso sugerido de los mismos. Para una explicación más detallada de cada proceso en particular consultar la literatura citada [10–17].

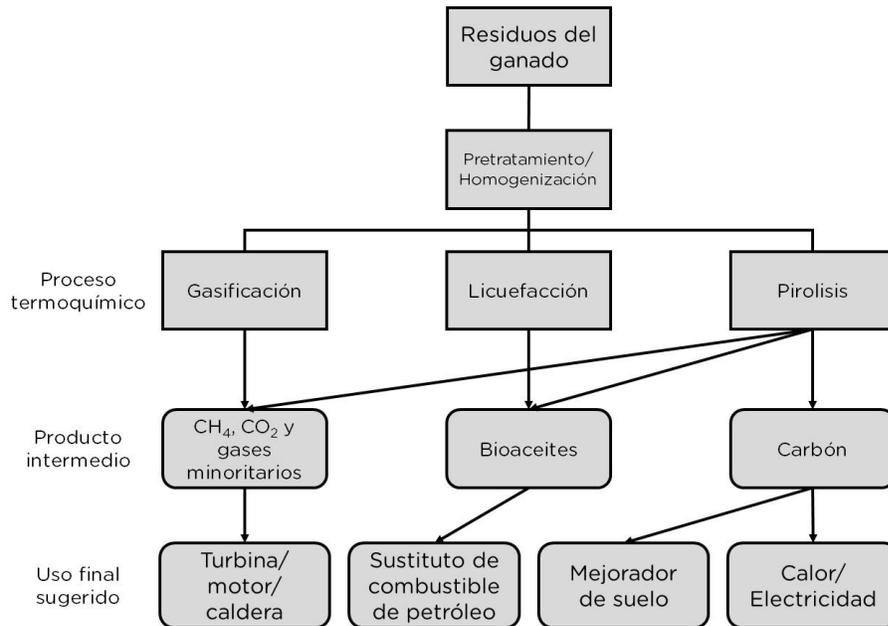


Figura 1.2. Procesos de conversión termoquímica del estiércol, productos intermedios y uso final sugerido. Adaptada de Cantrell et. al [10].

PIRÓLISIS

El tratamiento del estiércol por pirólisis requiere de una temperatura aproximada de 1000 °C [18] y una atmósfera libre de oxígeno para convertir la parte orgánica de los residuos animales en una mezcla de carbón vegetal y una mezcla de gases de hidrocarburos, la fracción condensable de estos gases puede formar un aceite combustible conocido como bioaceite que presenta un poder calorífico de 6.9 MJ m⁻³ [15,18]. El carbón residual puede utilizarse como materia prima para las instalaciones existentes de combustión, como un mejorador de suelo [19] y/o como una fuente de carbón activado [15].

LICUEFACCIÓN

La licuefacción directa hidroliza los componentes lignocelulósicos presentes en el estiércol y los convierte en aceites orgánicos ligeros (bioaceite), presenta unas condiciones de operación de 5-20 MPa y típicamente ocurre a temperaturas de entre

250-350°C, es necesario adicionar un procesamiento de purificación debido a la presencia de nitrógeno y azufre en el bioaceite. Como alternativa de tratamiento del estiércol, la licuefacción puede reducir la demanda química de oxígeno (DQO) del estiércol en un 64.5% [10] y el producto final presenta un poder calorífico entre 25.2 y 31.1 MJ kg⁻¹ [20].

GASIFICACIÓN EN SECO

El proceso de gasificación en seco utiliza aire u oxígeno precalentados (800-1300°C) como medio de reacción para convertir la fracción orgánica de los residuos secos animales en carbón y en gases no condensables (65.8 % hidrocarburos de bajo peso molecular, 27.6 % CO, 1.0% CO₂ y 5.8% H₂) [11,12]. Las principales etapas de la gasificación en seco son el secado, la pirólisis, la reducción y la oxidación [12,16]. Los residuos animales son secados a 250 °C, posteriormente son sometidos a reacciones de pirólisis para liberar compuestos volátiles y carbón, por ultimo una serie de reacciones oxidativas y reductoras aplicadas a los compuestos volátiles liberan una mezcla gaseosa conformada por CO, H₂ y CO₂ [10]. La gasificación en seco aplicada al estiércol produce un gas con un poder de calorífico de 4.1 MJ m⁻³ [21].

1.3 PROCESOS DE CONVERSIÓN BIOLÓGICOS DEL ESTIÉRCOL

Los procesos de conversión biológica se caracterizan por el uso de microorganismos para convertir la MO del estiércol en combustibles gaseosos y/o líquidos, así como efluentes residuales ricos en nutrientes que pueden servir como fertilizantes [10]. Los tratamientos biológicos característicos son la DA, el compostaje y la producción de hidrógeno y metanol, estos procesos de conversión requieren una cantidad de tiempo de reacción prolongada (días o semanas) en comparación con los procesos termoquímicos (minutos u horas), sin embargo sus requerimientos energéticos y operacionales son menores [10].

COMPOSTAJE

El compostaje es un proceso degradativo en estado sólido mediado por microorganismos termófilos y mesófilos en condiciones aerobias, a través del cual se transforman diferentes materiales orgánicos en compuestos precursores de sustancias húmicas que pueden utilizarse como fertilizante orgánico. Las actividades metabólicas de la biomasa presente en el proceso generan calor que conduce a cambios fisicoquímicos de la MO en biomasa, CO₂ y productos similares a humus [22]. Las principales materias primas utilizadas para el compostaje son los residuos agrícolas (incluidos los residuos animales), los residuos agroindustriales y la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales [77, 78].

Según Keener et al. [25] el compostaje se clasifica en cuatro fases distintas caracterizadas por los cambios en la temperatura, en la Figura 1.3 se muestra el proceso idealizado del composteo y sus correspondientes etapas. La fase mesófila (I) consiste en la biodegradación de compuestos solubles, como los aminoácidos y los monosacáridos, en esta fase la actividad microbiana genera reacciones exotérmicas que aumentan la temperatura de la composta (max. 85°C) [26]. La fase termófila (II) se caracteriza por la degradación de las moléculas complejas como la lignina, la eliminación de patógenos y la reducción de humedad [80, 81]. La fase de enfriamiento (III) inicia cuando la MO presente es consumida en su totalidad, lo que disminuye la actividad de la biomasa termófila y disminuye la temperatura hasta 15 °C. La última fase conocida como maduración (IV) conduce a una segunda proliferación de biomasa mesófila y al crecimiento de hongos [28], que descomponen los polisacáridos remanentes y se forman los precursores de las sustancias húmicas procedentes del metabolismo de los hongos [26].

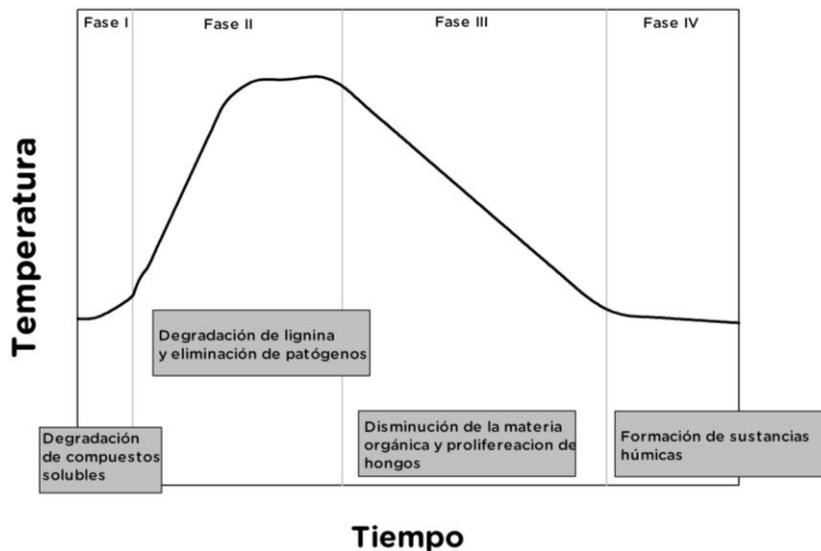


Figura 1.3. Proceso idealizado de composteo.

En la [Tabla 1.1](#) se presentan las propiedades fisicoquímicas y los principales parámetros de operación del proceso de compostaje. Los diferentes intervalos de temperatura del proceso, 20-70°C, y la duración del compostaje, 56 a 280 días, dependen del sustrato utilizado y de la cantidad de MO presente [\[29\]](#). Se observa que durante el compostaje se produce una reducción en la MO, entre el 12% y el 54% [\[30\]](#). También se observa un aumento en la concentración de nitrógeno total, diversos investigadores indican que este parámetro aumenta durante el proceso de compostaje como resultado de la reducción de la MO de la composta [\[31\]](#), ocasionando la disminución de la relación C/N debido a la biodegradación de las diversas fuentes de carbono. [Sasaki et al. \[32\]](#) encontraron una relación C/N óptima entre 10 y 40 para los procesos de compostaje del aceite de soja.

El pH es un factor importante en el proceso de composta debido a que afecta el crecimiento y desarrollo de los microorganismos. Un rango de pH de 6.0-7.5 es el más adecuado para los microorganismos presentes en el proceso, mientras que un rango de pH de 5.5-8.0 es el óptimo para la descomposición por hongos [\[33\]](#). Si se requiere controlar el pH se puede añadir algunos materiales como estiércol de vaca, desechos de procesamiento de papel, residuos de molinos de oliva [\[31\]](#) y residuos de procesamiento de alimentos [\[22\]](#).

Tabla 1.1. Parámetros del proceso de compostaje para diversos residuos seleccionados de literatura. Adaptada de Khayer et al. [34].

Materia prima	Temp. (°C)	Tiempo (d)	pH		%MO		%NT		C/N		Ref.
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	
Oliva y estiércol	20-62	90	5.2	5.4	70	58	0.7	0.7	49	26	[35]
Oliva, uva y estiércol	55-60	241	6.9	9.4					23	12	[36]
Oliva	55-58	267					0.9	5.3	77	12	[37]
Oliva y estiércol	62	210		8.3		26		1.1		16	[38]
Madera, arroz y oliva		548			75	21			51	6	[39]

MO= Materia orgánica; NT= Nitrógeno total; C/N= Relación carbono nitrógeno.

PRODUCCIÓN DE METANOL

El metanol puede ser generado biológicamente a partir de CH₄, gas producido por los diversos tratamientos de conversión de los residuos animales. La conversión de metanol a partir de CH₄ implica un proceso de una sola etapa en el que CH₄ se oxida en condiciones de operación ambientales mediante el uso de microorganismos denominados metanótrofos, microorganismos que pueden emplear como única fuente de carbono y energía el metano [40]. El rendimiento de metanol por este proceso varía entre 6-71 μmol mg⁻¹ h⁻¹ [41] y está en función de la geometría del reactor y de los microorganismos metanótrofos utilizados [10].

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El hidrogeno se puede generar a través de la degradación de los desechos animales mediante dos procesos distintos, la fotofermentación y la fermentación oscura. A continuación se describen brevemente estos procesos.

FOTOFERMENTACIÓN

La fotofermentación consiste en la conversión biológica de los ácidos grasos volátiles (AGV), productos intermedios de la biodegradación del estiércol, en CO_2 e H_2 , en condiciones anaerobias y en presencia de una fuente de luz [10]. El pH óptimo y el intervalo de temperatura para la fotofermentación son de 6.8-7.5 y 31-36°C, respectivamente [42]. Fang et al. [43] investigaron la producción de H_2 por fotofermentación en un reactor tipo batch a partir de glucosa utilizando una fuente de luz con una intensidad de 135 W m^{-2} . El rendimiento y la productividad fueron $110 \text{ mL H}_2 \text{ g}^{-1}$ de glucosa y $80.42 \text{ mL H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Por su parte Li et al. [44] investigaron la producción de H_2 en un reactor batch con una fuente de luz de 105 W m^{-2} a partir de una mezcla de almidón y glutamato a concentraciones de 5.4 g L^{-1} y 1 g L^{-1} , respectivamente, la producción obtenida fue de $829 \text{ mL H}_2^{-1} \text{ h}^{-1}$. Tao et al. [45] reportaron una productividad de $118 \text{ mL H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a partir de ácido butírico con un pH en un intervalo de 6-9. Resultados similares de producción de H_2 en reactor batch se encuentran en literatura [46].

FERMENTACIÓN OSCURA

La fermentación oscura utiliza los mismos principios y etapas de la DA, con la excepción de la etapa metanogénica, la cual es inhibida para maximizar la producción de H_2 y minimizar el CH_4 generado. La inhibición metanogénica se puede llevar a cabo por diferentes formas: *i)* aplicación de calor [47] y *ii)* Cambios regulados en el pH del medio reactivo [48]. Los principales factores de operación del proceso son el pH y la temperatura [49], la producción de H_2 se produce en el intervalo de pH de 5.5-6.5 [50]. La fermentación oscura puede realizarse bajo condiciones mesófilas (25-40°C) o termófilas (40-65°C) [51].

Los rendimientos del H_2 por fermentación oscura en reactores batch normalmente oscilan entre 1.5 y 2.5 mol de $\text{H}_2 \text{ mol}^{-1}$ de glucosa [52], sin embargo Ntaikou et al. [53] reportaron producciones de $3.15 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ de glucosa utilizando un sustrato de sorgo con una concentración de 3 g L^{-1} de glucosa. Datar et al. [54] utilizaron residuos de maíz hidrolizados para la producción de H_2 por fermentación oscura en un reactor batch,

reportando un rendimiento de 3 mol de H_2 mol⁻¹ de glucosa y una producción de 0.275 L de H_2 L⁻¹ h⁻¹, respectivamente.

1.3.1 DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia (DA) es un sistema reactivo heterogéneo catalizado por una diversa comunidad de microorganismos, los cuales a través de una cascada de reacciones y productos intermedios, transforman sustratos complejos insolubles hasta moléculas simples como CH_4 , CO_2 e H_2 . En general la DA puede considerarse como una secuencia de múltiples etapas, denominados desintegración, hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis, acidogénesis y metanogénesis, las cuales ocurren mediante la acción de enzimas *intra* y extracelulares, tal y como se describe en la [Figura 1.4](#).

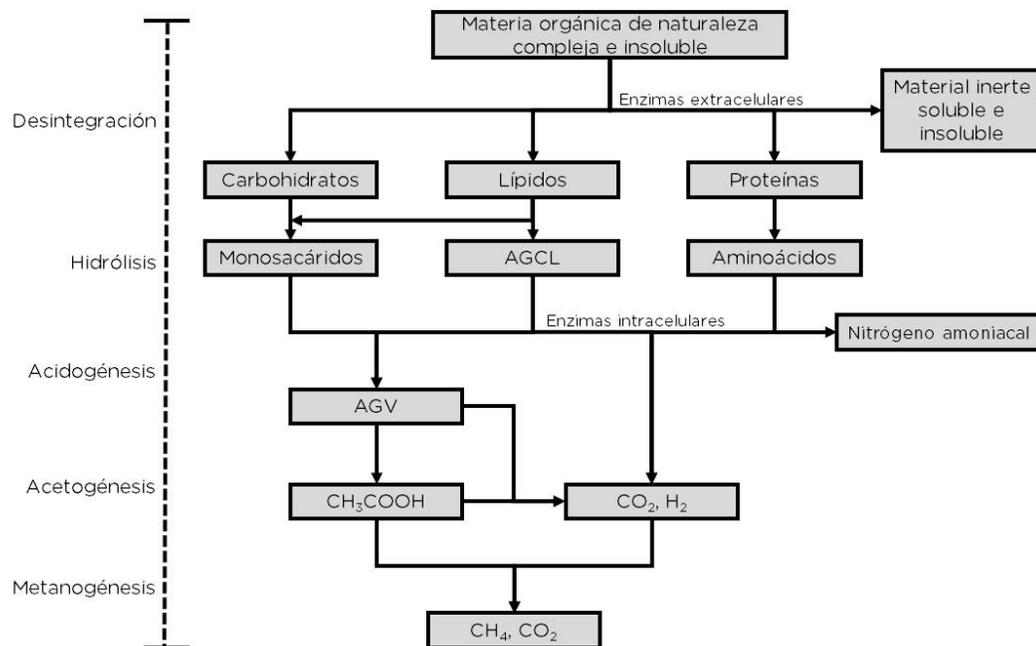


Figura 1.4. Esquema del proceso de digestión anaerobia. AGCL= Ácidos grasos de cadena larga; AGV= Ácidos grasos volátiles.

La desintegración y la hidrólisis son las primeras etapas de la DA, en donde la MO insoluble es degradada a sus fracciones constitutivas –carbohidratos, proteínas, lípidos e inertes insolubles y solubles– y posteriormente a monómeros solubles, monosacáridos, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga (AGCL). La desintegración, considerada

como el paso limitante de la DA de sustratos particulados, puede ser mediada por una serie de reacciones biológicas catalizadas por enzimas extracelulares e incluir procesos de desintegración mecánica y física [19-23].

La siguiente etapa en la DA es la acidogénesis en donde los monómeros solubles son convertidos a ácidos grasos volátiles (AGV) –ácido valérico, butírico, propiónico, acético y láctico–, los cuales en la etapa de acetogénesis son degradados a ácido acético, CO_2 e H_2 . En la metanogénesis, etapa de reacción en donde el metano se produce mediante dos vías metabólicas: *i*) el ácido acético es metabolizado a CH_4 y CO_2 por microorganismos acetogénicos y *ii*) el CH_4 se produce mediante el consumo de CO_2 e H_2 por los microorganismos hidrogenotróficos [19,24,25]. Estos procesos se llevan a cabo en el interior de la célula mediante reacciones enzimáticas, las cuales producen una variedad de subproductos intermedios, tales como compuestos nitrogenados (N-NH_4^+ y N-NH_3) a partir de aminoácidos, necesarios para el metabolismo [62].

1.3.1.1 FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

Debido a la compleja naturaleza microbiana del proceso de DA, existen diversos factores que afectan el correcto funcionamiento del mismo, varios de los cuales se encuentran interrelacionados. A continuación se describen de manera general cada uno de ellos.

Composición del sustrato

El grado de desempeño de un sustrato en la DA se puede determinar mediante su relación carbono/nitrógeno (C/N) y su grado de biodegradabilidad. Una alta relación C/N induce una lenta degradación de proteínas y conduce a bajas concentraciones de compuestos nitrogenados, compuestos necesarios para mantener la biomasa del sistema [63]. En literatura se reportan diferentes relaciones óptimas de C/N para la DA: 13/9, 19/6, 20/30 y 20/35 [42-46]. Li et al. [69] demostró que la DA es inestable cuando el estiércol del ganado se utiliza como mono-sustrato debido a la baja relación C/N de 5-8.

Otro factor que afecta la DA es la biodegradabilidad del sustrato, asociada directamente a su fracción de material recalcitrante [70–72]. El material recalcitrante consiste principalmente en lignina [73]. La lignina es un polímero amorfo cuya molécula base es la glucosa y no tiene una estructura definida [73]. La lignina no es degradable en condiciones anaeróbicas por lo que es considerada como la fracción inerte de la MO.

Temperatura

La DA puede tener lugar a temperaturas mesófilas (20-45°C) o termófilas (45-70°C) [74], los procesos termófilos tienen un efecto positivo sobre el rendimiento de biogás [12, 27]. Lin et al. [77] realizaron un estudio de DA en un reactor semicontinuo a diferentes temperaturas alimentado con estiércol de cerdo obteniendo producciones de metano de 0.34, 0.63, 1.44 y 0.81 L L⁻¹ dia⁻¹ a 25, 35, 50 y 55°C, respectivamente. Kim et al. [78] observó una tendencia similar en relación con el aumento de producción de biogás en temperaturas termófilas en comparación con las temperaturas mesófilas, el proceso de DA se llevó a cabo en un reactor tubular de 8 L operado a diferentes intervalos de temperatura y tiempos de retención hidráulico (TRH), el reactor fue alimentado con desechos de alimentos, los resultados obtenidos se muestran en la [Tabla 1.2](#). Resultados similares a los consultados con anterioridad se encuentran reportados en literatura [45–48].

Tabla 1.2. Comparación de la producción de biogás a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de retención hidráulico en un reactor semicontinuo. Adaptada de Kim et al. [78].

Condiciones de operación		Producción de metano (L d ⁻¹)
Temperatura (°C)	TRH (d)	
40	10	4.5
	12	4.0
45	10	5.5
	12	4.9
50	10	6.7
	12	5.8
55	10	3.7
	12	3.3

TRH= Tiempo de retención hidráulico

Los efectos positivos en el rendimiento de metano en DA en condiciones termófilas se pueden deber al aumento en la solubilidad de las especies químicas en el medio reactivo, la disminución de la viscosidad del mismo y a la disminución de la solubilidad del biogás en el líquido [82,83]. Sin embargo las altas temperaturas en la DA disminuyen la generación de biogás, tal como se puede ver en la [Tabla 1.2](#) y en los resultados reportados por [Lin et al. \[77\]](#), este fenómeno es ocasionado principalmente por la inhibición por altas concentración de amoníaco [51,52].

Otros inconvenientes del proceso termófilo son la reducida tolerancia de la biomasa a los cambios rápidos de temperatura, los microorganismos metanogénicos presentan poca tolerancia a las fluctuaciones de temperatura mayores a 1°C d^{-1} [84], lo que lo convierte en un proceso sensible a los cambios ambientales [61] y propenso al choque térmico, por lo que es necesario una aclimatación inicial de la biomasa con el objetivo de reducir estos efecto adversos [78].

La DA mesófila ($20\text{-}45^{\circ}\text{C}$) por su parte muestra una mejor estabilidad del proceso en comparación con las temperaturas termófilas [85], debido a su cercanía a los intervalos de temperatura ambiente, convirtiéndola en un proceso menos sensible al choque térmico. Otra ventaja del proceso de DA mesófilo es su mayor resistencia a los efectos adversos por amoníaco, presentando tolerancia a concentraciones de amoníaco de $2.0\text{-}2.5\text{ g L}^{-1}$ [86,87], mientras que en la DA termófila los primeros efectos adversos por amoníaco se presentan a 1.7 g L^{-1} [88]. La mayoría de los procesos de DA se realizan a intervalos de temperatura mesófila [85], debido a la relación de la temperatura con el aumento de la concentración de amoníaco en el digestor.

Especies inhibitorias

Una especie química se considera como inhibidora del proceso de DA cuando causa efectos desfavorables en el crecimiento de la biomasa presente en el medio reactivo [89]. Diferentes especies minerales y orgánicas son consideradas como inhibidoras del proceso de DA, en especial de la etapa metanogénica, considerada como la etapa más sensible a inhibidores, cambios ambientales y operacionales [90]. Diferentes

investigaciones han estudiado los efectos inhibitorios de una variedad de metales pesados y otras especies químicas en el proceso de DA, los resultados de estos estudios se muestran en la [Tabla 1.3](#).

Tabla 1.3. Especies químicas que inhiben la metanogénesis en el proceso de DA. Adaptada de [Jha et al. \[89\]](#).

Sustrato	Compuesto inhibitorio	Concentración (g L ⁻¹)	Resultados	Ref.
Ácido acético	Cobalto	0.950	Inhibición completa de la producción de metano.	[91]
Ácido acético	Cromo	0.012	Reducción del 50% de la biomasa metanogénica.	[92]
Estiércol de puerco	TAN (NH ₃ +NH ₄ ⁺)	10.0	Reducción de la productividad de metano de 4 a 0.2 mmol CH ₄ d ⁻¹ .	[93]
Ácido acético	TAN (NH ₃ +NH ₄ ⁺)	4.0	Reducción del 50% de la biomasa metanogénica.	[92]
Acetato de sodio	TAN (NH ₃ +NH ₄ ⁺)	5.34	Inhibición completa del proceso metanogénico.	[94]
Aguas residuales de melaza	Sodio/potasio	19.2	La salinidad dio lugar a la producción de carboxilatos.	[95]

TAN= *Total ammonia nitrogen*.

[Hickey et al. \[96\]](#) investigaron también el efecto de una variedad de metales pesados en la producción de metano durante el proceso de DA de lodos activados en reactores batch a 10 y 20 días de operación. Estos autores observaron que la dosis de cobre necesaria para causar la inhibición del 50% en la producción de metano (IC₅₀¹) es de 90 mg L⁻¹ y 75 mg L⁻¹ para 10 y 20 días de operación respectivamente. Los resultados revelaron un IC₅₀ de 13.5 mgCu²⁺ gSV⁻¹ y en el caso del zinc se presentó un IC₅₀ de 65 mgZn⁺² gSV⁻¹. Los valores de IC₅₀ para la inhibición del proceso de DA por diferentes metales pesados se muestran en la [Tabla 1.4](#).

¹ *Half maximal inhibitory concentration* (IC₅₀) representa la concentración requerida de una especie química para inhibir al 50% un proceso químico o bioquímico. [186].

Tabla 1.4. Valores de IC_{50} de diferentes metales pesados reportados en literatura para la metanogénesis. Adaptada de Jha et al. [89].

Sustrato	Temperatura (°C)	Especie inhibidora	Valor de IC_{50} (mg L ⁻¹)	Ref.
Lodos residuales	No especificada	Cu ⁺²	4.8	[97]
		Zn ⁺²	3.0	
		Ni ⁺²	1.2	
Lodos residuales	35	Cd ⁺²	7.7	[98]
		Cu ⁺²	12.5	
		Zn ⁺²	16	
Aguas residuales	35	Pb ⁺²	67.2	[99]
		Cd ⁺²	0.45	
		Cr ⁺³	0.2	
		Cu ⁺²	0.09	
		Ni ⁺²	2.0	
		Pb ⁺²	8.8	
Suero	37	Zn ⁺²	0.69	[100]
		Pb ⁺²	19.2	
		Pb ⁺²	27.7	
Aguas residuales sintéticas y glucosa	35	Zn ⁺²	7.5	[101]
		Cd ⁺²	36	
		Ni ⁺²	35	
		Cr ⁺³	27	

IC_{50} = Half maximal inhibitory concentration.

Otra especie química que puede causar efectos de inhibición en la DA es el amoníaco, este compuesto es un nutriente esencial para el crecimiento de la biomasa presente en la DA, sin embargo a altas concentraciones puede convertirse en un inhibidor del proceso [55], debido a que causa la desnaturalización e inactivación de las proteínas esenciales presentes en los microorganismos [102]. El amoníaco presente en el medio reactivo proviene de la solubilización del nitrógeno liberado en la hidrólisis y acidificación de las proteínas y aminoácidos del sustrato, respectivamente. En la Tabla 1.5 se presentan la concentración de IC_{50} del amoníaco en diferentes procesos de DA, se puede observar un intervalo amplio en las concentraciones reportadas del amoníaco como inhibidor, diversos autores lo atribuyen a las diferencias entre sustratos y las condiciones de operación utilizadas [45, 70, 71].

Tabla 1.5. Valores de IC_{50} del amoniacio reportados en literatura para el proceso de DA. Adaptado de Jha et al. [89].

Sustrato	Temperatura (°C)	pH	Inhibidor	IC_{50} (g L ⁻¹)	Ref.
Lodos	No especificada	6.2-6.5	Amoniacio (NH ₃)	10.5	[97]
				19.8	
Residuos domésticos	37	7.4	Amoniacio (NH ₃)	3.0	[105]
	55			3.5	
Estiércol de vaca	55	7.9-8.0	TAN (NH ₄ ⁺ +NH ₃)	6.0	[86]
Aguas residuales sintéticas	55	6.5	TAN (NH ₄ ⁺ +NH ₃)	9.0	[106]
		7.0		8.5	
		7.5		10.5	
		8.0		10.2	
Aguas residuales porcícolas	No especificada	7.0	Amoniacio (NH ₃)	0.04	[107]

IC_{50} = *Half maximal inhibitory concentration*; TAN= *Total ammonia nitrogen*.

Angelidaki y Ahring [82] estudiaron el efecto inhibitorio del amoniacio en el proceso de DA en un reactor continuo operado a diferentes intervalos de temperatura y alimentado con estiércol de vaca. Los resultados muestran que a una temperatura de operación de 55 °C y una concentración de amoniacio de 2.5 g L⁻¹ se presentó un rendimiento de 0.30 L CH₄ gSV⁻¹, cuando se aumentó la concentración de amoniacio a 6.0 g L⁻¹ el rendimiento de metano disminuyó a 0.18 L CH₄ gSV⁻¹. Los resultados obtenidos por estos autores muestran una relación directa entre la temperatura, la concentración de amoniacio y el rendimiento de metano, en la [Tabla 1.6](#) se observa la alta sensibilidad del proceso de DA respecto a la temperatura y la concentración de amoniacio.

Tabla 1.6. Relación entre las condiciones de operación de un proceso de DA y el rendimiento de metano. Desarrollada a partir de Angelidaki y Ahring [82].

Temperatura de operación (°C)	Concentración del amoníaco utilizado (g L ⁻¹)	Rendimiento de metano (L CH ₄ gSV ⁻¹)
55	2.5	0.30
55	6.0	0.18
46	6.0	0.30
64	6.0	0.10

En literatura se reportan relaciones similares entre la temperatura, la concentración de amoníaco y el rendimiento de metano [75,76]. Esta relación se puede deber al cambio en la velocidad de asociación-disociación entre el amoníaco y el ión amonio (NH₃-NH₄⁺), la cual es función directa de la temperatura. Este cambio en la velocidad de asociación-disociación y de temperatura altera el pH del sistema, lo que a su vez disminuye la actividad de la biomasa metanogénica.

Agitación

La correcta y constante homogenización del medio reactivo permite que la MO interactúe de forma óptima con los microorganismos debido a que la agitación reduce la sedimentación del material particulado insoluble, mantiene los sólidos en suspensión y homogeniza la alimentación entrante con el medio reactivo [30,46]. Un efecto negativo observado por la alta intensidad de mezclado es la destrucción de los flóculos microbianos, debido a que el esfuerzo cortante generado por el mezclado impide la correcta formación de los mismos, lo que limita la transferencia de especies solubles entre microorganismos y disminuye la producción de biogás [111]. Hoffmann et al. [112] observaron la destrucción de todos los flóculos microbianos del proceso de DA durante agitación continua con una amplia gama de intensidades de mezcla (50-1500 rpm).

Dependiendo del tipo de sustrato utilizado en el proceso de DA, el mezclado puede tener diferentes efectos en el proceso. Los materiales ligeros como las plumas y la paja tienden a flotar en la superficie, mientras que los materiales como el estiércol sedimentan en el fondo del medio reactivo [113]. Los procesos de sedimentación flotación del material insoluble pueden conducir a una reducción del volumen de reacción, problemas mecánicos y la obstrucción de la liberación de biogás de la fase líquida [110].

Diversas investigaciones han estudiado los efectos de mezclado en la productividad del biogás utilizando diferentes configuraciones de reactor y de operación, en la [Tabla 1.7](#) se muestran una serie de resultados extraídos de literatura, en donde se puede observar como la intensidad y el tipo de mezclado afecta directamente el rendimiento de metano [110].

Tabla 1.7. Resultados de literatura en el estudio del mezclado en el proceso de DA. Adaptada de Lindmark et al. [110].

Configuración del reactor	Mezclado	Condiciones de alimentación	Rendimiento (L CH ₄ gSVa ⁻¹)	Sustrato	Ref.
		SVa (gSV L ⁻¹)			
Batch	Continuo (40 rpm)	53.3	0.094	Paja de arroz	[114]
90 L	Continuo (80 rpm)	53.3	0.203		
35 °C	Continuo (120 rpm)	53.3	0.240		
		TCO (gSV L ⁻¹ d ⁻¹)			
Semicontinuo	Sin mezclar	2.0	0.27	Estiércol de vaca	[115]
3.73 L	Continuo (275 rpm)	2.0	0.27		
35 °C	Sin mezclar	3.2	0.19		
TRH=16.2 d	Continuo (275 rpm)	3.2	0.23		
	Sin mezclar	4.7	0.15		
	Continuo (275 rpm)	4.7	0.17		

SVa= Sólidos volátiles alimentados; TCO= Tasa de carga orgánica; TRH= Tiempo de retención hidráulico.

pH

El pH es un parámetro que influye directamente en el rendimiento de metano en el proceso de DA, esto se debe a la sensibilidad de los microorganismos presentes en el medio reactivo [116]. El pH es una función de la concentración de AGV, del nitrógeno amoniacal (NH₃+NH₄⁺, *total ammonia nitrogen*, TAN), de las especies ionizadas formadas por las reacciones del CO₂ disuelto y de otras especies presentes en solución. Liu et al. [117] desarrollaron y validaron un modelo matemático del proceso de DA, con el objetivo de investigar la relación entre el pH y la producción de metano, el sistema

estudiado fue un reactor semicontinuo completamente mezclado con un volumen de operación de 2 L, alimentado con residuos sólidos urbanos con una concentración de 50 g ST L⁻¹ durante 30 días, el estudio se realizó tanto en temperatura mesófila (35 °C) como termófila (55 °C). Los resultados obtenidos por Liu et al. [117] se muestran en la Figura 1.5, en donde se observa que los valores óptimos de pH del proceso de DA está entre 7.1 y 7.2 bajo temperatura mesófila y termófila, respectivamente. Estos autores también reportaron que la relación entre la concentración de AGV y los carbonatos es el factor predominante en el comportamiento del pH.

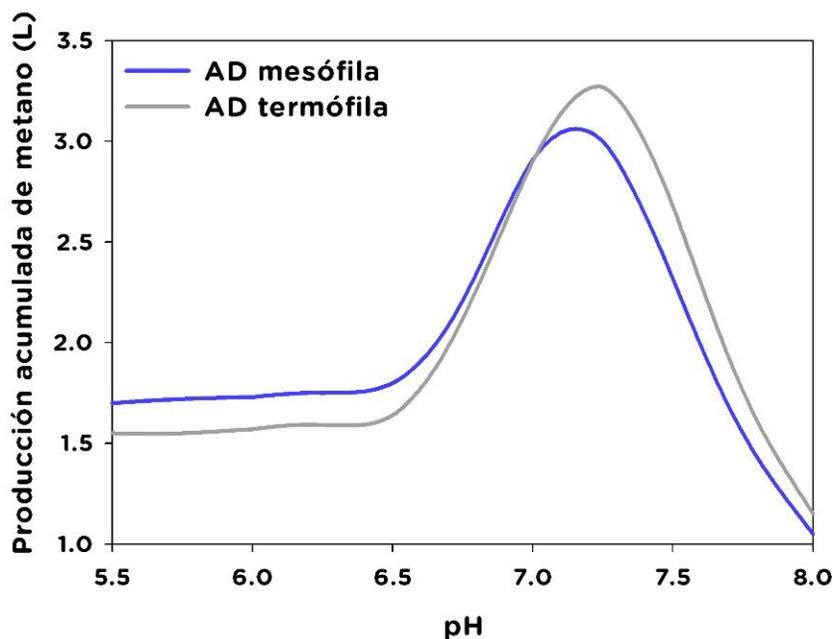


Figura 1.5. Valores óptimos simulados de pH a diferentes temperaturas en un proceso de DA. Adaptada de Liu et al. [117].

1.4 SELECCIÓN DEL PROCESO DE TRATAMIENTO DEL ESTIÉRCOL EN GRANJAS LECHERAS

En el sector ganadero los sistemas de crianza del ganado determinan la factibilidad de las múltiples opciones de tratamiento del estiércol existentes, los productores de ganado bajo régimen intensivo tienen por lo general alojamientos de concreto que proporcionan un fácil acopio del estiércol para su posterior tratamiento. Una alternativa popular para

estos productores es el sistema de producción de biogás (SPB) cuya estructura está representada [Figura 1.6](#) y tiene como procesos medulares la digestión anaerobia y el compostaje. El uso de los SPB ofrecen ventajas adicionales sobre los procesos de tratamientos termoquímicos y biológicos del estiércol, incluyendo:

- Menor producción de lodos en comparación con las tecnologías de tratamiento aeróbico [62].
- Efectiva eliminación de patógenos [14,15,16].
- Disminución de malos olores [121].
- Producción de un efluente útil como fertilizante [122].

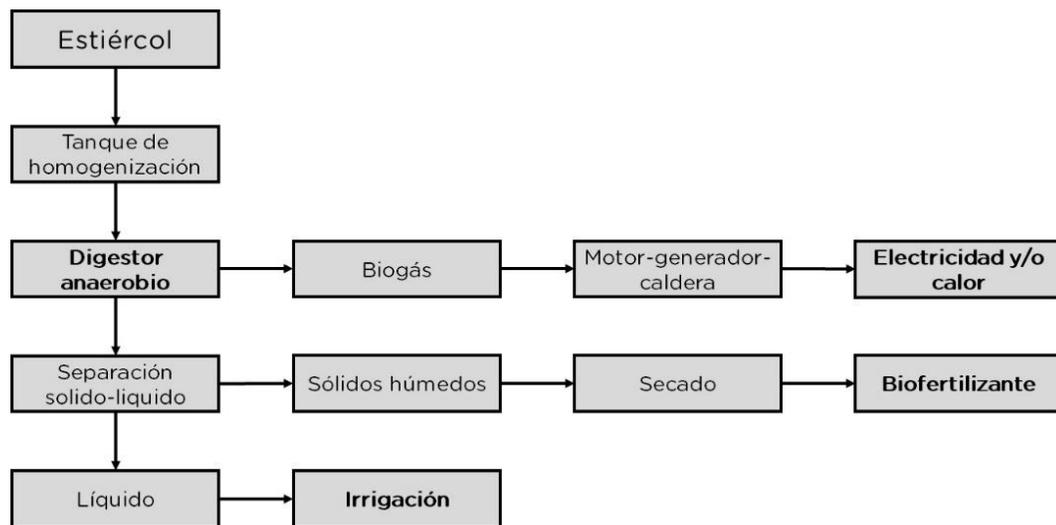


Figura 1.6. Diagrama de flujo de los sistemas de producción de biogás y sus productos finales. Adaptada de [Cantrell et al. \[10\]](#).

1.5 PROBLEMÁTICA DE LOS SUSTRATOS CON BAJA BIODEGRADABILIDAD EN LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

El estiércol de ganado contiene altas concentraciones microbianas para la DA [50,51], sin embargo presenta bajos rendimientos de metano debido a su baja biodegradabilidad (45-50%) [52,53], su desequilibrio en contenido de nutrientes y su baja relación C/N [69]. El

estiércol se compone principalmente por materiales lignocelulósicos (45-50% en base seca), así como otras fracciones pequeñas de carbohidratos no estructurales, proteínas, grasas y minerales [50,55]. Los materiales lignocelulósicos presentes en el estiércol no son degradables por los microorganismos presentes en la DA, además de que su presencia genera barreras a la acción microbiana [125].

Hagos et al. [75] recopilaron valores de literatura de la relación C/N de diferentes residuos agroindustriales incluyendo los residuos de ganado (Tabla 1.8) y concluyeron que la principal limitación para elevar las productividades de biogás es la baja relación C/N, que es un factor determinante en la actividad de los microorganismos [75].

Tabla 1.8. Diferentes valores de la relación C/N. Adaptada de Hagos et al. [75].

Valores de C/N relativamente bajos		Valores de C/N relativamente altos	
Sustrato	C/N	Sustrato	C/N
Estiércol de vaca	16-25	Paja de arroz	51-67
Estiércol de aves de corral	5-15	Paja de trigo	50-150
Estiércol de cerdo	6-14	Bagazo de caña de azúcar	140-150
Estiércol de oveja	30-33	Tallos de maíz/papa	50-56
Estiércol de caballo	20-25	Paja de avena	48-50
Desperdicios de cocina	25-29	Hojas de remolacha azucarera	35-40
Desperdicios de frutas y vegetales	7-35	Hojas secas	50-53
Desperdicios de comida	3-17	Algas marinas	70-79
Cascara de cacahuete	20-31	Algas	75-100
Residuos de cereales	16-40	Aserrín	200-500
Hierba	12-16	Papas	35-60
Alfalfa	12-17	Residuos de matadero	22-37

Feng et al. [127] realizaron pruebas de biometano (B_0) del estiércol de vaca y de residuos de hierbas por separado en condiciones termófilas. Sus resultados de caracterización muestran que los residuos de hierbas presentan más SV que el estiércol, 68.39 y 7.54 g SV L⁻¹, respectivamente. Sin embargo la mayoría de los SV presentes en los residuos de hierbas se encuentran en forma de material lignocelulósico, 74%, mientras que en el estiércol el material lignocelulósico es de 56%. En la Figura 1.7 se muestran los resultados de las pruebas de B_0 de Feng et al. [127], donde se puede observar que los

residuos de hierbas presentaron un potencial de B_0 10% mayor que el estiércol de vaca, sin embargo la abundancia relativamente mayor de SV en los residuos de hierbas parecía indicar que B_0 sería mucho mayor en comparación con el estiércol de ganado, lo que indica que la cantidad de material lignocelulósico presente en los residuos de hierbas no está siendo biodegradado por los microorganismos anaerobios durante los 90 días de prueba.

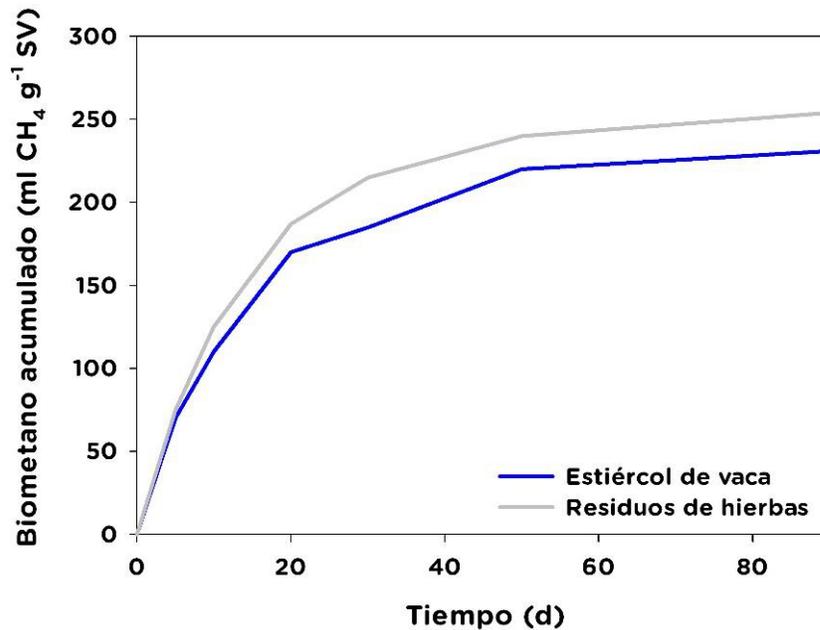


Figura 1.7. Pruebas de biometano (B_0) para estiércol de vaca y residuos de hierba. Adaptada de Feng et al. [127].

1.6 CODIGESTIÓN ANAERÓBICA

Una alternativa para incrementar la productividad de biogás en la DA de los sustratos poco biodegradables, tal como el estiércol, es el proceso de codigestión anaeróbica (CoDA), el cual se basa en la adición de cosustratos que complementen las necesidades nutrimentales de las comunidades microbianas. La CoDA puede incrementar los rendimientos de biogás debido a efectos sinérgicos sustrato-cosustrato los cuales están vinculados a la dilución de especies inhibitorias [57-60], adición de nutrientes favorables que pueden resultar en incrementos de la biodegradabilidad, y/o cambios en la flora

microbiana que mejoran el desempeño metabólico [132]; en este sentido la CoDA del estiércol con residuos alimenticios y/o agrícolas es un proceso prometedor [65,66].

En la actualidad, existen limitados conocimientos sobre la composición de los diferentes tipos de residuos viables para el procesos de CoDA de estiércol [129] y cómo es que estos influyen en la degradación efectiva del estiércol o si el aumento de la productividad de biogás es únicamente un reflejo de la adición de un sustrato con una mayor biodegradabilidad. Ebner et al. [132] estudio diversos procesos de CoDA de sustratos representativos de residuos orgánicos comerciales con el objetivo de proporcionar datos sobre la composición de los residuos, el potencial de biometano (B_0) y evaluar posibles efectos sinérgicos cuando estos sustratos son utilizados en el proceso de codigestión, la proporción de las mezclas para este proceso se muestra en la [Tabla 1.9](#).

Tabla 1.9. Formulación de las mezclas sustrato-cosustrato utilizadas en pruebas de biometano (B_0). Adaptada de Ebner et al. [132].

Mezcla de sustratos	Composición (% peso/peso)
Productos horneados-estiércol de vaca	30-70
Residuos de cafetera-estiércol de vaca	22-78
Productos enlatados-estiércol de vaca	30-70
Desechos de frutas y hortalizas-estiércol de vaca	30-70
Residuos <i>post</i> consumo-estiércol de vaca	30-70
Residuos preparados-estiércol de vaca	30-70
Mezcla de productos-estiércol	30-70
Productos secos endulzados-estiércol	30-70
Continuación	
Productos secos sin endulzar-estiércol	30-70
Mezcla de productos= Combinación de los residuos de frutas y hortalizas (57%); productos secos endulzados (8%); productos horneados (21%); conservas (7%); y yogurt y postres congelados (7%).	

La caracterización de los de residuos de la [Tabla 1.9](#) se muestra en la [Tabla 1.10](#), donde se observa que todos los residuos de alimentos mostraron relaciones %SV de ST de más del 90% (83.6% para estiércol). El contenido de carbohidratos varió de 59% a 85% de ST y la proteína constituía entre el 10 y 20% de ST para la mayoría de las muestras.

Tabla 1.10. Caracterización de diversos residuos con potencial para su uso en la DA y CoDA. Adaptada de Ebner et al. [132].

Sustrato	%ST	%SV	%SV de MF	%Cenizas de ST	%Grasa de ST	%Prot. de ST	%Carb. de ST
Productos horneados	91.6	97.9	88.9	3	11	10	76
Conservas	10.5	90.7	9.6	9	2	15	74
Residuos de cafetera	29.3	99.3	29.1	1	4	17	79
Desechos de frutas y hortalizas	7.70	93.3	7.10	7	0	10	83
Residuos <i>post</i> consumo	46.6	97.7	45.2	3	21	17	59
Residuos preparados	14.3	100	14.3	0	3	15	82
Mezcla de ensaladas	3.80	90.6	3.40	11	2	23	65
Servilletas sucias	91.1	100	91.1	NA	NA	NA	NA
Productos secos endulzados	92.7	95.0	88	5	2	11	82
Productos secos sin endulzar	92.4	97.8	90.4	2	1	12	85
Yogurt y postres congelados	30.9	97.9	30.3	2	5	14	79
Estiércol de vaca	10.2	83.6	8.50	16	1	14	69

El error de redondeo puede llevar a que los nutrientes no sumen al 100% de sólidos totales. ST=Sólidos totales; SV= Sólidos volátiles.

Los resultados de las pruebas de B_0 obtenidas por Ebner et al. [132] se presentan en la Figura 1.8 y muestran el estiércol de vaca presenta un B_0 de 238 mL CH_4 gVS⁻¹. Los desechos de mezclas de comida resultaron con un B_0 de 496 mL de CH_4 gVS⁻¹, el más alto observado, mientras que los residuos preparados-estiércol presentaron el más bajo 165 mL CH_4 gVS⁻¹ [132]. Los autores concluyeron que el B_0 de los diferentes procesos de digestión y codigestión dependen en gran medida de la composición de los sustratos utilizados y de los cambios en la biodegradabilidad del sistema asociado a efectos

sinérgicos, como la dilución de especies inhibitorias, adición de nutrientes favorables que pueden resultar en incrementos de la biodegradabilidad, y/o cambios en la flora microbiana que mejoran el desempeño metabólico [132].

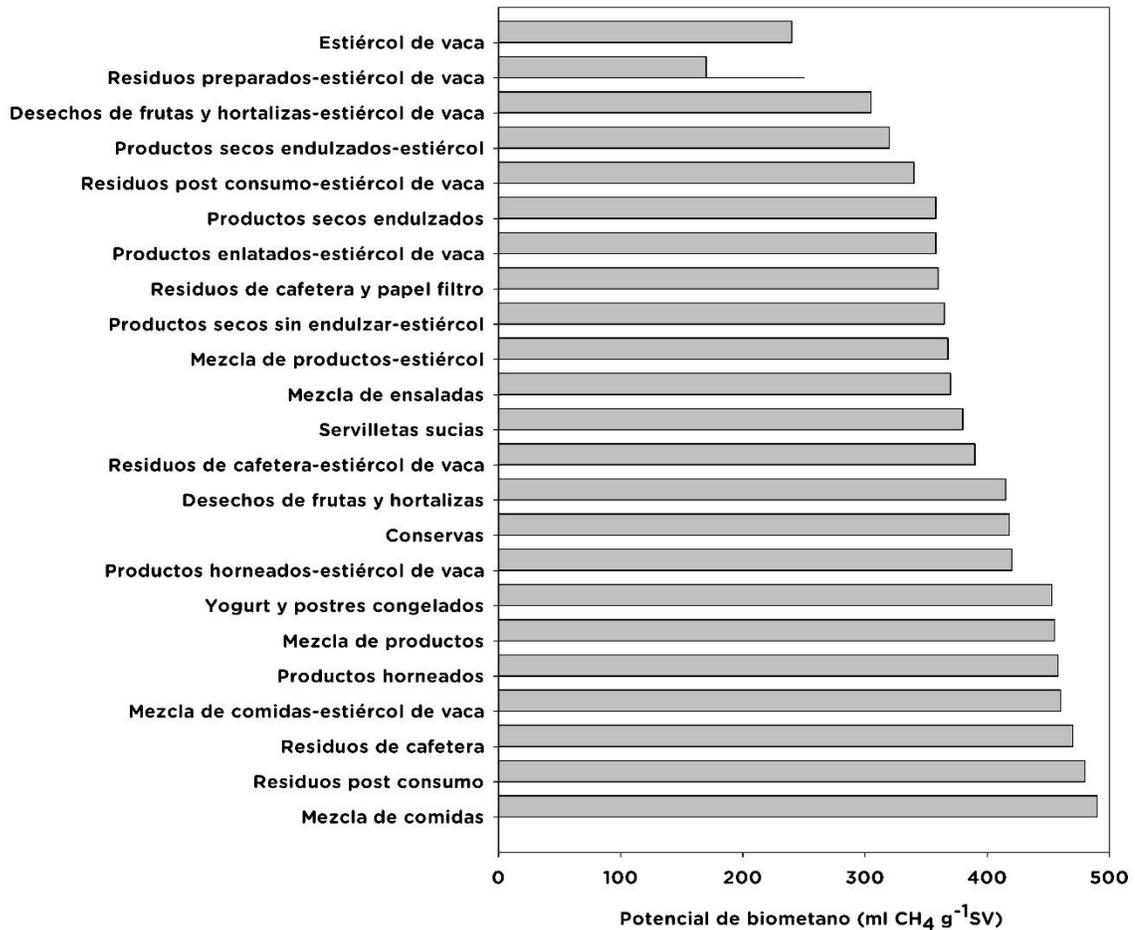


Figura 1.8. Resultados de las pruebas de biometano (B_0) de diferentes ensayos de digestión y codigestión anaeróbica. Adaptada de Ebner et al. [132]. Mezcla de comidas= Desechos *post* consumo y residuos preparados (80:20% peso/peso).

Analizar los procesos de CoDA de estiércol de vaca con las múltiples opciones de cosustratos existentes requiere de diversos ensayos experimentales en sistemas con elevados tiempo de operación de por lo menos 40 días para pruebas de B_0 [135]. Los modelos matemáticos de la DA se han convertido en una útil herramienta debido a que permiten mejorar y optimizar la CoDA del estiércol, haciendo uso de una selección de cosustratos que maximicen la productividad de biogás y aumenten la biodegradabilidad de la MO mediante posibles efectos sinérgicos.

1.7 MODELOS MATEMÁTICOS DEL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

Los modelos matemáticos del proceso de DA fueron motivados por la necesidad de un funcionamiento eficiente de los sistemas anaeróbicos en la década de los 70. Los primeros modelos eran relativamente simples, debido a los limitados conocimientos en el área, por lo que no fueron capaces de describir adecuadamente este fenómeno, especialmente en condiciones transitorias [136].

Los primeros modelos se centraron en la descripción de la etapa limitante del proceso de DA, dicha etapa puede variar debido a las múltiples condiciones de operación [137] y de la biodegradabilidad del sustrato utilizado. Algunos autores establecieron la metanogénesis como paso limitante [136], mientras que algunos trabajos establecieron la hidrólisis de los sólidos insolubles como el cuello de botella de la DA [138].

Una segunda generación de modelos consideró la concentración de AGV como el parámetro clave, incorporando la acidogénesis y acetogénesis como etapas separadas [139], además de incluir un grupo más amplio de microorganismos [140]. Otros estudios microbiológicos llevaron a otra generación de modelos que incorporan especies químicas adicionales, así como un proceso de inhibición más detallado [69,70].

La necesidad de un modelo generalizado de la DA, llevó a que el grupo de trabajo de la *International Water Assosiation (IWA)* desarrollara el *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. El ADM1 es un modelo cinético de aplicación universal que permite la descripción matemática de la DA de diferentes tipos de sustratos orgánicos [142], sin embargo debido al uso general del ADM1 este modelo simplifica algunas etapas y especies, con el fin de evitar la complejidad extrema [143].

El modelado matemático de la DA, en términos del ADM1 considera expresiones cinéticas sustrato-microorganismo-producto en etapas secuenciales de degradación; así

como ecuaciones fisicoquímicas y de transferencia interfacial de masa [56]. La implementación del ADM1 no es una tarea sencilla, requiere la especificación de 33 variables, 15 de las cuales pueden determinarse a través de la caracterización del sustrato [144]. La solución numérica del ADM1 depende la solución simultánea de 27 ecuaciones diferenciales que representan el comportamiento dinámico del digestor; ecuaciones algebraicas que modelan la concentración de los iones; y de un modelo de términos de inhibición.

La estructura del ADM1 es la más utilizada en la actualidad para la explicación del fenómeno de DA, este modelo ha sido implementado y validado en diversos casos de estudio con reactores alimentados con diferentes sustratos [74,76]. Una ventaja del ADM1 estriba en la habilidad de elucidar comportamientos que son difíciles de observar con técnicas experimentales complejas y costosas, por ejemplo el monitoreo constante de los AGV del medio reactivo y la caracterización del efluente gaseoso (biogás), ambos por lo general se realizan mediante la técnica de cromatografía de gases, otra ventaja a considerar es la elucidación de las cinéticas de los grupos microbianos presentes en la DA.

La estructura del ADM1 sirve como una plataforma para modificaciones adicionales que conduzcan a un refinamiento del modelo [147], por lo que también ha sufrido modificaciones para adaptarse a condiciones específicas, por ejemplo [78-84]: la producción de H_2 [153,154]; la fermentación oscura [155]; la modelación de alcaloides en aguas residuales [151]; y compuestos fenólicos [152].

A pesar de su nivel de sofisticación, el ADM1 no es capaz de representar correctamente el proceso de CoDA, pues no tiene una distinción matemática entre los diferentes tipos de sustratos presentes en el sistema; en su lugar el modelo propone representar la MO como una única variable de inicialización con composición proximal y biodegradabilidad promedio y constante, la cual está diseñada para manejar cualquier sustrato. Esta simplificación del ADM1 ha demostrado ser inapropiada en su uso en los modelos matemáticos de la DA [59], particularmente en procesos dinámicos como la CoDA de estiércol.

Otra limitación presente en el modelo ADM1 es considerar que las etapas de desintegración e hidrólisis, no están asociadas a la acción de los microorganismos presentes. El ADM1 asume que estos procesos son independientes de la colonización de los microorganismos hidrolíticos [58], esto representa una sobre simplificación, debido a que considera que la biomasa tiene acceso directo a la fracción biodegradable del sustrato [156].

Estas deficiencias del modelo impiden una predicción realista del fenómeno de DA de sustratos recalcitrantes como el estiércol, por lo tanto en esta tesis se pretende incorporar a la estructura del modelo ADM1 el concepto de biodegradabilidad de sustratos recalcitrantes, mediante un nuevo modelo cinético de las etapas de desintegración e hidrólisis; que represente las limitaciones de transferencia de masa debido a la limitada área superficial de las partículas poliméricas insolubles; que este asociado a la actividad de las enzimas hidrolíticas de las poblaciones microbianas presentes en el digestor; que distinga entre las diferentes fracciones hidrolizables de la MO y que incluya distinción entre sustrato y cosustrato.

Estas modificaciones permitirán tener un entendimiento más profundo y una evaluación más realista del proceso de DA de sustratos recalcitrantes, además de un conocimiento de cómo los cosustratos contribuyen en la degradación efectiva del estiércol.

2 OBJETIVO GENERAL

Introducir al modelo *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) términos que consideren los conceptos de biodegradabilidad y bioaccesibilidad en las etapas de desintegración e hidrólisis, con el fin de mejorar el entendimiento de la digestión anaerobia de sustratos recalcitrantes (estiércol) y cosustratos, para buscar estrategias que aumenten la productividad de biogás.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Plantear y resolver numéricamente el modelo ADM1, validando los resultados mediante un balance de materia y datos experimentales.
- Realizar la elección de cosustratos con base en un análisis que tome en consideración las deficiencias estructurales y operacionales del sustrato recalcitrante.
- Modificar la estructura del ADM1, incluyendo los conceptos de biodegradabilidad y bioaccesibilidad, además de la distinción de sustrato y cosustrato separadamente.
- Validar el modelo propuesto a partir de datos experimentales provenientes de diversos ensayos de digestión anaerobia de un sustrato recalcitrante con diversos cosustratos.

3 HIPÓTESIS

La inclusión de los conceptos de biodegradabilidad y bioaccesibilidad en modelos matemáticos para la digestión anaerobia de sustratos con altas fracciones recalcitrantes, como el estiércol bovino, mejorará su capacidad predictiva y su representabilidad fenomenológica.

4 METODOLOGÍA

En este capítulo se dan los detalles del modelo ADM1, su planteamiento, resolución, validación y correspondiente modificación; así como la metodología utilizada para la selección de cosustratos. La nomenclatura, unidades de los parámetros y variables del modelo ADM1 se muestran a continuación.

Tabla 4.1. Nomenclatura para el modelo ADM1.

Variable	Descripción	Unidades
<i>Coefficientes estequiométricos</i>		
C_i	Contenido de carbono del componente i	$\text{kmolC}_i \text{ kg DQO}_i^{-1}$
N_i	Contenido de nitrógeno del componente i	$\text{kmolN}_i \text{ kg DQO}_i^{-1}$
$v_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico del componente i en el proceso j	$\text{Kg DQO}_i \text{ m}^{-3}$
$f_{\text{producto,sustrato}}$	Rendimiento del producto en el sustrato, sólo de catabolismo	$\text{Kg DQO}_{\text{prod}} \text{ kg DQO}_{\text{sust}}^{-1}$
<i>Coefficientes y constantes de equilibrio</i>		
$K_{H, \text{gas}}$	Constante de la ley de Henry	bar M^{-1}
$K_{a, \text{ácido}}$	Constante de equilibrio ácido-base	M
pKa	$-\log_{10}[K_{a, \text{ácido}}]$	M bar^{-1}
R	Constante universal de los gases	$\text{bar M}^{-1} \text{ K}^{-1}$
<i>Parámetros y tasas cinéticas</i>		
$k_{\text{dec},j}$	Constante de decaimiento de primer orden del proceso j	d^{-1}
$I_{\text{inhibidor}}$	Función de inhibición	-
$k_{\text{hidrólisis},j}$	Constante de hidrólisis de primer orden del proceso j	d^{-1}
$k_{L,a}$	Coefficiente de transferencia de masa gas-líquido	d^{-1}
$K_{I, \text{inhibidor}}$	Constante de inhibición	kg DQO m^{-3}
$k_{m,j}$	Tasa máxima de degradación de Monod en el proceso j	$\text{Kg DQO}_{\text{sust}} \text{ Kg DQO}_{\text{biom}}^{-1} \text{ día}^{-1}$
K_{S_j}	Constante media de saturación del proceso j	kg DQO/m^{-3}
Q_i	Tasa cinética del proceso j	$\text{kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$
$Q_{T,j}$	Tasa de transferencia de masa del proceso j	$\text{kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$
q_{gas}	Flujo de gases que abandona el digestor	$\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$
Y_{sustrato}	Rendimiento de biomasa sobre el sustrato	$\text{kg DQO}_{\text{biom}} \text{ kg DQO}_{\text{sust}}^{-1}$
$\mu_{\text{max},j}$	Tasa máxima de crecimiento específico de Monod del proceso j	d^{-1}

Variables dinámicas y de diseño

$P_{\text{gas},i}$	Presión parcial del gas i	bar
P_{gas}	Presión total de la fase gaseosa	bar
S_i	Especie soluble i	kg DQO m^{-3}
X_i	Especie insoluble i	kg DQO m^{-3}
T	Temperatura	K
V	Volumen	m^3
Q_{in}	Flujo de alimentación al reactor	m^3/tiempo

Variables dinámicas (especies dentro del reactor)

X_c	Compositos, materia orgánica insoluble	kg DQO m^{-3}
X_{ch}	Carbohidratos	kg DQO m^{-3}
X_{pr}	Proteínas	kg DQO m^{-3}
X_{li}	Lípidos	kg DQO m^{-3}
X_I	Inertes insolubles	kg DQO m^{-3}
S_I	Inertes solubles	kg DQO m^{-3}
S_{su}	Monosacáridos	kg DQO m^{-3}
S_{aa}	Aminoácidos	kg DQO m^{-3}
S_{fa}	Ácidos grasos de cadena larga	kg DQO m^{-3}
S_{va}	Ácido valérico	kg DQO m^{-3}
S_{bu}	Ácido butírico	kg DQO m^{-3}
S_{pro}	Ácido propiónico	kg DQO m^{-3}
S_{ac}	Ácido acético	kg DQO m^{-3}
S_{h2}	Hidrogeno soluble	kg DQO m^{-3}
S_{ch4}	Metano soluble	kg DQO m^{-3}
S_{IC}	Carbono inorgánico	kmol m^{-3}
S_{IN}	Nitrógeno inorgánico (amoniaco)	kmol m^{-3}
X_{su}	Degradadores de monosacáridos	kg DQO m^{-3}
X_{aa}	Degradadores aminoácidos	kg DQO m^{-3}
X_{fa}	Degradadores de ácidos grasos de cadena larga	kg DQO m^{-3}
X_{c4}	Degradadores de ácido valérico y butírico	kg DQO m^{-3}
X_{pro}	Degradadores de ácido propiónico	kg DQO m^{-3}
X_{ac}	Degradadores de ácido acético	kg DQO m^{-3}
X_{h2}	Consumidores de hidrógeno	kg DQO m^{-3}
g_{co2}	Dióxido de carbono en fase gaseosa	Kmol m^{-3}
g_{ch4}	Metano en fase gaseosa	Kmol m^{-3}
g_{h2}	Hidrógeno en fase gaseosa	Kmol m^{-3}
p_{co2}	Presión parcial del dióxido de carbono en fase gaseosa	Bar
p_{ch4}	Presión parcial del metano en fase gaseosa	Bar
p_{h2}	Presión parcial del hidrógeno en fase gaseosa	Bar

4.1 SISTEMA DE REACCIÓN

El modelo ADM1 considera como sistema de reacción un digestor completamente homogéneo, isotérmico e isobárico, dividido en dos fases: *i*) fase líquida o medio reactivo, donde se llevan a cabo las reacciones de conversión consideradas por el modelo ADM1 y *ii*) la fase gaseosa, que presenta una salida de gas al exterior del sistema [Figura 4.1](#). La fase gaseosa al tiempo inicial se considera completamente llena de vapor de agua

o de un gas inerte, el cual es desplazado por el biogás generado en el medio reactivo una vez iniciado el proceso de DA.

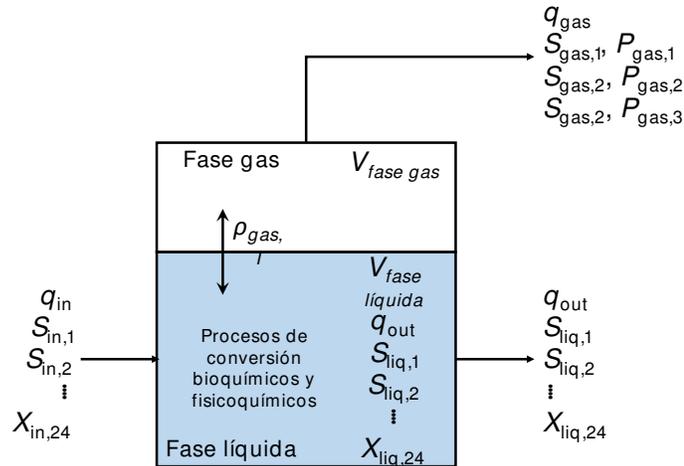


Figura 4.1. Esquema del digestor considerado por el modelo ADM1. Adaptado de [Batstone et al. \[56\]](#). q = Flujo volumétrico; V = Volumen; $S_{stream,i}$ = Concentración del componente líquido i ; $X_{stream,i}$ = Concentración del componente particulados i ; $P_{gas,i}$ = Presión parcial del gas i ; donde i es el índice de los componentes o especies químicas.

4.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO ADM1

El modelo ADM1 describe el comportamiento de 27 especies químicas solubles e insolubles mediante 19 procesos de conversión bioquímica, 7 procesos fisicoquímicos de asociación-disociación de iones y 3 procesos de transferencia de masa, representados por una serie de reacciones interrelacionadas que se desarrollan en pasos secuenciales y paralelos, dichas reacciones son de estequiometría fija. La [Figura 4.2](#) representa gráficamente el modelo ADM1. Los procesos considerados irreversibles se muestran en vertical y los procesos reversibles en horizontal.

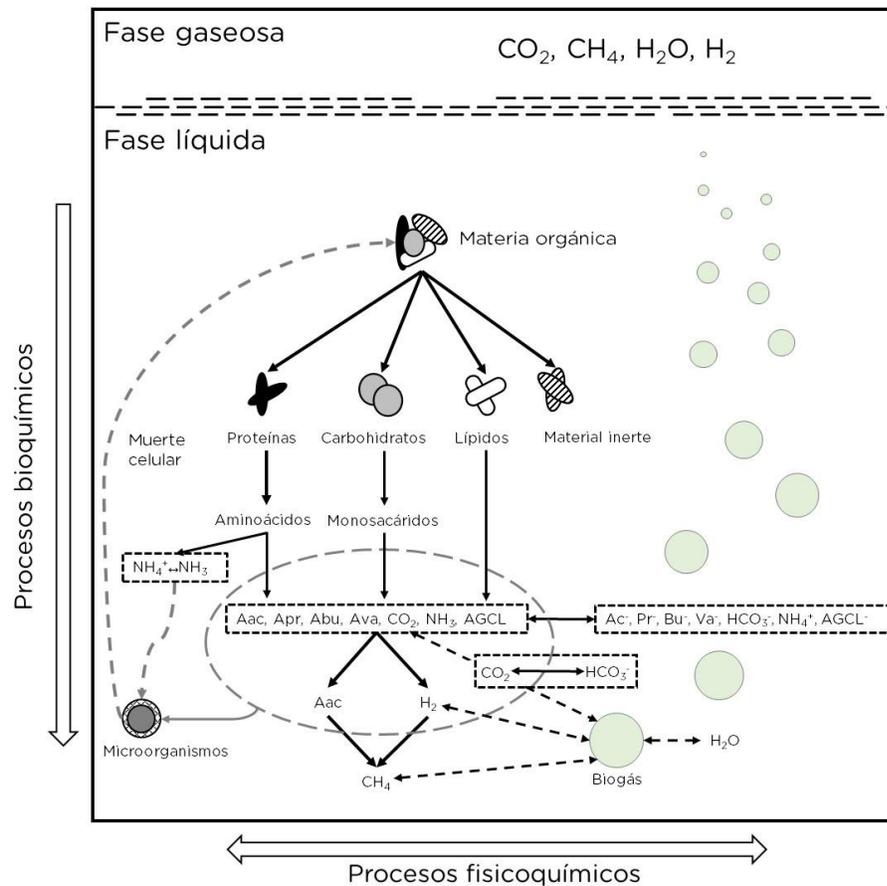


Figura 4.2. Procesos de conversión en digestión anaerobia considerados por el ADM1. Las reacciones bioquímicas son implementadas como irreversibles, mientras que las fisicoquímicas como reversibles. Adaptada de [Batstone et al. \[56\]](#). Aac= Ácido acético; Apr= Ácido propiónico; Abu= Ácido butírico; Ava= Ácido valérico; AGCL= Ácidos grasos de cadena larga; Ac= Acetato; Pr= Propionato; Bu= Butirato; Va= Valerato; y AGCL= base conjugada del AGCL.

4.2.1 PROCESOS DE CONVERSIÓN BIOQUÍMICA

Los procesos de conversión bioquímica en el modelo ADM1 son la desintegración, hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis, metanogénesis; así como crecimiento, muerte e inhibición celular. El conjunto de reacciones catabólicas de los grupos microbianos que regulan las etapas degradativas de la MO a través del proceso de DA se muestra en el [Cuadro 4.1](#). En donde se puede observar que los azúcares simples, aminoácidos y los AGCL productos de la desintegración e hidrólisis son modelados como moléculas de glucosa; alanina y glicina; y ácido palmítico respectivamente. Una explicación detallada de

los procesos que fundamentan las reacciones de conversión bioquímica se encuentra en Batstone et al. [56].

<p><u>Reacciones de desintegración</u></p> <p>Materia orgánica → Carbohidratos + Proteínas + Lípidos + Material inerte soluble e insoluble</p> <p><u>Reacciones de hidrólisis</u></p> <p>Carbohidratos → C₆H₁₂O₆</p> <p>Proteínas → CH₃CH(NH₂)COOH + CH₂(NH₂)COOH</p> <p>Lípidos → CH₃(CH₂)₁₄COOH</p> <p><u>Reacciones de acidogénesis</u></p> <p>Acidogénesis de la glucosa</p> <p>C₆H₁₂O₆ + 2H₂O → 2CH₃COOH + 2CO₂ + 4H₂ + 4ATP</p> <p>3C₆H₁₂O₆ → 4CH₃CH₂COOH + 2CH₃COOH + 2CO₂ + 2H₂O + 4/3ATP</p> <p>C₆H₁₂O₆ → CH₃(CH₂)₂COOH + 2CO₂ + 2H₂ + 4ATP</p> <p>Acidogénesis de los aminoácidos</p> <p>CH₃CH(NH₂)COOH + 2CH₂(NH₂)COOH + 2H₂O → 3CH₃COOH + 2CO₂ + 3NH₃ + 1/3ATP</p> <p>CH₃CH(NH₂)COOH + 2CH₂(NH₂)COOH + 0.615H₂O → 0.923CH₃(CH₂)₃COOH + 2.385CO₂ + 3NH₃</p> <p>Acidogénesis del ácido palmítico</p> <p>CH₃(CH₂)₁₄COOH + 14H₂O → 8CH₃COOH + 14H₂ + 14/6ATP</p> <p>Acidogénesis del ácido valérico</p> <p>CH₃(CH₂)₃COOH + 2H₂O → CH₃CH₂COOH + CH₃COOH + 2H₂ + 7/8ATP</p> <p><u>Reacciones de acetogénesis</u></p> <p>Acetogénesis del ácido butírico</p> <p>CH₃(CH₂)₂COOH + 2H₂O → 2CH₃COOH + 2H₂ + 3/4ATP</p> <p>Acetogénesis del ácido propiónico</p> <p>CH₃CH₂COOH + 2H₂O → CH₃COOH + CO₂ + 3H₂ + 1/2ATP</p> <p><u>Reacciones de metanogénesis</u></p> <p>CH₃COOH → CH₄ + CO₂ + 1/4ATP</p> <p>4H₂ + CO₂ → CH₄ + 2H₂O + 1/4ATP</p>

Cuadro 4.1. Modelo estequiométrico de reacciones catabólicas de la biomasa microbiana presente en el modelo ADM1. Adaptada de Rivas-García [157].

4.2.2 DESINTEGRACIÓN E HIDRÓLISIS

Las primeras etapas del proceso de DA son la desintegración e hidrólisis, cuya fenomenología se muestra en la Figura 4.3, cuadros azul y rojo, respectivamente. Para las

reacciones de desintegración e hidrólisis, el modelo ADM1 propone cinéticas de biodegradación de *pseudo* primer orden.

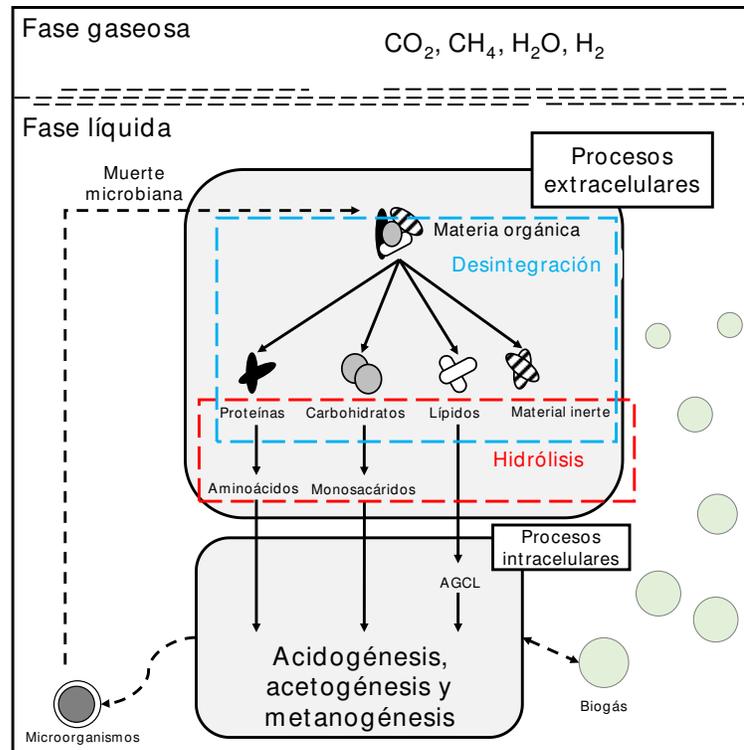


Figura 4.3. Modelo simplificado de la Digestión Anaerobia.

En la ecuación 4.1 el primer término representa la desintegración de la MO denominada composito (X_C), partículas insolubles constituidas por fracciones de macromoléculas (f_{X_i, X_C}) de carbohidratos, proteínas, lípidos y material inerte. La constante de desintegración k_{dis} está asociada a la biodegradabilidad promedio de la MO del sustrato [75]. El modelo ADM1 considera que la biomasa (X_j, j : degradadores de monosacáridos, de aminoácidos, de AGCL, de ácido valérico y butírico, de ácido propiónico, de ácido acético y de H_2) una vez muerta se incorpora en forma de X_C al proceso de desintegración, mediante el uso de una constante k_{dec} , que representa la tasa de muerte microbiana.

$$\frac{dX_C}{dt} = -k_{dis} X_C + k_{dec} \sum_{j=1}^7 X_j$$

Ecuación 4.1

La ecuación 4.2 representa la hidrólisis de cada especie de macromoléculas liberadas durante la desintegración (X_i ; i : carbohidratos, proteínas, lípidos e inertes); donde k_{hyd,X_i} es la constante de hidrólisis de cada especie. Como resultado de estas reacciones se originan especies químicas biodisponibles para los microorganismos, en forma de compuestos solubles como azúcares simples, aminoácidos y AGCL. En total son seis ecuaciones diferenciales que representan el comportamiento dinámico de las especies insolubles del medio reactivo.

$$\frac{dX_i}{dt} = -f_{X_i, X_c} \left(\frac{dX_c}{dt} \right) - k_{\text{hyd}, X_i} X_i \quad \text{Ecuación 4.2}$$

4.2.3 ACIDOGÉNESIS, ACETOGÉNESIS Y METANOGÉNESIS

El conjunto de ecuaciones dinámicas que representan las reacciones *intra* celulares en el modelo ADM1 se fundamentan en la cinética de crecimiento celular de Monod (ecuación 4.3); en el coeficiente de rendimiento teórico biomasa-sustrato ($Y_{\text{sustrato}, i}$) que determina la cantidad de biomasa que se puede generar a partir de un sustrato i ; en los rendimientos estequiométricos producto-sustrato ($f_{\text{producto}, \text{sustrato}}$); y en las reacciones catabólicas de la biomasa presente en el medio reactivo (Cuadro 4.1).

4.2.3.1 ECUACIÓN DE MONOD

La cinética de Monod, es una ecuación *semi*-empírica que permite predecir el metabolismo y crecimiento de la biomasa (X_j), está en función de la concentración del sustrato soluble (S_j) y de parámetros específicos de crecimiento celular: la tasa máxima de crecimiento de Monod ($\mu_{\text{max}, i}$) que representa la máxima concentración que X_j puede alcanzar en condiciones específicas del medio reactivo y el coeficiente medio de saturación (K_{s, X_i}) que simboliza la afinidad que tiene X_j hacia la degradación de S_j . Si el microorganismo tiene una alta afinidad con el sustrato (K_{s, X_i} baja), la velocidad de crecimiento de la biomasa no se verá afectada hasta que la concentración del sustrato disminuya a un nivel muy bajo, sin embargo si el microorganismo tiene una baja afinidad

por el sustrato (K_{s,X_i} alta), la velocidad de crecimiento se verá afectada a una concentración de sustrato relativamente alta [158].

$$\frac{dX_j}{dt} = \frac{\mu_{\max,j} S_i}{K_{s,X_j} + S_i} X_j$$

Ecuación 4.3

4.2.3.2 ESTRUCTURA DE LAS ECUACIONES DINÁMICAS INTRACELULARES

Para ejemplificar la forma en como están estructurados los diferentes términos de reacción de una especie soluble i , se elige la dinámica del ácido acético (S_{ac}) en el medio reactivo, el cual se resalta en azul en el sistema de reacciones del Cuadro 4.2, en donde se observa que el S_{ac} es producido en las reacciones de acidogénesis de la glucosa, de los aminoácidos, de los AGCL, del ácido valérico y en la acetogénesis del ácido butírico y propiónico. Consecutivamente, en la reacción de metanogénesis, el S_{ac} es consumido dando origen al CH_4 . Cada una de estas reacciones de catabolismo es mediada por sus respectivos grupos de microorganismos degradadores X_j [157].

Reacciones de producción de ácido acético en la acidogénesis
<p>Acidogénesis de la glucosa</p> $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 + 4ATP$ $3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O + 4/3ATP$ <p>Acidogénesis de los aminoácidos</p> $CH_3CH(NH_2)COOH + 2CH_2(NH_2)COOH + 2H_2O \rightarrow 3CH_3COOH + 2CO_2 + 3NH_3 + 1/3ATP$ <p>Acidogénesis del ácido palmítico</p> $CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H_2O \rightarrow 8CH_3COOH + 14H_2 + 14/6ATP$ <p>Acidogénesis del ácido valérico</p> $CH_3(CH_2)_3COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + 2H_2 + 7/8ATP$
Reacciones de producción de ácido acético en la acetogénesis
<p>Acetogénesis del ácido butírico</p> $CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2 + 3/4ATP$ <p>Acetogénesis del ácido propiónico</p> $CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2 + 1/2ATP$
Reacción de consumo de ácido acético en la metanogénesis
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 + 1/4ATP$

Cuadro

4.2. Modelo estequiométrico de reacciones catabólicas del modelo ADM1 en donde el ácido acético está involucrado. Adaptada de Rivas-García [157].

La ecuación 4.4 representa el comportamiento cinético del ácido acético en el medio reactivo previamente descrito, los términos de producción involucran las reacciones de producción de ácido acético en la acidogénesis y acetogénesis, el tercer término involucra una reacción de consumo correspondiente a la metanogénesis.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Concentración de} \\ S_{ac} \text{ en el medio reactivo} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Producción de } S_{ac} \\ \text{en acidogénesis} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Producción de } S_{ac} \\ \text{en acetogénesis} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Consumo de } S_{ac} \\ \text{en metanogénesis} \end{array} \right] \quad \text{Ecuación 4.4}$$

La ecuación 4.5 representa el comportamiento cinético del ácido acético una vez se han sustituido los términos de la ecuación 4.4 por las correspondientes tasas cinéticas de producción y consumo del mismo. La ecuación 4.5 se encuentra en función de parámetros estequiométricos ($f_{\text{producto,sustrato}}$), de coeficientes de rendimiento teórico biomasa-sustrato (Y_{sustrato}), cinéticas de Monod que describen el comportamiento de los grupos de microorganismos con sus respectivos parámetros y sus factores de inhibición correspondientes (I_i) [157].

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \left[\begin{array}{l} (1-Y_{su})f_{ac,su}k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} X_{su} I_{pH} I_{IN,lim} + (1-Y_{aa})f_{ac,aa}k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{s,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_{pH} I_{IN,lim} \\ + (1-Y_{fa})0.7k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} + (1-Y_{c4})0.31k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{s,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + \frac{S_{bu}}{S_{va}}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} \\ + (1-Y_{c4})0.8k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{s,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + \frac{S_{va}}{S_{bu}}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} + (1-Y_{pr})0.57k_{m,pr} \frac{S_{pr}}{K_{s,pr} + S_{pr}} X_{pr} I_{pH} I_{IN,lim} I_{H_2} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{s,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH_3, X_{Ac}} \end{array} \right]$$

Ecuación 4.5

La representación física de los parámetros involucrados en los términos cinéticos de la ecuación 4.5 se muestra en la Figura 4.4, la cual representa el término de la producción de ácido acético a partir de la acidogénesis de la glucosa (resaltado en azul en la ecuación 3.5). El cuadro 3.3 muestra las reacciones de catabolismo y anabolismo utilizadas para el planteamiento del término cinético previamente descrito, estas reacciones están

mediadas por la biomasa acidogénica degradadora de glucosa (X_{su}), representadas por la fórmula química $C_5H_9O_3N$. Las tres primeras reacciones indican las relaciones generales de catabolismo de la acidogénesis de la glucosa, mientras que la última agrupa sus reacciones de anabolismo [157].

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = f_{ac,su} (1 - Y_{su}) \frac{1}{Y_{su}} \frac{\mu_{max,su} S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_{pH} I_{IN,lim} + \dots$$

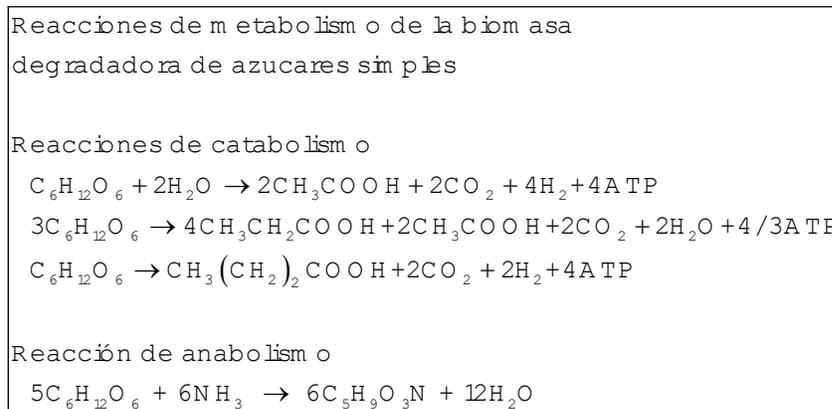
Metabolismo de la biomasa acidogénica

Consumo de azúcares simples en catabolismo y anabolismo

Azúcares simples que se convierten exclusivamente a productos químicos, solo catabolismo

Azúcares simples consumidos que se convierten exclusivamente a ácido acético

Figura 4.4. Estructura de los términos cinéticos utilizados en las ecuaciones dinámicas intracelulares, ejemplificada para la dinámica del ácido acético en la acidogénesis de los azúcares simples (glucosa). $I_{IN,lim}$ = Factor de inhibición por nitrógeno limitante; I_{pH} = Factor de inhibición por pH; X_{su} = Biomasa degradadora de glucosa; S_{su} = Glucosa soluble; $\mu_{max,su}$ = Tasa máxima de crecimiento de Monod para X_{su} ; $K_{s,X_{su}}$ = Coeficiente medio de saturación de X_{su} ; Y_{su} = Rendimiento de la biomasa sobre el sustrato; $f_{ac,su}$ = Rendimiento estequiométrico producto-sustrato.



Cuadro 4.3. Reacciones de catabolismo y anabolismo de la acidogénesis de la glucosa. Donde $C_5H_9O_3N$ es la representación química de la biomasa en el modelo ADM1.

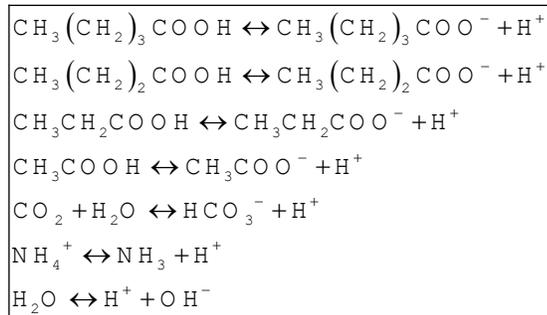
Como la [ecuación 4.5](#) se plantean 23 ecuaciones más, una para cada especie en fase líquida considerada por el ADM1, las consideraciones mayores se encuentran en [Batstone et al. \[56\]](#).

4.2.4 PROCESOS DE CONVERSIÓN FÍSICOQUÍMICOS

En el [Cuadro 4.4](#) se muestran las reacciones reversibles de asociación-disociación de los AGV, SIN y SIC, especies consideradas por el modelo ADM1 como las principales fuentes en los cambios de pH del digestor. Debido a que las reacciones de asociación-disociación suceden rápidamente, el sistema puede considerarse como un proceso en equilibrio y representarse mediante un balance global de cargas, como se muestra en la [ecuación 4.6 \[157\]](#). En esta ecuación se establece que la suma de las concentraciones molares de los aniones es igual a la de los cationes. De esta manera, haciendo uso de las relaciones de equilibrio y de balances molares ([ecuación 3.7](#)), cada especie ionizada puede ser representada como una expresión algebraica no lineal, en donde la única variable dependiente sea el ion hidronio.

$$f(S_{H^+}) = [S_{NH_4^+} + S_{H^+}] - [S_{Va^-} + S_{Bu^-} + S_{Pr^-} + S_{Ac^-} + S_{HCO_3^-} + S_{OH^-}] \quad \text{Ecuación 4.6}$$

$$S_i^- = \frac{Ka_i S_i}{Ka_i + S_{H^+}} \quad \text{Ecuación 4.7}$$



Cuadro 4.4. Reacciones reversibles de asociación-disociación de los productos intermedios del proceso de DA.

La ecuación 4.8 está en función de las concentraciones de los AGV, SIN y SIC proveniente del proceso de conversión bioquímico, los cocientes 1/208, 1/160, 1/112 y 1/64 son factores de conversión de unidades de DQO a moles y S_{H^+} es la concentración molar del ion hidronio. Los valores correspondientes a las constantes de equilibrio ($K_{a,i}$) son calculadas a partir de la ecuación de van't Hoff (ecuación 4.9), la cual describe la variación de los coeficientes de equilibrio con la temperatura y está en función del cambio de entalpia (ΔH°) por especie y de la constante de gas ideal (R).

$$f(S_{H^+}) = \left[\frac{S_{H^+} S_{IN}}{K_{a,NH_4^+} + S_{H^+}} + S_{H^+} \right] - \left[\frac{K_{a,S_{Va}} S_{Va}}{K_{a,S_{Va}} + S_{H^+}} \frac{1}{208} + \frac{K_{a,S_{Bu}} S_{Bu}}{K_{a,S_{Bu}} + S_{H^+}} \frac{1}{160} + \frac{K_{a,S_{Pr}} S_{Pr}}{K_{a,S_{Pr}} + S_{H^+}} \frac{1}{112} + \frac{K_{a,S_{Ac}} S_{Ac}}{K_{a,S_{Ac}} + S_{H^+}} \frac{1}{64} + \frac{S_{H^+} S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} + \frac{K_W}{S_{H^+}} \right]$$

Ecuación 4.8

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ecuación 4.9

La solución matemática de los procesos fisicoquímicos permite obtener el perfil de concentración del amoníaco, ión amonio y del ión carbonato ácido. El modelo fisicoquímico permite alcalinidad y acidez.

4.2.5 PROCESO DE TRANSFERENCIA DE MASA LÍQUIDO-GAS

Los gases CH_4 , CO_2 e H_2 generados por la biomasa metanogénica y acidogénica presentan una sobresaturación y manifestando formación de burbujas que emergen hacia la fase gaseosa. El modelo ADM1 propone utilizar la teoría de la doble película para representar los fenómenos de transferencia de masa líquido-gas (ecuación 4.10). Dicha ecuación está en función de la concentración del gas en la interface líquido-gas ($K_H p_{gas,i}$) que se determina mediante la ley de Henry, debido a que el grado de dilución del gas es relativamente bajo y a la poca solubilización de los gases; es función además del coeficiente global de transferencia de masa multiplicado por el área específica ($K_L a$); y de

la concentración del gas en el medio reactivo (S_i). El término entre paréntesis ($S_i - K_H p_{gas,i}$) determina el sentido de la transferencia de masa, K_H es la constante de la ley de Henry, $p_{gas,i}$ es la presión parcial del gas en la fase gaseosa y $\rho_{T,i}$ es la tasa de transferencia de masa del gas i [157].

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_i - K_H p_{gas,i}) \quad \text{Ecuación 4.10}$$

La [ecuación 4.11](#) representa el comportamiento dinámico del gas i en la fase gaseosa del digestor, en donde el primer término denominado “gas i proveniente desde la fase líquida” es determinado por la [ecuación 4.10](#), mientras que el “gas i que abandona el digestor” depende del caudal de gases q_{gas} ([ecuación 4.12](#)), el cual considera que el CO_2 , H_2 y CH_4 presentan condiciones de idealidad y que la temperatura, volumen y presión son constantes. En la [ecuación 4.12](#) V_L representa el volumen del medio reactivo, ($\rho_{T,i}$) la tasa de transferencia de masa del gas i (H_2 , CH_4 y CO_2) y de la presión del vapor de agua o gas inerte que se encuentra en la fase gaseosa al inicio del proceso P_{H_2O} .

$$\left[\begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{de gas } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Gas } i \text{ proveniente} \\ \text{desde la fase líquida} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Gas } i \text{ que abandona} \\ \text{el digestor} \end{array} \right] \quad \text{Ecuación 4.11}$$

$$q_{gas} = \frac{RT}{P_{sist} - P_{H_2O}} V_L (\rho_{T,H_2} + \rho_{T,CH_4} + \rho_{T,CO_2}) \quad \text{Ecuación 4.12}$$

La representación matemática de la concentración dinámica del gas i (G_i) en la fase gaseosa del digestor está representada por la [ecuación 4.13](#). La resolución matemática de este modelo de transferencia de masa permite obtener información del caudal de biogás que abandona el digestor y la concentración de los gases disueltos en la fase gaseosa y en el medio reactivo, estas concentraciones son necesarias para la resolución del modelo fisicoquímico y para evaluar los términos de inhibición del crecimiento de la biomasa.

$$\frac{dG_i}{dt} = \rho_{T,i} \frac{V_L}{V_G} - G_i \frac{q_{gas}}{V_G} \quad \text{Ecuación 4.13}$$

4.3 RESOLUCIÓN MATEMÁTICA DEL MODELO ADM1

La implementación del ADM1 requiere la especificación de 33 variables, 15 de las cuales pueden determinarse a través de la caracterización del sustrato [144]. La conversión de las concentraciones de las diferentes especies del digestor en unidades de masa a unidades de DQO se calcularon de acuerdo a Koch et al. [73]. Los parámetros $f_{producto,sustrato}$ necesarios para definir las fracciones de la materia orgánica insoluble, denominada como X_C por el ADM1, se estimaron mediante la composición proximal del estiércol, de los vegetales y del inóculo. Estos factores son calculados mediante la relación de DQO teórica de cada compuesto entre la DQO de los sustratos individuales.

La resolución y validación numérica del modelo se realizó conforme a la propuesta de validación desarrollada por Rivas-García [124], descrita a continuación: Las ecuaciones diferenciales ordinarias del proceso de conversión bioquímico y de transferencia de masa líquido-gas, que determinan el perfil de concentraciones de las especies químicas del digestor en el modelo ADM1, se resolvieron mediante el método numérico de *Runge Kutta* de 4to orden, utilizando un paso de integración en el tiempo de $1 \cdot 10^{-6}$ días. Las ecuaciones algebraicas del modelo fisicoquímico para la determinación del pH y nitrógeno amoniacal fueron resueltas por el método numérico de bisección. La consistencia de los datos obtenidos a través de la resolución matemática del modelo ADM1 se evaluó mediante la implementación un balance de masa global. Un diagrama de flujo de la solución numérica del modelo ADM1 se muestra en la Figura 3.3.

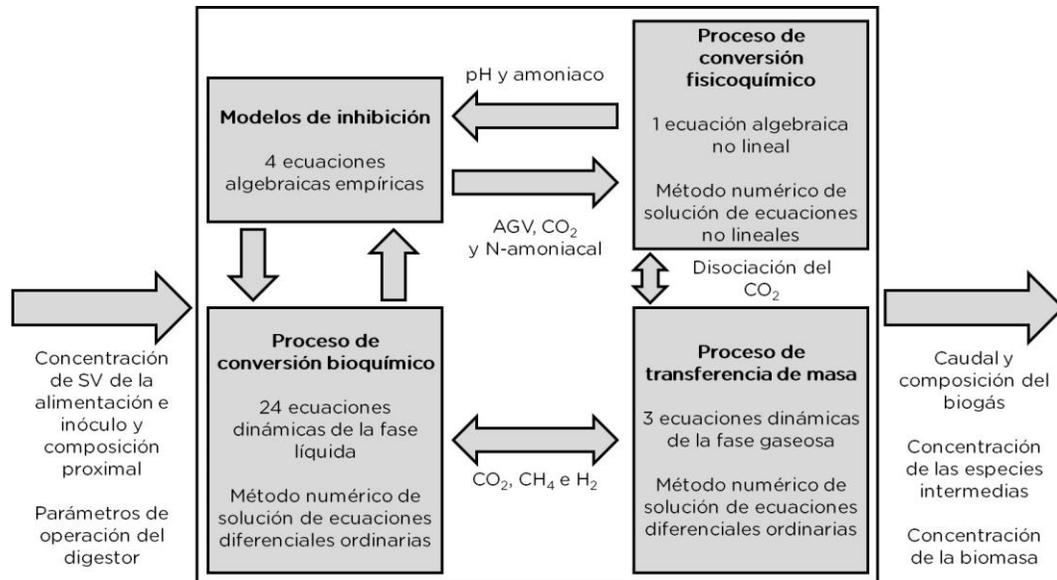


Figura 4.15. Diagrama de flujo de la solución numérica del modelo ADM1.

4.4 SELECCIÓN DE COSUSTRATOS PARA EL PROCESO DE CODIGESTIÓN ANAERÓBIA DEL ESTIÉRCOL

Con el objetivo de visualizar las múltiples opciones de cosustratos, los efectos que ocasionan en la biodegradabilidad del estiércol, benéficos y/o perjudiciales, además de observar las principales carencias nutrimentales y los efectos inhibitorios inherentes de este proceso. Se planteó un análisis de sensibilidad del proceso de DA mediante el modelo ADM1. El análisis se realizó mediante una variación de los parámetros de biodegradabilidad del modelo ADM1 (k_{dis} y $k_{hyd,Xi}$, ecuaciones 4.1 y 4.2) en $\pm 50\%$ los valores recomendados por Batstone et al. [56].

En la Figura 4.16 se presenta el diagrama del análisis de sensibilidad y el valor de los parámetros respectivos, cada bloque se puede considerar como un diseño de experimentos 3^3 tomando como variables los valores de $k_{hyd,Xi}$ y el valor de respuesta fue el metano acumulado, en total se realizaron 81 estudios numéricos. El análisis estadístico de los resultados fue realizado en el programa Minitab 16 ®.

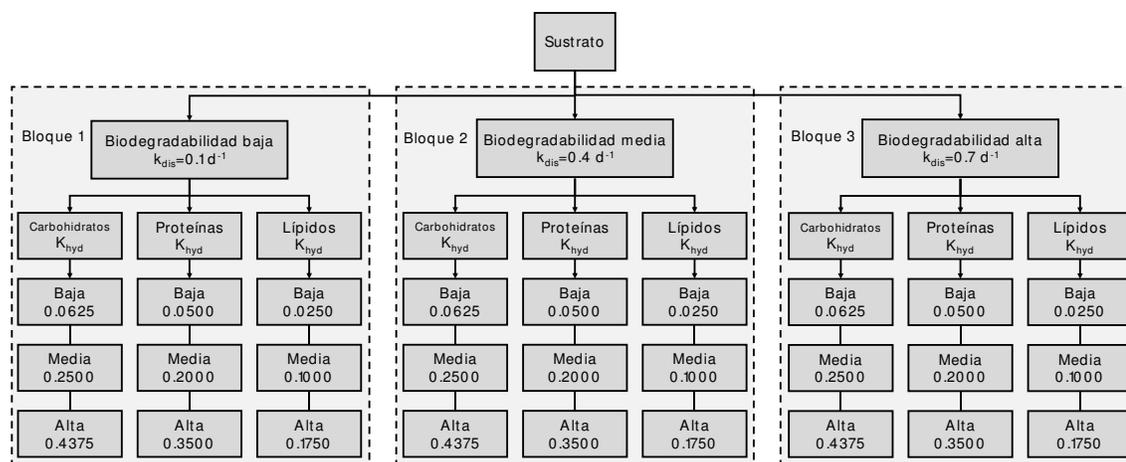


Figura 4.16. Análisis de sensibilidad para la evaluación del cosustrato para la codigestión anaeróbica de estiércol.

4.4.1 PARAMETRIZACIÓN Y CONDICIONES INICIALES DEL ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El análisis de sensibilidad mediante el modelo ADM1 se realizó en un digestor por lote completamente agitado con una concentración inicial de 10 gSV L⁻¹, un volumen de operación de 5 L y un volumen total de 7 L, con temperatura y presión constante de 35°C y 1 bar, respectivamente. El tiempo de operación del proceso fue de 15 días. Las condiciones iniciales y los factores $f_{xi,Xc}$ del proceso de DA de estiércol de ganado para la simulación matemática del modelo ADM1 fueron las propuestas por Rivas-García [124], los cuales se muestran en la Tabla 4.2 y 4.3.

Tabla 4.2. Factores de desintegración $f_{xi,Xc}$ para la DA del estiércol en el modelo ADM1. Adaptada de Rivas-García [124].

Parámetro	Valor	Descripción
$f_{Ch,Xc}$	0.20930	Fracción de carbohidratos en X_C
$f_{Pt,Xc}$	0.36047	Fracción de proteínas en X_C
$f_{Li,Xc}$	0.01977	Fracción de lípidos en X_C
$f_{Xi,Xc}$	0.41047	Fracción de inertes en X_C

Tabla 4.3. Condiciones iniciales para la DA del estiércol a 10gSV L⁻¹ en el modelo ADM1. Adaptada de Rivas-García [124].

Especie	Símbolo	Unidades	Valor
Composito	X_C	gDQO L ⁻¹	12.840
Ácido valérico	S_{va}	gDQO L ⁻¹	0.0297
Ácido butírico	S_{bu}	gDQO L ⁻¹	0.1137
Ácido propiónico	S_{pr}	gDQO L ⁻¹	0.1820
Ácido acético	S_{ac}	gDQO L ⁻¹	0.3109
Carbono inorgánico	S_{IC}	mol L ⁻¹	0.0150
Nitrógeno inorgánico	S_{IN}	mol L ⁻¹	0.0195
Degradadores de monosacáridos	X_{su}	gDQO L ⁻¹	0.05
Degradadores de aminoácidos	X_{aa}	gDQO L ⁻¹	0.05
Degradadores de AGCL	X_{fa}	gDQO L ⁻¹	0.05
Degradadores de valerato y butirato	X_{c4}	gDQO L ⁻¹	0.05
Degradadores de propionato	X_{pr}	gDQO L ⁻¹	0.05
Degradadores de acetato	X_{ac}	gDQO L ⁻¹	0.0882
Consumidores de hidrogeno	X_{H2}	gDQO L ⁻¹	5.82x10 ⁻⁴

AGCL= Ácidos grasos de cadena larga

gDQO= Gramos de demanda química de oxígeno

4.5 MODIFICACIÓN DEL MODELO ADM1

En el ADM1 las etapas de desintegración e hidrólisis son consideradas procesos de solubilización del material particulado y son modeladas mediante cinéticas de primer orden (ecuación 4.1 y 4.2). Sin embargo, la cinética de primer orden considera la concentración del sustrato como el efecto principal que determina las velocidades de reacción [159], lo que significa que estas etapas son independientes de la concentración de la biomasa y que la biomasa responsable de producir enzimas está disponible en exceso para contacto inmediato y espontáneo con el sustrato particulado [58], lo cual no siempre es posible en el proceso de DA de sustratos recalcitrantes, debido a que el proceso de desintegración-hidrólisis depende del grado de biodegradabilidad de los SV, de la fracción de material inerte del mismo, de la concentración de la biomasa hidrolítica y de los parámetros de operación del digestor.

La cinética de Contois fue desarrollada para describir la hidrólisis orgánica de sustratos insolubles o particulados [160], tales como el estiércol (ecuación 4.14). Esta cinética incorpora el crecimiento de la biomasa hidrolítica (X_{hyd}), la degradación del sustrato (X_i) y es capaz de representar las limitaciones de transferencia de masa debido a la superficie limitada de los sustratos particulados. Los parámetros de la cinética de Contois determinan la afinidad sustrato-microorganismo; la tasa máxima específica de hidrólisis k_m , que determina la velocidad de hidrolización del sustrato y K_s el coeficiente medio de saturación

$$\frac{dX_i}{dt} = -k_m X_{hyd} \frac{X_i / X_{hyd}}{K_s + X_i / X_{hyd}} \quad \text{Ecuación 4.14}$$

En la Figura 4.17 se presenta gráficamente los fenómenos que ocurren durante la DA como lo proponen Batstone et al. [56]. En el modelo ADM1 original (líneas oscuras) los fenómenos de desintegración e hidrólisis no se realizan a través de la actividad microbiana. La modificación propuesta (líneas rojas) considera que la desintegración esta mediada por la acción de la biomasa degradadora de azúcares simples (X_{su} , ecuación 4.15), debido a que la degradación de azúcares es considerada la ruta metabólica de más aporte energético al sistema en forma de moléculas de adenosin trifosfato (ATP) [56], el crecimiento de los degradadores de azúcares simples y su producción de enzimas debe ser más elevada en comparación con otros tipos de biomasa, siendo el grupo de microorganismos más abundantes en el sistema se pueden considerar como los más activos en la desintegración de la MO.

$$\frac{dX_c}{dt} = -k_{m,X_c} X_{su} \frac{X_c / X_{su}}{K_{s,X_c} + X_c / X_{su}} \quad \text{Ecuación 4.15}$$

La macromoléculas de carbohidratos, proteínas y lípidos liberadas en la desintegración son hidrolizadas por microorganismos degradadores de sus monómeros: monosacáridos (X_{su}), aminoácidos (X_{aa}) y ácidos grasos de cadena larga (X_{gl}), respectivamente. Los modelos cinéticos que describen este proceso se presentan en las ecuaciones 4.16-4.18, los cuales están basados a partir de la ecuación de Contois.

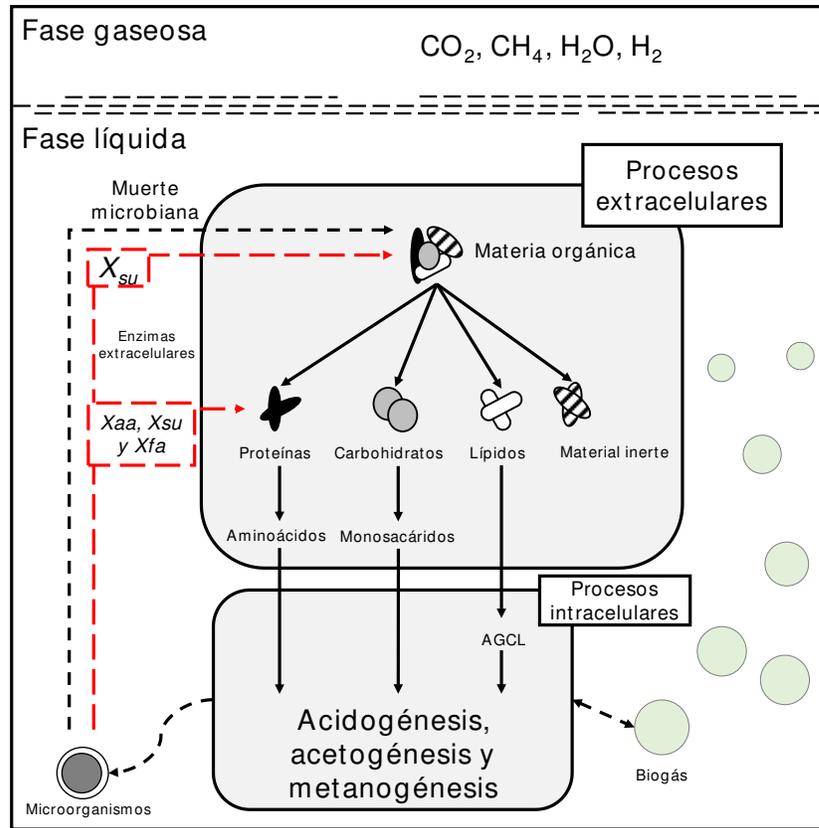


Figura 4.17. Modelo idealizado y simplificado de la Digestión Anaerobia. Líneas negras: ADM1 Batstone et al. [56]. Líneas rojas: modificación propuesta.

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = f_{X_{ch}, X_C} \left(-\frac{dX_C}{dt} \right) - k_{m, X_{ch}} X_{su} \frac{X_{ch} / X_{su}}{K_{S, X_{ch}} + X_{ch} / X_{su}} \tag{Ecuación 4.16}$$

$$\frac{dX_{pt}}{dt} = f_{X_{pt}, X_C} \left(-\frac{dX_C}{dt} \right) - k_{m, X_{pt}} X_{aa} \frac{X_{pt} / X_{aa}}{K_{S, X_{pt}} + X_{pt} / X_{aa}} \tag{Ecuación 4.17}$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = f_{X_{li}, X_C} \left(-\frac{dX_C}{dt} \right) - k_{m, X_{li}} X_{fa} \frac{X_{li} / X_{fa}}{K_{S, X_{li}} + X_{li} / X_{fa}} \tag{Ecuación 4.18}$$

Otra consideración importante del modelo ADM1 es la suposición de que la composición proximal (f_{xi, X_C}) del compuesto (X_C) presente en el digestor y en la alimentación son iguales y constantes durante el proceso de DA. Para resolver esta simplificación se planteó un balance de masa durante el tiempo de alimentación t , con el

objetivo de nuevas en función de la alimentación diaria, así como del medio reactivo dentro del digestor. El balance está representado por las ecuaciones 4.19 y 4.20.

$$f_{X_i, X_{C(t+1)}} = \frac{X_{C, in(k)} V_{in} f_{X_i, X_{C, in(k)}} + X_{C(t)} f_{X_i, X_{C(t)}} (V_L - V_{in})}{X_{C(t+1)} V_L} \quad \text{Ecuación 4.19}$$

$$X_{C(t+1)} = \frac{V_{in}}{V_L} X_{C(in k)} + \frac{V_L - V_{in}}{V_L} X_{C(t)} \quad \text{Ecuación 4.20}$$

Donde $f_{X_i, X_{C(t)}}$ y $f_{X_i, X_{C(t+1)}}$ son las fracciones de la especie i en X_C del digestor antes y después de la alimentación, respectivamente. $X_{C(t)}$ y $X_{C(t+1)}$ es la concentración de la materia orgánica insoluble del digestor antes y después de la alimentación, respectivamente. $X_{C(in, k)}$ y $f_{X_i, X_{C(in, k)}}$ es la concentración de la materia orgánica insoluble alimentada con su respectiva composición. V_{in} y V_L ; son los volúmenes de la alimentación y del digestor, respectivamente.

4.6 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO ADM1 PROPUESTO

Con el objetivo de validar el modelo AMD1 propuesto se realizó una serie de ensayos experimentales del proceso de CoDA vegetal-estiércol los cuales presentan una transición en la formulación de la alimentación en periodos de tiempo de 7 días, de acuerdo a la [Tabla 4.4](#). El sustrato vegetal está constituido por jitomate, cebolla, papas, zanahorias y lechuga, tal como se muestra en la [Tabla 4.5](#). El estiércol fue obtenido de una granja local de vacas tipo Holstein en producción lechera. Ambos sustratos fueron molidos por separado en una licuadora marca Oster® modelo 4655 de 600 W. La concentración de sólidos totales (ST) en las suspensiones fue ajustada aproximadamente a 40 g/L. El proceso de CoDA se realizó por duplicado.

El digestor utilizado fue un reactor de tanque agitado con un volumen de operación de 5 L (Applikon) y un TRH de 20 d., con una velocidad de agitación de 200 rpm mediante agitadores tipo Rushton y con temperatura constante de 35°C. El reactor fue cargado

inicialmente con 4.5 L de lodos de cloaca de una granja local de cerdos más 0.5 L de sustrato vegetal. Después de 7 días de estabilización se inició la operación con una alimentación diaria de 0.25 L, el mismo volumen fue retirado como producto y muestra.

Tabla 4.4. Régimen de alimentación al digestor.

Periodo semanal (<i>k</i>)	% Vegetales-Estírcol	TCO (gSV L ⁻¹ d ⁻¹)
Estabilización	–	1.41
I	100–0	3.30
II	75–25	3.15
III	50–50	2.95
IV	25–75	2.80
V	0–100	2.65

TCO: Tasa de carga orgánica

Tabla 4.5. Composición del sustrato vegetal.

Vegetal	Cantidad (kg)
Lechuga	0.600
Cebolla	0.600
Jitomate	1.600
Zanahoria	0.600
Papa	0.600
Agua	2.600

4.7 GRADO DE PREDICCIÓN Y BIODEGRADABILIDAD DEL MODELO ADM1 CONVENCIONAL Y MODIFICADO

Se seleccionó la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSEP, ecuación 4.21) para representar el nivel de predicción del modelo ADM1. El RMSEP representa el grado de ajuste entre los valores numéricos y experimentales de la productividad de biogás del proceso de CoDA vegetal-estiércol.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{experimental}} - y_{i,\text{modelado}})^2}{n}}$$

Ecuación 4.21

El nivel de biodegradabilidad del proceso se calculó de manera individual para las diferentes etapas de alimentación *k* mediante la metodología propuesta por Astals et al. [161]; en la cual se evalúa el porcentaje de DQO removida del sistema (ecuación 4.22); el

porcentaje de acidogénesis (%A, ecuación 4.23) y metanogénesis (%M, ecuación 4.24); así como la biodegradabilidad de cada sistema (ecuación 4.25).

$$\%DQO_{removido} = \frac{(DQO_{t=0} - DQO_{final})}{DQO_{t=0}} 100 \quad \text{Ecuación 4.22}$$

$$\%Acidogénesis = \frac{(DQO_{CH_4 \text{ producido}} + DQO_{AGV \text{ producidos}})}{DQO_{t=0}} 100 \quad \text{Ecuación 4.23}$$

$$\%Metanogénesis = \frac{(DQO_{CH_4 \text{ producido}})}{DQO_{t=0}} 100 \quad \text{Ecuación 4.24}$$

$$\%Biodegradabilidad = \%A + \frac{Y_A}{1-Y_A} \left(\%A - \frac{DQO_{AGV \ t=0}}{DQO_{t=0}} \right) + \frac{Y_M}{1-Y_M} \%M \quad \text{Ecuación 4.25}$$

Dónde Y_A es el rendimiento de los microorganismos acidogénicos y Y_M es el rendimiento de los microorganismos metanogénicos (Anexo A).

El proceso de codigestión puede incrementar los rendimientos de metano debido a efecto sinérgicos, los cuales pueden estar vinculados a la dilución de especies inhibitorias, adición de nutrientes favorables que pueden resultar en incrementos de la biodegradabilidad, y/o cambios en la flora microbiana que mejoran el desempeño metabólico [132]. El efecto sinérgico entre sustrato y cosustrato se evaluó mediante el índice de desempeño de codigestión (CPI) propuesto por Ebner et al. [132], representado en la ecuación 4.26.

$$CPI_j = \frac{B_j}{\sum_i^n f_{svi} B_{0,i}} \quad \text{Ecuación 4.26}$$

Dónde B_j es el potencial de metano de la codigestión del experimento j , $B_{0,i}$ es el potencial de metano de la digestión de la especie i por separado, n es el número total de

sustratos en la codigestión y f_{SVi} es la fracción de SV del sustrato i en la formulación de la alimentación de la codigestión.

4.7.1 DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

El biogás producido se midió a través de un sistema de desplazamiento de columna de agua. Las muestras de sustratos y efluentes del reactor fueron caracterizadas por pruebas fisicoquímicas convencionales: humedad y ST [NMX-F-083-1986](#); sólidos fijos y SV [NMX-AA-034-SCFI-2001](#); proteína [NMX-F-068-1980](#); grasas [NMX-AA-005-SCFI-2013](#); fibra cruda [NMX-F-090-S-1978](#); y acidez y alcalinidad [NMX-AA-036-SCFI-2001](#). Para la determinación de sólidos solubles e insolubles se utilizaron técnicas gravimétricas utilizando como medio filtrante papel Whatman No. 1.

La determinación de AGV de cadena corta se llevó a cabo de la siguiente manera, muestras de 20 mL de efluente del reactor fueron centrifugadas a 10 000 rpm por 5 min y posteriormente filtradas en membranas Millipore de acetato de celulosa de 0.45 μm . Las concentraciones de los AGV se determinaron mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama PerkinElmer® Clarus® 500 GC-FID. Se utilizó una columna capilar PerkinElmer® Elite-5 de una longitud de 30 m, diámetro interno 0.53 mm y un espesor de película 5 μm . La temperatura en el puerto de inyección y en el detector fue de 250 °C. En el horno se implementó un programa de temperatura: 100 °C durante 2 minutos y una rampa de 10 °C por minuto hasta 150 °C. Para la estimación de las concentraciones de los AGV se utilizaron soluciones estándar de los ácidos acético, propiónico, butírico y valérico (Sigma-Aldrich) en concentraciones de 0-3000 mg/L.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados experimentales del proceso de CoDA estiércol-vegetal incluyendo la caracterización de los sustratos e inóculo, la productividad de biogás experimental, perfil de AGV, SV, sólidos insolubles y pH. También se presentan los resultados del análisis de sensibilidad y las simulaciones numéricas del modelo ADM1 convencional como del modelo propuesto.

5.1 VALIDACIÓN DEL MODELO ADM1

Los datos de inicialización y las condiciones operacionales utilizados para la validación del modelo ADM1 se encuentran descritos en la sección 4.4.1. Los datos experimentales fueron obtenidos de literatura [124].

En la [Figura 5.1](#) se presentan los resultados de la desintegración del compuesto (X_c). Se observa una rápida tasa de desintegración durante los primeros diez días de operación en donde la concentración de X_c se reduce en 98%, lo que propicia una acumulación de carbohidratos, proteínas y lípidos en el digestor. Durante el tiempo restante del proceso se observa una disminución en la concentración de los carbohidratos, proteínas y lípidos debido a su conversión a compuestos más sencillos por parte de la biomasa.

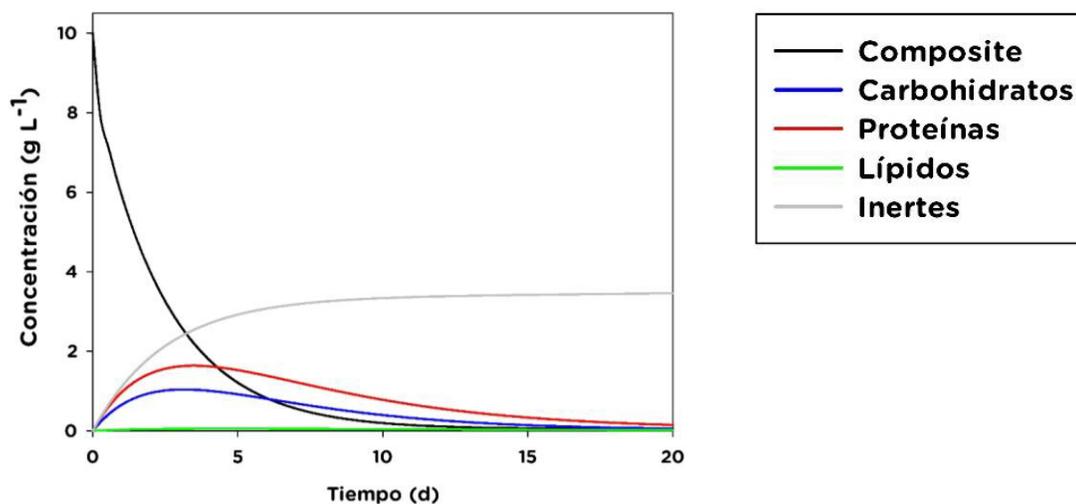


Figura 5.1. Proceso de desintegración del modelo ADM1.

En el modelo ADM1 el comportamiento de los biopolímeros en la DA depende en gran medida de su composición proximal en el sustrato. El sustrato de estiércol presenta una composición de 41% de fibras, 36% de proteínas, 21% carbohidratos y 2% de lípidos. Se observa en la [Figura 5.1](#) una acumulación de fibra en el digestor debido a que esta no puede ser metabolizada por la biomasa.

En la [Figura 5.2](#) se presenta la concentración de los monosacáridos, aminoácido y AGCL provenientes de la hidrólisis de los carbohidratos, proteínas y lípidos. Se puede observar una acumulación inicial de monómeros en el digestor durante los primeros cinco días, seguido de una reducción en su concentración durante el resto del proceso. Se observa que durante el inicio del proceso de DA de estiércol, los monómeros mayoritarios serán los monosacáridos, sin embargo durante el final del proceso los AGCL serán los predominantes. Haciendo una comparación entre la [Figura 5.1](#) y [5.2](#) se puede observar que la mayoría de los SV del estiércol se encuentran como material insoluble en el digestor.

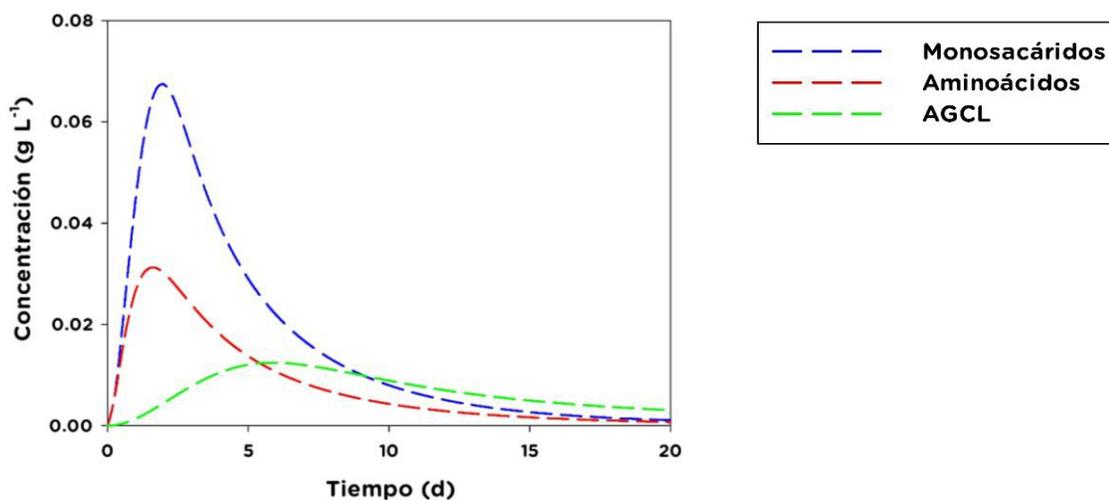


Figura 5.2. Proceso de hidrólisis del modelo ADM1.

En la [Figura 5.3](#) se presenta las transformaciones fermentativas de glucosa, aminoácido y AGCL a ácido acético, propiónico, butírico y valérico, mediante el proceso de acidogénesis y acetogénesis. Se observa como el ácido acético es el AGV predominante en el proceso de DA de estiércol y por tanto es el sustrato principal para la generación de

metano por la biomasa metanogénica. En el caso del ácido acético el incremento observado en los días dos al nueve no se pueden asociar directamente al consumo de monosacáridos, dado que durante la acetogénesis el ácido acético también es sintetizado a partir de los otros ácidos grasos. La caída de la concentración de ácido acético se debe a que el material disponible para su síntesis –monosacáridos y carbohidratos, principalmente– se encuentra en su mayoría consumido por la biomasa. Se observa también la influencia de la concentración de los AGV en el pH, observándose una disminución en el pH hasta 6.37 para los días 7 y 8, sin embargo esta disminución no es suficiente para acidificar el digestor ($\text{pH} < 6.0$), una vez los AGV son consumidos el pH del sistema se estabiliza en 6.92.

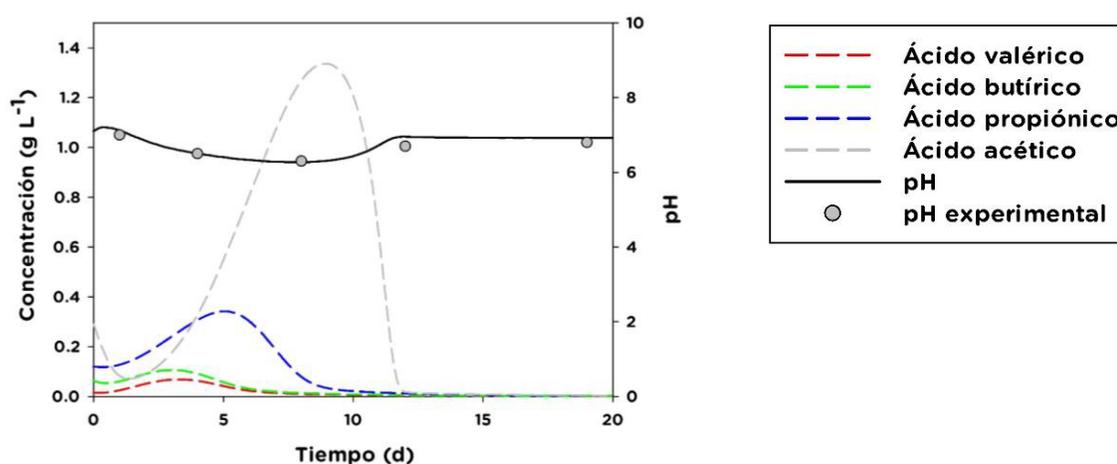


Figura 5.3. Acidogénesis y acetogénesis del modelo ADM1.

En la Figura 5.4, se presenta la generación de nitrógeno en su forma de ión amonio y amoniac. El perfil de concentración de nitrógeno depende de su concentración inicial en el sustrato, su liberación durante la solubilización de las proteínas y su consumo para la generación de biomasa. El nitrógeno presenta una acumulación durante el proceso de DA de estiércol, el cual se encuentra en su mayoría en forma de ión amonio, el resto es amoniac disuelto. El nitrógeno disuelto está asociado con la inhibición de la metanogénesis. Concentraciones de 0.08-0.18 mol L⁻¹ de nitrógeno en un digestor con $\text{pH} > 7.0$ son inhibitorias a la biosíntesis de los microorganismos metanogénicos [55]. Batstone et al. [56] establecen que a 0.018 mol L⁻¹ de nitrógeno se presenta una inhibición de hasta el 50%.

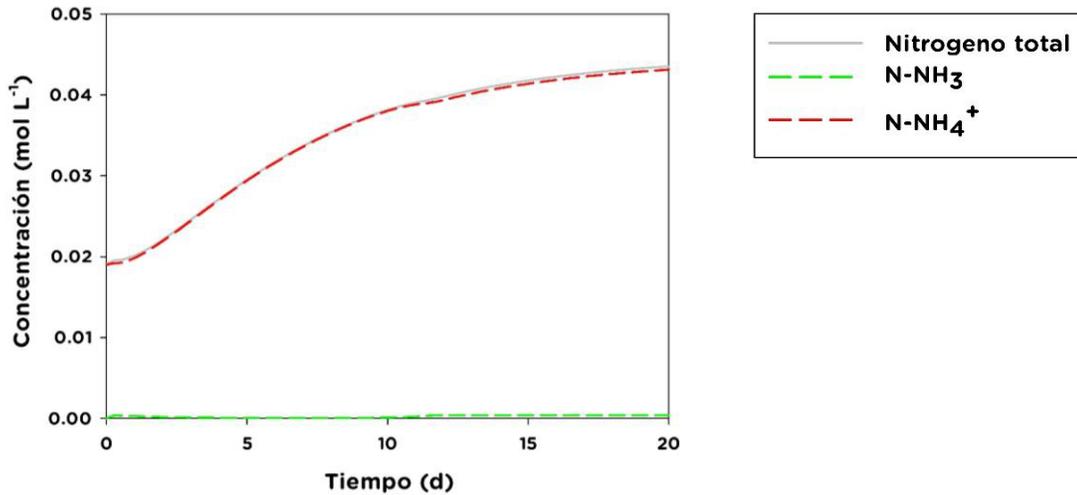


Figura 5.4. Perfil de concentración del nitrógeno total del modelo ADM1.

En la Figura 5.5 se presenta el perfil de carbono inorgánico durante la digestión en forma de ión carbonato ácido y dióxido de carbono, este compuesto es el principal contribuidor al amortiguamiento de la acidez en el digestor, provocada principalmente por la acumulación del ácido acético. Se observa que la mayoría del carbono inorgánico se encuentra en forma de HCO₃⁻, su perfil de concentración es similar al del pH e inverso al del ácido acético.

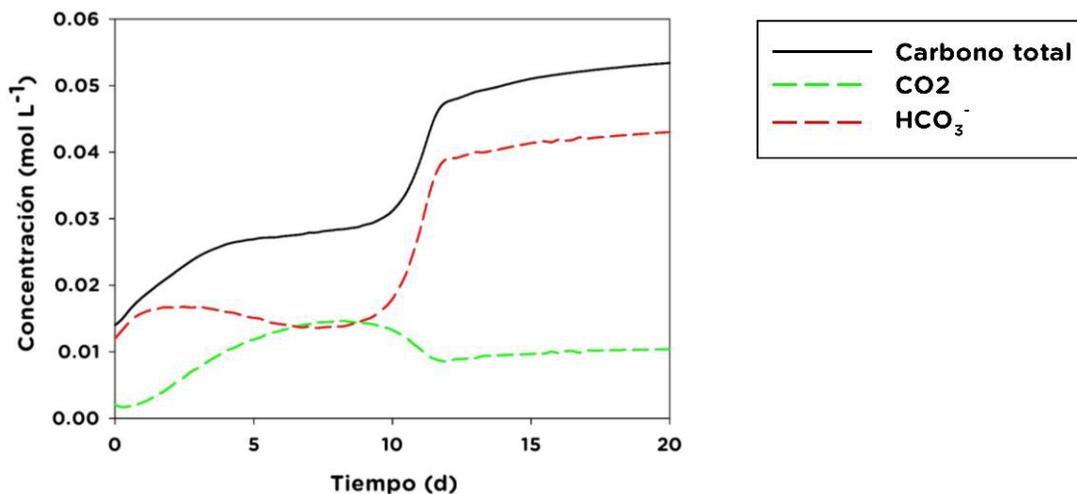


Figura 5.5. Perfil de concentración del carbono total del modelo ADM1.

La Figura 5.6 se muestra la concentración de los diferentes grupos de microorganismos presentes en la DA. Se observa que la biomasa presenta un crecimiento poblacional (a

excepción de X_{fa}) durante los primeros 12 días del proceso, este crecimiento es congruente con la abundancia del composito y especies intermedias en el digestor. Después del día 10 comienza un proceso de reducción en la población de la biomasa debido a la escasez de sustratos.

El crecimiento inicial de X_{ac} se debe a la concentración de ácido acético en el estiércol ($0.3109 \text{ gDQO L}^{-1}$), y el correspondiente a los días 10 a 12 corresponde a la generación de ácido acético producido en la acidogénesis y acetogénesis. Por último X_{fa} reduce su población durante todo el proceso, debido a la baja presencia de AGCL y lípidos en el estiércol.

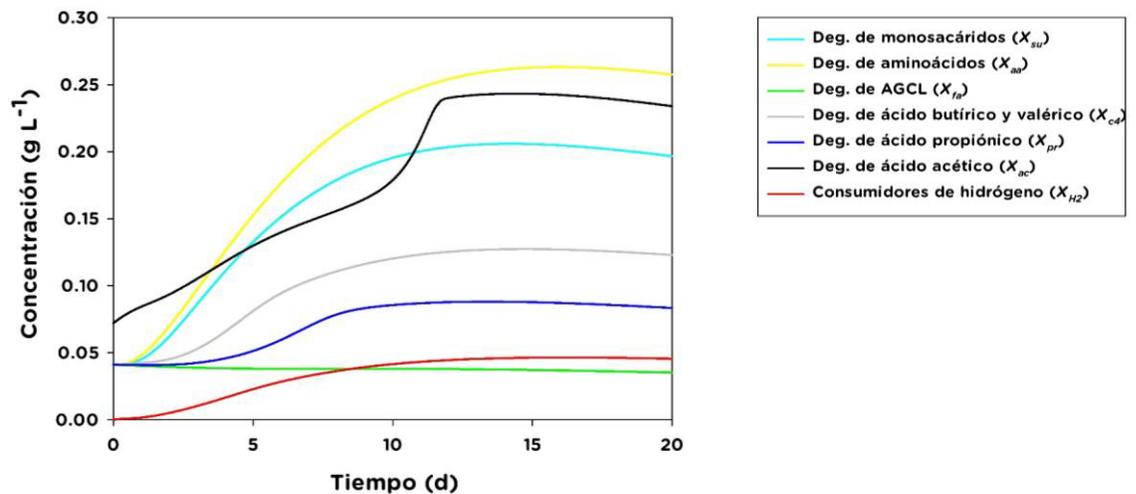


Figura 5.6. Perfil de concentración de la biomasa del modelo ADM1.

El rendimiento de metano ($\text{L CH}_4 \text{ gSV}^{-1}$) del modelo ADM1 se muestra en la Figura 5.7, se observa que durante los primeros 10 días la producción de metano se debe principalmente al consumo del ácido acético presente en el estiércol. En los días 10-12 se observa un máximo en el rendimiento de metano correspondiente en su mayoría al consumo del ácido acético generado en la acetogénesis, la producción final de metano en los días 12-20 se debe a la biodegradación de los lípidos remanentes en el digestor. Sin embargo, el metano también es generado por el consumo del H_2 por los X_{H_2} .

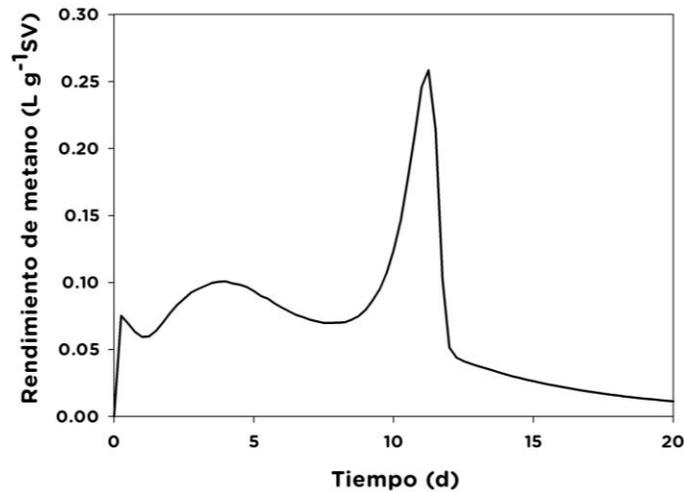


Figura 5.7. Rendimiento metano del modelo ADM1.

Los datos experimentales del rendimiento de biogás, reducción de SV, AGV, pH y sus correspondientes resultados numéricos del modelo ADM1 se muestran en la Figura 5.8, se observa una representación satisfactoria del modelo en relación a estas mediciones. Los resultados de la DA de estiércol a 10 gSV L^{-1} presentan una producción de biogás experimental y numérica de 6.00 y 5.36 L gSV^{-1} , respectivamente.

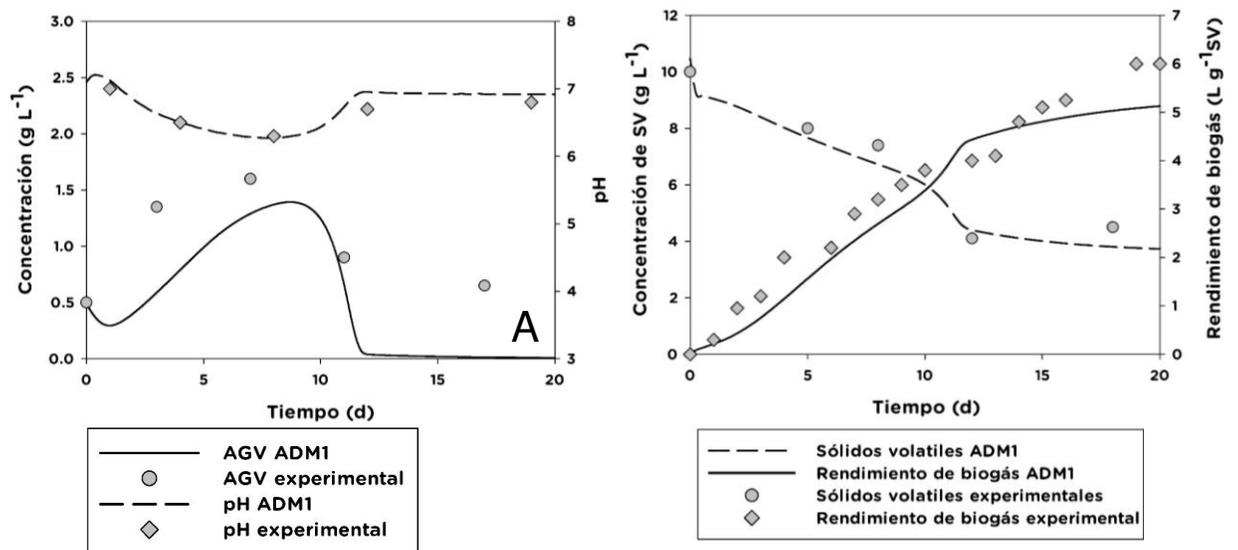


Figura 5.8. A) Perfil de concentración de AGV del modelo ADM1 y B) Perfil de concentración de sólidos volátiles y rendimiento de metano del modelo ADM1.

La consistencia numérica del modelo ADM1 se realizó mediante un balance global de masa. En donde el término de “entrada” representa la sumatoria de la concentración de las especies iniciales en el digestor multiplicado por el volumen del mismo, el término “salida” representa la concentración de las especies líquidas y gaseosas multiplicada por el volumen del digestor y el biogás generado en unidades de masa al tiempo t .

En la [Figura 5.9](#) se muestra el balance de masa del sistema, se observa que el término de salida presenta un error promedio durante el proceso del 10% con respecto a las entradas. Diferentes autores reportan inconsistencias en el balance de masa del ADM1 [143, 167, 168], las cuales se deben a que el modelo considera constantes las concentraciones de carbono y nitrógeno inorgánico presentes en la biomasa, sin embargo el contenido de estas especies en la biomasa difiere substancialmente de su contenido en la alimentación [169]. [Blumensaat et al. \[168\]](#) demostraron que la cantidad de carbono y nitrógeno inorgánico liberados durante la descomposición de la biomasa "se pierde" en el sistema. Diferentes autores concluyen que en condiciones en las que haya una destrucción sustancial de sólidos, el modelo subestima las concentraciones de nitrógeno amoniacal, debido a las inconsistencias entre la biomasa y la materia orgánica de la alimentación [143, 167, 168].

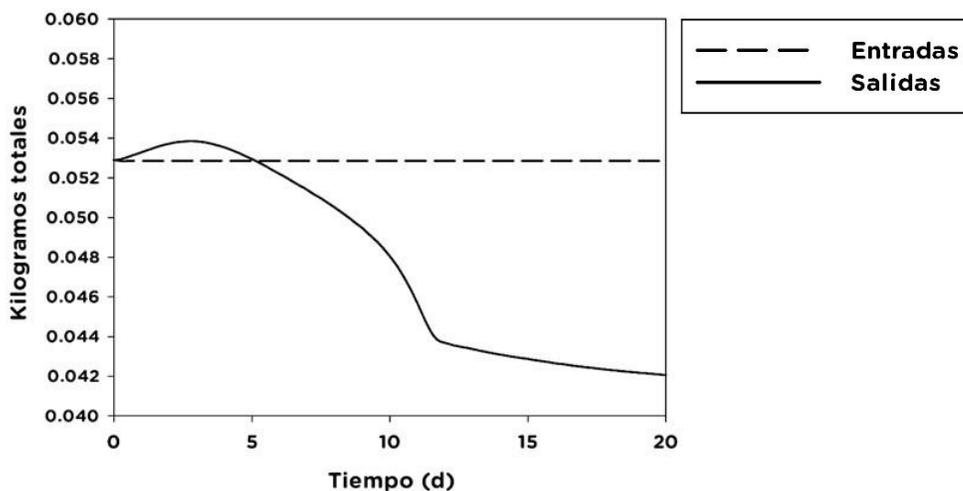


Figura 5.9. Balance de masa del modelo ADM1.

5.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Con el objetivo de identificar el mejor cosustrato para la CoDA del estiércol se realizó un análisis de sensibilidad variando los parámetros k_{dis} y $k_{hyd,xi}$ del modelo ADM1 y el factor de respuesta fue el metano acumulado. Los resultados se muestran mediante una serie de diagramas de Pareto (Figura 5.10).

En la Figura 5.10A se observa que a la velocidad de biodegradación lenta ($k_{dis} = 0.1 \text{ d}^{-1}$) de la MO el factor más importante en el rendimiento de metano es la velocidad de hidrolización de las proteína, con un rendimiento de $0.81 \text{ L CH}_4 \text{ gSV}^{-1}$ seguido de las velocidades de hidrolización de carbohidratos y lípidos, con rendimientos de 0.63 y $0.48 \text{ L CH}_4 \text{ gSV}^{-1}$, respectivamente. También se observa que no se presentaron efectos inhibitorios por pH menor a 6.0 en ninguna combinación de factores de solubilización ($k_{hyd,xi}$), sin embargo los rendimientos de metano son relativamente menores en comparación con los obtenidos cuando aumenta el factor de biodegradabilidad, $k_{dis} = 0.4$ y 0.7 d^{-1} (Figura 5.10B y 5.10C, respectivamente).

Los resultados en el aumento de biodegradabilidad de la MO en la DA de estiércol se muestran en la Figura 5.10B y 5.10C ($k_{dis} = 0.4 \text{ d}^{-1}$ y $k_{dis} = 0.7 \text{ d}^{-1}$, respectivamente) se observa que la velocidad de hidrolización de las proteínas afecta de forma positiva en el rendimiento de metano, con un aumento del 30% en comparación con los resultados obtenidos en la Figura 5.10A. Se puede observar también el aumento de los procesos inhibitorios y una disminución de 32% en el rendimiento de metano cuando la velocidad de hidrolización de los carbohidratos es alta ($k_{hyd,Xsu} = 0.4375 \text{ d}^{-1}$), comparándola con la Figura 5.10A ($k_{dis} = 0.1 \text{ d}^{-1}$).

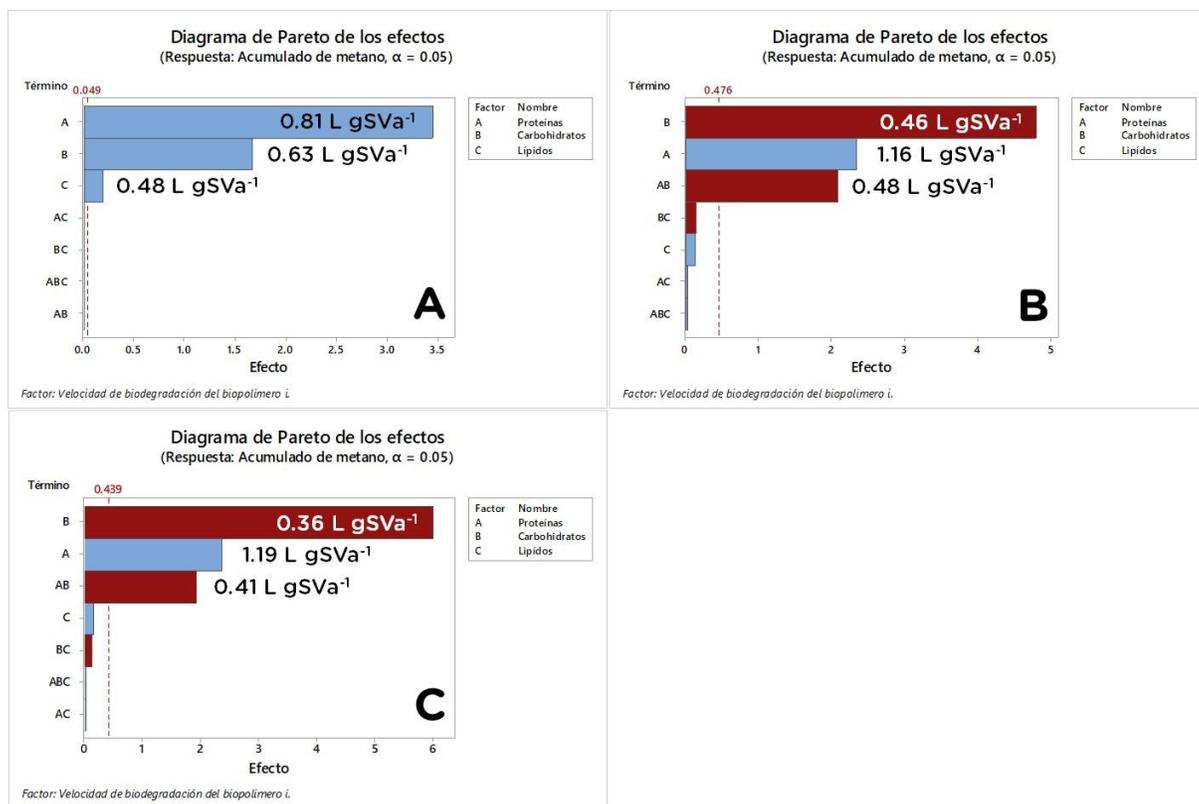


Figura 5.10. Diagrama de Pareto del análisis de sensibilidad numérico del proceso DA de estiércol. Efectos inhibitorios por $\text{pH} < 6.0$ en rojo.

En la [Figura 5.11](#), se muestra el efecto de las tasas de desintegración utilizadas en este estudio, las tasas de hidrólisis son las recomendadas por [Batstone et al. \[56\]](#). Se puede observar que altos valores de k_{dis} propician una rápida de liberación de macromoléculas provenientes de X_C , mientras que a bajas velocidades se presenta una paulatina liberación de las mismas. En la [Figura 5.12](#) se presenta el comportamiento de los AGV y el pH de los sistemas descritos en la [Figura 5.11](#). Se puede observar que el sistema acidificado corresponde al valor de k_{dis} alto (0.7 d^{-1}), también se expone la relación entre los efectos inhibitorios por pH y la generación de AGV provenientes de la acidogénesis de los azúcares simples resultantes de la desintegración e hidrólisis de los carbohidratos.

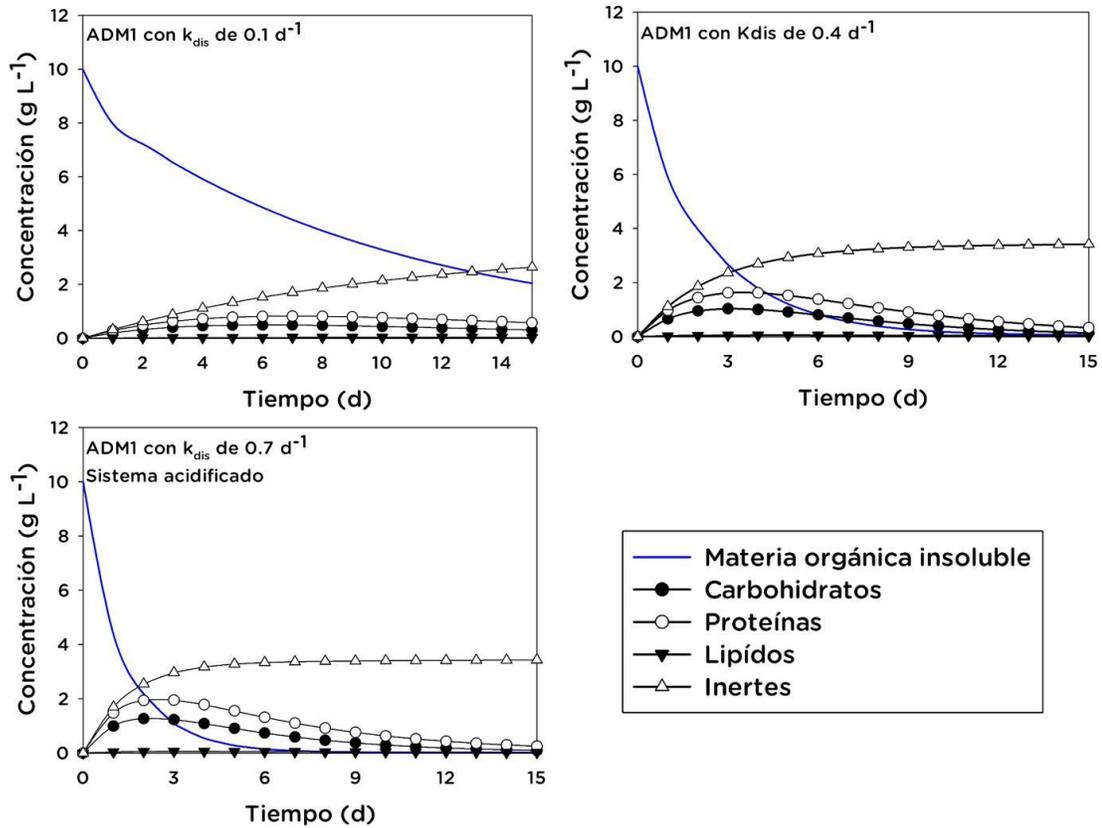


Figura 5.11. Procesos de desintegración e hidrólisis de la DA de estiércol utilizando diferentes valores de k_{dis} .

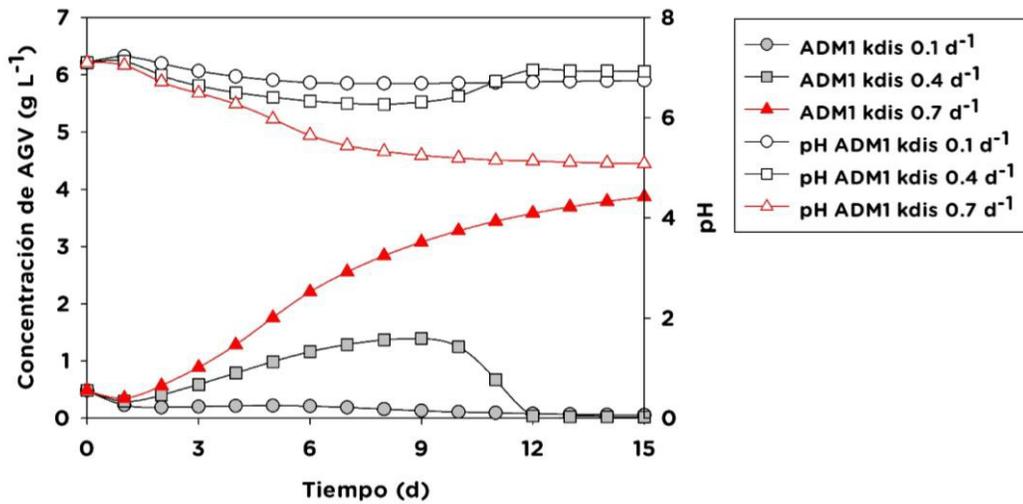


Figura 5.12. Proceso de acidogénesis y pH del proceso de DA de estiércol utilizando diferentes valores de k_{dis} . Sistema acidificado en rojo.

Los resultados de los diagramas de Pareto nos permiten concluir que los procesos de DA en donde los carbohidratos sean predominantes en la alimentación y/o controlen la biodegradabilidad del sistema presentan el fenómeno de acidificación, esto se puede deber a la falta de alcalinidad del sistema. La alcalinidad del proceso se debe principalmente a la liberación de compuestos nitrogenados presentes en el material proteico de la alimentación. Se puede concluir que una mezcla de sustratos ricos en carbohidratos y proteínas, como lo son los vegetales y el estiércol es la mejor opción para el proceso de DA.

5.2.1 PARAMETRIZACIÓN DEL MODELO ADM1 MODIFICADO

En la [Tabla 5.1](#) se presentan los valores de los parámetros cinéticos de desintegración e hidrólisis del modelo ADM1 enzimático. Los parámetros del proceso de desintegración fueron propuestos por este trabajo, los de la etapa de hidrólisis fueron tomados de literatura. El resto de los parámetros cinéticos, de rendimiento catabólico y celular, así como los correspondientes a los modelos de transferencia de masa, fisicoquímico y de inhibición —correspondientes a los procesos posteriores a la desintegración e hidrólisis— pertenecen a los propuestos por el ADM1 convencional [56]. En este proyecto no se hicieron ajustes en parámetros cinéticos, con el fin de estudiar la capacidad del modelo para explicar la fenomenología observada experimentalmente.

Tabla 5.1. Valor de los parámetros utilizados en el modelo de hidrólisis.

Parámetro	Valor
$k_{m,Xc}$	3.00 ^a
$K_{s,Xc}$	30.0 ^a
$k_{m,Xch}$	10.0 ^b
$K_{s,Xch}$	0.50 ^b
$k_{m,Xpr}$	10.0 ^b
$K_{s,Xpr}$	0.50 ^b
$k_{m,Xli}$	10.0 ^b
$K_{s,Xli}$	0.50 ^b

$$k_{m,esp} = \text{kgDQO } S_i \text{ kgDQO}^{-1} X_i \text{ d}^{-1}$$

$$K_{s,esp} = \text{kg DQO } S_i \text{ m}^{-3}$$

a: Este estudio; b: [Mottet et al. \(2013\)](#)

5.3 PROCESO DE CODIGESTIÓN DE ESTIÉRCOL-VEGETAL EXPERIMENTAL Y NUMÉRICO

En la [Tabla 5.2](#) se presenta la caracterización del inóculo y los sustratos utilizados en el digestor. El inóculo tiene un alto contenido de sólidos fijos principalmente insolubles (80.44% base seca), dado que fue extraído del fondo de un drenaje de una granja porcícola. Los vegetales se caracterizan por su alta concentración de carbohidratos potencialmente asimilables por los microorganismos, mientras que el estiércol contiene una alta cantidad de material lignocelulósico (fibra) debido a la dieta del ganado.

Tabla 5.2. Caracterización del inóculo y de los sustratos utilizados.

Parámetro	Unidades	Inóculo	Estiércol	Vegetales
Sólidos totales	g/L	29.39	38.81	51.67
Sólidos fijos	g/L	21.00	9.10	3.00
Sólidos volátiles	g/L	8.34	30.99	49.07
Sólidos disueltos	g/L	0.19	0.10	0.54
Carbohidratos	g/L	3.51	4.44	42.92
Proteínas	g/L	0.71	5.73	2.38
Lípidos	g/L	0.96	2.10	2.41
Fibra	g/L	3.12	18.52	3.30
pH	-	7.2	7.47	5.12

Las condiciones iniciales y los factores f_{X_i, X_c} de cada sustrato se muestran en la [Tabla 5.3](#), se observa que el inóculo presenta concentraciones elevadas de microorganismos. El sustrato vegetal exhibe bajas concentraciones de C/N y una nula carga microbiana. El estiércol por su parte presenta una mayor concentración de microorganismos y de C/N en comparación con la mezcla vegetal.

Tabla 5.3. Parámetros del modelo ADM1 de los sustratos e inóculo.

	Símbolo	Unidades	Inóculo	Estiércol	Vegetales
<i>Especies</i>					
Composito	X_C	gDQO L ⁻¹	12.8363	53.161	66.591
Monosacáridos	S_{su}	gDQO L ⁻¹	0.1685	0.0600	0.553
Aminoácidos	S_{aa}	gDQO L ⁻¹	0.0344	0.0400	0.031
Carbono inorgánico	S_{IC}	mol L ⁻¹	0.1526 ^a	0.0150 ^a	2.36E-4 ^b
Nitrógeno inorgánico	S_{IN}	mol L ⁻¹	0.1302 ^a	0.0195 ^a	2.36E-4 ^b
<i>Factores de desintegración f</i>					
Fracción de carbohidratos en X_C	$f_{ch,Xc}$	–	0.3253	0.1889	0.7670
Fracción de proteínas en X_C	$f_{pr,Xc}$	–	0.0785	0.1531	0.0508
Fracción de lípidos en X_C	$f_{li,Xc}$	–	0.2168	0.1146	0.1050
Fracción de inertes en X_C	$f_{xi,Xc}$	–	0.3791	0.5435	0.0773
<i>Biomasa</i>					
Degradadores de monosacáridos	X_{su}	gDQO L ⁻¹	0.29693 ^a	0.05	0
Degradadores de aminoácidos	X_{aa}	gDQO L ⁻¹	0.83333 ^a	0.05	0
Degradadores de ácido grasos	X_{fa}	gDQO L ⁻¹	0.17175 ^a	0.05	0
Degradadores de ácido valérico y butírico	X_{c4}	gDQO L ⁻¹	0.30524 ^a	0.05	0
Degradadores de ácido propiónico	X_{pr}	gDQO L ⁻¹	0.09703 ^a	0.05	0
Degradadores de ácido acético	X_{ac}	gDQO L ⁻¹	0.53743 ^a	0.0822	0
Consumidores de hidrógeno	X_{h2}	gDQO L ⁻¹	0.22404 ^a	0.000582	0

a: Rosen and Jeppsson [170]; b: USDA [171]

5.3.1 PRODUCCIÓN DE BIOGÁS DEL PROCESO DE CoDA VEGETAL-ESTIÉRCOL

En la Figura 5.13 se presentan los resultados numéricos y experimentales de la producción de biogás a través de los distintos periodos de alimentación k . Los rendimientos experimentales en estos periodos fueron: 148, 302, 311, 284 y 60 mL de biogás g SV⁻¹ y las tasas específicas de producción de 0.325, 0.698, 0.731, 0.609 y 0.210 m³ m⁻³d⁻¹ para los periodos $k=I-V$, respectivamente. Se puede observar que en el periodo $k=III$ (50-50% de vegetales-estiércol) ambos experimentos presentan el mejor desempeño. En digestores tipo laguna alimentados con estiércol se han reportado tasas de producción de biogás promedio de 0.1822 en un rango de 0.011 a 0.61 m³ m⁻³d⁻¹, con

tiempos de retención de 60 d [172]–[174]. En reactores agitados en operación semicontinua alimentados con estiércol las tasas de producción de 1.04 a 1.45 m³ m⁻³ d⁻¹ con tiempo de residencia de 10-20 d [175] y 0.78 m³ m⁻³ d⁻¹ con periodos de residencia de 21 d [176].

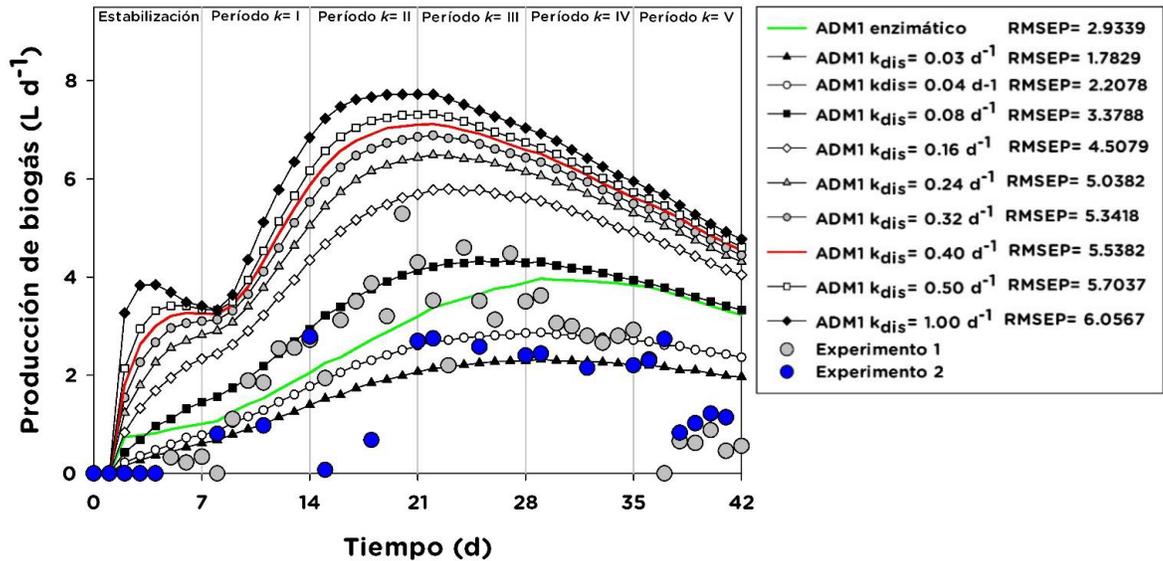


Figura 5.13. Producción de biogás experimental y simulado del proceso de CoDA estiércol-vegetal con transición en la formulación del sustrato. Simulación con k_{dis} sugerida por Batstone et al. [56] en rojo.

En literatura se reportan diferentes rendimientos de biogás a partir de estiércol, vegetales y su codigestión, Yan et al. [177] reportó diferentes rendimientos para una variedad de vegetales encontrando productividades de 65 a 241 mL gSV⁻¹, estos valores pueden ser inferiores a los reportados para la digestión de estiércol: 363, 258 y 133 mL gSV⁻¹ [178]–[180]. Sin embargo, el estiércol en codigestión con otros sustratos mejora sustancialmente su productividad: 221 y 366 mL gSV⁻¹ para estiércol y estiércol-remolacha 50-50% [179]; y 466 y 553 mL gSV⁻¹ para estiércol y estiércol-residuos orgánicos [181]. Este aumento en las productividades de biogás puede deberse a la liberación NH₄⁺ en la degradación de los aminoácidos provenientes de la hidrólisis de las proteínas presentes en el estiércol, que en conjunto con los AGV, mejoran la capacidad buffer del medio y la relación C/N [64], [182].

En la [Figura 5.13](#) los resultados de la producción de biogás del modelo ADM1 convencional se exhiben a través de diferentes constantes de desintegración (k_{dis}). Se observa que al incrementarse el valor de la constante de biodegradabilidad (k_{dis}) la producción de biogás se incrementa. Se distingue por los valores de RMSEP que las curvas de simulación que más representan los resultados experimentales son las correspondientes al ADM1 enzimático y al ADM1 con $k_{dis} = 0.03$ y 0.04 d^{-1} .

En el modelo ADM1 enzimático la máxima productividad de biogás se ubica entre los periodos de alimentación $k=III$ y IV . La curva de producción de biogás generada por el modelo enzimático representa satisfactoriamente los datos experimentales, ubicándose entre las curvas de simulación de k_{dis} de 0.04 y 0.08 d^{-1} del ADM1 convencional.

En la [Figura 5.13](#) se distingue que el modelo ADM1 convencional y propuesto exhibe una falta de ajuste a los datos experimentales en el período de estabilización y los últimos dos. El periodo de estabilización es de latencia, sin producción importante de biogás, sin embargo el modelo convencional predice una alta productividad de biogás, debido a que las etapas de desintegración e hidrólisis, representadas por ecuaciones de primer orden en el modelo convencional y por expresiones derivadas de las ecuaciones de Monod y Michaelis-Menten [183] en el modelo enzimático no consideran este período. En los periodos $k=IV$ y V existe una mayor abundancia de estiércol en la alimentación, así como una disminución en la producción de biogás, tanto experimentalmente como en las simulaciones. Al observar la composición de los sustratos alimentados ([Tabla 3.3](#) y [3.4](#)), se podría suponer que la producción de biogás se asocia a los SV alimentados, que en los periodos 100% vegetal ($k=I$) hasta 100% estiércol ($k=V$) fueron de: 85.05, 76.91, 68.77, 60.63 y 52.50 g SV, sin embargo si se comparan con las tasas de producción de biogás no hay una relación de proporcionalidad.

En el modelo ADM1 convencional con k_{dis} superior a 0.32 d^{-1} , se puede observar en el período de estabilización una rápida productividad de biogás. Este fenómeno no se presenta en el modelo enzimático y se puede deber a la rápida liberación de carbohidratos por parte de la desintegración lo que propicia una alta actividad microbiana y en consecuencia un aumento en la productividad de biogás.

En la [Figura 5.14](#) se presentan los resultados numéricos del proceso de desintegración. En el modelo ADM1 convencional el valor de k_{dis} representa la velocidad de biodegradación del compuesto (X_C) y por consiguiente la forma como los SV se encuentran en el medio reactivo, insolubles o solubles, lo que condiciona la susceptibilidad de la MO para ser degradada por procesos microbianos [184]. Con un valor de $k_{dis}=0.16\text{ d}^{-1}$ el ADM1 representa adecuadamente los datos experimentales, no obstante, este parámetro es arbitrario y representa una biodegradabilidad promedio del sustrato.

Los valores experimentales muestran que la mayoría de los SV se encuentran en forma de sólidos insolubles en el digestor, los cuales son altamente recalcitrantes al proceso de solubilización de la biomasa hidrolítica. Los SV disminuyen cuando se comienza a alimentar estiércol, dado que este sustrato contiene menor cantidad de estos materiales, ocasionando disminuciones paulatinas en la TCO ([Tabla 4.3](#)). Los cambios en las tasas de producción de biogás están asociados a la cantidad y al nivel de biodegradabilidad de los sustratos, así como a la dinámica de las poblaciones de microbianas durante la DA, del pH y de los AGV.

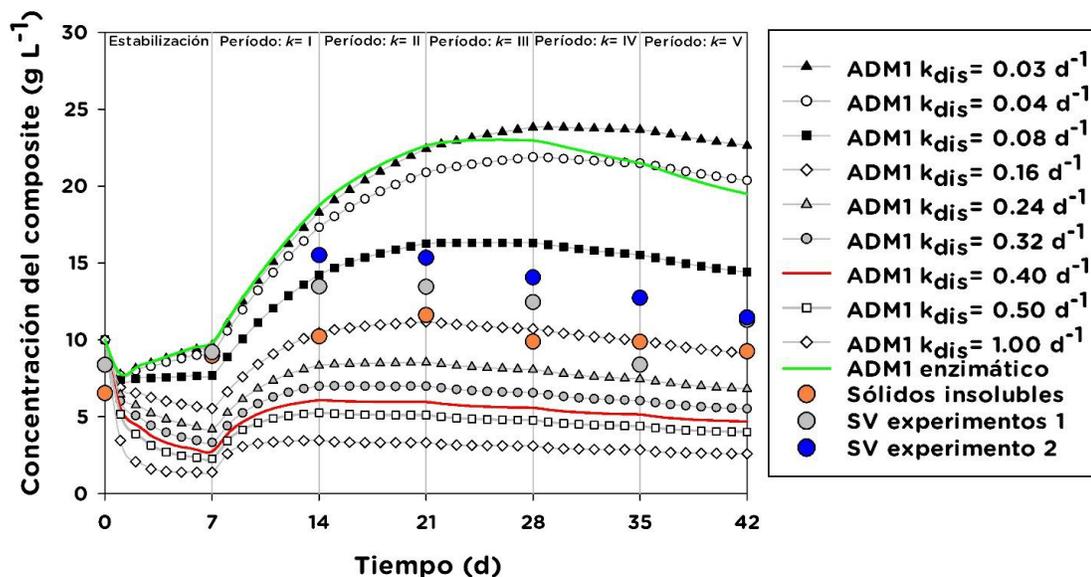


Figura 5.14. Concentración del compuesto (X_C) compuestos por sólidos volátiles (SV) y sólidos insolubles durante la CoDA de mezclas de vegetales–estiércol. Etapa de desintegración.

En la [Figura 5.15](#) se muestra la concentración de carbohidratos provenientes de la desintegración del composito mediante el modelo ADM1 convencional. Se puede observar que a valores altos de k_{dis} , 1.0 d^{-1} , la mayoría de los carbohidratos se encuentran liberados del composito, mientras que a valores de k_{dis} bajos, 0.03 d^{-1} , los carbohidratos se encuentran en forma de composito. En los períodos $k= \text{II}$ y III se presenta la máxima concentración de carbohidratos insolubles, mismos períodos en donde se observa la máxima productividad de biogás. La concentración de carbohidratos asciende durante los períodos $k= \text{I}$ y II cuando la alimentación es rica en vegetales con alta concentración de carbohidratos (83% de carbohidratos en base seca) y disminuye cuando la alimentación es mayoritariamente estiércol (11% de carbohidratos en base seca), períodos $k= \text{III-V}$.

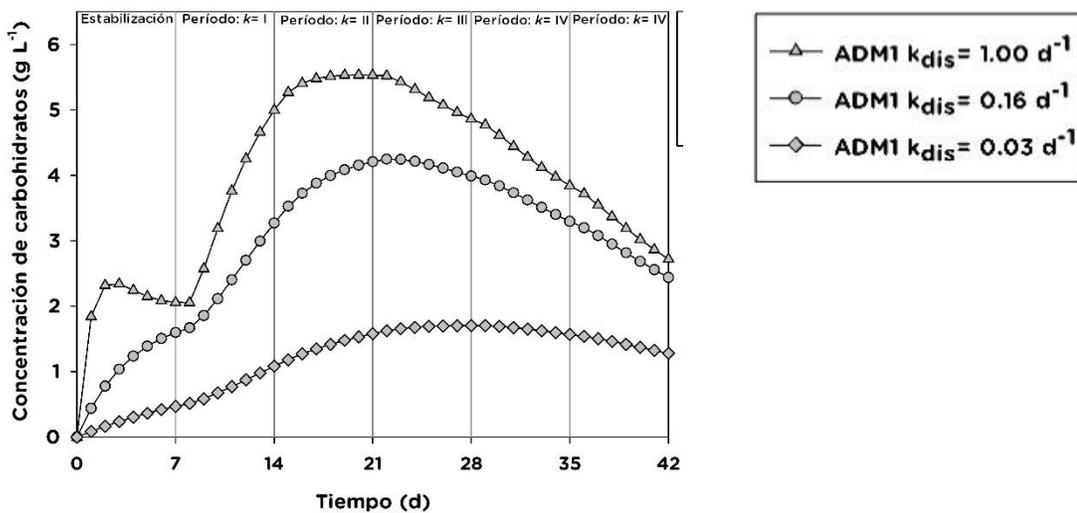


Figura 5.15. Concentración de carbohidratos (X_{ch}) durante la CoDA de mezclas de vegetales-estiércol, modelo ADM1 convencional.

En la [Figura 5.16](#) se presenta la concentración de carbohidratos insolubles mediante el modelo ADM1 enzimático, se observa como los carbohidratos se encuentran en concentraciones bajas debido a dos factores, su lenta liberación del composito por la biomasa degradadora de monosacáridos (X_{su}) y su rápido consumo por los mismos. Se puede observar también que los períodos $k= \text{III}$ y IV presentan la máxima concentración de carbohidratos liberados en el medio reactivo, mismos períodos en donde se observa la máxima productividad de biogás del modelo ADM1 enzimático.

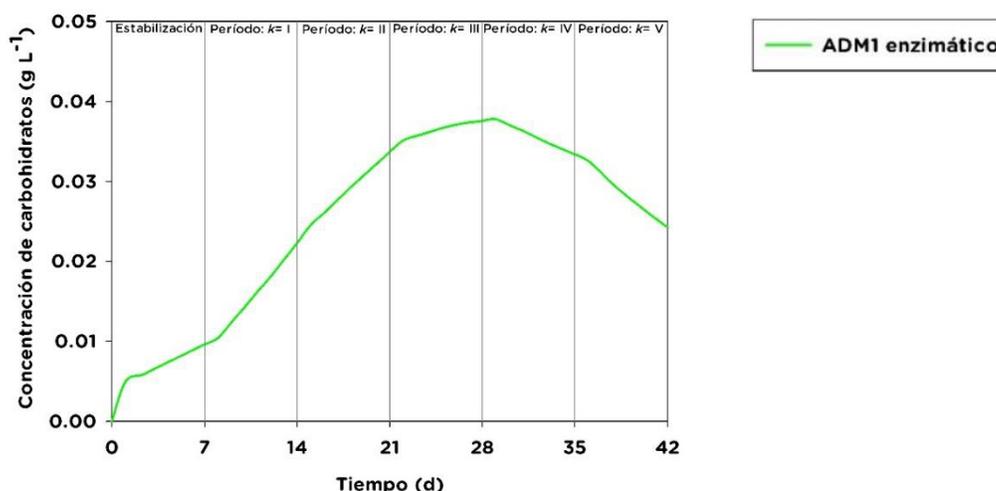


Figura 5.16. Concentración de carbohidratos (X_{ch}) durante la CoDA de mezclas de vegetales-estiércol, modelo ADM1 enzimático.

En ambos modelos la concentración de carbohidratos insolubles parece influir directamente en la productividad de biogás, sin embargo la concentración de los carbohidratos liberados en el modelo ADM1 enzimático es mucho menor que en el modelo ADM1 convencional, esto se debe a que en el modelo convencional la concentración de carbohidratos está regulada por la cinética de primer orden que está en función de constantes independientes de la biomasa. En el modelo ADM1 enzimático la concentración de carbohidratos dependen de la cinética de Contois que es función de la biomasa X_{sb} , la baja concentración de carbohidratos liberados en el medio reactivo nos indica una alta tasa de conversión a glucosa por parte de la biomasa.

En la [Figura 5.17](#) se presenta la dinámica de las comunidades microbianas del modelo ADM1 convencional ($k_{dis} = 0.03 \text{ d}^{-1}$) y ADM1 enzimático. En ambos modelos sólo los degradadores de monosacáridos (X_{su}) proliferaron durante la CoDA, se distingue a su vez que los microorganismos degradadores de aminoácidos (X_{aa}) y ácidos grasos (X_{fa}) disminuyen su población en el reactor durante los periodos $k=I$ y II , esto debido a la baja concentración de proteínas y lípidos en los vegetales, sustrato mayoritario en dichos periodos. De igual manera los ácidos grasos ($X_{fa,c4,pr,av}$) y los consumidores de hidrógeno (X_{h2}) reducen su población durante los mismos periodos, debido a la lenta liberación de especies solubles por parte de los procesos de desintegración-hidrólisis del modelo

convencional y del modelo enzimático durante los periodos iniciales. Durante los periodos $k=III-V$ la biomasa comienza un proceso de estabilización, debido al aumento de estiércol en el sustrato lo que mejora la relación carbohidratos-proteínas-lípidos en la alimentación y a la aportación de flora microbiana al digestor por parte del estiércol.

La disminución de las concentraciones de microorganismos no se debe al fenómeno de lavado del reactor; la tasa de dilución para este experimento fue 0.05 d^{-1} que es significativamente menor que las tasas de específicas de crecimiento para las comunidades microbianas ($6-50\text{ d}^{-1}$) reportadas por Batstone et al. [56].

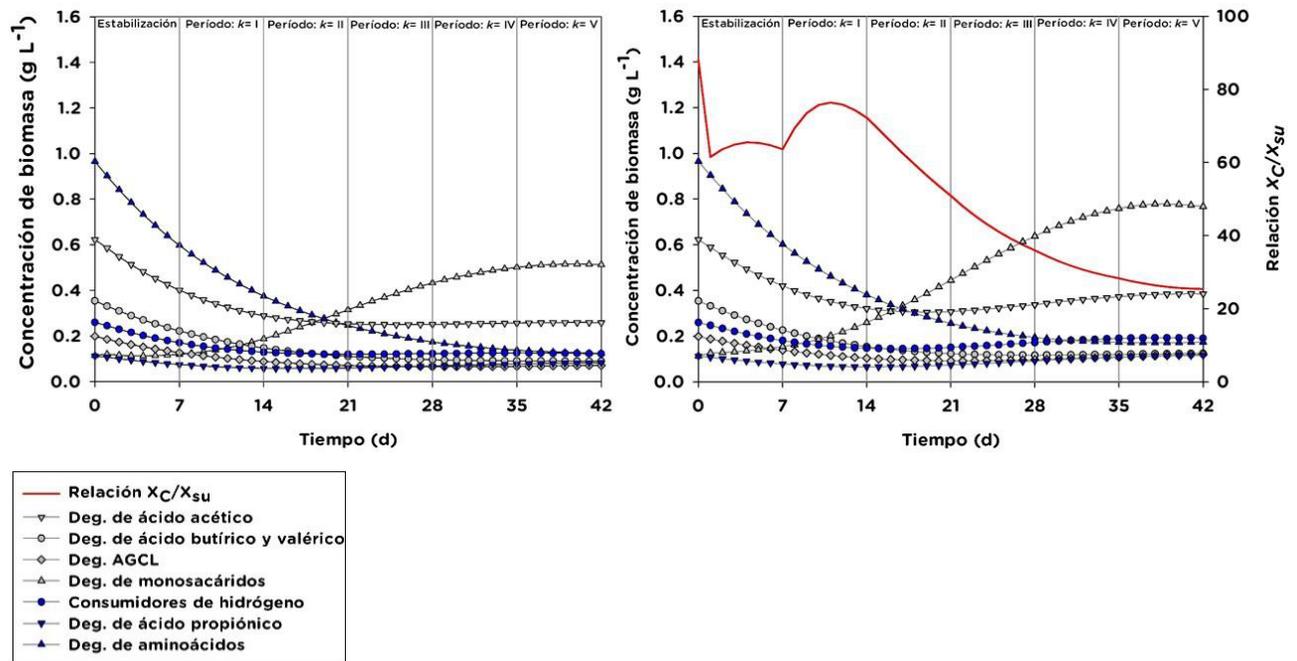


Figura 5.17. Dinámica de poblaciones microbianas durante la codigestión de mezclas vegetales-estiércol. ADM1 convencional con $k_{dis}=0.03\text{ d}^{-1}$ (izquierda). ADM1 enzimático (derecha).

En el modelo ADM1 enzimático la desintegración del compuesto (X_c) está asociada a la dinámica de los microorganismos degradadores de monosacáridos, X_{su} . En la ecuación de Contois la velocidad de desintegración es función de la relación sustrato/microorganismo, X_c/X_{su} , esta relación puede interpretarse como el grado de colonización y actividad de los microorganismos sobre el sustrato, si ésta es alta con respecto a la constante de saturación K_{S,X_c} , la desintegración es principalmente función de la concentración de microorganismos. Por otro lado si la relación X_c/X_{su} es pequeña,

la velocidad de desintegración disminuirá por la alta competencia de microorganismos por escasez de sustrato. En la [Figura 5.17](#) se presenta la relación X_C/X_{su} cuando esta relación se incrementa la tasa de desintegración depende de la concentración de microorganismos, pero en valores bajos gobierna la condición de sustrato limitante. También es notable que a medida que aumenta la proporción de estiércol en la alimentación la relación X_C/X_{su} disminuye a causa de una aportación menor de SV disponibles.

En el modelo ADM1 enzimático dos grupos de microorganismos son fundamentales, los degradadores de monosacáridos (X_{su}), encargados de la desintegración del compuesto y de la hidrólisis de los carbohidratos y los degradadores de ácido acético (X_{ac}), principales responsables de la producción de metano. Se observa en la [Figura 5.17](#) que en los períodos intermedios cuando la alimentación es una mezcla de vegetales-estiércol, se presenta un crecimiento de X_{su} y X_{ac} , en particular en el período $k=III$ (50-50% estiércol-vegetal) donde se ubica la mayor producción de biogás.

En la [Figura 5.18](#) se observa que las concentraciones de los AGV son relativamente bajas, esto implica un rápido metabolismo de estos compuestos intermediarios hacia biogás. Las bajas concentraciones de AGV también traen como consecuencia un bajo crecimiento de bacterias acidogénicas y metanogénicas (como es notable en la [Figura 5.17](#)). Los modelos ADM1 convencional y enzimático sobre predicen los resultados experimentales en la concentración de AGV, esto puede deberse a fallas en el equipo de cromatografía, pues al final de los experimentos se identificaron fugas de muestra en la columna de separación, en el momento de redacción de esta tesis el equipo de cromatografía se encuentra en reparación. La predicción de pH en ambos modelos es la misma y representa con relativa aproximación los resultados experimentales. Se observa que el perfil de pH medido se mantiene estable a pesar de la acumulación de AGV al inicio del segundo período, esto se puede deber al alto contenido de NH_3 del inóculo ($0.1302 \text{ mol SIN L}^{-1}$) y al ingreso de estiércol, el cual como se discutió con anterioridad, tiene la capacidad de amortiguar los cambios de acidez a causa del amoníaco generado en la acidificación de los aminoácidos.

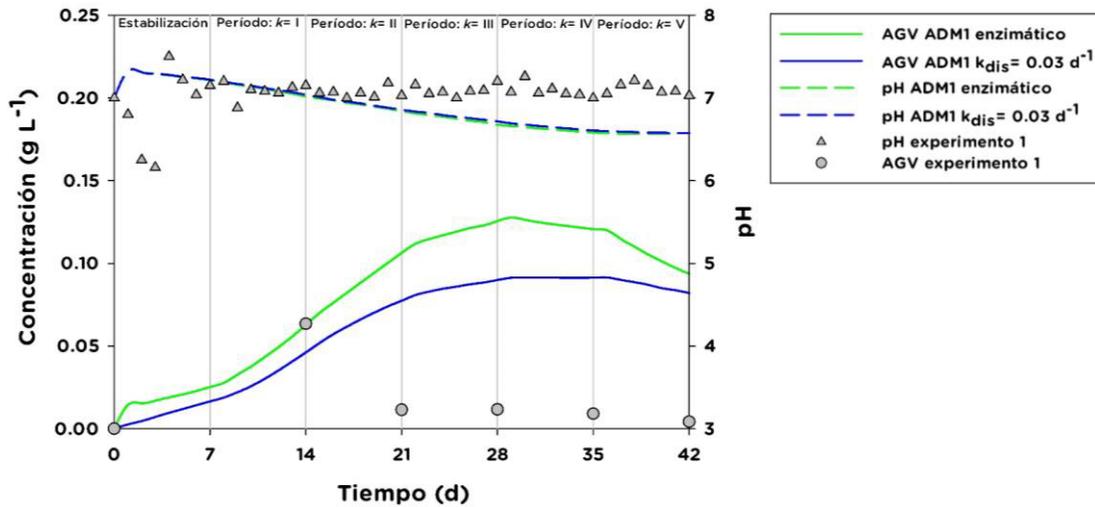
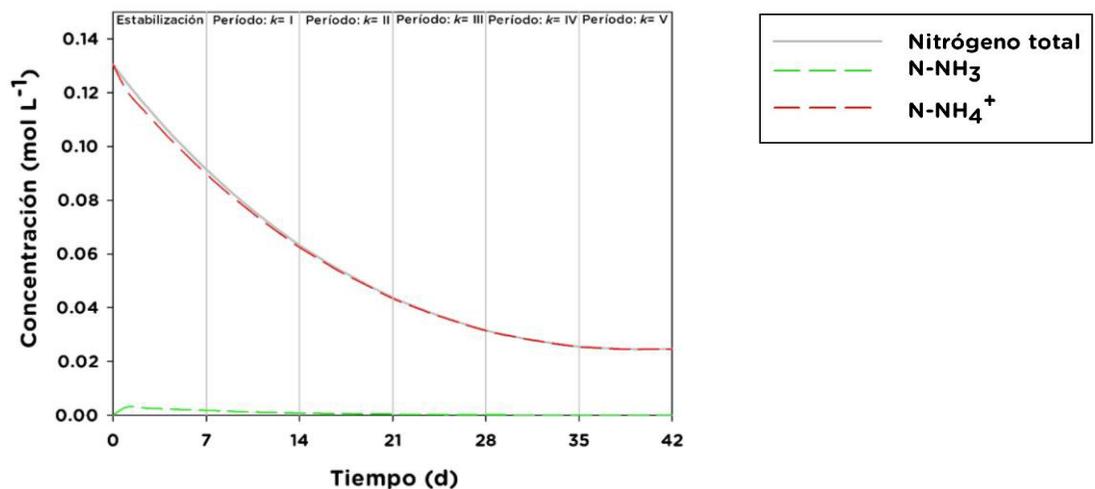


Figura 5.18. Producción de ácidos grasos volátiles (AGV) durante la codigestión de vegetales-estiércol.

En la [Figura 5.19](#) se presenta la generación de nitrógeno total en su forma de ión amonio y amoniaco en el modelo ADM1. El nitrógeno en el digestor proviene de dos fuentes: su concentración inicial en el sustrato y su liberación durante el metabolismo de los aminoácidos. Se observa como la mayoría del nitrógeno en el digestor se encuentra en forma de ión amonio, el resto es amoniaco disuelto. En el caso del ión amonio se observan altas concentraciones iniciales las cuales disminuyen paulatinamente durante los periodos $k= I-IV$, en el periodo $k= V$ la concentración del nitrógeno se estabiliza. El comportamiento del nitrógeno se asocia directamente a su concentración en la alimentación, la cual aumenta conforme aumenta la proporción de estiércol en la misma.



Grafica 5.19. Perfil de nitrógeno total del proceso de codigestión estiércol-vegetal. ADM1 $k_{dis} = 0.03 \text{ d}^{-1}$ izquierda. ADM1 enzimático derecha.

5.3.2 CASO DE ESTUDIO HIPOTÉTICO: DA DE VEGETALES

Con el objetivo de determinar el efecto del estiércol y de los vegetales en el proceso de CoDA se presenta en la [Figura 5.20](#) el caso hipotético de una DA donde se alimentan únicamente vegetales, se observa que el biogás generado proviene en su totalidad del sustrato vegetal. En los periodos $k=IV-V$ aparece una disminución de la producción biogás, reflejándose en un decremento en el biogás acumulado del 17%, en relación con la codigestión vegetales-estiércol, coincidiendo con la reducción de la producción de biogás observada experimentalmente. En lo que respecta al pH se puede apreciar el fenómeno de acidificación ($pH < 6$) presente en la simulación de DA de vegetales, se explica a que en la ausencia de estiércol, se pierde el aporte de alcalinidad por el NH_4^+ liberado durante la fermentación de los aminoácidos, provenientes de la hidrólisis del material proteico del estiércol (14.76% de los STI), tal como lo estudió [Zhang et al. \[185\]](#). Además, el estiércol posee una rica flora de microorganismos, siendo los degradadores de ácido acético (X_{aa}) los principales responsables en los cambios de acidez en el medio [\[124\]](#).

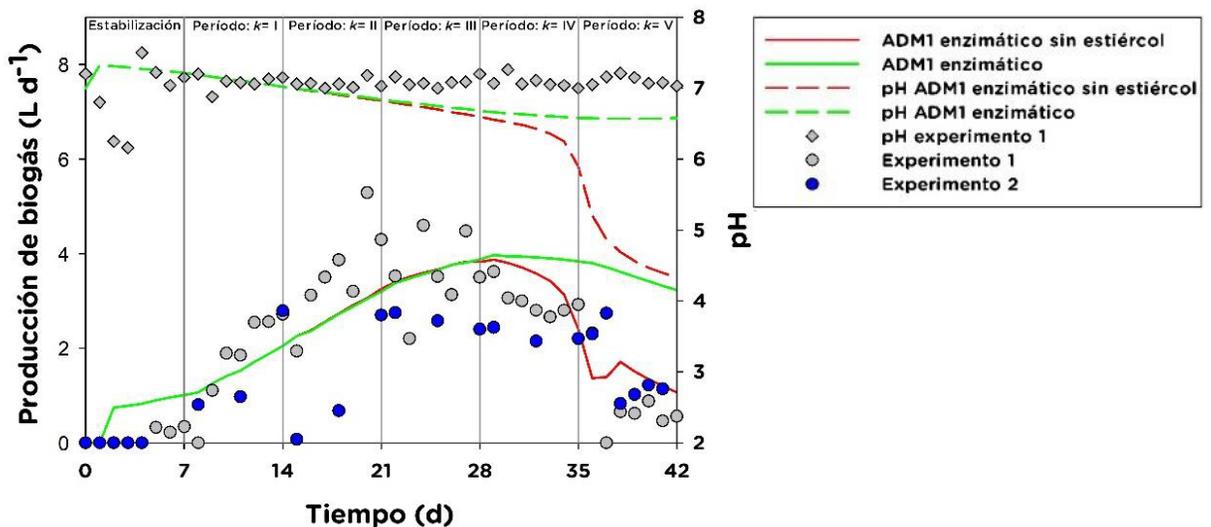


Figura 5.20. Perfiles de pH y tasas de producción de biogás durante la codigestión de mezclas vegetales-estiércol. Escenario hipotético DA de vegetales.

5.4 BIODEGRADABILIDAD DEL PROCESO DE CoDA DEL MODELO ADM1 ENZIMÁTICO

En la [tabla 5.4](#) se presentan los resultados del grado de biodegradabilidad del proceso de CoDA vegetal-estiércol y el índice de codigestión del mismo. Las unidades negativas del %DQO_{removido} indican que la DQO alimentada supera a la consumida por la biomasa en el período correspondiente. Los períodos $k=II$ y III presentan los máximos niveles de biodegradabilidad con 0.618 y 0.614, respectivamente, lo que se puede deber a los carbohidratos del sustrato vegetal, los cuales son fácilmente biodegradables. En los períodos $k=IV$ y V la biodegradabilidad disminuye a 0.586 ($k=III$) y 0.519 ($k=V$) debido a la incorporación de estiércol en la alimentación, el cual es rico en fibra (47% en base seca) no biodegradable por la flora microbiana presente en la DA.

Tabla 5.4. Biodegradabilidad del proceso de CoDA vegetal-estiércol por período de alimentación.

Parámetro	Unidades	Estabilización	Período $k=I$	Período $k=II$	Período $k=III$	Período $k=IV$	Período $k=V$
Alimentación (%vegetal-estiércol)			100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
DQO _{removida}	%	-16.19	-50.07	-23.38	-6.93	-0.99	0.51
Acidogénesis	%	0.225	0.501	0.584	0.578	0.551	0.486
Metanogénesis	%	0.023	0.051	0.068	0.092	0.124	0.157
Biodegradabilidad	%	0.239	0.53	0.618	0.614	0.586	0.519
Sólidos volátiles	g	39.48	92.4	88.2	82.6	78.4	74.2
Rendimiento	L CH ₄ gSV ⁻¹	0.084	1.03	0.11	0.16	0.18	0.17
Índice de codigestión				0.138	0.267	0.467	

Se muestra en la [tabla 5.4](#) también el índice de codigestión (CPI) y el rendimiento de metano para los períodos $k=II-IV$. Se observa que los períodos $k=III$ y IV presentan los niveles de CPI mas altos con 0.267 y 0.467, respectivamente. Estos resultados son congruentes con los rendimientos observados en dichos períodos. Los valores de CPI indican interacciones sinérgicas entre sustrato y cosustrato, en la CoDA vegetal-estiércol estas interacciones se pueden deber a la estabilización del pH de la DA de vegetales con la adición de estiércol en la alimentación. Los porcentajes de acidogénesis y metanogénesis son un indicativo de la actividad microbiana en la DA, se observa que la

acidogénesis disminuye y la metanogénesis aumenta cuando el estiércol es predominante en la alimentación, comportamiento se puede observar también en las [Figura 5.18](#).

6 CONCLUSIONES

En este trabajo se implementó y resolvió numéricamente el *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1). Se logró reproducir un proceso de DA de estiércol en un digestor batch con una concentración inicial de 10 gSV L^{-1} . Los resultados obtenidos se compararon con los reportados experimentalmente en literatura, como lo son pH, rendimiento, AGV y concentración de SV. El modelo ADM1 presenta un rendimiento de 5.36 L gSV^{-1} , presentando una diferencia de 10.66% en relación con el rendimiento reportado en literatura, 6.00 L gSV^{-1} .

Se validó la estructura matemática del modelo ADM1 mediante balance de masa donde se observó una variación del 10% en la relación de los datos de salida con los de entrada.

Según los resultados del análisis estadístico el rendimiento de metano de un proceso de DA de estiércol en un reactor batch con concentración de 10 g SV L^{-1} , depende del nivel de biodegradabilidad de su material constitutivo:

- i) Altas velocidades de hidrólisis de carbohidratos con altos niveles de biodegradabilidad conducen a efectos de inhibitorios, lo que reduce el rendimiento en un 32% en relación con los sistemas no inhibidos.
- ii) Altas velocidades de hidrólisis de proteínas generaron los rendimiento más altos observados, $1.16 \text{ L CH}_4 \text{ g SV}^{-1}$.
- iii) Una combinación entre estiércol y vegetal logro disminuir los efectos inhibitorios provocados por los carbohidratos y aumentar el rendimiento hasta en un 12%.

Se implementó un nuevo modelo de hidrólisis a la estructura matemática del ADM1, dicho modelo considera los efectos de transferencia de masa sustrato-microorganismo; de la limitada área superficial del sustrato polimérico; y el grado de colonización de las enzimas a los sustratos hidrolizables. Los resultados de la validacion presentaron un

valor de RMSEP de 2.39 con respecto a la productividad experimental de biogás. Este modelo permite un mayor entendimiento de los fenómenos de hidrólisis de la DA.

El proceso de codigestión de vegetales-estiércol con una proporción de 1:1 en base a sólidos volátiles en un digestor operado a régimen semicontinuo presentó un rendimiento de 311 mL de biogás $g\ SV^{-1}$. El modelo propuesto de hidrólisis tiene la capacidad para predecir y recomendar esta combinación. Se observó que el rendimiento y la velocidad de producción de biogás disminuyen cuando se alimenta en su mayoría estiércol, el modelo modificado explica este fenómeno en función de las relaciones entre las concentraciones de sustratos y microorganismos. La desintegración es la etapa controlante del sistema reactivo con dos periodos: i) abundancia de vegetales, microorganismo como reactivo limitante y ii) abundancia de estiércol, sustrato como reactivo limitante. La producción de biogás está principalmente asociada a la ruta de degradación de carbohidratos.

El proceso de codigestión estiércol-vegetal según el modelo ADM1 propuesto depende de:

- i) El aumento en la flora microbiana hidrolítica por la adición de un sustrato con alta biodegradabilidad, como los vegetales.
- ii) La hidrólisis enzimática del estiércol permite la liberación de amoníaco soluble que amortigua los cambios de pH provocados por la acumulación de AGV en el sistema.
- iii) La adición de estiércol en el digestor proporciona un enriquecimiento en la flora microbiana, lo que permite contrarrestar los efectos de pérdida de flora microbiana por efecto de lavado en el digestor.

7 REFERENCIAS

- [1] SIAP, “Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera,” *Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA)*, 2016. .
- [2] L. Loyon, “Overview of manure treatment in France,” *Waste Manag.*, vol. 61, pp. 516–520, 2017.
- [3] E. González-Avalos, “Methane emission factors from cattle manure in Mexico,” *Bioresour. Technol.*, vol. 80, no. 1, pp. 63–71, 2001.
- [4] Z. HE, P. H. PAGLIARI, and H. M. WALDRIP, “Applied and Environmental Chemistry of Animal Manure: A Review,” *Pedosphere*, vol. 26, no. 6, pp. 779–816, 2016.
- [5] K. Bartl, C. A. Gómez, and T. Nemecek, “Life cycle assessment of milk produced in two smallholder dairy systems in the highlands and the coast of Peru,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 13, pp. 1494–1505, Sep. 2011.
- [6] D. G. A. B. Ooninx and I. J. M. de Boer, “Environmental Impact of the Production of Mealworms as a Protein Source for Humans - A Life Cycle Assessment,” *PLoS One*, 2012.
- [7] A. B. Leytem, R. S. Dungan, D. L. Bjorneberg, and A. C. Koehn, “Emissions of Ammonia, Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide from Dairy Cattle Housing and Manure Management Systems,” *J. Environ. Qual.*, vol. 40, no. 5, p. 1383, 2011.
- [8] P. Rivas-García, J. E. Botello-Álvarez, J. E. Abel Seabra, A. C. da Silva Walter, and A. Estrada-Baltazar, “Environmental implications of anaerobic digestion for manure management in dairy farms in Mexico: a life cycle perspective,” *Environ. Technol.*, vol. 36, no. 17, pp. 2198–2209, Sep. 2015.
- [9] SEMARNAT, *Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010*, vol. 53. 2013.
- [10] K. B. Cantrell, T. Ducey, K. S. Ro, and P. G. Hunt, “Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 7941–7953, 2008.
- [11] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 55–63, 2002.
- [12] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, 2002.
- [13] K. Cantrell, K. Ro, D. Mahajan, M. Anjom, and P. G. Hunt, “Role of thermochemical conversion in livestock waste-to-energy treatments: Obstacles and opportunities,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 26, pp. 8918–8927, 2007.
- [14] T. Bridgwater, “Biomass for energy,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 86, no. 12, pp. 1755–1768, 2006.
- [15] A. V. Bridgwater and G. V. C. Peacocke, “Fast pyrolysis processes for biomass,” *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–73, 2000.
- [16] A. V. Bridgwater, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass,”

- Chem. Eng. J.*, vol. 91, no. 2–3, pp. 87–102, 2003.
- [17] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [18] A. Domínguez, J. A. Menéndez, M. Inganzo, and J. J. Pis, “Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge,” *Fuel Process. Technol.*, 2005.
- [19] M. J. Antal and M. Grønli, “The Art, Science, and Technology of Charcoal Production †,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1619–1640, Apr. 2003.
- [20] K. Ocfemia, Y. Zhang, and T. Funk, “Hydrothermal processing of swine manure into oil using a continuous reactor system: Development and testing,” *Trans. ASABE*, 2006.
- [21] S. Priyadarsan, K. Annamalai, J. M. Sweeten, S. Mukhtar, and M. T. Holtzapple, “FIXED-BED GASIFICATION OF FEEDLOT MANURE AND POULTRY LITTER BIOMASS,” *Trans. ASAE*, vol. 47, no. 5, pp. 1689–1696, 2004.
- [22] L. Cooperband, “The Art and Science of Composting A resource for farmers and compost producers,” *Univ. Wisconsin-Madison, Cent. Integr. Agric. Syst.*, pp. 1–14, 2002.
- [23] G. Füleky and S. Benedek, “Composting to Recycle Biowaste,” 2010, pp. 319–346.
- [24] G. Jaramillo and L. M. Zapata, “Aprovechamiento de los residuos orgánicos en Colombia,” Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia., 2008.
- [25] H. M. Keener, W. A. Dick, and H. A. J. Hoitink, “Composting and beneficial utilization of composted by-product materials,” in *Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products*, Madison: Soil Science Society of America Inc., 2000, pp. 315–341.
- [26] M. P. Bernal, J. A. Alburquerque, and R. Moral, “Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 22, pp. 5444–5453, 2009.
- [27] H. Insam and M. de Bertoldi, “Microbiology of the composting process,” *Compost Sci. Technol. Waste Manag. Ser.*, vol. 8, pp. 25–48, 2007.
- [28] Ó. J. Sánchez, D. A. Ospina, and S. Montoya, “Compost supplementation with nutrients and microorganisms in composting process,” no. 26, 2017.
- [29] M. L. Cayuela, M. A. Sánchez-Monedero, and A. Roig, “Evaluation of two different aeration systems for composting two-phase olive mill wastes,” *Process Biochem.*, vol. 41, no. 3, pp. 616–623, Mar. 2006.
- [30] A. Roig, A. García-Gómez, M. P. Bernal, and J. Cegarra, “Composting of the solid fraction of olive mill wastewater,” *Acta Horti.*, vol. 549, pp. 19–27, 2001.
- [31] G. Tortosa, J. A. Alburquerque, G. Ait-Baddi, and J. Cegarra, “The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste (‘alperujo’),” *J. Clean. Prod.*, vol. 26, pp. 48–55, May 2012.
- [32] N. Sasaki, K.-I. Suehara, J. Kohda, Y. Nakano, and T. Yang, “Effects of C N ratio and pH of raw materials on oil degradation efficiency in a compost fermentation process,” *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 96, no. 1, pp. 47–52, 2003.
- [33] : Robert Rynk, “On-Farm Composting Handbook,” *Monogr. Soc. Res. Child Dev.*, vol. 77, p. 132, 1992.

- [34] A. Khayer, M. Bari, C. S. Akrotos, D. V. Vayenas, and S. Pavlou, "International Biodeterioration & Biodegradation Olive mill waste composting : A review," vol. 85, 2013.
- [35] G. Alfano, C. Belli, G. Lustrato, and G. Ranalli, "Pile composting of two-phase centrifuged olive husk residues: Technical solutions and quality of cured compost," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 11, pp. 4694–4701, Jul. 2008.
- [36] M. L. Cayuela, M. A. Sánchez-Monedero, and A. Roig, "Two-phase olive mill waste composting: enhancement of the composting rate and compost quality by grape stalks addition," *Biodegradation*, vol. 21, no. 3, pp. 465–473, Jun. 2010.
- [37] Z. Droussi, V. D'orazio, M. R. Provenzano, M. Hafidi, and A. Ouatmane, "Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1281–1285, May 2009.
- [38] R. Hachicha, S. Hachicha, I. Trabelsi, S. Woodward, and T. Mechichi, "Evolution of the fatty fraction during co-composting of olive oil industry wastes with animal manure: Maturity assessment of the end product," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1382–1386, Jun. 2009.
- [39] D. P. Komilis and I. S. Tziouvaras, "A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 5, pp. 1504–1513, May 2009.
- [40] H. Dalton, "The Leeuwenhoek Lecture 2000 The natural and unnatural history of methane-oxidizing bacteria," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 360, no. 1458, pp. 1207–1222, Jun. 2005.
- [41] G. L. Sang, H. G. Jae, G. K. Hee, J. I. Oh, M. K. Young, and W. K. Si, "Optimization of methanol biosynthesis from methane using *Methylosinus trichosporium* OB3b," *Biotechnol. Lett.*, vol. 26, no. 11, pp. 947–950, 2004.
- [42] N. Basak and D. Das, "The prospect of purple non-sulfur (PNS) photosynthetic bacteria for hydrogen production: The present state of the art," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 23, no. 1, pp. 31–42, 2007.
- [43] H. FANG, H. ZHU, and T. ZHANG, "Phototrophic hydrogen production from glucose by pure and co-cultures of *Clostridium butyricum* and *Rhodobacter sphaeroides*," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 15, pp. 2223–2230, Dec. 2006.
- [44] R. Y. Li and H. H. P. Fang, "Hydrogen production characteristics of photoheterotrophic *Rubrivivax gelatinosus* L31," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 974–980, Feb. 2008.
- [45] Y. Tao, Y. He, Y. Wu, F. Liu, X. Li, and W. Zong, "Characteristics of a new photosynthetic bacterial strain for hydrogen production and its application in wastewater treatment," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 963–973, Feb. 2008.
- [46] H. Argun and F. Kargi, "Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7443–7459, 2011.
- [47] Y. Mu, H.-Q. Yu, and G. Wang, "Evaluation of three methods for enriching H₂-producing cultures from anaerobic sludge," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 40, no. 4, pp. 947–953, Mar. 2007.

- [48] C.-C. Chen, Chiu-Yue Lin, Min-Cheng Lin, "Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 58, no. 2, pp. 224–228, Jan. 2002.
- [49] C. N. Dasgupta *et al.*, "Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 19, pp. 10218–10238, Oct. 2010.
- [50] I. K. Kapdan and F. Kargi, "Bio-hydrogen production from waste materials," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 569–582, Mar. 2006.
- [51] D. B. Levin and R. Chahine, "Challenges for renewable hydrogen production from biomass," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4962–4969, May 2010.
- [52] H. Argun and F. Kargi, "Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7443–7459, Jul. 2011.
- [53] I. Ntaikou, H. N. Gavala, M. Kornaros, and G. Lyberatos, "Hydrogen production from sugars and sweet sorghum biomass using *Ruminococcus albus*," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1153–1163, Feb. 2008.
- [54] R. DATAR, J. HUANG, P. MANESS, A. MOHAGHEGHI, S. CZERNIK, and E. CHORNET, "Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 8, pp. 932–939, Jun. 2007.
- [55] M. H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. 2003.
- [56] D. J. Batstone *et al.*, "Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) Scientific and Technical Report No. 13," London, 2002.
- [57] D. J. Batstone, S. Tait, and D. Starrenburg, "Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 102, no. 5, pp. 1513–1520, Apr. 2009.
- [58] A. Mottet *et al.*, "New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model," *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 871–881, Jul. 2013.
- [59] I. Nopens *et al.*, "An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation," *Water Res.*, vol. 43, no. 7, pp. 1913–1923, 2009.
- [60] A. Galí, T. Benabdallah, S. Astals, and J. Mata-Alvarez, "Modified version of ADM1 model for agro-waste application," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 11, pp. 2783–2790, 2009.
- [61] S. D. Minteer, *Handbook of Biofuels Production*. 2011.
- [62] A. J. Ward, P. J. Hobbs, P. J. Holliman, and D. L. Jones, "Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 7928–7940, 2008.
- [63] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, and G. Ren, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 540–555, 2015.
- [64] M. Kumar, Y.-L. Ou, and J.-G. Lin, "Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 4, pp. 602–609, Apr. 2010.

- [65] N. Zhu, "Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 1, pp. 9–13, 2007.
- [66] T. Zhang *et al.*, "Biogas Production by Co-Digestion of Goat Manure with Three Crop Residues," *PLoS One*, vol. 8, no. 6, p. e66845, Jun. 2013.
- [67] A. Puñal, "Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors," *Water Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 2614–2619, Jun. 2000.
- [68] H. YEN and D. BRUNE, "Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 1, pp. 130–134, Jan. 2007.
- [69] X. Li, L. Li, M. Zheng, G. Fu, and J. S. Lar, "Anaerobic Co-Digestion of Cattle Manure with Corn Stover Pretreated by Sodium Hydroxide for Efficient Biogas Production," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 9, pp. 4635–4639, Sep. 2009.
- [70] I. Angelidaki and B. K. Ahring, "Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure.," *Water Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 189–94, 2000.
- [71] J. L. Rico, H. García, C. Rico, and I. Tejero, "Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 5, pp. 971–979, Mar. 2007.
- [72] M. E. Himmel *et al.*, "Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production," *Science (80-.)*, vol. 315, no. 5813, pp. 804–807, 2007.
- [73] K. Koch, M. Lübken, T. Gehring, M. Wichern, and H. Horn, "Biogas from grass silage - Measurements and modeling with ADM1," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 21, pp. 8158–8165, 2010.
- [74] J. Bekkering, A. A. Broekhuis, and W. J. T. van Gemert, "Optimisation of a green gas supply chain - A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 2, pp. 450–456, 2010.
- [75] K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, and X. Lu, "Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. March, pp. 0–1, 2016.
- [76] H. J. Kim, Y. G. Choi, G. D. Kim, S. H. Kim, and T. H. Chung, "Effect of enzymatic pretreatment on solubilization and volatile fatty acid production in fermentation of food waste.," *Water Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10–11, pp. 51–9, 2005.
- [77] Q. Lin, J. De Vrieze, J. Li, and X. Li, "Temperature affects microbial abundance, activity and interactions in anaerobic digestion," *Bioresour. Technol.*, vol. 209, pp. 228–236, 2016.
- [78] J. K. Kim, B. R. Oh, Y. N. Chun, and S. W. Kim, "Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste," vol. 102, no. 4, pp. 328–332, 2006.
- [79] H. Bouallagui, O. Haouari, Y. Touhami, R. Ben Cheikh, L. Marouani, and M. Hamdi, "Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste," *Process Biochem.*, vol. 39, no. 12, pp. 2143–2148, 2004.
- [80] Q. Lin *et al.*, "Temperature regulates deterministic processes and the succession of microbial interactions in anaerobic digestion process," *Water Res.*, vol. 123, pp. 134–143, 2017.
- [81] I. S. Zarkadas, A. S. Sofikiti, E. A. Voudrias, and G. A. Pilidis, "Thermophilic anaerobic

- digestion of pasteurised food wastes and dairy cattle manure in batch and large volume laboratory digesters: Focussing on mixing ratios,” *Renew. Energy*, vol. 80, pp. 432–440, 2015.
- [82] I. Angelidaki and B. . Ahring, “Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature,” *Water Res.*, vol. 28, no. 3, pp. 727–731, Mar. 1994.
- [83] H. O. Buhr and J. F. Andrews, “The thermophilic anaerobic digestion process,” *Water Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 129–143, Jan. 1977.
- [84] M. E. Inc, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. New York, N.Y: McGraw-Hill, 2003.
- [85] T. Forster-Carneiro, M. Pérez, and L. I. Romero, “Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 15, pp. 6994–7002, 2008.
- [86] I. Angelidaki and B. K. Ahring, “Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 38, no. 4, pp. 172–177, Jan. 1993.
- [87] A. G. Hashimoto, “Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes,” *Agric. Wastes*, vol. 17, no. 4, pp. 241–261, 1986.
- [88] G. Zeeman, W. M. Wiegant, M. E. Koster-Treffers, and G. Lettinga, “The influence of the total-ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure,” *Agric. Wastes*, vol. 14, no. 1, pp. 19–35, 1985.
- [89] P. Jha and S. Schmidt, “Reappraisal of chemical interference in anaerobic digestion processes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, no. November 2016, pp. 954–971, 2017.
- [90] H. Wang, I. A. Fotidis, and I. Angelidaki, “Ammonia effect on hydrogenotrophic methanogens and syntrophic acetate-oxidizing bacteria,” *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 91, no. 11, p. fiv130, Nov. 2015.
- [91] S. K. Bhattacharya, V. Uberoi, R. L. Madura, and M. R. Haghghi-Podeh, “Effect of Cobalt on Methanogenesis,” *Environ. Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 271–278, Mar. 1995.
- [92] M. Soubes, L. Muxí, A. Fernández, S. Tarlera, and M. Queirolo, “Inhibition of methanogenesis from acetate by Cr+3 and ammonia,” *Biotechnol. Lett.*, 1994.
- [93] C. Zhang, Q. Yuan, and Y. Lu, “Inhibitory effects of ammonia on methanogen mcrA transcripts in anaerobic digester sludge,” *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 87, no. 2, pp. 368–377, Feb. 2014.
- [94] S. Kato, K. Sasaki, K. Watanabe, I. Yumoto, and Y. Kamagata, “Physiological and Transcriptomic Analyses of the Thermophilic, Aceticlastic Methanogen *Methanosaeta thermophila* Responding to Ammonia Stress,” *Microbes Environ.*, vol. 29, no. 2, pp. 162–167, 2014.
- [95] J. De Vrieze, M. Coma, M. Debeuckelaere, P. Van der Meeren, and K. Rabaey, “High salinity in molasses wastewaters shifts anaerobic digestion to carboxylate production,” *Water Res.*, vol. 98, pp. 293–301, Jul. 2016.
- [96] R. F. Hickey, J. Vanderwielen, and M. S. Switzenbaum, “The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion,” *Water Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 207–218, Feb. 1989.
- [97] K. F. Jarrell, M. Saulnier, and A. Ley, “Inhibition of methanogenesis in pure cultures by

- ammonia, fatty acids, and heavy metals, and protection against heavy metal toxicity by sewage sludge,” *Can. J. Microbiol.*, vol. 33, no. 6, pp. 551–4, Jun. 1987.
- [98] C.-Y. Lin, “Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion,” *Water Res.*, vol. 26, no. 2, pp. 177–183, 1992.
- [99] C.-Y. Lin and C.-C. Chen, “Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule,” *Water Res.*, vol. 33, no. 2, pp. 409–416, Feb. 1999.
- [100] G. Zayed and J. Winter, “Inhibition of methane production from whey by heavy metals-- protective effect of sulfide,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 53, no. 6, pp. 726–31, Jun. 2000.
- [101] L. Altaş, “Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1551–1556, Mar. 2009.
- [102] S. S. Block, *Disinfection, sterilization, and preservation*. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991.
- [103] B. Ünal, V. R. Perry, M. Sheth, V. Gomez-Alvarez, K.-J. Chin, and K. Nüsslein, “Trace Elements Affect Methanogenic Activity and Diversity in Enrichments from Subsurface Coal Bed Produced Water,” *Front. Microbiol.*, vol. 3, 2012.
- [104] A. F. M. van Velsen, G. Lettinga, and D. den (Landbouwhogeschool W. (Netherlands). V. W. Ottelander, “Anaerobic digestion of piggery waste, 3: influence of temperature [water purification],” *Netherlands J. Agric. Sci.*, vol. v. 27, 1979.
- [105] C. Gallert and J. Winter, “Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic waste: effect of ammonia on glucose degradation and methane production,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 48, pp. 405–410, 1997.
- [106] S. Sung and T. Liu, “Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion,” *Chemosphere*, vol. 53, no. 1, pp. 43–52, Oct. 2003.
- [107] M. Belmonte, C. F. Hsieh, C. Figueroa, J. L. Campos, and G. Vidal, “Effect of free ammonia nitrogen on the methanogenic activity of swine wastewater,” *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 14, no. 3, 2011.
- [108] R. Borja, E. Sanchez, and P. (Instituto de la G. (C. S. I. C.). A. P. G. T. 4 Weiland E-41012 Sevilla (Spain)), “Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors,” *Process Biochem. (United Kingdom)*, vol. v. 31, 1996.
- [109] K. H. HANSEN, I. ANGELIDAKI, and B. K. AHRING, “ANAEROBIC DIGESTION OF SWINE MANURE: INHIBITION BY AMMONIA,” *Water Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 5–12, Jan. 1998.
- [110] J. Lindmark, E. Thorin, R. Bel Fdhila, and E. Dahlquist, “Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 1030–1047, 2014.
- [111] P. G. Stroot, K. D. McMahon, R. I. Mackie, and L. Raskin, “Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions - II: Microbial population dynamics,” *Water Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 1804–1816, 2001.
- [112] R. A. Hoffmann, M. L. Garcia, M. Veskivar, K. Karim, M. H. Al-Dahhan, and L. T. Angenent, “Effect of shear on performance and microbial ecology of continuously stirred anaerobic digesters treating animal manure,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 100, no. 1, pp. 38–48, 2008.

- [113] M. Carlsson and M. Uldal, "Substrathandbok för biogasproduktion," *Sgc*, vol. nr 200, 2009.
- [114] J. Chen, X. Li, Y. Liu, B. Zhu, H. Yuan, and Y. Pang, "Effect of mixing rates on anaerobic digestion performance of rice straw," *Nongye Gongcheng Xuebao/Trans Chin Soc Agric Eng (In Chinese)*, vol. 27, 2011.
- [115] K. Karim, R. Hoffmann, K. T. Klasson, and M. H. Al-Dahhan, "Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing," *Water Res.*, vol. 39, no. 15, pp. 3597–3606, 2005.
- [116] S. A. Neshat, M. Mohammadi, G. D. Najafpour, and P. Lahijani, "Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. May, pp. 308–322, 2017.
- [117] C. LIU, X. YUAN, G. ZENG, W. LI, and J. LI, "Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 4, pp. 882–888, Mar. 2008.
- [118] H. J. Bendixen, "Safeguards against pathogens in danish biogas plants," *Water Sci. Technol.*, vol. 30, no. 12, p. 171 LP-180, Dec. 1994.
- [119] B. Lund, V. F. Jensen, P. Have, and B. Ahring, "Inactivation of virus during anaerobic digestion of manure in laboratory scale biogas reactors," *Antonie Van Leeuwenboek*, vol. 69, no. 1, pp. 25–31, 1996.
- [120] L. Sahlström, "A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants," *Bioresour. Technol.*, vol. 87, no. 2, pp. 161–166, 2003.
- [121] E. Smet, H. Van Langenhove, and I. De Bo, "The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste," *Atmos. Environ.*, vol. 33, no. 8, pp. 1295–1303, 1999.
- [122] S. Tafdrup, "Viable energy production and waste recycling from anaerobic digestion of manure and other biomass materials," *Biomass and Bioenergy*, vol. 9, no. 1–5, pp. 303–314, 1995.
- [123] F. Tufaner and Y. Avşar, "Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: a review," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 9, pp. 2303–2312, Sep. 2016.
- [124] P. Rivas-García, J. E. Botello-Álvarez, A. Estrada-Baltazar, and J. L. Navarrete-Bolaños, "Numerical study of microbial population dynamics in anaerobic digestion through the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)," *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 87–92, 2013.
- [125] K. Boe and I. Angelidaki, "Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure," *Water Res.*, vol. 43, no. 1, pp. 166–172, Jan. 2009.
- [126] M. J. McInerney, "Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins," in *In A. J. B. Zehnder (ed.), Biology of anaerobic microorganisms*, New York, N.Y: John Wiley & Sons, 1988, pp. 373–415.
- [127] L. Feng, R. Wahid, A. J. Ward, and H. B. Møller, "Anaerobic co-digestion of cattle manure and meadow grass: Effect of serial configurations of continuous stirred tank reactors (CSTRs)," *Biosyst. Eng.*, vol. 160, pp. 1–11, 2017.
- [128] S. Astals, M. Ariso, A. Galí, and J. Mata-Alvarez, "Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 4, pp.

- 1091–1096, 2011.
- [129] J. Mata-Alvarez, J. Dosta, M. S. Romero-Güiza, X. Fonoll, M. Peces, and S. Astals, “A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 36, pp. 412–427, 2014.
- [130] S. Astals, D. J. Batstone, J. Mata-Alvarez, and P. D. Jensen, “Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes,” *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 421–427, 2014.
- [131] J. B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, and P. Oleskowicz-Popiel, “The future of anaerobic digestion and biogas utilization,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 22, pp. 5478–5484, 2009.
- [132] J. H. Ebner, R. A. Labatut, J. S. Lodge, A. A. Williamson, and T. A. Trabold, “Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects,” *Waste Manag.*, vol. 52, pp. 286–294, 2016.
- [133] D. Divya, L. R. Gopinath, and P. Merlin Christy, “A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, no. June, pp. 690–699, 2015.
- [134] E. Comino, M. Rosso, and V. Riggio, “Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 9, pp. 3013–3019, May 2010.
- [135] Q. Zhang, J. Hu, and D. J. Lee, “Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates,” *Renew. Energy*, vol. 98, pp. 108–119, 2016.
- [136] A. Donoso-Bravo, J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, C. A. Aceves-Lara, and A. Vande Wouwer, “Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review,” *Water Res.*, vol. 45, no. 17, pp. 5347–5364, 2011.
- [137] R. E. Speece, “Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 9, p. 416A–427A, Sep. 1983.
- [138] J. a Eastman and J. F. Ferguson, “Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion,” *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1981.
- [139] D. T. Hill, “A Comprehensive Dynamic Model for Animal Waste Methanogenesis,” *Trans. ASAE*, vol. 25, no. 5, pp. 1374–1380, 1982.
- [140] D. J. Costello, P. F. Greenfield, and P. L. Lee, “Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor—I. Model derivation,” *Water Res.*, vol. 25, no. 7, pp. 847–858, Jul. 1991.
- [141] V. A. Vavilin, S. V. Rytov, and L. Y. Lokshina, “A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter,” *Bioresour. Technol.*, vol. 56, no. 2–3, pp. 229–237, 1996.
- [142] M. A. Schoen *et al.*, “Population dynamics at digester overload conditions,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 23, pp. 5648–5655, 2009.
- [143] R. Kleerebezem and M. C. M. van Loosdrecht, “Critical analysis of some concepts proposed in ADM1,” *Water Sci. Technol.*, vol. 54, no. 4, pp. 51–7, 2006.
- [144] E. Klimiuk, Z. M. Gusiatin, Bulkowska, T. Pokój, and S. Rynkowska, “ADM1-based modeling of anaerobic codigestion of maize silage and cattle manure – a feedstock characterisation for model implementation (part I) / Modelowanie kofermentacji

- kiszonki kukurydzy i obornika bydłowego za pomocą ADM1 – charakterystyka wsadu suro,” *Arch. Environ. Prot.*, vol. 41, no. 3, 2015.
- [145] S. García-Gen, J. M. Lema, and J. Rodríguez, “Generalised modelling approach for anaerobic co-digestion of fermentable substrates,” *Bioresour. Technol.*, vol. 147, pp. 525–533, 2013.
- [146] K. Derbal, M. Bencheikh-lehocine, F. Cecchi, A. H. Meniai, and P. Pavan, “Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 4, pp. 1539–1543, 2009.
- [147] J. Lauwers, L. Appels, I. P. Thompson, J. Degrevé, J. F. Van Impe, and R. Dewil, “Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 383–402, 2013.
- [148] B. K. V Penumathsa *et al.*, “ADM1 can be applied to continuous bio-hydrogen production using a variable stoichiometry approach,” *Water Res.*, vol. 42, no. 16, pp. 4379–4385, 2008.
- [149] B. R. H. Peiris, P. G. Rathnasiri, J. E. Johansen, A. Kuhn, and R. Bakke, “ADM1 simulations of hydrogen production,” *Water Sci. Technol.*, vol. 53, no. 8, pp. 129–137, 2006.
- [150] B. Wett, A. Eladawy, and M. Ogurek, “Description of nitrogen incorporation and release in ADM1,” *Water Sci. Technol.*, vol. 54, no. 4, pp. 67–76, 2006.
- [151] R. K. Dereli, M. E. Ersahin, H. Ozgun, I. Ozturk, and A. F. Aydin, “Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: Opium alkaloid effluents,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, pp. 89–94, 2010.
- [152] B. Fezzani and R. Ben Cheikh, “Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenol compounds biodegradation processes for simulating the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at mesophilic temperature,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1430–1438, Dec. 2009.
- [153] V. Fedorovich, P. Lens, and S. Kalyuzhnyi, “Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with Processes of sulfate reduction,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 33–45, 2003.
- [154] U. Zaher and S. Chen, “Interfacing the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (Adm1) With Manure and Solid Waste Characteristics,” *Water Environ. Found.*, vol. 1, no. 1, pp. 3162–3175, 2006.
- [155] V. Gadhamshetty, Y. Arudchelvam, N. Nirmalakhandan, and D. C. Johnson, “Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 479–490, 2010.
- [156] B. E. Rotter, D. A. Barry, J. I. Gerhard, and J. S. Small, “Parameter and process significance in mechanistic modeling of cellulose hydrolysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5738–5748, 2008.
- [157] J. E. Rivas-García, Pasiano; Estrada-Baltazar, Alejandro; Botello-Álvarez, “Evaluación ambiental y modelado matemático de los procesos de digestión de residuos en la producción lechera en el Estado de Guanajuato,” Instituto Tecnológico de Celaya, 2014.
- [158] N. . Panikov, “Microbial Growth Kinetics,” *Princ. Ferment. Technol.*, p. 216, 1995.

- [159] Y. Wang and F. Witorsa, "Application of Contois, Tessier, and first-order kinetics for modeling and simulation of a composting decomposition process," *Bioresour. Technol.*, vol. 220, pp. 384–393, 2016.
- [160] D. E. Contois, "Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures.," *J. Gen. Microbiol.*, vol. 21, no. 1959, pp. 40–50, 1959.
- [161] S. Astals, M. Esteban-Gutiérrez, T. Fernández-Arévalo, E. Aymerich, J. L. García-Heras, and J. Mata-Alvarez, "Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study," *Water Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 6033–6043, 2013.
- [162] Norma Mexicana, "NMX-F-083-1986. Alimentos. Determinación De Humedad En Alimentos," *Normas Mex. Dir. Gen. Normas*, 1986.
- [163] Norma Mexicana, "NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba," *Normas Mex. Dir. Gen. Normas*, 2001.
- [164] Norma Mexicana, "NMX-F-068-1980. Alimentos. Determinación de proteínas," *Normas Mex. Dir. Gen. Normas*, 1980.
- [165] Norma Mexicana, "NMX-AA-005-SCFI-2013. Análisis de agua. Medición de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba," *Normas Mex. Dir. Gen. Normas*, 2013.
- [166] Norma Mexicana, "NMX-F-090-S-1978. Determinación de fibra cruda en alimentos," *Normas Mex. Dir. Gen. Normas*, 1978.
- [167] Norma Mexicana, "NMX-AA-036-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba," *Normas Mex. Dir. Gen. Normas*, 2001.
- [168] W. J. Parker, "Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 16, pp. 1832–1842, 2005.
- [169] F. Blumensaat and J. Keller, "Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)," *Water Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 171–183, 2005.
- [170] C. Rosen and U. Jeppsson, "Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework," Lund, Sweden., 2006.
- [171] USDA, "USDA Food Composition Databases," 2017. [Online]. Available: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/search>. [Accessed: 01-Mar-2017].
- [172] L. M. Safley and P. W. Westerman, "Biogas production from anaerobic lagoons," *Biol. Wastes*, vol. 23, no. 3, pp. 181–193, Jan. 1988.
- [173] L. M. Safley and P. W. Westerman, "Performance of a dairy manure anaerobic lagoon," *Bioresour. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 43–52, Jan. 1992.
- [174] J. B. K. Park and R. J. Craggs, "Biogas production from anaerobic waste stabilisation ponds treating dairy and piggery wastewater in New Zealand," *Water Sci. Technol.*, vol. 55, no. 11, pp. 257–264, 2007.
- [175] P. Lusk and A. Wiselogle, "Methane recovery from animal manures: The current opportunities casebook," *Natl. Renew. Energy Lab. Golden*, 1998.

- [176] B. F. Pain, R. West, B. Oliver, and D. L. Hawkes, "Mesophilic anaerobic digestion of dairy cow slurry on a farm scale: First comparisons between digestion before and after solids separation," *J. Agric. Eng. Res.*, vol. 29, no. 3, pp. 249–256, Apr. 1984.
- [177] H. Yan *et al.*, "Study on biomethane production and biodegradability of different leafy vegetables in anaerobic digestion," *AMB Express*, vol. 7, no. 1, p. 27, Dec. 2017.
- [178] H. M. El-Mashad and R. Zhang, "Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 11, pp. 4021–4028, Jun. 2010.
- [179] A. Lehtomäki, S. Huttunen, and J. A. Rintala, "Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 51, no. 3, pp. 591–609, Sep. 2007.
- [180] M. Macias-Corral *et al.*, "Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 8288–8293, 2008.
- [181] H. Hartmann and B. K. Ahring, "Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure," *Water Res.*, vol. 39, no. 8, pp. 1543–1552, 2005.
- [182] C. Zhang, G. Xiao, L. Peng, H. Su, and T. Tan, "The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure," *Bioresour. Technol.*, vol. 129, pp. 170–176, Feb. 2013.
- [183] K. Schügerl, *Bioreaction Engineering*. Otto Salle Verlag GmbH & Co. Switzerland, 1985.
- [184] E. L. Madsen, C. J. Hurst, R. L. Crawford, G. R. Knudsen, and L. D. McInerney, M. J. Stetzenbach, "Methods for determining biodegradability," in *In: Manual of Environmental Microbiology*, (ed.), American Society of Microbiology, New York, N.Y., 2001.
- [185] C. Zhang, G. Xiao, L. Peng, H. Su, and T. Tan, "The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure," *Bioresour. Technol.*, vol. 129, pp. 170–176, 2013.
- [186] FDA, "https://www.fda.gov," 2017. [Online]. Available: <https://www.fda.gov/>. [Accessed: 24-Aug-2017].