

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Santiago-Chile



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

**PROPUESTA DE ESTRATEGIA DE PUESTA EN MARCHA Y OPERACIÓN
PARA UN REACTOR ANAEROBIO DE TRATAMIENTO DE ALPERUJO**

Daniela Del Pilar Corvalán Martínez

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor Guía: Dra. Andrea Carvajal Guevara
Profesora Co-Referente: Dra. Carolyn Palma Toloza

2018

“Material de referencia, su uso no involucra responsabilidad del autor o de la Institución”

Agradecimientos

La realización de este trabajo fue gracias al Proyecto PIL 18.26 titulado “Estudio de valorización del residuo de la industria olivícola en una biorrefinería”. Adicionalmente se agradece a las empresas Agroindustrial Valle Arriba S.A. y EcoRiles S.A por la facilitación de los residuos olivícolas e inóculo respectivamente, utilizados en este estudio.

A la profesora Andrea Carvajal y a todos los que conforman el equipo de apoyo académico.

Al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a toda mi familia que me acompañó en cada etapa de este viaje a lo largo de mi carrera.

A mi mamá por estar siempre y más, a mi papá por incentivar me siempre a nuevos desafíos y demostrarme mis capacidades, a mi hermano simplemente por ser el mejor, a Karla por su cariño y apoyo, a mi sobrina por ser la más regalona e inteligente de la casa. En especial, también le dedico este trabajo a quien me acompaña y con quién he compartido cada alegría y frustración en los últimos años, mi Seba.

Le dedico también este trabajo en forma de agradecimiento por todos los buenos momentos vividos, a cada uno de mis amigos que me acompañó durante mi paso por la universidad, a los que conocí en plan común y química: Ro, Caro, Vale, Silvana, Mela, Fran, DaniG, Miguel, Vale Duarte, Mirko, Erick, Alex, Brito y Cris. Gracias a todos ellos por haber sido un apoyo y haber formado parte de los mejores recuerdos que tendré de esta etapa para toda mi vida.

Finalmente, le agradezco y dedico este trabajo a Dios por regalarme lo mejor: el amor de mi familia, personas maravillosas que me rodean y la posibilidad de hacer lo que me gusta.

Contenido

1	Introducción	12
1.1	Industria Olivícola.....	12
1.1.1	Industria Olivícola en Chile	12
1.1.2	Proceso Productivo.....	13
1.1.3	Residuos Olivícolas	15
1.2	Digestión Anaerobia	16
1.2.1	Hidrólisis	17
1.2.2	Acidogénesis.....	18
1.2.3	Acetogénesis.....	18
1.2.4	Metanogénesis	18
1.3	Principales factores que Controlan e Inhiben la Digestión Anaerobia	18
1.3.1	Temperatura.....	18
1.3.2	pH	19
1.3.3	Amoníaco.....	19
1.3.4	Compuestos Fenólicos	19
1.4	Tipos de Reactores	20
1.4.1	Según Almacenamiento del Gas	20
1.4.2	Según Materiales de Construcción	21
1.4.3	Según su Forma	21
1.4.4	Según su posición respecto a la superficie	22
1.4.5	Según Modelo.....	22
1.5	Parámetros Operacionales del Proceso de Digestión Anaerobia.....	24
1.5.1	Tiempo de Retención Hidráulica (TRH)	24
1.5.2	Velocidad de Carga Orgánica (OLR: Organic Loading Rate).....	24
1.5.3	Regulación de Temperatura	24
1.5.4	Recirculación	25
1.5.5	Alcalinidad	25
2	Objetivos	27
3	Procedimiento Experimental.....	28
3.1	Materiales	28
3.1.1	Inóculo.....	28

3.1.2	Sustrato	28
3.2	Caracterización	28
3.2.1	Inóculo.....	28
3.2.2	Alperujo.....	29
3.3	Variables a controlar	29
3.3.1	Tiempo de Retención Hidráulica (TRH).....	29
3.3.2	Recirculación (Rr).....	30
3.3.3	Velocidad de Carga Orgánica (OLR)	30
3.3.4	Temperatura.....	31
3.4	Descripción de Puestas en Marcha	31
3.4.1	Construcción de Reactor.....	31
3.4.2	Arranque.....	31
3.4.3	Operación	32
3.5	Métodos Analíticos.....	34
3.5.1	Biogás (Cuantificación)	34
3.5.2	Biogás (Composición)	34
3.5.3	Alcalinidad Parcial.....	34
3.5.4	Alcalinidad Total	34
3.5.5	Ratio de alcalinidad	35
3.5.6	Ácidos Grasos Volátiles (AGV's).....	35
3.5.7	Determinación de Sólidos Totales (ST)	35
3.5.8	Determinación de Sólidos Volátiles (SV).....	35
3.5.9	Fenoles	35
3.5.10	Nitrógeno Amoniacal.....	36
3.5.11	Nitrógeno Kjeldahl.....	36
4	Resultados & Discusiones.....	37
4.1	Caracterización Materiales	37
4.1.1	Inóculo.....	37
4.1.2	Alperujo.....	37
4.2	Identificación de Inhibidores	37
4.2.1	pH: Arranque nº1.....	37
4.2.2	Efecto de Inhibidores propios del Alperujo: Arranque nº2.....	38
4.3	Efecto de Inhibidores propios del Alperujo: Arranque nº3.....	41

4.3.1	pH	42
4.3.2	Fenoles	43
4.3.3	Amoniaco.....	44
5	Conclusiones	47
6	Referencias.....	48
7	Anexos.....	51
7.1	Reactivos Utilizados durante el estudio.....	51
7.1.1	Equipos	51
7.2	Detalle de Arranques Propuestos	52
7.2.1	Acondicionamiento de Reactor Acrílico	52
7.2.2	Primer Arranque: Adaptación Bidón.....	53
7.2.3	Segundo Arranque	54
7.2.4	Tercer Arranque	55
7.3	Volumen Normal: biogás con Ritter	58
7.4	Alcalinidad	59
7.4.1	Ratio Alcalinidad	59
7.5	Ácidos Grasos Volátiles (AGVs).....	59
7.6	Porcentaje de Sólidos Totales.....	60
7.7	Porcentaje de Sólidos Volátiles	60
7.8	Concentración de Fenoles	60
7.9	Nitrógeno Amoniacal y Nitrógeno Kjeldahl	61
7.10	Recirculación	62
7.11	Mediciones Segundo Arranque	63
7.12	Tercer Arranque	66
7.12.1	Reactor Semi-Batch	66
7.12.2	Reactor Semi-Continuo Tipo PFR	70

Índice de Figuras

Figura 1.-Izquierda:(A) Centrifuga horizontal de dos fases; Derecha: (B) Centrifuga horizontal de tres fases (Pieralisi, 2018).....	14
Figura 2.-Etapas del proceso de digestión anaerobia (AINIA, 2015).....	17
Figura 3.-Ejemplos de compuestos fenólicos simples. (A) Fenol; (B) Catecol; (C) Hidroquinona; (D) p-clorofenol; (E) m-cresol.	19
Figura 4.-Tipos de reactores según la forma de almacenamiento de gas. (A) Digestor de Cúpula Fija. (B) Digestor de Cúpula Móvil. (C) Digestor con Gasómetro de Plástico. (D) Digestor con Depósito de Gas Flotante.(Guevara, 1996).	21
Figura 5.- Tipos de reactores según su forma. (A) Cámara Vertical Cilíndrica. (B) Cámara Esférica. (C) Cámara Ovalada. (D)Cámara Cuadrada. (E) Cámara Rectangular.(Guevara, 1996).....	22
Figura 6.-Dibujo de digestor tipo chino.(Red de Multiservicios Regionales de Perú, 2018).	23
Figura 7.- Dibujo de digestor tipo hindú (FUNDESYRAM, 2017).	23
Figura 8.- Diagrama explicativo del reactor utilizado. El flujometro del diagrama representa al medidor volumétrico de gas utilizado para cuantificar el biogás (marca Ritter) y la válvula corresponde a una pinza Mohr.	29
Figura 9.-Producción de biogás medida durante el arranque I.....	38
Figura 10.- Desde el día cero a 4 ^{to} día, corresponde a aclimatación. Primera línea roja: Desde 5 ^{to} día comenzó la alimentación. Segunda línea roja: Desde día 34 (inclusive) de dejó de alimentar el reactor.....	39
Figura 11.-Izquierda: Valores de factor Alpha durante el mismo periodo. Primera línea roja: representa el día que comenzó la alimentación. Segunda línea roja: día que se dejó de alimentar el reactor. Derecha: Valores de pH durante el segundo arranque	39
Figura 12.- Porcentaje de sólidos totales y volátiles en el efluente del reactor. Primera línea roja: representa el día que comenzó la alimentación. Segunda línea roja: día que se dejó de alimentar el reactor.....	40
Figura 13.- Producción de metano durante la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio de la alimentación asociado a cada OLR estudiado.	42
Figura 14.- Izquierda: Valores de pH. Derecha: valores de ratio de alcalinidad para cada etapa de la experimentación. Cada línea roja vertical indica un cambio en la alimentación del sistema.	43
Figura 15.- Izquierda: Concentración de fenoles en la muestra de efluente. Derecha: Concentración de fenoles de la alimentación en cada etapa a diferentes OLR. Cada línea roja indica cambio de OLR según se indica en la figura.	44
Figura 16.-Izquierda: porcentaje de sólidos volátiles en el efluente del reactor. Derecha: concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente del reactor. Cada línea roja corresponde al inicio de cada etapa de cambio en las velocidades de carga orgánica, previo a la primera línea corresponde al periodo de adaptación del reactor.	45
Figura 17.-Izquierda: Estructura de acrílico que se adaptaría como reactor tipo PFR. Derecha: Prueba de estanqueidad de agua.	52
Figura 18.-Prueba de fugo del reactor por sumersión.....	53
Figura 19.-Reactor artesanal realizado con la adaptación de un bidón lechero de 5 [L].	53
Figura 20.-Izquierda: Adaptación de reactor semi-batch de vidrio en reactor semi-continuo de carga periódica. Derecha: Montaje de reactor semi-continuo.....	55

Figura 21.-Segundo reactor construido a partir de frasco PET.	57
Figura 22.-Curva de calibración en duplicado para fenoles.	61
Figura 23.-(a) Distribución de tiempo de residencia para un reactor tipo flujo pistón. (b) Distribución de tiempo de residencia para un reactor de mezcla perfecta (Fogler, 2008).	62
Figura 24.-Simulación de distribución de tiempos de residencia para distintos valores de razón de recirculación. Todos los caos anteriores simulan un tiempo de retención hidráulico externo de 30[d].....	62
Figura 25.-Biogás acumulado durante el segundo montaje realizado a condiciones normales de presión y temperatura. Primera línea roja: indica el comienzo de la alimentación al sistema. Segunda línea roja: indica el cese de la alimentación.	64
Figura 26.-Producción periódica de biogás durante el segundo montaje. Primera línea roja: indica el comienzo de la alimentación al sistema. Segunda línea roja: indica el cese de la alimentación ..	64
Figura 27.-Productividad de metano producido a lo largo de la experimentación. Primera línea roja: indica el comienzo de la alimentación al sistema. Segunda línea roja: indica el cese de la alimentación	65
Figura 28.- Alcalinidad parcial y tota del sistema durante el segundo montaje. Línea roja indica día de cese de alimentación al sistema.	65
Figura 29.- Concentración de AGV de las muestras sacadas de forma periódica del reactor durante el segundo montaje. Línea roja indica día de cese de alimentación al sistema.	66
Figura 30.-Izquierda: Producción de metano acumulado durante la experimentación. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema. Derecha: Producción de metano diario.....	66
Figura 31.- Productividad de metano en el tercer arranque para el reactor semi-batch. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.	67
Figura 32.-Izquierda: valores de pH durante la experimentación. Derecha: valores de ratio de alcalinidad durante la experimentación. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.	67
Figura 33.-Izquierda: porcentaje de solidos volátiles en el efluente del reactor. Derecha: concentración de nitrógeno amoniacal durante la experimentación. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.	68
Figura 34.- Concentración de fenoles en operación de reactor semi-batch. Previo a la línea roja vertical corresponde al periodo de adaptación, posterior a la línea roja, corresponde al periodo post-alimentación.	68
Figura 35.-Concentración de nitrógeno amoniacal y orgánico dentro del ciclo del reactor semi-batch. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.	69
Figura 36.- Productividad de metano obtenida a lo largo de la experimentación para los distintos rangos de velocidad de carga orgánica.	70
Figura 37.- Alcalinidad parcial y total a lo largo de la experimentación realizada para los diferentes cambios en la alimentación del reactor. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	71
Figura 38.- Concentración de los ácidos grasos volátiles presentes dentro del reactor a lo largo de la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	71

Figura 39.- Concentración de nitrógeno amoniacal y orgánico dentro del reactor durante la experimentación a diferentes condiciones de operación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	72
Figura 40.- Porcentaje de eliminación de sólidos volátiles del reactor durante la experimentación a las diferentes condiciones operacionales. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	73
Figura 41.- Concentración de sólidos volátiles que entran al reactor (SV_in) y sólidos volátiles que salen del reactor (SV_out) durante la experimentación a los diferentes OLR estudiados. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	73
Figura 42.- Porcentaje de sólidos dentro del reactor a lo largo de la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	74
Figura 43.-Cambios en el tiempo de retención hidráulica externo a lo largo de la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	74
Figura 44.-Cambios de OLR realizados a lo largo del funcionamiento del reactor. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.	75

Índice de Tablas

Tabla 1.-Parámetros operacionales escogidos para la experimentación. A continuación, se indican los factores inhibitorios estudiados y las mediciones realizadas para su monitoreo.	10
Tabla 2.-Composición de alperujo, residuo olivícola para procesos de dos fases (Roig, Cayuela, & Sánchez-Monedero, 2006);(Rincón, Bujalance, Feroso, Martín, & Borja, 2013).	15
Tabla 3.-Velocidades de carga orgánica estudiadas durante la experimentación y razón de aumento entre cada etapa indicado como el delta o diferencia entre la etapa indicada y la anterior.	32
Tabla 4.-Dilución del alperujo según etapa de operación del reactor.	32
Tabla 5.- Condiciones de operación del tercer y último montaje realizado.	33
Tabla 6.-Análisis realizados al sistema cada vez que se realizaba alimentación.	33
Tabla 7.- Caracterización inóculo.	37
Tabla 8.-Caracterización de alperujo.	37
Tabla 9.- Condiciones de posibles parámetros inhibitorios de la digestión anaerobia al momento del análisis de efluente una vez desmontado el sistema.....	41
Tabla 10.- Valores obtenidos de productividad promedio y producción máxima para cada etapa estudiada a diferentes OLR.....	41
Tabla 11.- Concentración promedio de fenoles en el efluente para cada etapa de alimentación....	43
Tabla 12.- Parámetros obtenidos al finalizar cada periodo de cambio con los diferentes OLR. En donde Etapa I corresponde a OLR =0,5; Etapa II corresponde a OLR =0,75; Etapa III corresponde a OLR =1; Etapa IV corresponde a OLR =2.	45
Tabla 13.- Condiciones de la alimentación para cada etapa realizada.	57
Tabla 14.- Condiciones de recirculación y TRH para cada etapa de alimentación en el tercer arranque realizado en el reactor de material PET.	63
Tabla 15.- Parámetros monitoreados durante operación de reactor semi-continuo.....	69

Resumen

El sector silvoagropecuario de Chile abarcó cerca de un 3[%] del PIB nacional durante 2016 (ODEPA, 2017), posicionándolo como uno de los principales sectores industriales del país, sector que en los últimos años ha debido adaptarse a las nuevas políticas públicas conducentes a una visión medioambiental sustentable; de la mano con la creación de políticas públicas como la denominada Ley 20/25, la cual establece que la matriz energética nacional debe alcanzar el 20[%] proveniente de energías renovables no convencionales (ERNC) para el año 2025.

Del total de las ERNC que actualmente se implementan en Chile, destacan la energía eólica, solar, hidráulica y la biomasa. De esta última, destacan los proyectos de producción de biogás que tienen un especial potencial enfocado principalmente a los residuos de la industria agrícola mediante el proceso de digestión anaerobia.

En cuanto a la industria olivícola, que forma parte del sector silvoagropecuario, actualmente ubica a Chile como el segundo país productor y exportador de América, sólo por debajo de Argentina que lidera ambos ítemes. A pesar de que el olivo no es una especie nativa de nuestro país, sus condiciones climáticas y geográficas, han generado ambientes de plantación propicios, los cuales se extienden desde la región de Atacama hasta la región del Maule (ChileOliva, 2015).

Dentro de los desafíos que ha enfrentado esta industria se encuentra la gestión eficiente y segura de sus residuos. La mezcla de residuos líquidos (alpechín) y sólidos (orujo) es lo que se denomina alperujo, el cual es principalmente almacenado, debido a que contiene altos niveles de contaminantes asociados como polifenoles y ácidos grasos volátiles, entre otros. Su almacenaje en grandes volúmenes representa un problema para las empresas por requerir tratamiento y amplios espacios que permitan reducir sus efectos contaminantes.

Tratando de dar una propuesta como solución a este problema, es que se utiliza el alperujo como alimentación de un reactor anaerobio teniendo como principal objetivo estudiar los parámetros operacionales de puesta en marcha y operación del mismo.

Para ello se adaptó un reactor, que cumpliera con los siguientes requerimientos:

- ✓ Hermeticidad.
- ✓ Diseño de sistema no agitado de flujo axial.
- ✓ Transparencia en el cuerpo del reactor (para control visual).

El reactor se construyó a partir de un envase PET de 2[L]. Luego, se identificaron los parámetros operacionales apropiados junto con el estudio de los principales factores inhibitorios del sistema a través de mediciones periódicas al efluente del reactor, según se indica en la Tabla 1.

Tabla 1.-Parámetros operacionales escogidos para la experimentación. A continuación, se indican los factores inhibitorios estudiados y las mediciones realizadas para su monitoreo.

Parámetro Operacional		Criterio
Temperatura		Rango Mesofílico
Tiempo de retención hidráulica (TRH)		30[d] - 20[d]
Velocidad de carga orgánica		Desde 0,5 a 2 $\left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}\right]$
Razón de Recirculación		1,5
Factor Inhibitorio	Medición	Tipo de Muestra
pH	pH	Directo desde efluente
	Alcalinidad Parcial	Fase soluble del efluente
	Alcalinidad Total	Fase soluble del efluente
	AGV	Fase soluble del efluente
Fenoles	Concentración de Fenoles	Fase soluble del efluente
Amoníaco	NTK	Directo desde efluente
	Nitrógeno Amoniacal	Directo desde efluente

Por otra parte, con la finalidad de monitorear la efectividad de la digestión desde la muestra gaseosa del biogás, se cuantificó su producción y se analizó su composición mediante cromatografía gaseosa.

En un primer arranque se estudió la influencia del pH del alperujo y la capacidad amortiguadora del sistema para mantenerlo estable. Se observó que bajo una alimentación sin ajuste de pH y un sistema sin la adición de solución tampón en la etapa de aclimatación se inhibe el proceso de la digestión anaerobia, por lo que se recomienda la neutralización de pH de la alimentación durante todo el proceso junto con la adición de una solución tampón al sistema durante su aclimatación.

En un segundo arranque, se estudió la posible influencia de la concentración de fenoles como factor inhibitor, dado que tras 36[d] de operación el reactor se inhibió. Por esta razón se propuso la implementación de un método de cuantificación de fenoles a micro-escala de Folin-Ciocalteu, observándose en el efluente final del sistema una concentración de fenoles de $216,8 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$ cercana a los rangos reportados por literatura como inhibidores $\left(\leq 280 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]\right)$. Con este resultado, se propuso una nueva estrategia para un siguiente arranque contemplando la dilución de la alimentación junto a un arranque gradual de la velocidad de carga orgánica alimentada al reactor.

En el tercer y último arranque, se consideró como parámetro inicial la dilución del alperujo en una razón volumétrica alperujo/agua de 1:11, junto con un aumento gradual de la velocidad de carga orgánica alimentada al sistema, desde 0,5 a 2,0 $[\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$. En este caso se observó una estabilidad en el sistema durante las etapas llevadas a cabo con una velocidad de carga orgánica (OLR: *Organic Loading Rate*) igual o menores a $1[\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$. Sin embargo, una vez aumentada la velocidad desde 1 a 2 $[\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$, el sistema se inhibió drásticamente. Es así como se concluyó

que la concentración de fenoles en el reactor aumentó en función del *OLR*, afectando la eficiencia del proceso de digestión anaerobia.

Adicionalmente, se estableció durante este estudio que para las condiciones estudiadas el reactor se mantuvo estable para ratio de alcalinidad $\leq 0,2$ y concentraciones de fenol por debajo de los $150 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$. Junto a esto se recomienda aumentar de forma gradual la velocidad de carga orgánica alimentada al sistema por deltas no mayores a $0,25 \text{ [kgSV/m}^3 \cdot \text{d]}$.

1 Introducción

1.1 Industria Olivícola

En 2017 la producción total de aceite de oliva a nivel mundial alcanzó los 2.539.000[ton] concentradas principalmente en Europa, donde se produjo el 68,8[%] de la producción total, seguida muy por debajo por países como Turquía (177.000[ton]), Marruecos y Siria (ambos con 110.000[ton] cada uno). A nivel americano, la producción estuvo liderada por Argentina (21.500[ton]), seguida por Chile (19.000[ton]) y Estados Unidos (15.000[ton]) (H. D. Olive & Oils, 2017).

En cuanto a los principales países exportadores, el panorama es similar al de la producción, liderado por la Unión Europea con 550.000[ton] de aceite de oliva exportado en 2017, seguido por Túnez (85.000[ton]), y Turquía (45.000[ton]). En América, Chile se posiciona como el segundo exportador con 13.000[ton] poco más de dos tercios de la producción, por debajo de Argentina que exportó para el mismo año 16.500[ton], ambos países por sobre Estados Unidos que sólo exportó un tercio de su producción anual (5.000[ton]) (I. Olive & Council, 2013a).

En cuanto a la demanda mundial de aceite de oliva en 2017, estuvo liderada por Estados Unidos con una importación de 305.000[ton] de producto, seguido por la Unión Europea (131.000[ton]), Brasil (59.500[ton]), Japón (54.500[ton]), Canadá y China (39.500 y 39.000[ton], respectivamente). Chile en cambio, se encuentra muy por debajo de estos países importando sólo 1.000[ton] anuales (I. Olive & Council, 2013b).

1.1.1 Industria Olivícola en Chile

Aun cuando el olivo no es una especie nativa de Chile, ~~sus~~ condiciones geográficas, tales como: el clima mediterráneo y las barreras naturales de la cordillera de Los Andes y el océano Pacífico, hacen propicio el territorio para su plantación, la cual se extiende actualmente desde la Región de Atacama hasta la Región del Maule (ChileOliva, 2015).

Desde el año 2014, la plantación de oliva en territorio chileno se ha mantenido constante en 25.000 [ha]; sin embargo, su producción se ha mantenido fluctuante, siendo de 17.500 [ton] en 2016 de los cuales el 90[%] correspondieron a la producción de aceite categoría “extra virgen”. En cuanto a la plantación estimada para los próximos años, se espera que alcance las 30.000 [ha] en 2030, siendo el principal objetivo de la industria el desarrollar nuevas técnicas agrícolas que permitan disminuir la incertidumbre asociada a la producción de los olivos y a obtener una mayor concentración de aceite del fruto (ChileOliva, 2015).

- **Agroindustrial Valle Arriba S.A.**

Agroindustrial Valle Arriba corresponde a una empresa chilena parte del Grupo Esparta (sociedad de inversiones) con 30 años en la agroindustria y que desde el año 2002 comercializa aceite de oliva extra virgen, el cual se exporta en formato a granel a EE.UU (Valle Arriba S.A., 2018), proveniente de sus tres predios: 1) Los Lirios, 2) Tabalí (ambos ubicados en la comuna de Ovalle, IV Región) y 3)

Pelequén (ubicado en la comuna de Malloa, VI Región). Particularmente, el fundo Pelequén inició su plantación en el año 2000 alcanzando las 210 [ha] y cuenta con una capacidad de proceso de aceite de 50 [ton/d], obteniendo cerca de 10.000 [L/d] de residuo, los cuales son acumulados previo retiro y transporte en camión hacia cancha de secado. Este proceso puede ser repetido hasta cinco veces por día (Barrera, 2016).

1.1.2 Proceso Productivo

El aceite de oliva corresponde al producto proveniente del fruto del olivo (*Olea europea L.*)(Consejo Oleícola Internacional, 2018) el cual se obtiene mediante el siguiente proceso:

- **Plantación**

Los primeros 7 años luego de la plantación del olivo, sólo se tiene el crecimiento de la planta. Desde el séptimo año hasta los 30 [años], con la maduración de la planta, comienza un proceso de producción que aumenta en función del tiempo. Desde los 30 a los 150 años, la plantación se encuentra en su productividad máxima, es decir, alcanza su etapa de madurez. Luego de los 150 años, la plantación comienza un proceso de envejecimiento, disminuyendo progresivamente su productividad (AceitedeOliva, 2009).

- **Cosecha**

En Chile, la cosecha del fruto se realiza entre los meses de abril y julio, debido a que es en ese periodo la aceituna concentra el mayor porcentaje de aceite. Una vez recolectado el fruto, este debe ser procesado en 24 [h] (Valle Del Maule & Chile., 2012).

- **Lavado**

El fruto cosechado es llevado mediante cintas transportadoras hasta un sector de sopladores en donde se eliminan tallos y hojas. Luego se hace pasar por un sistema de rejillas con la finalidad de eliminar remanentes. Finalmente, se elimina la tierra de las aceitunas lavándolas con agua de servicio a contracorriente.

- **Molienda**

Este proceso es vital para extraer el aceite de la aceituna, triturándola hasta convertirla en una pasta heterogénea mediante un proceso físico-mecánico, donde se utilizan molinos de martillos, discos o rodillos de piedra. La pasta resultante está constituida por:

Aceite: producto de consistencia oleosa de origen vegetal.

Alpechín: residuo líquido acuoso, principalmente agua vegetativa de la misma aceituna.

Orujo: residuo sólido, constituido principalmente por la pulpa, hollejo y cuesco triturado (25-45[%] de humedad).

En particular a la mezcla de alpechín y orujo, se le denomina alperujo y constituye el residuo en que se enfoca este estudio.

- **Batido**

Una vez obtenida la pasta heterogénea, es trasladada a un proceso de batido, donde se homogeneiza la mezcla y se facilita la separación del aceite en las etapas siguientes, aumentando el rendimiento de la extracción del aceite aglomerando en gotas con un diámetro superior a los $30[\mu m]$, correspondiente al tamaño mínimo que permite la separación del aceite. Para ello se utilizan generalmente en procesos continuos, batidoras horizontales de acero inoxidable con paletas y calefacción. En este proceso se aumenta la temperatura de la pasta hasta $25[^\circ C]$ aproximadamente, disminuyendo la viscosidad y favoreciendo la formación de la fase oleosa, pero sin sobrepasar los $29[^\circ C]$ para no reducir la calidad del aceite a producir. Previo a la etapa de batido, cerca del $40 - 45[\%]$ de las gotas de aceite tienen un diámetro superior a los $30[\mu m]$, porcentaje que se duplica luego el batido (Zelada, 2016).

- **Extracción**

La pasta homogénea generada en el batido es separada, obteniéndose una fase orgánica compuesta por el aceite y otra aparte de orujo y alpechín. Existen 3 posibles sistemas de extracción:

Sistema de Prensado: mediante prensas hidráulicas, se separa el aceite de la pasta, con la adición de agua caliente en un proceso por lotes, siendo uno de los métodos menos eficientes.

Sistema de Dos Fases: La separación se realiza mediante centrifugación con un decantador centrífugo en sistema continuo, obteniéndose dos fases como resultado del proceso: una fase orgánica compuesta por el aceite (producto) y por otro lado alperujo (alpechín y orujo mezclados).

Sistema de Tres Fases: La separación se realiza con una centrifuga horizontal en sistema continuo, obteniéndose dos fases líquidas, el aceite o fase orgánica y el alpechín, más una fase sólida correspondiente al orujo.

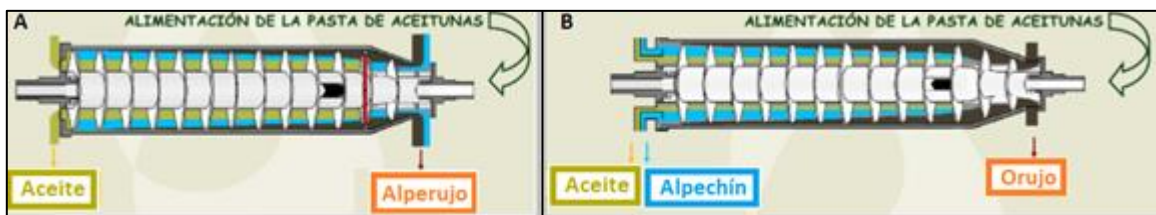


Figura 1.-Izquierda:(A) Centrifuga horizontal de dos fases; Derecha: (B) Centrifuga horizontal de tres fases (Pieralisi, 2018).

- **Centrifugado**

Corresponde a la última etapa de la fase de extracción del aceite de oliva, en donde el aceite proveniente de la centrifuga o decantador, pasa a una centrifuga vertical que elimina las posibles impurezas que queden, reduciéndolas a menos del $0,05[\%]$ (Molí de la Vall Major, 2016).

- **Filtrado**

Dependiendo de la calidad del aceite de oliva deseado, este pasa por un proceso de filtrado por malla, que retiene posibles micropartículas y humedad que pudieran estar retenidos.

- **Almacenamiento**

El almacenamiento del aceite de oliva se realiza en depósitos de acero inoxidable a una temperatura entre los 15 – 17[°C] y con poca o nula iluminación. Una vez decantado el aceite en los depósitos, se procesa a eliminar el residuo depositado en el fondo mediante purga, evitando la oxidación del aceite, lo que podría provocar un olor desagradable y un sabor ácido en el producto final (Mondoliva, 2017).

- **Envasado**

En la etapa final del proceso productivo previo a la comercialización del producto, el aceite de oliva es trasvasado a los envases para su posterior sellado y etiquetado. Debido a sus características fotosensibles, los envases deben ser opacos para conservar las propiedades organolépticas.

1.1.3 Residuos Olivícolas

Al final del proceso de producción de aceite de oliva, se obtiene un residuo de aceituna. Según el tipo de proceso utilizado para la extracción de aceite, se obtienen un único residuo: el *alperujo*, para el caso de procesos de dos fases, o se obtienen dos residuos por separado, uno líquido: *alpechín* y otro sólido: *orujo*, para el caso de procesos de tres fases.

Actualmente, los residuos de la industria olivícola son mayormente almacenados, dado que tienen un alto contenido de contaminante asociado, principalmente a la presencia de polifenoles, azúcares, ácidos grasos volátiles y polialcoholes (Barrera, 2016). Desde otro punto de vista, a pesar de contener una gran cantidad de nutrientes minerales, no se pueden usar directamente como *compost* o fertilizante debido a su contenido de materia putrescible. Esta condición impide verterlos directamente a la tierra o alcantarillado, lo cual ha generado un problema significativo. De esta forma, ha sido necesario construir represas o estanques para su almacenamiento, disponiéndose de una capacidad limitada y restringida en función del terreno disponible, generando problemas de espacio, con riesgo de desborde y sanciones a las almazaras por no tratar este material contaminante o bien por los malos olores generados y posible generación de plagas asociadas a su almacenamiento.

Tabla 2.-Composición de *alperujo*, residuo olivícola para procesos de dos fases (Roig, Cayuela, & Sánchez-Monedero, 2006);(Rincón, Bujalance, Famoso, Martín, & Borja, 2013).

Parámetros	Valor
Humedad [%]	49 – 72
Hemicelulosa [%]	15,3 – 38,7
Celulosa [%]	17,3 – 33,7
Lípidos [%]	3,76 – 18,0
Proteínas [%]	6,7 – 7,2
Carbohidratos [%]	9,6 – 19,3
Fenoles [%]	0,5 – 2,4
Nitrógeno Total [gN/kg]	3,6 – 18,50

Para procesos de dos fases, se estima que por cada tonelada de producto procesado, el 80[%] queda como residuo de alperujo (Rincón, Borja, Martín, & Martín, 2009), mientras que para el caso de la extracción de tres fases, un 27[%] del total de materia procesada (olivo más agua adicionada) corresponde a orujo y cerca del 60[%] a alpechín (Zelada, 2016).

Dentro de las alternativas de valorización de estos residuos se encuentran:

- **Biomasa para Caldera**

Mientras el proceso de dos fases, posee la ventaja de optimizar el consumo de agua, junto con ser un proceso moderno y eficaz, reduciendo los costos de producción; la extracción de aceite mediante tres fases, tiene la ventaja de entregar el orujo seco, el cual se puede utilizar como biomasa para calderas, mediante un proceso similar al de extracción pudiendo alcanzar un poder calorífico cercano a los 4.400[kcal/kg], que es el correspondiente al hueso de la aceituna (Callejo López, Parra Heras, & Manrique Gordillo, 2010). El alperujo seco por su parte, el cual se puede producir mediante el secado en canchas de hormigón, tiene un poder calorífico cercano a los 400[kcal/kg] (Usaquen, 2008), o bien se requiere la utilización de calderas de lecho fluido que permitan el uso del combustible con elevado contenido de humedad (Callejo López et al., 2010).

- **Compost**

El compostaje corresponde a un proceso biológico, mediante el cual microorganismos aerobios degradan la materia orgánica (InfoAgro, 2016). El resultado de este proceso es el compost, utilizado como nutriente para suelos, al mejorar su estructura, la absorción de agua y reducir la erosión. Sin embargo, es un proceso lento, que requiere tratar el alperujo obtenido del proceso de extracción de aceite de oliva, ya que el nivel de pH con el que se obtiene (bordea entre pH = 4,3 – 5,3) y la alta capacidad de compactación que tiene debido a la humedad que posee, se requiere de agentes estructurantes (como hojas o ramas) más una aireación constante para tras 5 a 6 meses aproximadamente, obtener recién un compost utilizable en las mismas plantaciones de olivo u otros (Varnero, Galleguillos, & Rojas, 2011).

- **Biogás mediante Digestión Anaerobia**

Al tratarse los residuos de la industria olivícola de un material orgánico, es posible utilizarlo como sustrato en el proceso de digestión anaerobia. Este proceso biológico se realiza en ausencia de oxígeno y degrada la materia orgánica a través de la acción de microorganismos que producen principalmente metano y dióxido de carbono. La calidad del biogás producido dependerá de factores como la variedad del olivo cosechado y la calidad del residuo del proceso de extracción. El biogás producido, puede ser utilizado como parte de un sistema de cogeneración de energía renovable, mediante su combustión en la misma empresa (Suárez, 2012).

1.2 Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia corresponde a la degradación de la materia orgánica, cuya conversión se produce mediante la transformación de los carbonos disponibles en el sustrato, a través de un proceso que consta de cuatro pasos: Hidrólisis, Acidogénesis, Acetogénesis y Metanogénesis

(Appels, Baeyens, Degrève, & Dewil, 2008). En este proceso, el sustrato formado por macromoléculas es transformado por un conjunto de microorganismos anaerobios en ácidos grasos volátiles, ácido acético y posteriormente una mezcla gaseosa compuesta principalmente por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico (H_2S), nitrógeno (N_2) y monóxido de carbono (CO). Esta mezcla gaseosa es conocida como biogás (Rasi, Veijanen, & Rintala, 2007).

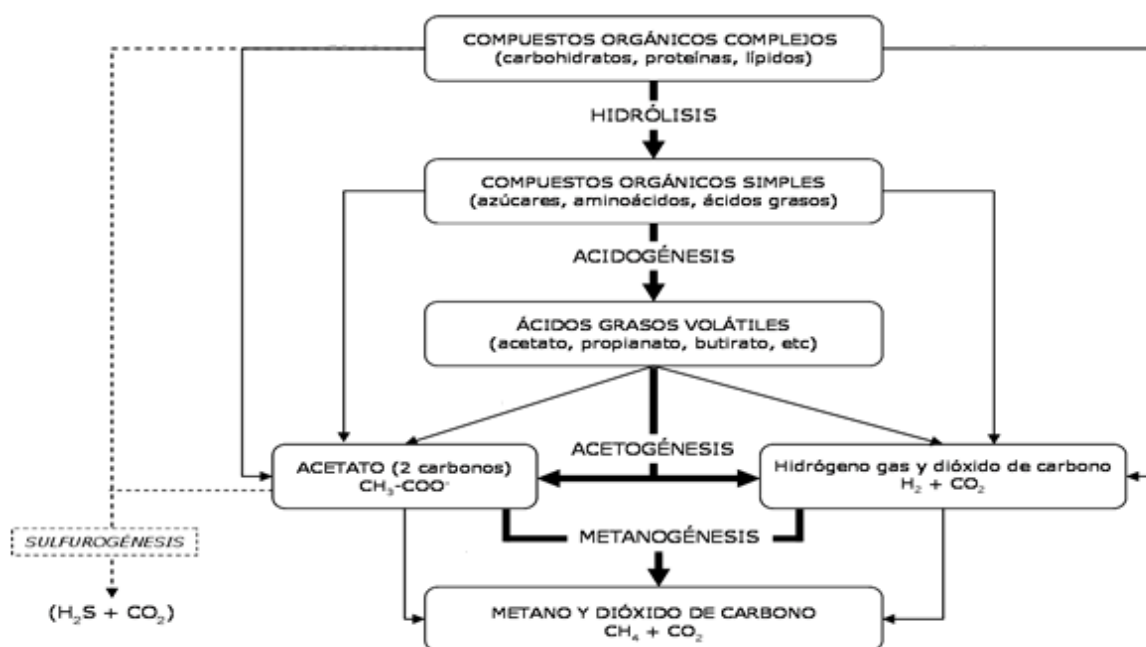


Figura 2.-Etapas del proceso de digestión anaerobia (AINIA, 2015).

1.2.1 Hidrólisis

Corresponde a la primera etapa del proceso, en donde las macromoléculas que componen el material orgánico, tales como proteínas, carbohidratos y lípidos, son degradados, pasando de polímeros a monómeros: aminoácidos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga, respectivamente. Este proceso se lleva a cabo gracias a la acción de exoenzimas (enzimas que actúan en el exterior de la célula) liberadas por bacterias hidrolíticas (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005), donde los enlaces covalentes son divididos mediante reacciones químicas con agua (de hidrólisis). La relación existente entre las macromoléculas del compuesto orgánico, determinarán los tiempos asociados a la degradación de los compuestos, siendo los carbohidratos los más rápidos de hidrolizar (sólo unas pocas horas), mientras que las proteínas y lípidos tardan más (algunos días); sin embargo, compuestos con material lignocelulósicos, demoran mucho más en ser hidrolizados o incluso no es posible degradarlos por completo (Deublein, 2008). Es así como la hidrólisis se reconoce como la etapa limitante en la digestión anaerobia de moléculas complejas (Appels et al., 2008).

1.2.2 Acidogénesis

Los monómeros formados anteriormente (hidrólisis), son degradados en ácidos orgánicos de cadena corta, tales como: ácido butírico, propiónico, acetato y ácido acético; junto a productos intermedios como alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono. Este proceso se realiza mediante la absorción de bacterias facultativas y anaerobias estrictas (Deublein, 2008).

1.2.3 Acetogénesis

Los productos de la etapa de la acidogénesis, son el sustrato para bacterias homoacetogénicas y sintróficas (microorganismos interdependientes que requieren de proximidad física para realizar reacciones químicas), dando paso a la etapa de acetogénesis, formando acetato, hidrógeno y dióxido de carbono. Dado que el acetato es el principal precursor del metano, esta fase definirá en la etapa final, la cantidad y calidad del biogás producido (Deublein, 2008).

1.2.4 Metanogénesis

Corresponde a la etapa final del proceso, que se realiza bajo condiciones anaerobias estrictas y donde se produce metano y dióxido de carbono como resultado de la degradación del ácido acético y la reducción del dióxido de carbono en presencia de hidrógeno (Ecuaciones 1 y 2).



1.3 Principales factores que Controlan e Inhiben la Digestión Anaerobia

Dado que la digestión anaerobia se realiza a partir de la degradación de componentes orgánicos, los diversos residuos provenientes de las industrias agrícolas son potenciales candidatos para el proceso, sin embargo, debido a la diversa naturaleza de los residuos, es posible también encontrar compuestos o factores inhibitorios de la digestión, que minimizan o detienen el proceso de producción de biogás. Entre ellos destacan:

1.3.1 Temperatura

Corresponde a un parámetro fundamental dentro del proceso de digestión anaerobia, por su implicancia en la velocidad de reacción del proceso, afectando directamente en el crecimiento microbiano y en la concentración de amoníaco (NH_3) en el sistema. Es así como un aumento en la temperatura favorece la tasa metabólica de los microorganismos, pero a su vez favorece la formación de amoníaco (Chen, Cheng, & Creamer, 2008). Se han definido dos rangos de temperatura donde se puede trabajar de forma óptima la digestión anaerobia:

- Rango Mesofílico: Comprende entre los 20 – 45[°C].
- Rango Termofílico: Comprende entre los 45 – 60[°C].

El rango de operación óptimo depende de cada materia orgánica a tratar, y aun cuando se sabe que a mayor temperatura aumenta la velocidad de reacción, cabe considerar factores como: costo de

energía, costo de materiales (a mayor temperatura se requiere de materiales por lo general más costosos que sean capaces de resistir estos rangos de trabajo) y de control de formación de compuestos tóxicos como el amoniaco (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005).

1.3.2 pH

Corresponde al resultado de la interacción entre los diversos compuestos presentes en la mezcla del reactor, tales como amoniaco, fosfatos, sulfuros, ácidos grasos, entre otros. El rango óptimo para procesos anaerobios está entre pH 6,5 a 7,5. Esta medida corresponde a un indicador indirecto de inhibición afectada principalmente por ácido carbónico y los ácidos volátiles producidos, reduciendo la capacidad tampón del sistema. De igual modo, niveles de pH elevados también desencadenan un efecto inhibitor, al favorecer la formación de compuestos como el ion amonio (NH_4^+) (Chen et al., 2008).

1.3.3 Amoniaco

El amonio es producido en el proceso de degradación de materia orgánica con componentes nitrogenados presentes principalmente en proteínas y urea. Las principales formas en que se encuentra presente en soluciones acuosas son como ion amonio (NH_4^+) y como amoniaco libre (NH_3) (Chen et al., 2008). Su toxicidad radica en la permeabilidad a la membrana de los microorganismos, ya que al ser el amoniaco una molécula hidrofóbica puede difundirse de forma pasiva en la membrana celular, produciendo un desequilibrio de protones y/o una deficiencia de potasio (Sprott & Patel, 1986). Concentraciones por sobre los 3.000[mg/L] podrían inhibir a los microorganismos anaerobios, sin embargo, existen reportes de trabajos que han alcanzado rangos de entre 4 y 9[kg/m³], funcionando correctamente (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005).

1.3.4 Compuestos Fenólicos

Los compuestos fenólicos corresponden a un amplio grupo de sustancias químicas (más de 8.000 compuestos distintos), constituidos por un anillo aromático con uno o más grupos hidroxilos (Marina, Avella, Alberto, García, & Cisneros, 2008).

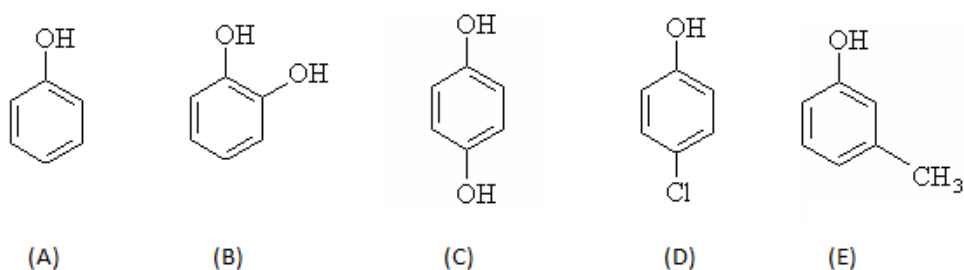


Figura 3.-Ejemplos de compuestos fenólicos simples. (A) Fenol; (B) Catecol; (C) Hidroquinona; (D) p-clorofenol; (E) m-cresol.

Su efecto inhibitor, se asocia al número y lugar de grupos hidroxilos (OH^-) presentes en el anillo, donde se presume que la actividad enzimática disminuye a una mayor hidroxilación, ante posibles interacciones con grupos sulfhidrilo o por interacciones no determinadas con proteínas (Domingo, 2014).

En particular se ha estudiado la influencia de los clorofenoles, que son aquellos que incluyen: monoclorofenoles, diclorofenoles, triclorofenoles, tetraclorofenoles y los pentaclorofenoles. Se ha estimado que estos compuestos son tóxicos para los microorganismos responsables de la acidogénesis y la metanogénesis, alterando el gradiente de los protones a través de su membrana, interfiriendo en la transducción de energía de las células (Chen et al., 2008).

En cuanto a los resultados obtenidos en diversas investigaciones, se observan resultados contradictorios en cuanto al rango considerado como no tóxicos para el proceso de digestión anaerobio, sin embargo, se considera la aclimatación de los microorganismos como clave para evitar inhibiciones (Chen et al., 2008).

Dentro de las distintas investigaciones existentes, hay algunas que sostienen que concentraciones de fenoles por debajo de los $280 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$ permite evitar la inhibición (Li, Tabassum, Chu, & Zhang, 2017), mientras que en otros estudios los rangos de tolerancia alcanzan los 500 a $750 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$ (Veeresh, Kumar, & Mehrotra, 2005).

1.4 Tipos de Reactores

Un reactor de digestión anaerobia básicamente consiste en un recipiente hermético en donde se produce la fermentación para la producción de biogás en ausencia de oxígeno, por lo que su fabricación dependerá de factores como la ubicación, el sustrato a utilizar y los recursos técnicos y económicos disponibles.

Dentro de los distintos tipos de reactores estos se pueden clasificar de la siguiente manera:

1.4.1 Según Almacenamiento del Gas

- Cúpula Fija
- Cúpula Móvil
- Con gasómetro de caucho o material plástico (forma de bolsa)
- Con deposito flotante (presión constante)

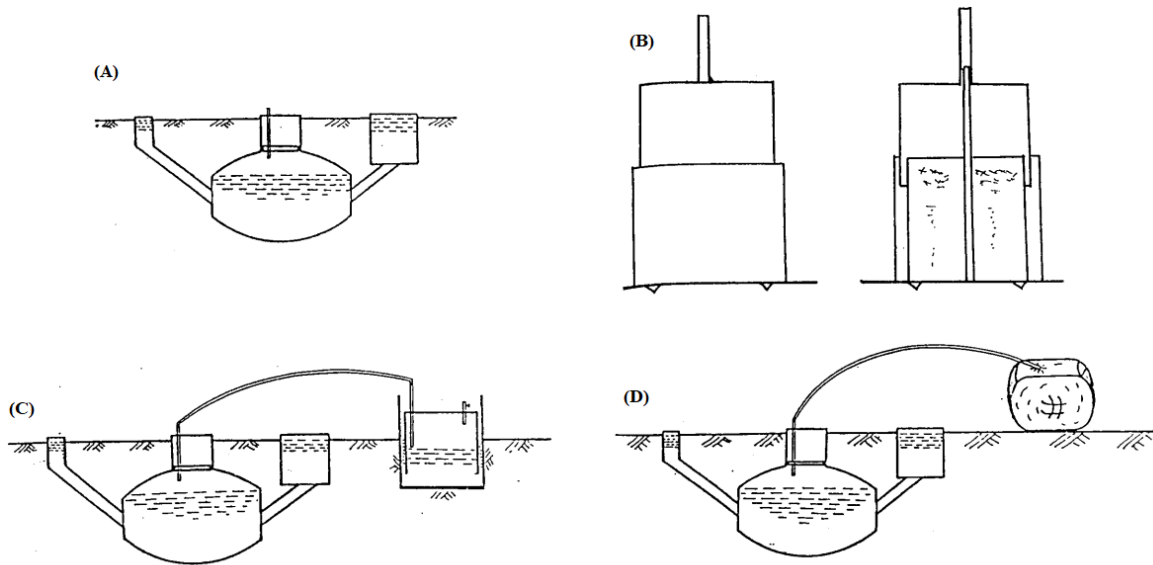


Figura 4.-Tipos de reactores según la forma de almacenamiento de gas. (A) Digestor de Cúpula Fija. (B) Digestor de Cúpula Móvil. (C) Digestor con Gasómetro de Plástico. (D) Digestor con Depósito de Gas Flotante. (Guevara, 1996).

1.4.2 Según Materiales de Construcción

- De ladrillo
- De hormigón armado
- De plástico

1.4.3 Según su Forma

- Cámara vertical cilíndrica
- Cámara esférica
- Cámara ovalada
- Cámara cuadrada
- Cámara rectangular

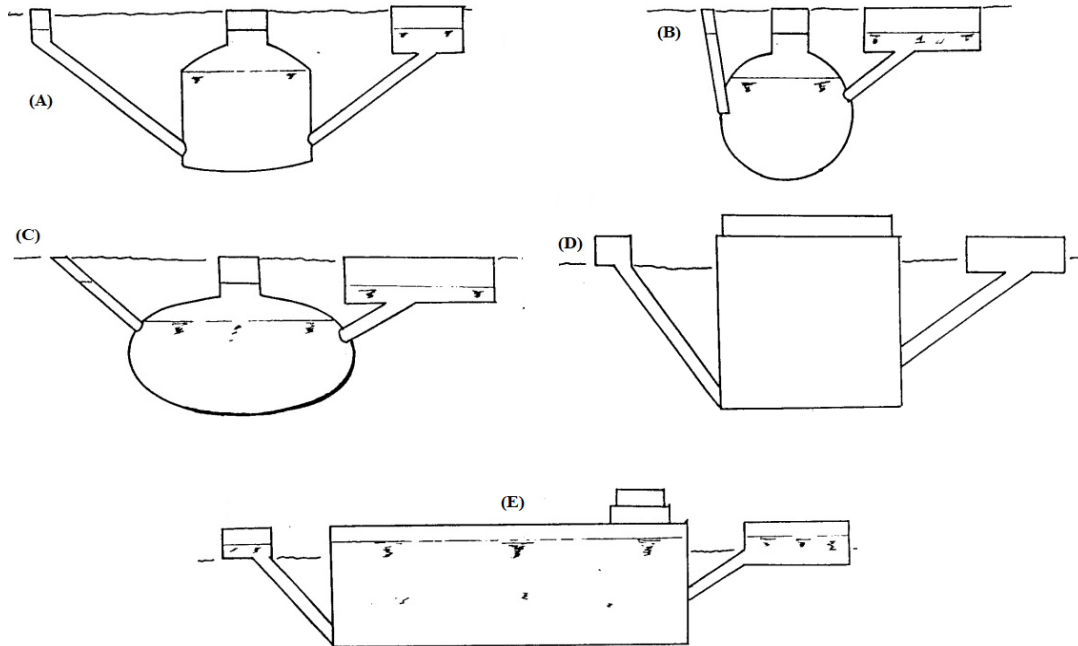


Figura 5.- Tipos de reactores según su forma. (A) Cámara Vertical Cilíndrica. (B) Cámara Esférica. (C) Cámara Ovalada. (D) Cámara Cuadrada. (E) Cámara Rectangular. (Guevara, 1996).

1.4.4 Según su posición respecto a la superficie

- Superficiales
- Semienterrados
- Subterráneos

1.4.5 Según Modelo

- Modelo Chino

Consiste en un digestor de cúpula cilíndrica, con cámaras de hidropresión subterráneo, lo cual produce un efecto termorregulador, disminuyendo las fluctuaciones de temperatura por factores ambientales. Su principal desventaja radica en la variación de la presión del gas que depende del volumen acumulado.

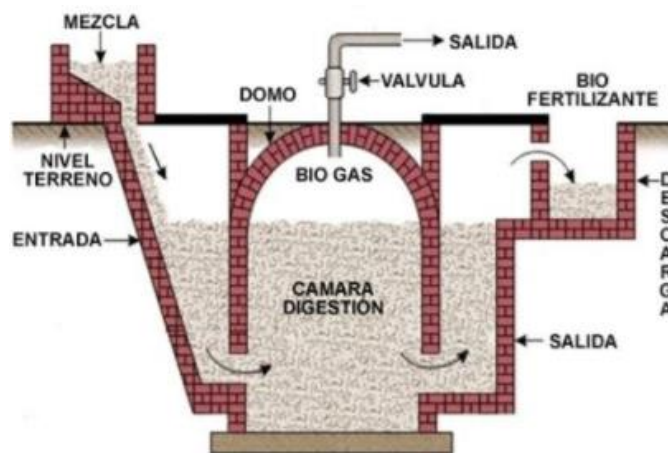


Figura 6.-Dibujo de digestor tipo chino.(Red de Multiservicios Regionales de Perú, 2018).

- Modelo Hindú

Característico por mantener la presión de trabajo constante, alimentado de forma continua, construidos generalmente de forma subterránea, con la cúpula de gas a nivel de la superficie.

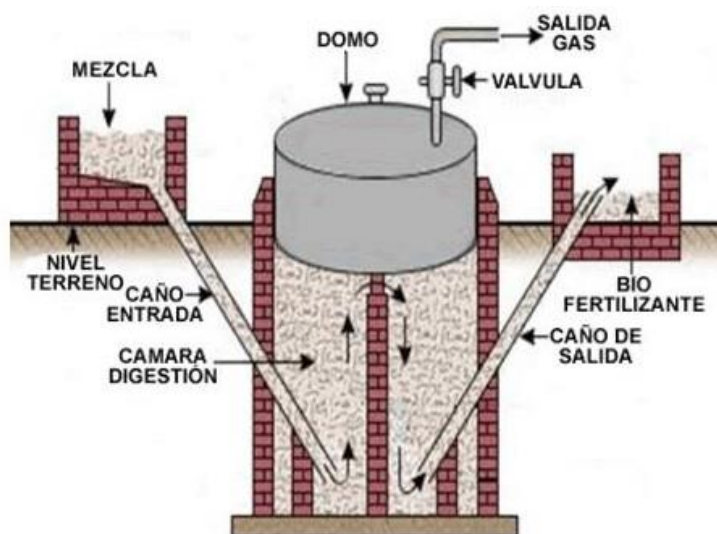


Figura 7.- Dibujo de digestor tipo hindú (FUNDESYRAM, 2017).

- Modelo Batch

Este modelo corresponde a un sistema por lote, es decir, se carga una vez, y se espera hasta que se realice la fermentación, que se relaciona con el cese de la producción de biogás. Poseen un solo orificio, para carga y descarga. Un ejemplo de este tipo de reactores es el modelo Olade de Guatemala.

- Modelos Plásticos Tubulares

Debido a su forma tipo flujo pistón y al tiempo de retención hidráulica que poseen, favorecen la degradación del sustrato. La presión es controlada por sello de agua y requieren de un gasómetro adicional para monitorear debido a la poca capacidad que se puede generar entre el almacenamiento de la cúpula y el cuerpo del reactor.

1.5 Parámetros Operacionales del Proceso de Digestión Anaerobia

1.5.1 Tiempo de Retención Hidráulica (TRH)

Corresponde al tiempo que permanece el sustrato dentro del biodigestor. El porcentaje de digestión que se logre del total de sólidos volátiles alimentados depende de factores como: la carga orgánica del sustrato, la temperatura del sistema y la temperatura del medio ambiente (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2010).

Para el caso de biodigestores semicontinuos tubulares que procesan residuos de la industria agrícola y ganadera, se opera a tiempos de retención hidráulica que fluctúan entre los 10[d] y 50 [d] (Floyd & Hawkes, 1986)(Bouallagui, Ben Cheikh, Marouani, & Hamdi, 2003).

1.5.2 Velocidad de Carga Orgánica (*OLR: Organic Loading Rate*)

Se puede definir como la aplicación de carga orgánica por unidad volumétrica de reactor. Al considerar los sólidos volátiles del residuo como el material combustible para el funcionamiento de los microorganismos anaerobios, se define la velocidad de carga orgánica como la capacidad que tiene el digestor de realizar el proceso.

Para determinar el *OLR* de un digestor es necesario evaluar la característica del sustrato y su concentración de sólidos volátiles disponibles, junto al volumen del reactor y la velocidad del flujo (relacionado al tiempo de retención hidráulico). Altos niveles de carga orgánica favorecerán la producción de acetato por sobre la de bacterias metanogénicas, reflejándose en una disminución de la producción de metano, mientras que velocidades de carga menores, pueden terminar no entregando el sustrato suficiente para el óptimo funcionamiento de los microorganismos anaerobios, reduciendo de igual modo la producción de biogás. La velocidad de carga orgánica óptima es diferente para cada tipo de reactor según el sustrato utilizado, sin embargo, para estudios a escala de laboratorio en digestores tubulares, se opera con *OLR* inferiores a los $2[\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$ (Kinyua, Rowse, & Ergas, 2016).

1.5.3 Regulación de Temperatura

Como se mencionó en la sección anterior, la temperatura puede jugar un rol decisivo en el proceso de la digestión anaerobia, por lo que se debe considerar trabajar a uno de los rangos propuestos:

mesofílico o termofílico. Para ello se debe considerar el lugar geográfico en donde se instalará el biodigestor, la temperatura óptima de degradación del sustrato utilizado y los costos económicos (equipos requeridos y gasto energético asociado).

1.5.4 Recirculación

La recirculación corresponde a un mecanismo de mezclado como la agitación, que tiene la finalidad de mantener el contacto entre el sustrato fresco alimentado y los microorganismos desarrollados dentro del biodigestor, favoreciendo en fase gaseosa la selectividad de las reacciones y atenuando efectos de la temperatura, manteniendo un ambiente isotérmico, lo que permite mejorar la producción de biogás (Cunill, Iborra, & Tejero, 2010).

Con el fin de generar un parámetro estándar aplicable a diferentes escalas, se define la razón de recirculación como la razón entre el flujo recirculado y el flujo de salida del sistema, la cual puede variar de cero a infinito.

Para el caso de un biodigestor del tipo flujo pistón, se observa que a medida que se reduce la corriente de recirculación, el comportamiento de la fluidodinámica del sistema se parece a un *PFR* ideal, mientras que a medida que la razón de recirculación aumenta, se asemeja a un reactor de mezcla perfecta.

La recirculación conlleva la aparición del parámetro de tiempo de recirculación interna (TRH_I), permitiendo disminuir el tiempo de visualización de las condiciones dentro del biodigestor, acelerando el tiempo de reacción ante eventuales desajustes internos, lo que, en casos de experimentación, arranques o reacondicionamientos, representa una herramienta útil y eficaz.

1.5.5 Alcalinidad

La alcalinidad corresponde a la capacidad de una solución para neutralizar los ácidos, asociada a la presencia de carbonatos (CO_3^{+2}), amoníaco y ácidos grasos volátiles. Esta capacidad amortiguadora impide un cambio brusco en el pH y sólo cuando esta no logra neutralizar el efecto producido por la acumulación de ácidos grasos volátiles, ocurre un cambio abrupto en el pH, sin dejar tiempo a revertir la situación (Ceron, Alvaro, Pérez, & Torres, 2005).

La forma más común de determinar la alcalinidad es mediante titulación, en donde se lleva la muestra con dilución conocida desde pH original (generalmente entre rango pH 7 u 8) a pH 4,30, lo que se determina como alcalinidad total y se expresa en $mgCaCO_3/L_{solución}$. A su vez la alcalinidad total está subdividida en dos tipos:

Alcalinidad Parcial: Corresponde a la alcalinidad que se refleja en el volumen de ácido gastado para llegar hasta pH 5,75 y que es debida a la presencia de grupos hidroxilos (OH^-), amoníaco (NH_3), bicarbonato (HCO_3^-) y carbonatos (CO_3^{+2}).

Alcalinidad por Ácidos Grasos Volátiles: Alcalinidad debida exclusivamente a los ácidos grasos que corresponde al reflejo de la titulación para llevar la muestra desde pH 5,75 hasta pH 4,30.

De modo de relacionar ambos indicadores y generar un criterio para corroborar la efectividad de la digestión se genera el concepto de ratio de alcalinidad (α), reportándose por literatura que valores de ratio α menores a 0,3 aseguran un buen proceso de digestión anaerobia (Bolzonella, 2011).

2 Objetivos

Objetivo General

Estudiar los parámetros operacionales de tiempo de retención hidráulica, velocidad de carga orgánica, regulación de temperatura y alcalinidad; requeridos para la puesta en marcha y operación de un digestor anaerobio tipo flujo pistón que permita tratar residuo agrícola de la industria de aceite de oliva (alperujo).

Objetivos Específicos

Para estudiar las condiciones operacionales de un reactor anaerobio de alimentación continua y sin agitación utilizando alperujo como sustrato, se evaluaron los siguientes objetivos específicos:

- I. Evaluar el efecto de aplicar distintas velocidades de carga orgánica en la alimentación del proceso de digestión anaerobia y la capacidad de adaptación del inóculo al tratar alperujo.
- II. Evaluar la influencia del pH como factor inhibitorio de la digestión anaerobia del alperujo en un reactor continuo.
- III. Evaluar factores inhibidores característicos del alperujo sobre el proceso de digestión anaerobia, correspondientes a la temperatura, pH, amoníaco y fenoles.

3 Procedimiento Experimental

Para lograr el objetivo principal de este trabajo, es decir, la determinación de las condiciones de operación de un reactor anaerobio de alimentación continua utilizando alperujo como sustrato, se realizaron previamente las siguientes etapas consecutivas:

- **Construcción de reactor:** Se diseñó y construyó un reactor que cumpliera con características herméticas y físicas para operar de forma similar a un reactor tubular de flujo pistón (*PFR – plug flow reactor*).
- **Primer arranque:** se operó el arranque sin ajuste de pH ni adición de solución tampón, donde se evaluó la capacidad de operación y estudió la necesidad de ajuste de pH.
- **Segundo arranque:** Se operó utilizando alimentación previamente acondicionada (ajuste de pH); y se estudió la necesidad de dilución de la alimentación para evitar un efecto de inhibición posiblemente asociado a una alta concentración de fenoles en el medio.
- **Tercer arranque:** Se operó simultáneamente con dos reactores: 1) reactor semi-continuo con agitación y 2) continuo tipo *PFR*.

Finalmente, el reactor viable para este trabajo fue el continuo tipo *PFR* mencionado en el tercer arranque, por lo que el procedimiento experimental expuesto a continuación hará referencia a dicha experimentación.

3.1 Materiales

3.1.1 Inóculo

El inóculo anaerobio fue facilitado por la empresa EcoRiles S.A., filial de aguas andinas (EcoRiles, 2018); específicamente, desde la Planta de Tratamiento de Aguas de CCU, ubicado en Quilicura, Santiago de Chile.

3.1.2 Sustrato

Se utilizó como sustrato en este estudio, alperujo proveniente de la almazara Agroindustrial Valle Arriba S.A. El sustrato fue recogido en el fundo Pelequén, ubicado en Camino los Maquis, comuna de Malloa, VI región.

3.2 Caracterización

3.2.1 Inóculo

El inóculo utilizado en este estudio fue caracterizado por medio de la cuantificación de los siguientes parámetros: pH, densidad, sólidos totales, sólidos volátiles, nitrógeno amoniacal y nitrógeno

Kjeldahl, directamente desde la muestra. Por otra parte, desde la fase soluble, se realizó el análisis de: concentración de fenoles.

3.2.2 Alperujo

Los análisis realizados al alperujo fueron: pH, densidad, sólidos totales, sólidos volátiles, nitrógeno amoniacal y nitrógeno Kjeldahl, directamente desde la muestra, mientras que, desde la fase soluble se realizó el análisis de: concentración de fenoles.

3.3 Variables a controlar

La principal herramienta para modificar las condiciones de operación del reactor fue la carga de alimentación. Los parámetros utilizados fueron: la velocidad de carga orgánica (*OLR – organic loading rate*) y el tiempo de retención hidráulica (TRH), manteniendo la recirculación en un valor fijo.

3.3.1 Tiempo de Retención Hidráulica (TRH)

El TRH se reguló mediante la modificación del caudal de alimentación. El método de alimentación utilizado fue realizar de forma periódica el proceso de muestreo y alimentación manual tres veces por semana (lunes, miércoles y viernes).

$$TRH = \frac{\text{Volumen de Digestión}}{\text{Caudal de alimentación}} \quad (3)$$

Dado que el sistema utilizado constaba de una fracción de recirculación tal como se observa en la Figura 8, aparecieron dos nuevos conceptos de tiempo de retención hidráulico, el tiempo de retención hidráulico externo (TRH_E) y el tiempo de retención hidráulico interno (TRH_I).

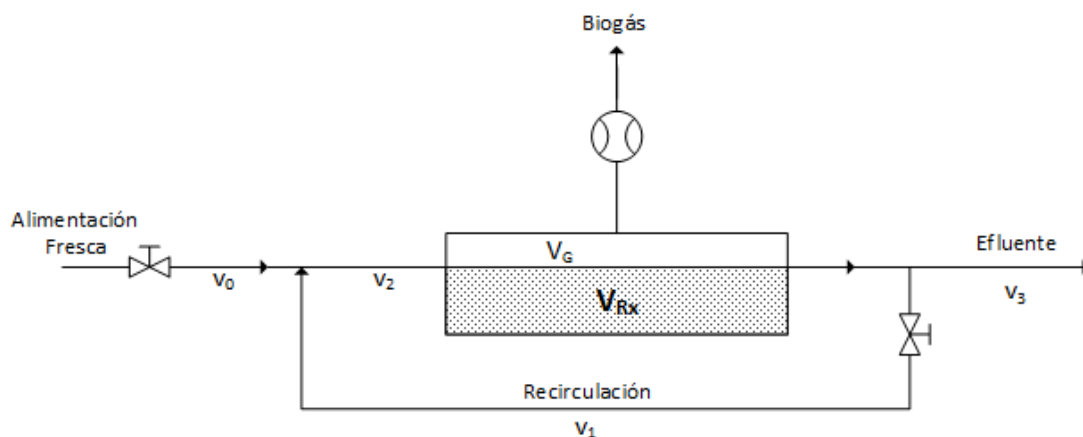


Figura 8.- Diagrama explicativo del reactor utilizado. El flujometro del diagrama representa al medidor volumétrico de gas utilizado para cuantificar el biogás (marca Ritter) y la válvula corresponde a una pinza Mohr.

El TRH_E , toma como referencia sólo la alimentación fresca realizada al sistema y para calcularlo se utilizó la siguiente ecuación 4:

$$TRH_E = \frac{\text{Volumen de Digestión } (V_{Rx})}{\text{Caudal Alimentación fresca } (v_0)} \quad (4)$$

El TRH_I en cambio, contemplaba tanto la alimentación fresca como la línea de recirculación (V_1), y para calcularlo se utilizó la siguiente ecuación 5:

$$TRH_I = \frac{\text{Volumen de Digestión } (V_{Rx})}{\text{Afluente } (v_2)} \quad (5)$$

3.3.2 Recirculación (R_r)

De modo de monitorear los parámetros dentro del reactor y tener tiempo de reacción ante posibles condiciones adversas, se decidió utilizar el recurso de la recirculación, el cual se calculó según se indica en la ecuación 6.

$$R_r = \frac{\text{caudal del producto que retorna al sistema } (v_1)}{\text{caudal de salida del sistema } (v_3)} \quad (6)$$

Este factor se mantuvo fijo durante toda la experimentación en un valor de $R_r = 1,5$.

3.3.3 Velocidad de Carga Orgánica (OLR)

El OLR se controló mediante la dilución de la alimentación, es decir, a mayor carga orgánica deseada se aumentó la cantidad de alperujo en la alimentación modificando la relación alperujo/agua. Para su cálculo, se utilizó la relación entre los sólidos volátiles alimentados (SV_{in}) y el tiempo de retención hidráulica del sistema.

$$OLR = \frac{SV_{in}}{TRH_E} \quad (7)$$

3.3.4 Temperatura

En cuanto a los rangos de temperaturas posibles para trabajar, se escogió el rango mesofílico. Esta elección se realizó por la factibilidad de utilizar una cámara caliente como ambiente para el reactor, trabajándose durante toda la experimentación en torno a los 30[°C].

3.4 Descripción de Puestas en Marcha

3.4.1 Construcción de Reactor

A lo largo del trabajo, se probaron tres tipos de reactores:

- Reactor de acrílico
- Adaptación de un bidón lechero 5[L]
- Adaptación de frasco PET 2[L]

Se propuso como criterio de selección para adaptar como reactor, el cumplir con los siguientes requerimientos:

- ✓ Hermeticidad
- ✓ Diseño de sistema no agitado de flujo axial
- ✓ Transparencia en el cuerpo del reactor: para control visual

Finalmente, se logró arrancar y poner en marcha de forma exitosa el reactor con base de frasco PET de 2[L].

3.4.2 Arranque

Para el arranque del reactor se propuso comenzar con una relación de sólidos volátiles de alperujo (SV_{Alp}) versus sólidos volátiles del inóculo (SV_{Ino}) igual a:

- Razón de sólidos volátiles: $\frac{SV_{Alperujo}}{SV_{Inóculo}} = 0,5$

Para el caso de los sólidos totales dentro del reactor, se operó con un porcentaje de 3,4[%].

En cuanto a la velocidad de carga orgánica, esta se fue aumentando a lo largo de la experimentación, comenzando con un valor de $0,5 \left[\frac{kgSV}{m^3 \cdot d} \right]$ hasta $2 \left[\frac{kgSV}{m^3 \cdot d} \right]$, según se indica en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3.-Velocidades de carga orgánica estudiadas durante la experimentación y razón de aumento entre cada etapa indicado como el delta o diferencia entre la etapa indicada y la anterior.

Etapa	Velocidad de Carga Orgánica [kgSV/m ³ · d]	Delta entre rango actual y anterior [kgSV/m ³ · d]
I	0,50	-
II	0,75	0,25
III	1,00	0,25
IV	2,00	1,00

Adicionalmente, se realizó el ajuste de pH al alperujo previo al arranque, en donde se llevó a pH 7 con la adición de hidróxido de sodio (NaOH), junto con la adición de una solución tampón a la mezcla para la cual se utilizó bicarbonato de sodio (NaHCO₃) con una razón de 3[g] por litro de solución, de modo de evitar la acidificación del medio.

3.4.3 Operación

- Ajuste de pH

La alimentación de alperujo al reactor se realizó por medio de jeringa de forma manual, previo ajuste de pH, para lo cual se adicionó hidróxido de sodio (NaOH) al alperujo.

- Dilución

Para la alimentación, se realizó la dilución del alperujo once veces, la cual se fue disminuyendo a lo largo de la experimentación de forma gradual como se observa en la Tabla 4:

Tabla 4.-Dilución del alperujo según etapa de operación del reactor.

Etapa	Dilución Alperujo [Volumen _{Alperujo} /Volumen _{Agua}]
I	1:11,1
II	1:11,1
III	1:8,3
IV	1:3,7

La estrategia de puesta en marcha del reactor se dividió en cinco etapas:

1) Adaptación: Etapa Cero

Tras el montaje en la cámara caliente, el reactor no se intervino durante los siguientes 8 [d] de modo de obtener una curva de producción de biogás acumulado, hasta alcanzar su estabilización, para lo cual se midió de forma periódica desde una muestra gaseosa:

- Cuantificación de biogás
- Composición de biogás

2) Alimentación

El proceso de alimentación se dividió en cuatro etapas en las cuales se aumentó de forma progresiva la velocidad de carga orgánica alimentada según se indica en la siguiente Tabla 5:

Tabla 5.- Condiciones de operación del tercer y último montaje realizado.

Etapa	OLR [kgSV/m ³ · d]	TRH_E [d]	TRH_I [d]	Dilución $\left[\frac{Volumen_{Alperujo}}{Volumen_{Agua}} \right]$	R_r [-]	Duración [d]
I	0,50	30	12	1:11,1	1,5	32
II	0,75	20	8	1:11,1	1,5	21
III	1,00	20	8	1:8,3	1,5	43
IV	2,00	20	8	1:3,7	1,5	13

En cada una de las etapas antes descritas, la alimentación se realizó tres veces por semana: lunes, miércoles y viernes, días en que se tomaba muestra y se realizaban los análisis que se indican en la Tabla 6.

Tabla 6.-Análisis realizados al sistema cada vez que se realizaba alimentación.

Parámetro	Tipo de Muestra
Cuantificación de Biogás	Gaseosa
Cuantificación de Biogás	Gaseosa
Medición de pH	Efluente
Sólidos Volátiles y Totales	Efluente
Nitrógeno Amoniacal y Kjeldahl	Efluente
Alcalinidad Parcial y Total	Fase soluble
Ácidos Grasos Volátiles	Fase soluble
Fenoles	Fase soluble

3.5 Métodos Analíticos

3.5.1 Biogás (Cuantificación)

Mediante la conexión a un caudalímetro marca Ritter, se midió la producción continua de biogás expresada en mililitros de biogás producido a condiciones normales de presión y temperatura.

Ver detalle en sección Anexos 7.3.

3.5.2 Biogás (Composición)

De forma periódica se midió la composición de biogás por cromatografía gaseosa, obteniendo la composición de metano, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y aire (oxígeno y nitrógeno) presentes en la muestra. Este proceso se realizó utilizando una muestra gaseosa (gas portador helio).

3.5.3 Alcalinidad Parcial

Para la medida de alcalinidad parcial, se utilizó 20 [mL] de muestra del efluente, la que se centrifugó a 20[°C] y 5000 [rpm] por 5 [min]. Posteriormente el sobrenadante fue filtrado con papel filtro 0,45 [μm]. Este filtrado se trasvasió a un matraz de aforo de 50[mL] para dilución. La solución diluida se utilizó para determinar el pH original y luego cuantificar el volumen de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,05[N] necesario para llevar la muestra hasta pH 5,75. La alcalinidad parcial se relaciona con el volumen de ácido gastado según la ecuación 7.

$$\text{Alcalinidad Parcial} = \frac{50.000 \cdot V_{\text{ácido gastado}} \cdot \text{Normalidad}_{H_2SO_4}}{V_{\text{ensayo}}} \cdot (9) \left[\frac{\text{mgCaCO}_3}{L} \right] \quad (7)$$

Ver detalles de la ecuación en sección Anexos 7.4.

3.5.4 Alcalinidad Total

Para la medida de la alcalinidad total, se utilizó la muestra terminada de la alcalinidad parcial. Una vez alcanzado el pH 5,75 fue llevado con el mismo ácido sulfúrico 0,05[N] hasta pH 4,3. La unidad de medida en que es entregada corresponde a miligramos de carbonato de calcio ($CaCO_3$) por litro de solución, como se observa en la ecuación 8.

$$\text{Alcalinidad Total} = \frac{50.000 \cdot V_{\text{ácido gastado}} \cdot \text{Normalidad}_{H_2SO_4}}{V_{\text{ensayo}}} \cdot (9) \left[\frac{\text{mgCaCO}_3}{L} \right] \quad (8)$$

Ver detalles de la ecuación en sección Anexos 7.4.

3.5.5 Ratio de alcalinidad

Para determinar el ratio de alcalinidad, una vez obtenidos los valores de alcalinidad parcial y total del sistema se utilizó la siguiente ecuación:

$$\alpha = 1 - \frac{\text{Alcalinidad Parcial}}{\text{Alcalinidad Total}} \quad (9)$$

3.5.6 Ácidos Grasos Volátiles (AGV's)

Para la medición de ácidos grasos volátiles, se utilizó la muestra terminada de la medición de alcalinidad total, la cual fue llevada hasta pH 3 con ácido sulfúrico al 0,05[N], luego fue hervida durante 3-5 minutos y enfriada. Finalmente, se cuantificó el volumen de solución de NaOH al 0,01[N] requerida para llevar la muestra desde pH 4 a 7.

Ver detalle de la ecuación utilizada ver en sección Anexos 7.5.

3.5.7 Determinación de Sólidos Totales (ST)

Para la determinación de los sólidos totales y la humedad, se utilizó el método “*Standard Methods*” (American Public Health Association, American Water Works Association, 2012) que consiste en masar muestra en crisol y dejar secar por 24[h] en estufa a 105[°C].

Ver detalle en sección Anexos 7.6.

3.5.8 Determinación de Sólidos Volátiles (SV)

Para la determinación de los sólidos volátiles, se utilizó el método “*Standard Methods*” (American Public Health Association, American Water Works Association, 2012). Una vez determinados los sólidos totales, pasar la muestra anterior a mufla a 550[°C] por 24[h] donde es calcinada.

Ver detalle en sección Anexos 7.7.

3.5.9 Fenoles

Para la cuantificación de fenoles, se implementó un método modificado de colorimetría de Folin-Ciocalteu (FC) a micro-escala (Rover & Brown, 2013). Previo al análisis se preparó la muestra del efluente tomando 20 [mL] desde el reactor para ser centrifugada a 20[°C] y 5000 [rpm] por 5 [min]. Posteriormente el sobrenadante se filtró con papel filtro 0,45[μm], de este filtrado

aproximadamente un 20[%] se utilizó para la medición de fenoles (el 80[%] restante para alcalinidad y AGV). Una vez preparada la muestra, se colocó en cubetas de 3 [mL] las siguientes soluciones:

- 200 [μ L] de muestra.
- 2,6 [mL] de agua.
- 175 [μ L] de solución FC.

Luego, se agitó manualmente y guardó por 8 [min] en oscuridad; pasado el tiempo se agregaron:

- 525 [μ L] de carbonato de sodio al 20[%]

Posteriormente se volvió a agitar y guardó en oscuridad durante 2[h] tras los cuales finalmente se midió absorbancia por espectrofotómetro a 765[nm].

Ver detalle de curva de calibración en Anexo 7.8

3.5.10 Nitrógeno Amoniacal

Mediante el proceso de destilación se cuantificó la cantidad de nitrógeno presente en la mezcla como ion amonio mediante destilación y titulación. Para ello se masaron muestras de aprox. 10 [g] (la cantidad de muestra requerida dependerá del contenido de nitrógeno presente en la muestra) las cuales se trasvasiaban a los tubos de destilación, en donde pasaban a destilación (en el Destilador Kjeldahl Velp) con una dosificación de 50 [mL] de NaOH 6[M] y 25 [mL] de agua durante 4 [min]. La solución resultante fue recogida en un matraz Erlenmeyer con 100 [mL] de ácido bórico. Finalmente, la muestra era titulada con ácido sulfúrico 0,1[N].

Ver detalle del cálculo en Anexo 7.9.

3.5.11 Nitrógeno Kjeldahl

Se agregaba a cada tubo de destilación una muestra de 10 [g] aproximadamente más 15 [mL] de ácido sulfúrico al 98[%], una pastilla catalizadora y 6 perlas de ebullición. Se colocaron los tubos en el digestor bajo campana con ventilación y extracción encendidas. La digestión se llevó a cabo en 4 procesos: a 75[°C] durante 15[min] para evitar una reacción exotérmica violenta, luego a 150[°C] durante 30 [min] para evaporar el agua, la siguiente etapa se llevó a cabo a 250[°C] también durante 30 [min] para la reducción de humos blancos y finalmente la digestión se realizó a 420[°C] durante 60 [min].

Post digestión, se dejó enfriar las muestras hasta temperatura ambiente y se realizó el proceso de destilación en Destilador Kjeldahl Velp (ver proceso de *Nitrógeno Amoniacal* 3.5.10).

Ver detalle del cálculo en Anexo 7.9

4 Resultados & Discusiones

4.1 Caracterización Materiales

4.1.1 Inóculo

El inóculo con el que se trabajó durante la experimentación tenía un pH neutro, con leve tendencia básica y bajos niveles de concentración de fenoles tal como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7.- Caracterización inóculo.

pH [-]	Densidad [g/mL]	NH ₄ ⁺ [mgN/L]	NTK [mgN/L]	Fenoles [mg/L]	SV [%]	ST [%]
7,46	1,0±0,1	590±1	3.260±1	58±3	2,00	3,41

4.1.2 Alperujo

El alperujo utilizado para la experimentación tenía un alto nivel de acidez, así como una elevada concentración de fenoles como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8.-Caracterización de alperujo.

pH [-]	Densidad [g/mL]	NH ₄ ⁺ [mgN/L]	NTK [mgN/L]	Fenoles [mg/L]	SV [%]	ST [%]
4,52	1,0±0,1	210±2	1.872±8	1042±3	18,7	19,6

De las caracterizaciones anteriormente descritas, se observó que mientras el inóculo tenía un valor de pH dentro del rango óptimo para la realización de la digestión anaerobia, el alperujo tiene un valor de pH muy por debajo de este umbral, haciendo necesario su ajuste para la alimentación del reactor. En cuanto a la carga de fenoles, se observó que el alperujo sobrepasaba los niveles considerados como no inhibitorios reportados por literatura (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005), razón por la cual se determinó realizar dilución del mismo al momento de alimentar el reactor.

4.2 Identificación de Inhibidores

4.2.1 pH: Arranque n°1

Una vez construido el primer reactor (bidón lechero), se dispuso a realizar el periodo de adaptación, sin embargo, a partir del tercer día se observaron signos de inhibición en el proceso reflejados en la reducción y luego nula producción de biogás (ver Figura 9).

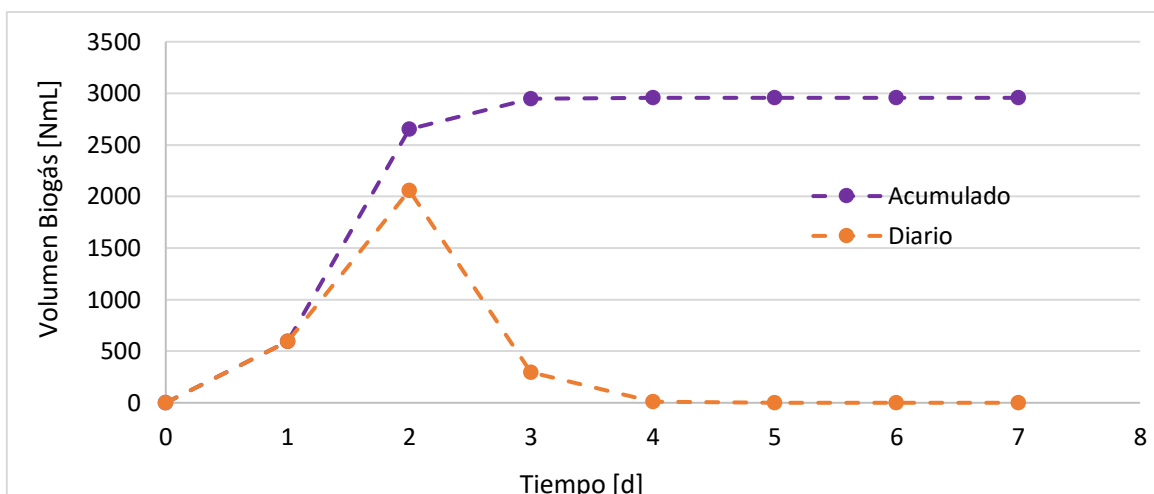


Figura 9.-Producción de biogás medida durante el arranque I.

Para identificar la causal de inhibición, a partir del tercer día se procedió a monitorear variables operacionales, donde se observó que el pH en el efluente del reactor era de 4,87, es decir, por debajo del rango de operación óptimo (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005). Al comparar este valor con el valor de pH del alperujo descrito en la Tabla 8, se puede atribuir parte de esta acidificación al pH inicial de este sustrato (pH=4,52).

Por otra parte, la mayor cantidad de materia agregada al sistema de forma inicial correspondió a inóculo, el cual en la Tabla 7 se observa que tiene un valor de pH igual a 7,46, por lo que se puede deducir que durante el proceso propio de la digestión anaerobia se producen agentes que acidifican el sistema.

En base a los resultados obtenidos fue posible concluir que no es posible operar un reactor continuo de digestión anaerobia que opere con alperujo fresco de las características descritas en la Tabla 8, sin previo ajuste de pH. De esta forma, la principal conclusión de esta etapa corresponde a la necesidad de ajustar el pH en la alimentación, y prevenir la acidificación durante la etapa de aclimatación por medio de la adición de tampón en el inóculo.

4.2.2 Efecto de Inhibidores propios del Alperujo: Arranque nº2

El segundo arranque comenzó con el ajuste de pH y adición de solución tampón, concluidos a partir del primer arranque. En esta ocasión se realizó una aclimatación de cuatro días, tras la cual se comenzó con la alimentación periódica de $OLR \approx 1,5 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$ (para más detalle de las condiciones de arranque ver Apéndice sección 7.2.3), en donde se obtuvo una productividad máxima de $129,4 \left[\frac{\text{NmL}_{\text{CH}_4}}{\text{gSV}} \right]$ (Figura 27 ubicada en Anexo 7.11). En cuanto a la producción de metano, se observó un incremento entre los días 11 y 25, (ver Figura 10). A partir del día 25 se produjo una disminución en la producción, y una semana más tarde la producción cayó drásticamente hasta inhibirse por completo tras 36 [d] de funcionamiento, al igual que la estabilización de la curva de metano acumulado.

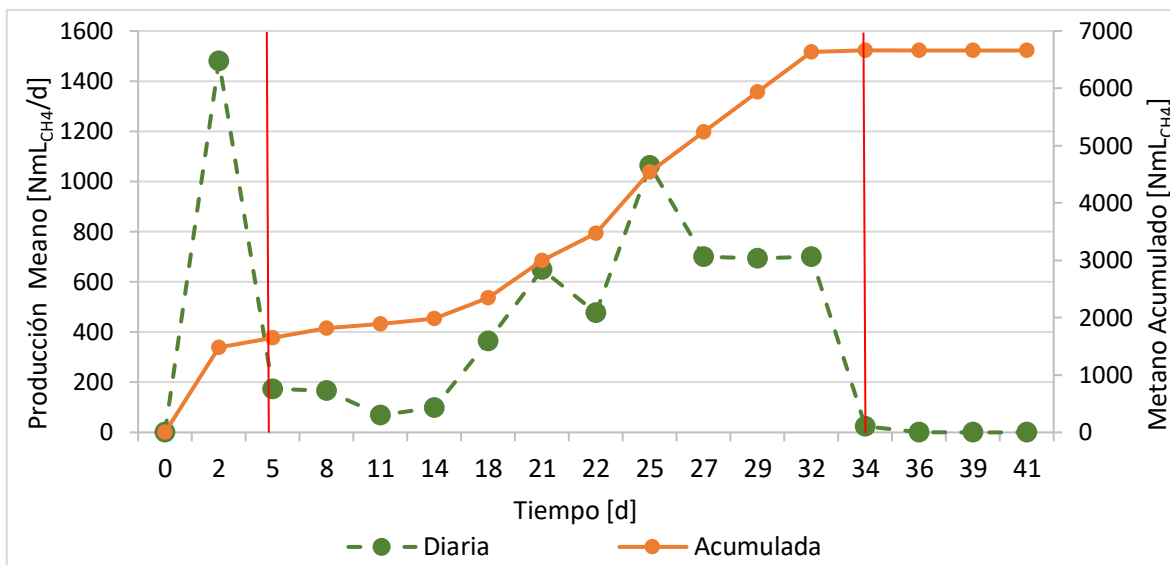


Figura 10.- Desde el día cero a 4^{to} día, corresponde a aclimatación. Primera línea roja: Desde 5^{to} día comenzó la alimentación. Segunda línea roja: Desde día 34 (inclusive) de dejó de alimentar el reactor.

En cuanto a los valores de pH obtenidos, se observó una estabilidad durante los primeros 14 [d], encontrándose dentro del rango óptimo de pH. Sin embargo, posteriormente, tanto el pH como el ratio de alcalinidad (α) sufrieron un alza. Si bien el pH se logró mantener en rangos altos, pero aceptables, el ratio de alcalinidad a partir del día 21 de operación se disparó por sobre los rangos esperados, alcanzando un *peak* de $\alpha = 0,33$, como se observa en la Figura 11.

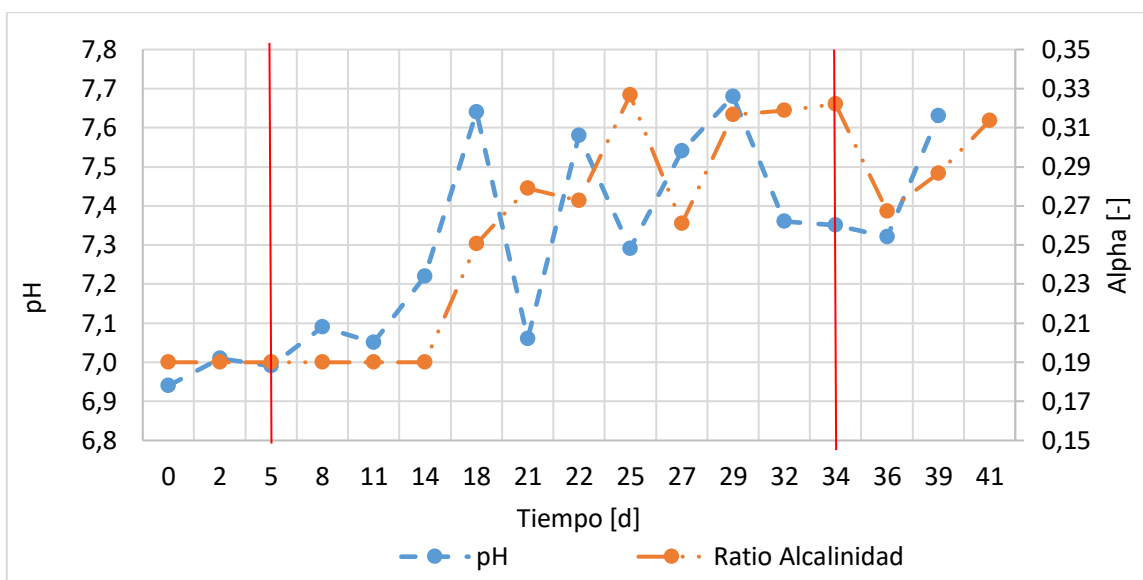


Figura 11.-**Izquierda:** Valores de factor Alpha durante el mismo periodo. Primera línea roja: representa el día que comenzó la alimentación. Segunda línea roja: día que se dejó de alimentar el reactor. **Derecha:** Valores de pH durante el segundo arranque

En cuanto a los sólidos volátiles y totales, se observó un rango estable durante los primeros 20 [d] de experimentación, momento desde el cual comenzó una baja en el porcentaje de ambas

mediciones de sólidos en el efluente del reactor, como se observa en la Figura 12. Esto indicaría una mayor degradación de la materia, a pesar de que este periodo concuerda con la inestabilidad de pH que sufrió el reactor.

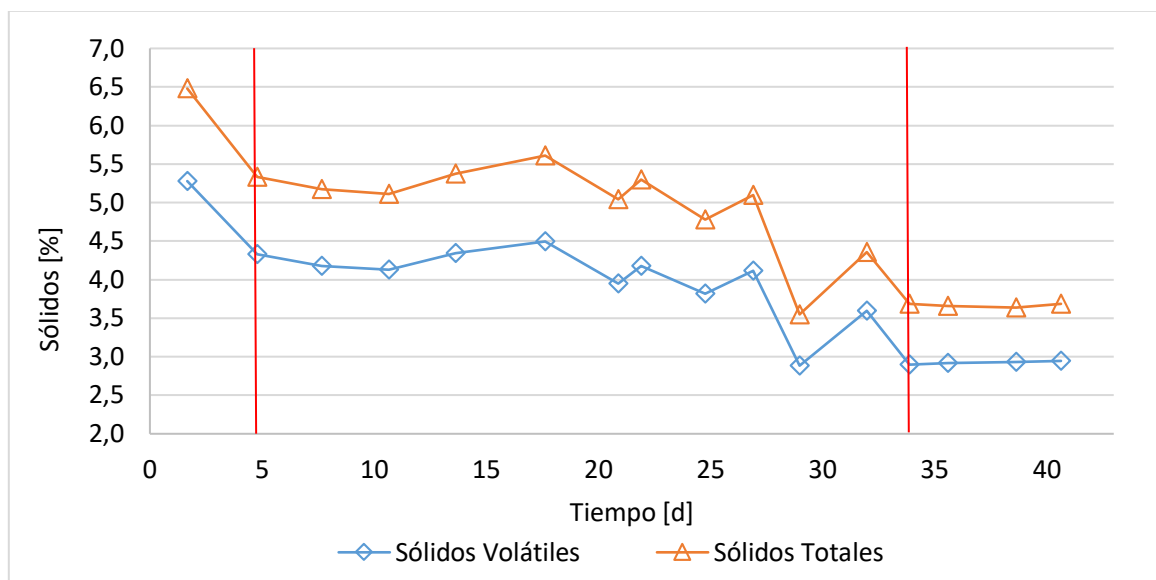


Figura 12.- Porcentaje de sólidos totales y volátiles en el efluente del reactor. Primera línea roja: representa el día que comenzó la alimentación. Segunda línea roja: día que se dejó de alimentar el reactor.

Tras el brusco cese de producción de biogás posterior a los 34 [d] de operación, y como se ha expuesto en los resultados anteriormente, no existió una acidificación o basificación radical del sistema, por lo que se propuso realizar una medición de nitrógeno al efluente del reactor para descartar o ratificar una posible inhibición del medio por presencia de amoníaco en elevadas concentraciones. De esta medición se obtuvo un valor de nitrógeno Kjeldahl de $3.605,5 \left[\frac{\text{mgN}}{\text{L}} \right]$ y nitrógeno amoniacal de $840,7 \left[\frac{\text{mgN}}{\text{L}} \right]$, por lo que si bien el efluente en sí contiene un alto contenido de nitrógeno Kjeldahl, el valor de nitrógeno amoniacal está por debajo de los valores inhibitorios reportados por literatura (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005).

Ante esto, en búsqueda de encontrar el factor inhibitorio que produjo el cese en la producción de biogás, se propuso la implementación del método modificado de colorimetría Folin-Ciocalteu a micro-escala para determinar la concentración de fenoles dentro del reactor. Esta medición se realizó una vez desmontado el sistema, obteniéndose un valor de concentración de fenoles cuantificada de $216,8 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$.

Al comparar los distintos parámetros operacionales del estudio no se encontraron valores en rangos reportados como inhibitorios (ver Tabla 9). Sin embargo, la concentración de fenoles medida fue cercana a rangos tóxicos reportados en estudios similares, en donde se indicaron diferentes rangos inhibitorios para este mismo factor. Es por esto que se consideró la opción de que la concentración de fenoles medida al final de la experimentación sí correspondiera a un rango tóxico para el sistema estudiado.

Tabla 9.- Condiciones de posibles parámetros inhibitorios de la digestión anaerobia al momento del análisis de efluente una vez desmontado el sistema.

Análisis	Valor Desmontaje	Rango Óptimo
pH	7,63 [-]	6,50 – 7,50 [-]
Nitrógeno Amoniacal	840,7 $\left[\frac{\text{mgN}}{\text{L}}\right]$	$\leq 3.000 \left[\frac{\text{mgN}}{\text{L}}\right]$
Fenoles	216,8 $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	$\leq 280 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$

Se consideró atribuir como posible razón principal de inhibición del proceso la concentración de fenoles alcanzada. Lo anterior debido a que los distintos valores de umbral de concentración de fenoles reportados como tóxicos, hacen referencia a la condición particular de cada caso.

Los resultados obtenidos en este segundo arranque mostraron que los contenidos de fenoles en el reactor dificultaron una correcta operación. De esta forma, la conclusión obtenida es que no es posible operar con el alperujo fresco y sin dilución, y que es necesario diluirlo, con el objetivo de reducir el contenido de fenoles.

4.3 Efecto de Inhibidores propios del Alperujo: Arranque n°3

Considerando la conclusión del arranque anterior y suponiendo que los microorganismos anaerobios requieren una aclimatación para funcionar, se consideró realizar esta aclimatación mediante la concentración de fenoles agregada de forma periódica en la alimentación de alperujo. En este nuevo arranque se aumentó de forma gradual la velocidad de carga orgánica, constando de un proceso de aclimatación denominado Etapa Cero y cuatro etapas posteriores asociadas a la carga orgánica alimentada. Durante las tres primeras etapas, como se indica en la Tabla 10, en cada aumento de carga orgánica realizado se observó un aumento en la producción máxima obtenida; relación asociada a la cantidad de carbonos disponibles en el medio que aumentan de forma proporcional al aumentar la carga ya que ingresa una cantidad de alperujo mayor al sistema. Sin embargo, en cuanto a la productividad promedio asociada a cada cambio, aun cuando se observó una leve tendencia a la baja con cada aumento de *OLR*, no es posible determinar que haya existido una relación inversa al no haber diferencias significativas.

Tabla 10.- Valores obtenidos de productividad promedio y producción máxima para cada etapa estudiada a diferentes *OLR*.

Etapas	Velocidad de Carga Orgánica [kgSV/m ³ · d]	Productividad Promedio [NmL _{CH₄} /gSV]	Producción Máxima [NmL _{CH₄} /d]
I	0,50	93,1 ± 17,0	109,4
II	0,75	76,0 ± 11,8	124,9
III	1,00	75,0 ± 15,2	164,8
IV	2,00	25,5 ± 21,6	147,73

En las últimas 2 etapas, se observaron diferencias significativas atribuibles a la inhibición del sistema, tal como se observa en la Figura 13, donde a partir del día 109 de experimentación la producción cae drásticamente hasta inhibirse por completo a los 120 [d].

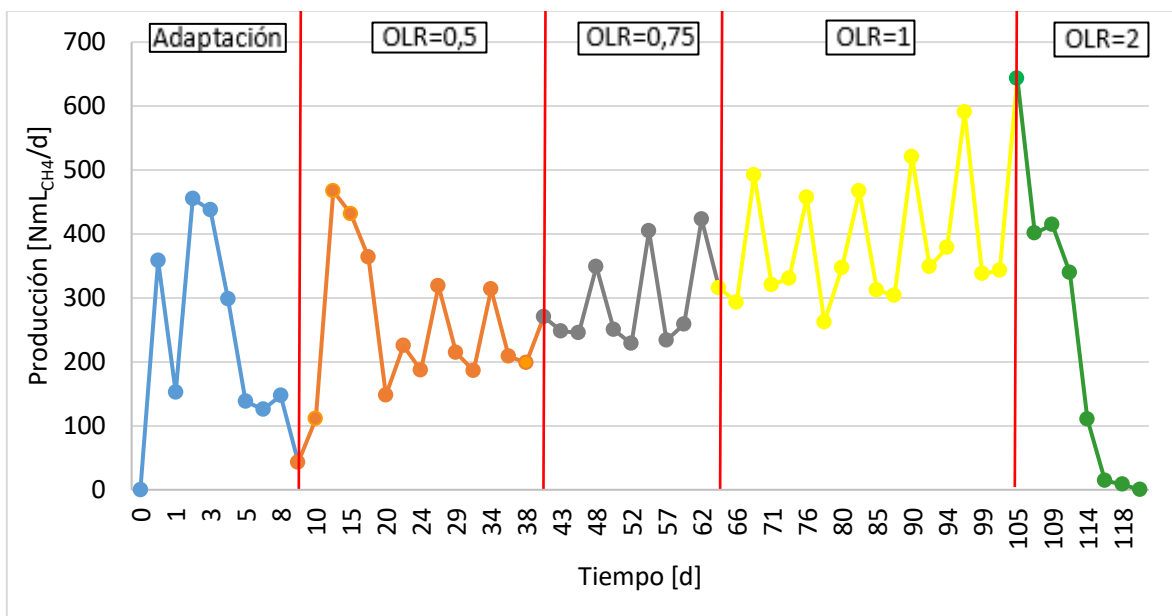


Figura 13.- Producción de metano durante la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio de la alimentación asociado a cada OLR estudiado.

4.3.1 pH

Durante la adaptación del reactor y las primeras tres etapas de alimentación tanto los rangos de pH como el ratio de alcalinidad se mantuvieron dentro de los rangos considerados como óptimos, sin embargo, a partir del día 105 de experimentación, es decir, desde que se aumentó el *OLR* desde $1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$ a $2 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$, se observó una disminución en el valor de pH junto con un aumento en el ratio de alcalinidad (ver Figura 14). En cuanto al ratio de alcalinidad se observó que el reactor operó de forma adecuada en valores por debajo de $\alpha = 0,2$ en las condiciones de *OLR* menores a $1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$; sin embargo, no se logró mantener estabilidad al aumentar la carga a $2 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$, superando incluso el valor de $\alpha = 0,3$.

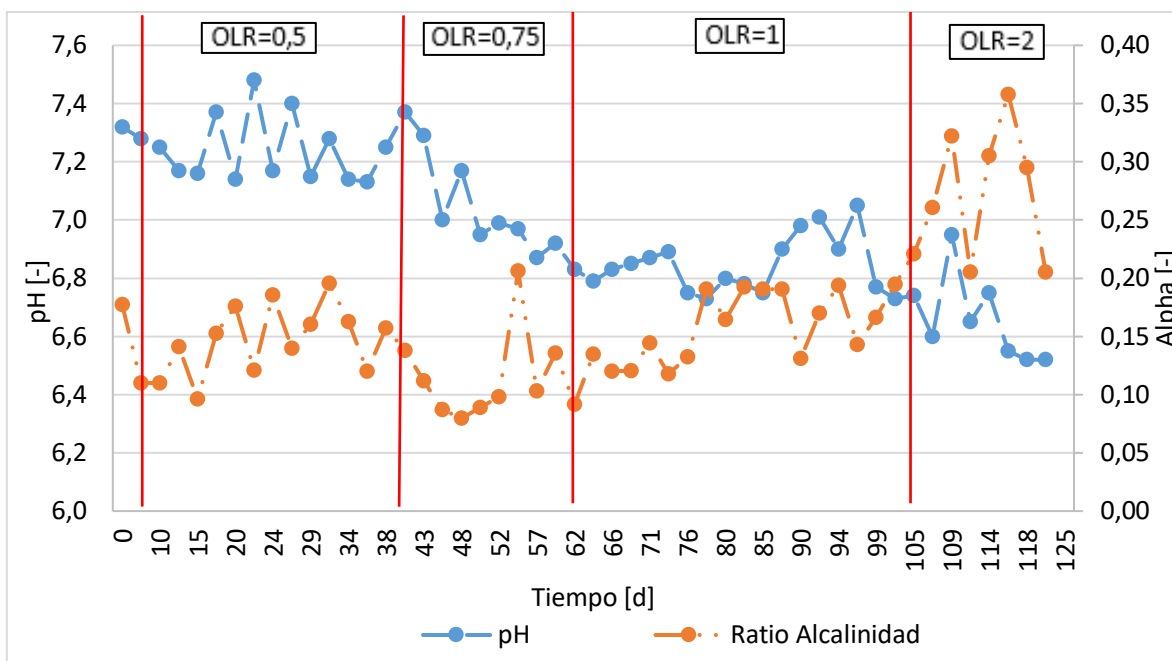


Figura 14.- **Izquierda:** Valores de pH. **Derecha:** valores de ratio de alcalinidad para cada etapa de la experimentación. Cada línea roja vertical indica un cambio en la alimentación del sistema.

De este análisis se puede concluir que aun cuando por literatura se considere como óptimo un rango de ratio de alcalinidad $\leq 0,3$ (Bolzonella, 2011), de forma experimental se considera que un valor óptimo para dicho ratio debiese ser menor a 0,2.

4.3.2 Fenoles

En cuanto al valor promedio de la concentración de fenoles en el efluente durante la experimentación, se observó un alza en su concentración asociada a cada cambio en la velocidad de carga orgánica como se observa en la Tabla 11, sin embargo, mostró signos de mantenerse en niveles estables una vez alcanzado el estado estacionario a condiciones de operación fijas para una alimentación de $OLR = 1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$, donde se duplicó el tiempo de operación antes de cambiar las condiciones en comparación al periodo anterior, en dos veces el tiempo de retención hidráulico externo.

Tabla 11.- Concentración promedio de fenoles en el efluente para cada etapa de alimentación.

Etapas	I	II	III	IV
Fenoles [mg/L]	89,7±13,5	113,1±5,8	136,7±4,7	196,9±29,4

Adicionalmente, no es posible atribuir la tendencia al alza de fenoles exclusivamente a una mayor concentración ingresada en la alimentación a través del alperujo, dado que como se observa en la Figura 15 para las dos primeras etapas de alimentación, aun cuando se aumenta la carga orgánica

ingresada al sistema, al mantener constante el valor de dilución del alperujo no hubo variación en la concentración de fenoles en la alimentación.

En cuanto al rango de inhibición, se observó que el reactor se mantuvo produciendo biogás con concentraciones de fenoles por debajo de los $150 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$, tal como se muestra en la Figura 15, valor que fue ampliamente superado tras el aumento sin aclimatación desde $OLR = 1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$ a $OLR = 2 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$, en donde se alcanzó una concentración máxima de $233 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$.

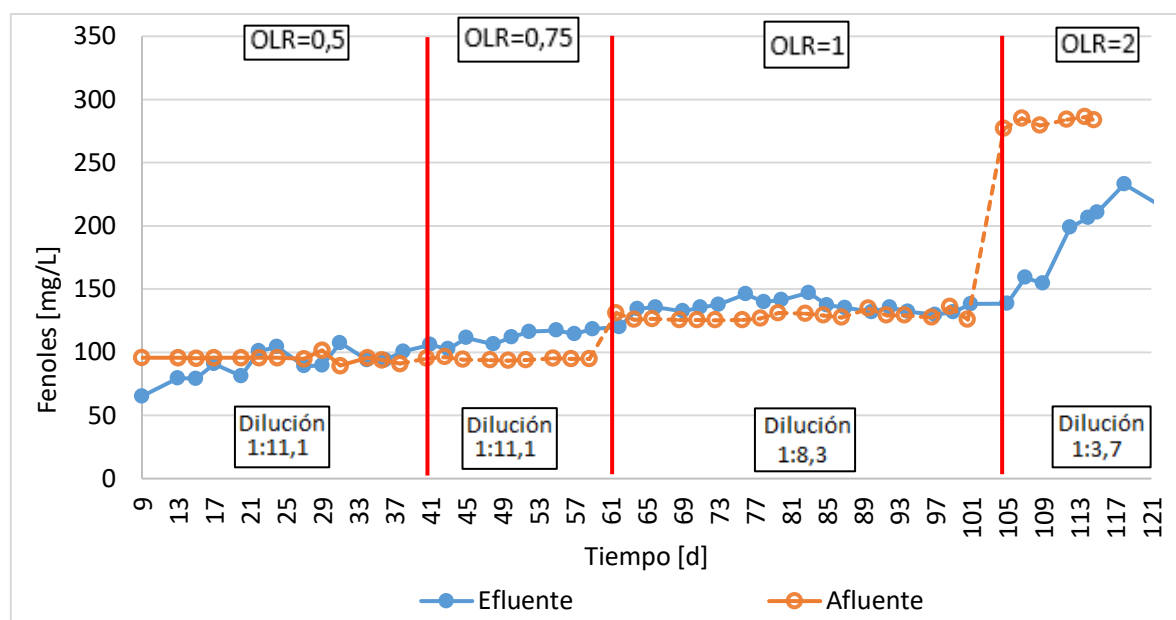


Figura 15.- **Izquierda:** Concentración de fenoles en la muestra de efluente. **Derecha:** Concentración de fenoles de la alimentación en cada etapa a diferentes OLR. Cada línea roja indica cambio de OLR según se indica en la figura.

4.3.3 Amoniac

En cuanto a la concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente del reactor, como se ve en la Figura 16, tuvo una tendencia a la baja durante las dos primeras etapas de alimentación (OLR 0,5 y $0,75 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$), sin embargo, durante la Etapa III a OLR $1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$ se observó una estabilidad en la concentración encontrada que bordeó los $100 \left[\frac{\text{mgN}}{\text{L}} \right]$, la cual se mantuvo similar durante la última etapa a OLR $2 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$.

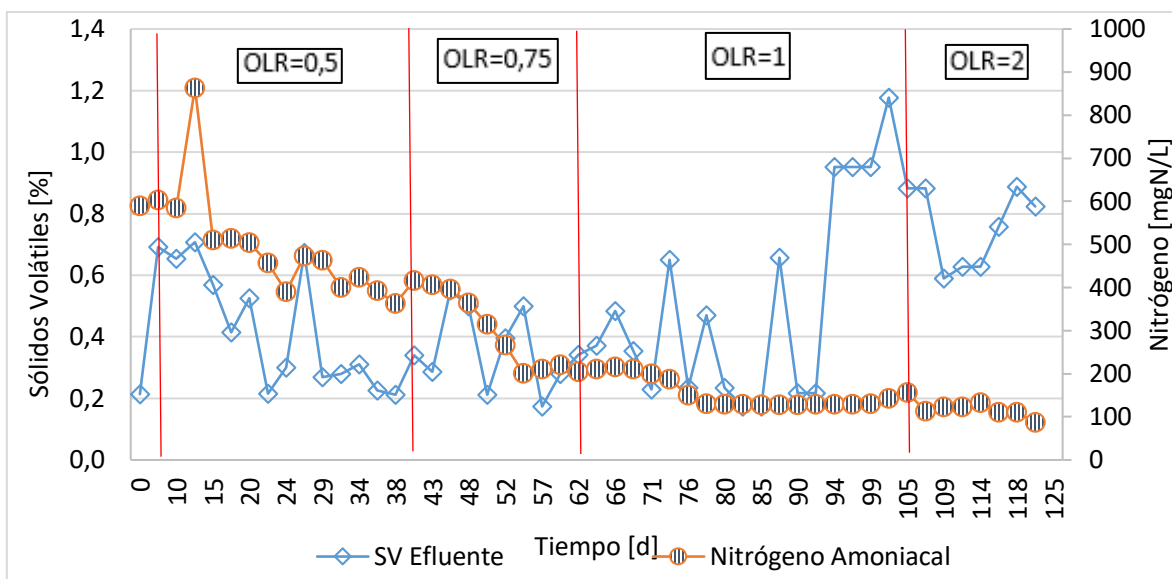


Figura 16.-**Izquierda:** porcentaje de sólidos volátiles en el efluente del reactor. **Derecha:** concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente del reactor. Cada línea roja corresponde al inicio de cada etapa de cambio en las velocidades de carga orgánica, previo a la primera línea corresponde al periodo de adaptación del reactor.

En cuanto a los sólidos volátiles medidos en el efluente del reactor, estos se mantuvieron en un rango estable de entre 0,17[%] y 0,65[%] durante la aclimatación del reactor y las dos primeras etapas de alimentación, sin embargo, al aumentar la velocidad de carga orgánica a OLR 1[kgSV/m³ · d], se aumentó el valor máximo obtenido alcanzando un valor de 1,17[%] de sólidos volátiles al final de la etapa, como se indica en la Figura 16, umbral que siguió la tendencia al alza durante la última etapa de alimentación a OLR 2[kgSV/m³ · d]. Esto podría indicar que, si bien el proceso está funcionando de forma correcta, los microorganismos no están siendo capaces de digerir proporcionalmente más comida en el mismo tiempo de retención hidráulico, al haber aumentado la carga orgánica, razón por la cual aumentaría el valor de los sólidos al tenerse un efluente más concentrado.

Al comparar los valores al final de cada periodo de alimentación realizado con las diferentes velocidades de carga orgánica, se observó que los valores de pH disminuían mientras que el ratio de alcalinidad aumentaba, a excepción del último periodo (Etapa IV). Los fenoles sólo aumentaron a medida que se aumentaba la carga orgánica, como se indica en la Tabla 12.

Tabla 12.- Parámetros obtenidos al finalizar cada periodo de cambio con los diferentes OLR . En donde Etapa I corresponde a OLR =0,5; Etapa II corresponde a OLR =0,75; Etapa III corresponde a OLR =1; Etapa IV corresponde a OLR =2.

Final Periodo	pH [-]	Alcalinidad Total [$\frac{mg_{CaCO_3}}{L}$]	Ratio Alcalinidad [-]	AGV [$\frac{mg_{CH_3COOH}}{L}$]	ST/SV [%]	NTK / NH ₄ ⁺ [$\frac{mgN}{L} / \frac{mgN}{L}$]	Fenoles [$\frac{mg}{L}$]
I	7,37	447	0,14	48	0,48/0,34	0,5/0,4	106
II	6,83	288	0,17	37	0,50/0,34	0,4/0,2	120
III	6,74	286	0,22	73	3,98/3,64	1,0/0,2	138
IV	6,52	315	0,21	118	1,21/0,89	0,4/0,1	216

Luego de los resultados obtenidos en este proceso de arranque y operación, se puede indicar que es posible operar un reactor anaerobio continuo alimentado con alperujo, teniendo en consideración que:

- 1) el sustrato debe tener ajuste de pH a neutralidad, para asegurar reducir el efecto de acidificación.
- 2) la alimentación debe estar diluida para asegurar que la concentración de fenoles en el reactor sea menor a $150 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$.
- 3) es posible aumentar la carga de alimentación hasta $OLR = 1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$, sin afectar de forma significativa la productividad de metano. Además, el cambio desde $OLR = 1 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$ a $OLR = 2 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$ provocó un proceso de inhibición que impide la operación del reactor de forma continua.

5 Conclusiones

- Para realizar el arranque de un reactor anaerobio continuo, con alperujo como única alimentación, se requiere controlar el pH del sistema mediante: 1) Adición de solución tampón en el reactor durante el acondicionamiento y 2) Neutralizar la alimentación durante toda la operación.
- La concentración de fenoles en el reactor aumentó en función del OLR afectando la eficiencia del proceso de digestión anaerobia. En cambio, la concentración de fenoles en la alimentación se relacionó con la dilución del alperujo alimentado.
- La presencia de fenoles en el reactor con valores mayores a $150 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$ provocó la inhibición de la digestión anaerobia.
- A escala de laboratorio, se demostró estabilidad en el proceso a OLR inferior o igual a $1 \text{ [kgSV/m}^3 \cdot \text{d]}$.
- En cuanto a las condiciones de operación de un reactor para operar a condiciones estacionarias, se propone considerar una dilución de la alimentación de alperujo en agua para adaptar el inóculo, con un ratio de $\text{Volumen}_{\text{Agua}}/\text{Volumen}_{\text{Alperujo}} = 11$. Esta razón se puede ir reduciendo con la finalidad de aumentar el OLR y, por ende, la producción total de biogás. Este cambio debe hacerse con aumentos de OLR no superiores a $0,25 \text{ [kgSV/m}^3 \cdot \text{d]}$ por un tiempo de adaptación mínimo de un TRH.

6 Referencias

- AINIA, C. T. (2015). ¿Por qué la fermentación oscura puede ser una alternativa sostenible para valorizar residuos? Retrieved January 4, 2018, from <http://www.ainia.es/insights/por-que-la-fermentacion-oscura-puede-ser-una-alternativa-sostenible-para-valorizar-residuos/>
- American Public Health Association, American Water Works Association, W. E. F. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (L. S. C. E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, Ed.).
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Barrera, A. (2016). *Estudio comparativo de pretratamientos para digestión anaerobia sobre el residuo agrícola alperujo*. Universidad Técnica Federico Santa María.
- Bolzonella, D. (2011). "Monitoring parameters in anaerobic digestion processes," Diap. 1-49.
- Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani, L., & Hamdi, M. (2003). Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology*, 86(1), 85–89. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00097-4)
- Callejo López, J. A., Parra Heras, T., & Manrique Gordillo, T. (2010). Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera en Andalucía, 70. Retrieved from http://juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Potencial_energ?tico.pdf
- Ceron, C., Alvaro, A., Pérez, A., & Torres, P. (2005). Importancia del pH y la alcalinidad en el tratamiento anaerobio de las aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca. *Csientia et Technica*, XI(27), 243–248. <https://doi.org/0122-1701>
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- ChileOliva. (2015). *Informe anual del mercado nacional de aceite de oliva 2014*. Retrieved from <https://www.chileoliva.cl/wp-content/uploads/2017/03/INFORME-ANUAL-MERCADO-NACIONAL-DE-ACEITE-DE-OLIVA-2015.pdf>
- ConsejoOleícolaInternacional. (2018). Denominaciones y Definiciones de los Aceites de Oliva. Retrieved from <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/83-designations-and-definitions-of-olive-oils>
- Cunill, F., Iborra, M., & Tejero, J. (2010). Reactores químicos-apuntes. *Reactores Químicos-Apuntes*, 70–89.
- Deublein, D. A. S. (2008). *Biogas from waste and renewable source*.
- Domingo, D. (2014). Revisión Plantas con acción antimicrobiana, (May).
- EcoRiles. (2018). EcoRiles. Retrieved January 9, 2018, from <https://www.ecoriles.cl/inicio>
- Floyd, J. R. S., & Hawkes, F. R. (1986). Operation of a laboratory-scale tubular digester on piggery waste. *Agricultural Wastes*, 18(1), 39–60. [https://doi.org/10.1016/0141-4607\(86\)90106-X](https://doi.org/10.1016/0141-4607(86)90106-X)

- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*.
- FUNDESYRAM. (2017). LOS BIODIGESTORES, IMPORTANCIA Y BENEFICIOS. Retrieved January 8, 2018, from <http://www.fundesyram.info/biblioteca.php?id=6181>
- Guevara, A. (1996). Fundamentos básicos para el diseño de biodigestores anaeróbicos rurales.
- InfoAgro. (2016). El compostaje. Retrieved January 8, 2018, from <http://www.infoagro.com/abonos/compostaje.htm>
- Kinyua, M. N., Rowse, L. E., & Ergas, S. J. (2016). Review of small-scale tubular anaerobic digesters treating livestock waste in the developing world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 896–910. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.324>
- Li, Y., Tabassum, S., Chu, C., & Zhang, Z. (2017). Inhibitory effect of high phenol concentration in treating coal gasification wastewater in anaerobic biofilter. *Journal of Environmental Sciences*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.001>
- Lorenzo Acosta, Y., & Obaya Abreu, M. C. (2005). La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I. *ICIDCA. Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, 39(1), 35–48. <https://doi.org/0138-6204>
- Marina, D., Avella, G., Alberto, C., García, O., & Cisneros, A. M. (2008). Medición de Fenoles y Actividad Antioxidante en Malezas Usadas para Alimentación Animal. *Simposio de Metrología*, 1–5. Retrieved from http://cenam.mx/simposio2008/sm_2008/memorias/M2/SM2008-M220-1108.pdf
- Molí de la Vall Major. (2016). La separación del aceite de oliva y sus impurezas. La centrifugación vertical. Retrieved January 3, 2018, from <http://www.molidelavallmajor.es/es/la-almazara/obtencion-en-frio-del-aceite-de-oliva-virgen-extra/separacion-del-aceite-de-oliva-y-sus-impurezas.-la-centrifuga-vertical>
- Mondoliva. (2017). Procesos del aceite de oliva- Aceite de Oliva. Retrieved January 3, 2018, from http://www.mondoliva.com/el_aceite_de_oliva-procesos.htm
- ODEPA. (2017). Panorama de la Agricultura Chilena.
- Olive, H. D., & Oils, O. (2017). Huiles d'olive - olive oils Production, (November), 2017.
- Olive, I., & Council, O. I. L. (2013a). Huiles D ' Olive - Olive Oils Exportations, (November), 2013.
- Olive, I., & Council, O. I. L. (2013b). Huiles D ' Olive - Olive Oils Importations, (November), 2013.
- Pieralisi. (2018). Procesos de producción - Aceite de Oliva -. Retrieved January 3, 2018, from http://www.pieralisi.com/arg/Viewdoc?co_id=701
- Rasi, S., Veijanen, A., & Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8), 1375–1380. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018>
- ReddeMultiserviciosRegionalesdePerú. (2018). Tipos de Biodigestores y Producción de Biogás. Retrieved January 7, 2018, from <http://www.rmr-peru.com/biodigestores-biogas.htm>
- Rincón, B., Borja, R., Martín, M. A., & Martín, A. (2009). Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic-acidogenic step. *Waste Management*, 29(9), 2566–2573. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.04.009>

- Rincón, B., Bujalance, L., Feroso, F. G., Martín, A., & Borja, R. (2013). Biochemical methane potential of two-phase olive mill solid waste: Influence of thermal pretreatment on the process kinetics. *Bioresource Technology*, 140, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.090>
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sánchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9), 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Rover, M. R., & Brown, R. C. (2013). Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin-Ciocalteu method. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.011>
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2010). Especificaciones Técnicas para el Diseño y Construcción de Biodigestores en México, 103. Retrieved from <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/CD001057.pdf>
- Sprott, G. D., & Patel, G. B. (1986). Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, 7(2–3), 358–363. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(86\)80034-0](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(86)80034-0)
- Suárez, J. I. F. (2012). *Compostaje del producto (digestato) que se genera en la digestión metanogénica del alperujo (residuo de olivo)*. Universidad de Chile.
- Usaquen, S. M. A. (2008). *Aprovechamiento y valorización del alperujo tratado térmicamente como: fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Valle Arriba S.A. (2018). Valle Arriba S.A. Retrieved January 9, 2018, from http://www.vallearriba.cl/avasa/index.php?mod=f_pelequen
- ValleDelMaule, & Chile. (2012). PROCESO PRODUCTIVO · CAMPO · ALMAZARA ·. Retrieved January 3, 2018, from http://www.las200.cl/wp-content/uploads/2012/05/proceso_productivo.pdf
- Varnero, M. T., Galleguillos, K., & Rojas, R. (2011). Sistemas de Compostaje para el Tratamiento de Alperujo. *Información Tecnológica*, 22(5), 49–56. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000500007>
- Veeresh, G. S., Kumar, P., & Mehrotra, I. (2005). Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: A review. *Water Research*, 39(1), 154–170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.028>
- Zelada, S. (2016). *Caracterización energética de la industria nacional de aceite de oliva y su potencial para desarrollar proyectos de energías renovables*. Universidad Técnica Federico Santa María.

7 Anexos

7.1 Reactivos Utilizados durante el estudio

- **Ácido Gálico ($C_7H_6O_5$)**

Patrón utilizado para realizar curva de calibración de fenoles. Solución preparada a partir de ácido gálico anhidro para síntesis, marca Merck.

- **Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentración 0,05[N]**

Utilizado para la medición de alcalinidad de las muestras obtenidas del reactor. El ácido es preparado desde una solución madre de ácido sulfúrico al 98[%], marca Merck.

- **Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$)**

Utilizado como *buffer* adicionado en el inóculo para el proceso de arranque. Bicarbonato en polvo marca J.T. Bauker, calidad técnico.

- **Reactivo Folin-Ciocalteu**

Solución reactivo de fenol según Folin-Ciocalteu (*Folin-Ciocalteu's phenol reagent*), marca Merck.

- **Hidróxido de Sodio ($NaOH$)**

0,01[N]: Utilizado para la medición de ácidos grasos volátiles de las muestras obtenidas del reactor.

1[M]: Utilizado para ajustar pH al alperujo fresco utilizado en la alimentación del reactor.

Soluciones preparadas a partir de hidróxido de sodio en lentejas marca Winkler.

7.1.1 Equipos

- **Cromatógrafo de Gases**

Utilizado para determinar la composición del biogás en: metano, dióxido de carbono y ácido sulfúrico. Marca Agilent Technologies modelo 7890B.

- **Equipo Destilación Velp**

Equipo de destilación marca Velp para el proceso de cuantificación de amonio y nitrógeno orgánico por destilación.

- **Equipo Digestión Velp**

Equipo de digestión marca Velp para la digestión de muestras en la cuantificación de nitrógeno orgánico.

- **Espectrofotómetro**

Utilizado para la medición de fenoles a 765[nm]. Marca Analytik Jena, modelo Specord 200 Plus.

- **pH-metro**

Utilizado para medición y ajustes de pH. Marca Thermo Scientific modelo Orion 3 Star.

- **Caudalímetro de biogas**

Medidor de caudal de biogás, marca Ritter, modelo MilliGascounter MGC-1 V3.4 PMMA.

7.2 Detalle de Arranques Propuestos

7.2.1 Acondicionamiento de Reactor Acrílico

Inicialmente se acondicionó un reactor de acrílico con un volumen de 2,29[L], con una entrada de alimentación, salida de biogás y salida de mezcla de reacción como se observa en la Figura 17. Se probaron distintas adaptaciones tanto para la entrada de alimentación como para la salida del efluente, con el fin de dejar el mayor diámetro posible operativo y no tener restricción de diámetro de tamaño de partícula del alperujo o de la mezcla de reacción, se adaptaron mangueras y válvulas.



Figura 17.-Izquierda: Estructura de acrílico que se adaptaría como reactor tipo PFR. Derecha: Prueba de estanqueidad de agua.

Al realizar las pruebas de fuga en reiteradas ocasiones llenando con aire o nitrógeno gaseoso a presiones menores a 1[bar] (para no colapsar las uniones), y posterior sumersión para observar las fugas como se ve en la Figura 18, constantemente salían deficientes. Se repararon los puntos de fuga con cloroformo líquido y reforzando con silicona de vidrio en las juntas sin éxito, razón por la cual, tras 2 meses de pruebas de fuga y modificaciones en las uniones se determinó cambiar la estructura del reactor.



Figura 18.-Prueba de fugo del reactor por sumersión.

7.2.2 Primer Arranque: Adaptación Bidón

Tras el fallo del acondicionamiento del primer reactor, se evaluaron distintas alternativas:

- Utilizar un reactor tipo *batch* y adaptarlo como reactor tipo flujo pistón.
- Mandar a hacer reactor de similares características que el de acrílico, pero de vidrio.
- Adaptar un bidón lechero de 5[L] como reactor.

Por facilidad de acceso, economía y principalmente por tiempo, se decidió adaptar un bidón lechero como reactor tipo flujo pistón, como se muestra en la Figura 19.

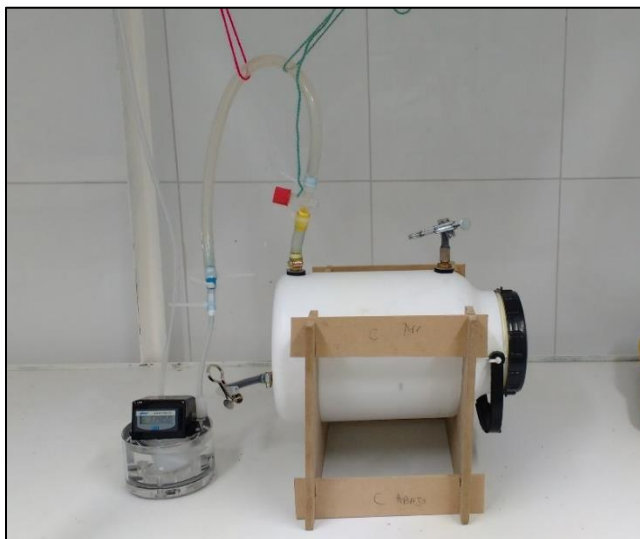


Figura 19.-Reactor artesanal realizado con la adaptación de un bidón lechero de 5 [L].

Este reactor se colocó en marcha con las siguientes condiciones de operación:

- Relación $SV_{\text{alperujo}}/SV_{\text{inóculo}} = 1$

- Porcentaje de sólidos totales dentro del reactor = 10[%]
- Relación $\text{Volumen}_{\text{Biogás}}/\text{Volumen}_{\text{Líquido}} = 1/2$

Los reactivos agregados fueron:

- Inóculo: 2,29 [kg]
- Alperujo: 530,39 [g]
- Agua: 511,00 [g]

Tras el arranque, la estrategia de puesta en marcha consistió en esperar la adaptación del reactor y obtener una curva de producción de biogás, por lo que no se alimentó hasta alcanzar un *peak* de producción, sin embargo, tras 7[d] de monitoreo, el reactor dejó de producir biogás abruptamente. Al analizar pH desde una muestra del efluente se obtuvo un valor de $\text{pH} = 4,87$, comprobándose la inhibición de los microorganismos anaerobios por una acidificación del medio.

7.2.3 Segundo Arranque

Tras la identificación de la falla del arranque anterior, inmediatamente se preparó el segundo arranque, esta vez agregando como solución tampón bicarbonato de sodio en razón de 3[g] por litro de solución, junto a las siguientes condiciones de operación:

- Relación $\text{SV}_{\text{alperujo}}/\text{SV}_{\text{inóculo}} = 1$
- Porcentaje de sólidos totales dentro del reactor = 9[%]
- Relación $\text{Volumen}_{\text{Biogás}}/\text{Volumen}_{\text{Líquido}} = 3/1$
- $\text{OLR} \approx 1,5 [\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$
- $\text{TRH}_E \approx 107[\text{d}]$
- $\text{TRH}_I \approx 49 [\text{d}]$

Al reactor se agregó:

- Inóculo: 1,14 [kg]
- Alperujo: 190,7 [g]
- Agua: 339,3 [g]

Sin embargo, esta vez además de agregar solución tampón en la etapa de aclimatación, previo al arranque se ajustó el pH del alperujo hasta $\text{pH} = 7$ con hidróxido de sodio 1[M].

Las diferencias en el porcentaje de sólidos totales dentro del reactor (de 10[%] a 9[%]) y el de $\text{Volumen}_{\text{Biogás}}/\text{Volumen}_{\text{Líquido}}$ de 1/2 a 3/1 se debieron exclusivamente a la materia prima disponible en el momento, siendo la cantidad de inóculo disponible el compuesto limitante.

7.2.4 Tercer Arranque

Finalmente, tras la inhibición del reactor anterior, se preparó un tercer arranque. Dado el tiempo que implica realizar un arranque exitoso y alcanzar condiciones estacionarias sin inhibición, esta vez se propusieron dos montajes en paralelo: un sistema *semi-batch* con agitación y otro reactor continuo tipo flujo pistón, como se había tratado de realizar desde un principio. Esto con la finalidad de evaluar el impacto de la carga orgánica en el reactor y ganar tiempo en caso de inhibición.

En cuanto a la carga, el plan de trabajo escogido fue partir con una velocidad de carga orgánica de $0,5 \text{ [kgSV/m}^3 \cdot \text{d]}$ e irla aumentando de forma gradual hasta alcanzar el valor de $2 \text{ [kgSV/m}^3 \cdot \text{d]}$ reportado por literatura como máximo valor para reactores a escala de laboratorio (Kinyua et al., 2016).

7.2.4.1 Reactor Semi-Batch

El arranque *semi-batch* se realizó en un reactor de vidrio en el cual se adaptaron entradas y salidas herméticas que permitieran la carga y descarga del reactor como se observa en la Figura 20.



Figura 20.-**Izquierda:** Adaptación de reactor *semi-batch* de vidrio en reactor *semi-continuo* de carga periódica. **Derecha:** Montaje de reactor *semi-continuo*.

Para este reactor, se consideraron como condiciones de operación inicial:

- Relación $SV_{\text{alperujo}}/SV_{\text{inóculo}} = 0,5$
- Porcentaje de sólidos totales dentro del reactor = $3,4[\%]$
- Relación $\text{Volumen}_{\text{Biogás}}/\text{Volumen}_{\text{Digestato}} = 2/1$
- Agitación intermitente de $\sim 100[\text{rpm}]$ (agitador marca Thermo Scientific, modelo S131435), regulada por temporizador eléctrico en sistema de $15[\text{min}]$ de agitación y $45[\text{min}]$ quieto.

Agregando los siguientes componentes al reactor:

- Inóculo: 678,4 [g]
- Alperujo: 37,10 [g]
- Agua: 186,0 [g]
- Bicarbonato de Sodio: 3 [g/L]

Considerando el día de montaje como día “cero”, se esperó la aclimatación del digestor hasta la detención en la producción de biogás, lo cual se reflejó en la estabilización de la curva de biogás acumulado, determinando el tiempo de reacción que se daría a cada carga. Para ello desde el arranque, se realizaron de forma diaria mediciones desde la muestra gaseosa para realizar la cuantificación de biogás y la composición del mismo.

Una vez realizada la curva de producción de biogás, la estrategia para cada carga tendría las siguientes condiciones de operación:

- $OLR = 0,5 \text{ [kgSV/m}^3 \cdot \text{d]}$
- Tiempo de Reacción = 7 [d]
- $\text{Dilución}_{\text{Alperujo}} = 1: 11,1 \left[\frac{\text{Volumen}_{\text{Alperujo}}}{\text{Volumen}_{\text{Agua}}} \right]$

Al noveno día tras la puesta en marcha, se realizó la primera alimentación con las condiciones antes descritas y se sacó una muestra igual al volumen de alimentación al cual se le hicieron los siguientes análisis directamente desde el efluente del reactor: pH, sólidos volátiles y totales, y nitrógeno amoniacal y kjeldahl.

Mientras de forma paralela, desde la fase soluble de dicho efluente se monitoreaban: fenoles, alcalinidad parcial y total, y ácidos grasos volátiles.

Sin embargo, al día 13 (pasado 4[d] post-alimentación), el reactor bajó abruptamente su producción, por lo que se decidió no alimentarlo esperando un repunte en la producción de biogás.

Al día 22 de operación, al no haber repunte, pero teniendo producción de forma esporádica, se sacaron 50[mL] de muestra (para ello fue necesario cerrar la línea de biogás y adicionar previamente 50[mL] de nitrógeno gaseoso al reactor, compensando así la presión dentro del sistema) a la que se le realizaron los mismos análisis antes descritos.

Tras 31[d] de operación (22[d] desde la alimentación) se volvió a sacar muestra, pero esta vez se adicionaron 20 [mL] de glucosa, tras el reporte por literatura de que ésta podría ayudar a la activación de la fase metanogénica inhibida por fenoles (Li et al., 2017) junto a 20 [mL] de nitrógeno gaseoso.

Tras no repuntar el reactor, finalmente se desmontó tras 40[d].

7.2.4.2 Reactor Tipo Flujo-Pistón

Dado que el reactor utilizado en el segundo arranque (adaptación de bidón lechero) no permitía una inspección visual, se propuso la creación de un nuevo reactor, realizado de la adaptación de un frasco PET (tereftalato de polietileno) de 2[L] con niples adaptados como entradas y salidas como se observa en la Figura 21.



Figura 21.-Segundo reactor construido a partir de frasco PET.

Las condiciones del montaje fueron:

- Relación $SV_{\text{alperujo}}/SV_{\text{inóculo}} = 0,5$
- Porcentaje de sólidos totales dentro del reactor = $3,4[\%]$

Y los compuestos agregados al reactor:

- Inóculo: 673,0 [g]
- Alperujo: 37,21 [g]
- Agua: 186,0 [g]
- Bicarbonato de Sodio: 3 [g/L]

Una vez aclimatado el reactor, este se comenzó a alimentar en lo que se dividió en cuatro etapas, con las condiciones de alimentación que se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13.- Condiciones de la alimentación para cada etapa realizada.

Etapa	Duración	Alimentación Alperujo [mL/d]	Alimentación Agua [mL/d]
I	32	2,57	28,56
II	21	3,86	42,85
III	43	5,00	41,70
IV	15	9,93	36,77

I. Primera Etapa de Alimentación

Desde el noveno día de marcha del reactor, se comenzó el proceso de alimentación tres veces por semana lo que permitía poder sacar una muestra igual en volumen a la alimentación, suficiente para realizar los análisis. Este sistema de alimentación se mantuvo durante 32[d], con la finalidad de alcanzar un tiempo igual al de retención hidráulica (TRH_E) y ver la estabilidad del sistema.

II. Segunda Etapa de Alimentación

La segunda condición de operación estudiada se realizó aumentando la carga orgánica alimentada, manteniendo la dilución y disminuyendo el tiempo de retención hidráulica. Este sistema se alimentó y se le realizaron los análisis durante 21[d], para alcanzar a cumplir un tiempo igual a al TRH_E y evaluar la estabilidad del sistema.

III. Tercera Etapa de Alimentación

En la tercera condición de operación nuevamente se subió la velocidad de carga orgánica, dejando constante el tiempo de retención hidráulico y disminuyendo la dilución. Este sistema de trabajo se mantuvo por un tiempo igual a dos veces el tiempo de retención hidraulica, que correspondieron en la práctica a 43[d] de operación.

IV. Cuarta Etapa de Alimentación

Finalmente, se decidió hacer un último cambio, en el que se duplicó el OLR , manteniendo el tiempo de retención hidráulico, por lo que se tuvo que disminuir la dilución del alperujo alimentado. Bajo este sistema a partir del noveno día, la producción de biogás comenzó a bajar, inhibiéndose completamente desde el día 13.

7.3 Volumen Normal: biogás con Ritter

$$V_N = V_i \cdot \frac{P_a - P_V + P_L}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_a} \quad (14)$$

Dónde:

V_N : Volumen normal [L]

V_i : Indicador volumen (displayer) [L]

P_a : Presión del Aire Actual [mbar-absolutos]

P_V : Presión parcial de vapor de agua [mbar]

P_L : Presión de la columna de líquido por encima de la cámara de medición = 1 [mbar]

P_N : Presión normal = 1013,25 [mbar]

T_N : Temperatura normal = 273,15 [Kelvin]

T_a : Temperatura actual [Kelvin]

7.4 Alcalinidad

V_{muestra} : Volumen de muestra filtrada para pasar a matraz de aforo de 50 [mL]

pH_0 : pH inicial de la muestra diluida en matraz de aforo.

V_{ensayo} : Corresponde al volumen de aforo, en este caso 50 [mL]

$V_{\text{pH}=5,75}$: Volumen de ácido sulfúrico gastado para llegar a $\text{pH} = 5,75$

$V_{\text{pH}=4,30}$: Volumen de ácido sulfúrico gastado para llegar a $\text{pH} = 4,30$

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: Normalidad del ácido utilizado.

$$\vartheta = \frac{V_{\text{ensayo}}}{V_{\text{muestra}}} \text{ (dilución)} \quad (9)$$

$$\text{Alcalinidad Parcial} = \frac{50.000 \cdot V_{\text{pH}=5,75} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{ensayo}}} (\vartheta) \left[\frac{\text{mgCaCO}_3}{\text{L}} \right] \quad (10)$$

$$\text{Alcalinidad Total} = \frac{50.000 \cdot V_{\text{pH}=4,30} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{ensayo}}} (\vartheta) \left[\frac{\text{mgCaCO}_3}{\text{L}} \right] \quad (11)$$

7.4.1 Ratio Alcalinidad

$$\text{Ratio} = 1 - \frac{\text{Alcalinidad Parcial}}{\text{Alcalinidad Total}} \quad (12)$$

***Este valor debe ser estable $\approx 0,2$**

7.5 Ácidos Grasos Volátiles (AGVs)

V_{muestra} : Volumen de muestra filtrada para pasar a matraz de aforo de 50 [mL]

pH_0 : pH inicial de la muestra, tras la ebullición a $\text{pH} = 3$

V_{ensayo} : Corresponde al volumen de aforo, en este caso 50 [mL]

$V_{\text{pH} (4 \rightarrow 7)}$: Volumen de hidróxido de sodio gastado para llevar la muestra desde $\text{pH} = 4$ a $\text{pH} = 7$

$$AGVs = \frac{60.000 \cdot V_{pH(4 \rightarrow 7)} \cdot N_{H_2SO_4}}{V_{ensayo}} \left[\frac{mgCH_3COOH}{L} \right] \quad (13)$$

* Si:

$$AGVs > 216 \rightarrow 1,5 \cdot 9$$

7.6 Porcentaje de Sólidos Totales

El porcentaje de sólidos totales en base al peso seco a 105[°C] se calcula según:

$$ST[\%] = \left(\frac{masa_{crisol+muestra} - masa_{crisol}}{masa_{muestra}} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

El porcentaje de humedad se calcula según:

$$H[\%] = 100 - ST[\%] \quad (16)$$

7.7 Porcentaje de Sólidos Volátiles

El porcentaje de sólidos volátiles se calcula según:

$$SV[\%] = \left(\frac{masa_{muestra\ seca} - masa_{ceniza}}{masa_{muestra\ seca\ a\ 105[^\circ C]}} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

7.8 Concentración de Fenoles

A continuación, en la Figura 22, se muestra la curva de calibración realizada para la cuantificación de fenoles por medio del espectrofotómetro.

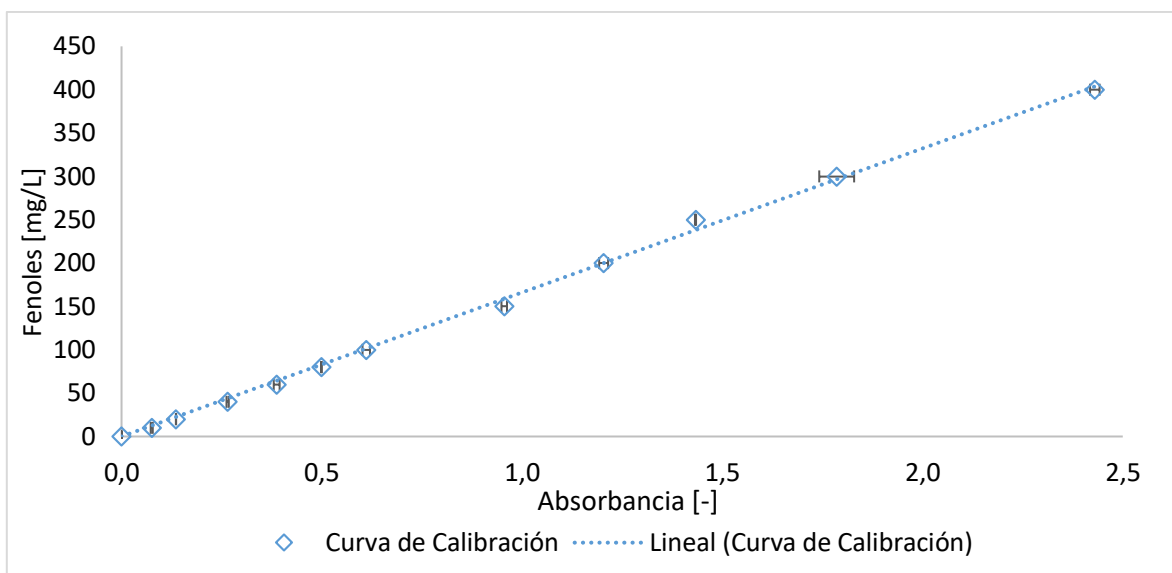


Figura 22.-Curva de calibración en duplicado para fenoles.

$$\text{Fenoles} = 1,66,13 \cdot \text{Absorbancia} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \quad (18)$$

$$R^2 = 0,9983$$

7.9 Nitrógeno Amoniacal y Nitrógeno Kjeldahl

Para ambos casos se utiliza la misma ecuación para el cálculo de concentración de nitrógeno, ya sea amoniacal o kjeldahl, según corresponda.

Equivalentes de nitrógeno igual a equivalentes de H_2SO_4 en donde:

$$\frac{\text{mgN}}{\text{g}} = \frac{(V \cdot N) \cdot 14}{m} \cdot 1000 \quad (19)$$

Donde

V: corresponde al volumen de ácido consumido en la valoración.

N: corresponde a la normalidad del ácido de valoración.

14: peso equivalente del nitrógeno.

m: corresponde a al peso de la muestra en gramos.

7.10 Recirculación

Para la estimación del valor de recirculación, se consideró la distribución de tiempo de residencia (DTR) del sistema, esto simulando que el efecto deseado fue proponer un reactor de flujo continuo, y a mayor recirculación el sistema parecería un reactor de mezcla perfecta, los cuales se representan en la siguiente Figura 23.

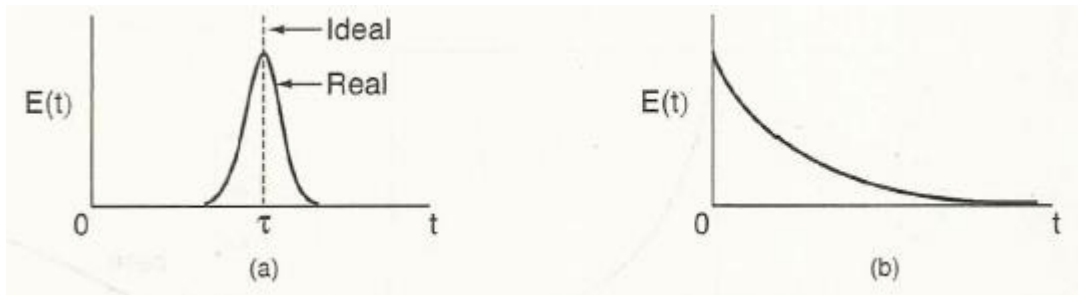


Figura 23.- (a) Distribución de tiempo de residencia para un reactor tipo flujo pistón. (b) Distribución de tiempo de residencia para un reactor de mezcla perfecta (Fogler, 2008).

Un tiempo de retención hidráulico interno de menor valor permitiría saber de forma más rápida cómo se está llevando a cabo la digestión anaerobia, a través de la toma de muestras. Mientras que valores mayores de TRH alejan la simulación de la fluodinámica del sistema a un reactor tipo *PFR*. Teniendo estos factores en consideración, se simuló el comportamiento de la distribución de tiempo de residencia para distintos valores de razón de recirculación (R_r) como se observa en la Figura 24.

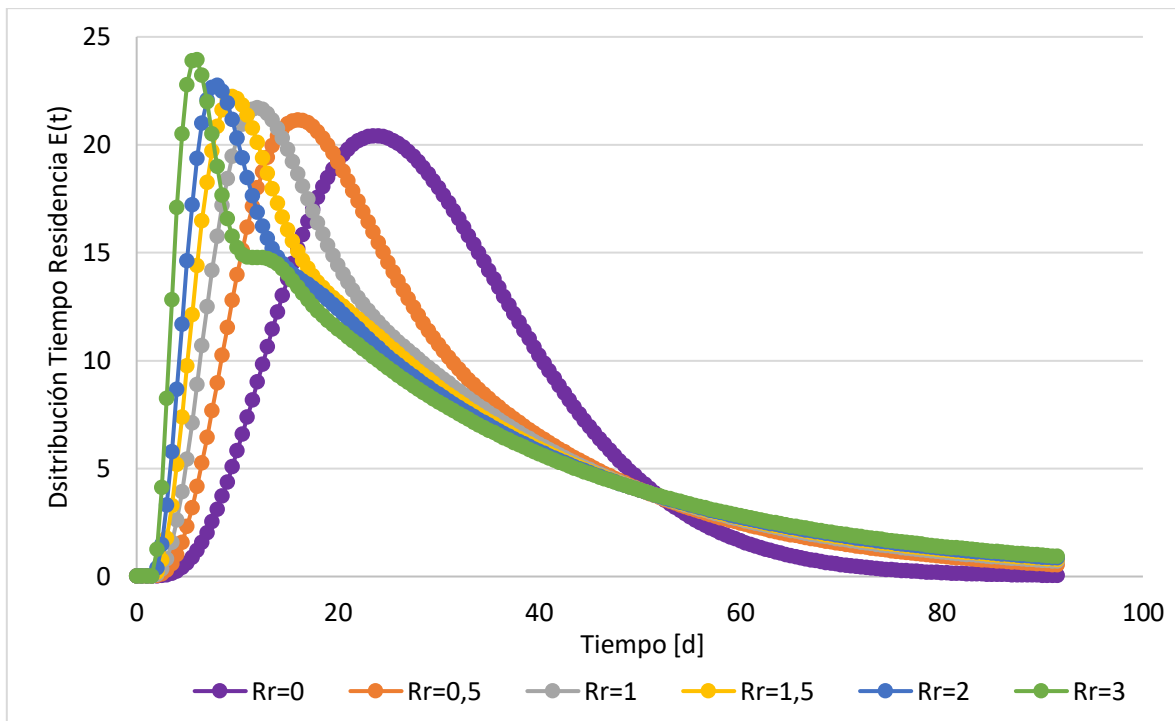


Figura 24.- Simulación de distribución de tiempos de residencia para distintos valores de razón de recirculación. Todos los casos anteriores simulan un tiempo de retención hidráulico externo de 30[d].

Para dejar la razón de recirculación fija durante toda la experimentación, y obtener resultados del comportamiento dentro del reactor en tiempos que permitieran anticiparse a una inhibición total, se consideró como valor de recirculación fijo de $R_r = 1,5$.

A continuación, en la Tabla 14, se entregan los valores obtenidos para cada etapa de alimentación, con sus respectivos tiempos de retención hidráulica del sistema tanto externos como internos.

Tabla 14.- Condiciones de recirculación y TRH para cada etapa de alimentación en el tercer arranque realizado en el reactor de material PET.

Etapa Alimentación	Razón de Recirculación [-]	TRH _E [d]	TRH _I [d]
I	1,5	30	12
II	1,5	20	8
III	1,5	20	8
IV	1,5	20	8

Finalmente, se puede indicar que durante toda la experimentación no se modificó la razón de recirculación, y el valor elegido fue una combinación que permitiera mantener un comportamiento de flujo como reactor tipo flujo pistón, considerando que una recirculación muy grande hubiese simulado un comportamiento de reactor de mezcla perfecta, pero además teniendo en cuenta que la recirculación conllevaba la aparición de un tiempo de retención hidráulico interno del sistema, que a menor valor permitiría conocer el estado de la digestión dentro del reactor con mayor rapidez y anticiparse ante una posible nueva inhibición.

7.11 Mediciones Segundo Arranque

A continuación, en la Figura 25 se observa la curva de biogás acumulado obtenida a lo largo del segundo arranque, en donde se observa que desde el día 32, la producción de biogás bajó drásticamente, manteniendo la acumulación constante.

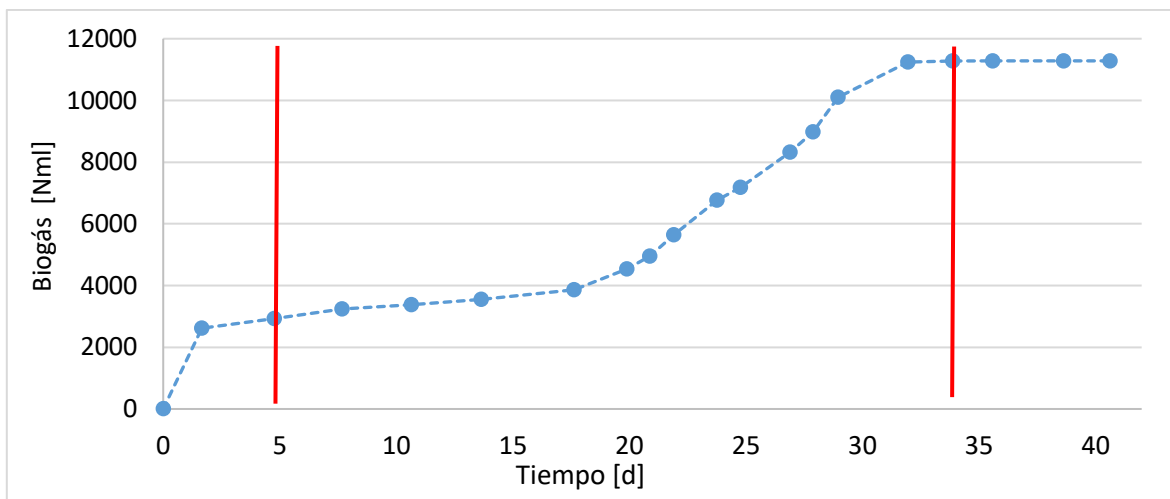


Figura 25.-Biogás acumulado durante el segundo montaje realizado a condiciones normales de presión y temperatura. Primera línea roja: indica el comienzo de la alimentación al sistema. Segunda línea roja: indica el cese de la alimentación.

En cuanto a la producción de biogás, ésta se mantuvo baja los primeros 20[d], tras los cuales tuvo un repunte como se observa en la Figura 26, que duró hasta el día 32, tras el cual cayó abruptamente a cero.

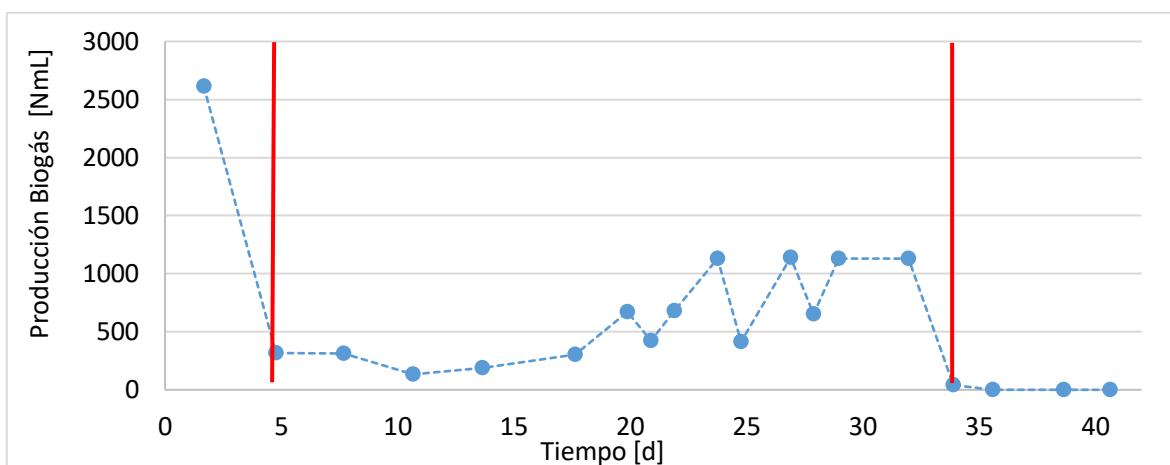


Figura 26.-Producción periódica de biogás durante el segundo montaje. Primera línea roja: indica el comienzo de la alimentación al sistema. Segunda línea roja: indica el cese de la alimentación

En cuanto a la productividad de metano del reactor a lo largo de la experimentación, se observó un alza durante el periodo de alimentación, específicamente desde los días 15 a 32 de experimentación, mostrando signos de inhibición desde el día 34, razón por la cual se decidió detener la alimentación del reactor (ver Figura 27).

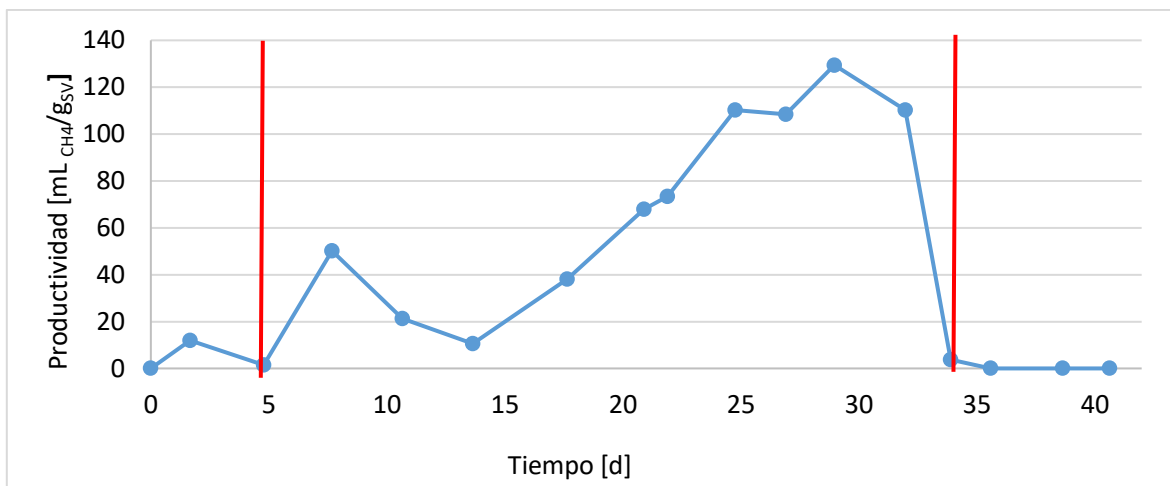


Figura 27.-Productividad de metano producido a lo largo de la experimentación. Primera línea roja: indica el comienzo de la alimentación al sistema. Segunda línea roja: indica el cese de la alimentación

En cuanto a los valores de alcalinidad, tanto parcial como total, estos tuvieron un comportamiento similar como se observa en la Figura 28. La medición de estos parámetros se comenzó a realizar desde el día 14 de experimentación, debido a condiciones inhóspitas en las que fue arrancado el reactor que impidieron monitorear estas variables desde un principio.

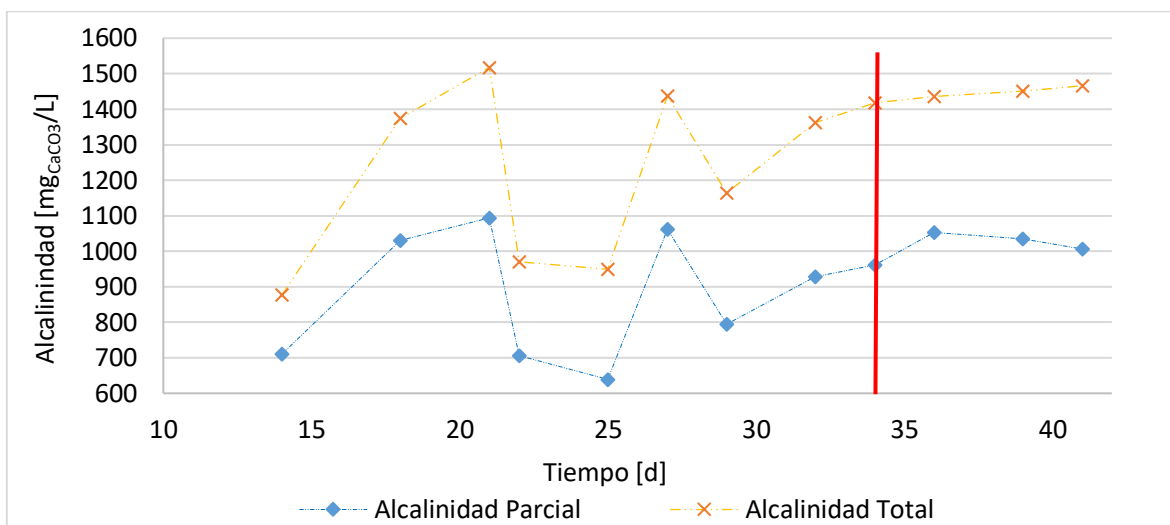


Figura 28.- Alcalinidad parcial y total del sistema durante el segundo montaje. Línea roja indica día de cese de alimentación al sistema.

En la Figura 29 se observa que la concentración de ácidos grasos volátiles en el efluente del reactor tuvo un comportamiento inestable, alcanzando un *peak* el mismo día que se evidenció el cese de producción de biogás.

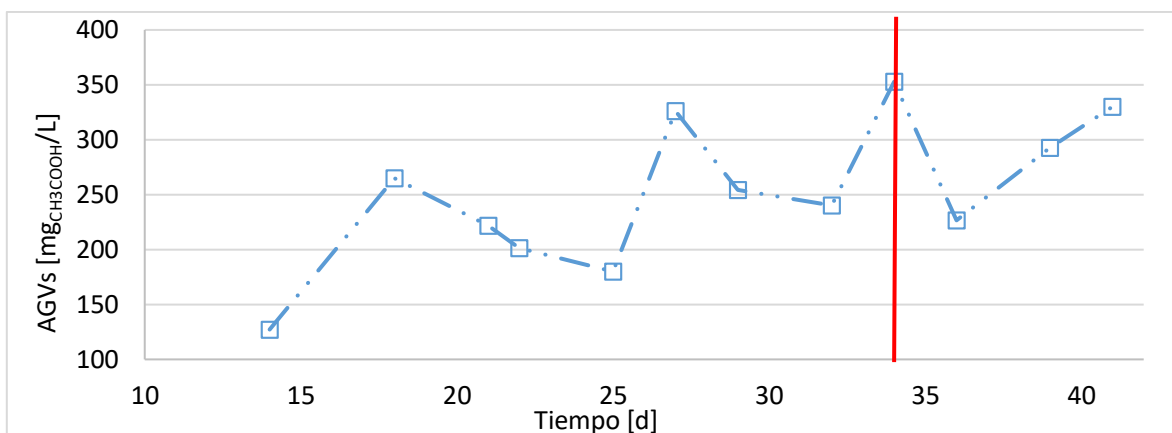


Figura 29.- Concentración de AGV de las muestras sacadas de forma periódica del reactor durante el segundo montaje. Línea roja indica día de cese de alimentación al sistema.

7.12 Tercer Arranque

7.12.1 Reactor Semi-Batch

Con el objetivo de descartar que los efectos inhibitorios observados previamente fueran provocados por fenómenos de transferencia de materia, se operó un reactor semi-continuo agitado utilizando condiciones similares a las presentadas en el segundo arranque. Este reactor presentó una etapa de aclimatación de 8[d], durante los cuales se le monitoreó sólo: producción de biogás y composición, proveniente de muestra gaseosa. Tras ese periodo de aclimatación y una vez realizada la alimentación de un $OLR = 0,5 \left[\frac{\text{kgSV}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$, se observó que la velocidad de producción de biogás se redujo de forma significativa luego del décimo día de operación. En este periodo, se obtuvo una producción máxima de $415,76 \left[\frac{\text{NmL CH}_4}{\text{d}} \right]$ como se observa en Figura 30 y una productividad máxima $61,3 \left[\frac{\text{NmL CH}_4}{\text{gSV}} \right]$ (ver Figura 31).

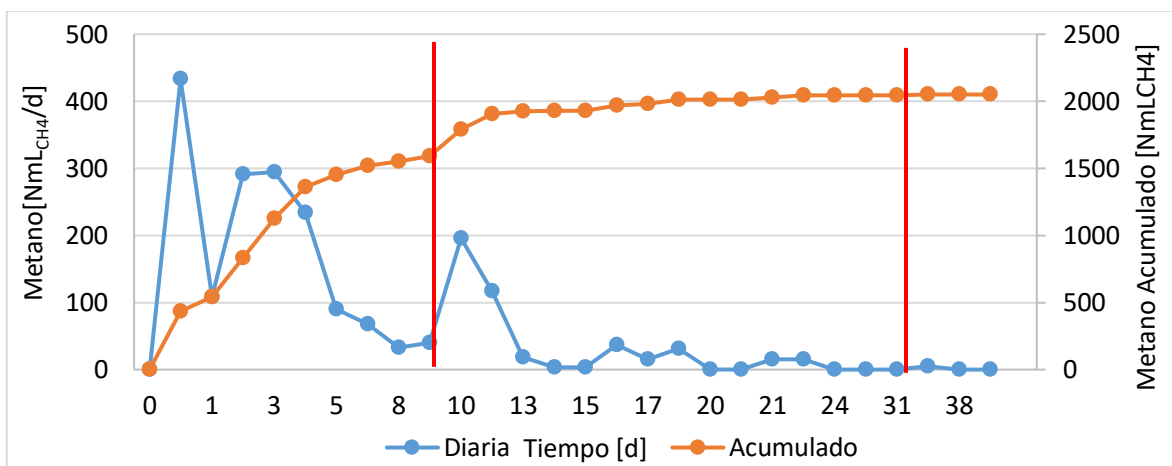


Figura 30.-**Izquierda:** Producción de metano acumulado durante la experimentación. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema. **Derecha:** Producción de metano diario.

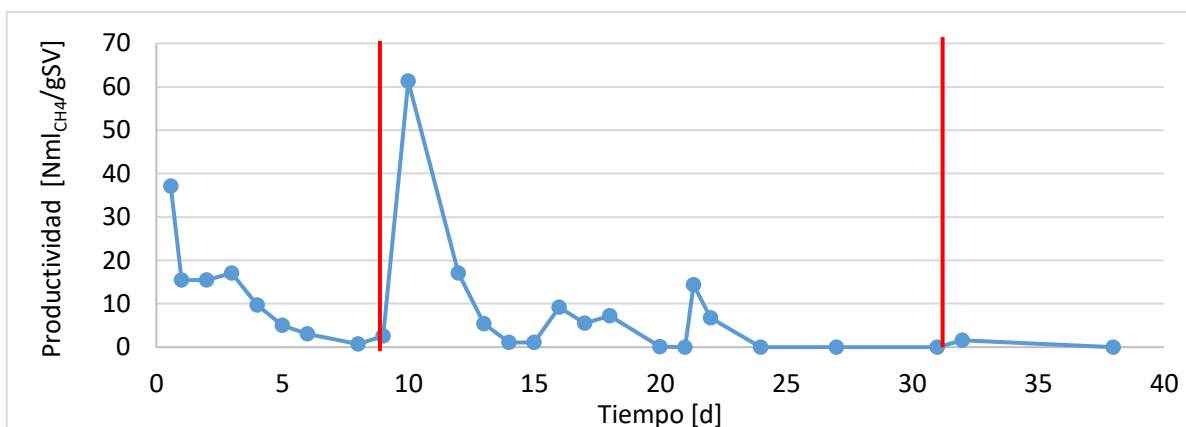


Figura 31.- Productividad de metano en el tercer arranque para el reactor semi-batch. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.

En cuanto a los valores de pH y ratio de alcalinidad observados durante la experimentación, estos se encontraron dentro de los rangos considerados no inhibitorios por literatura como se observa en Figura 32.

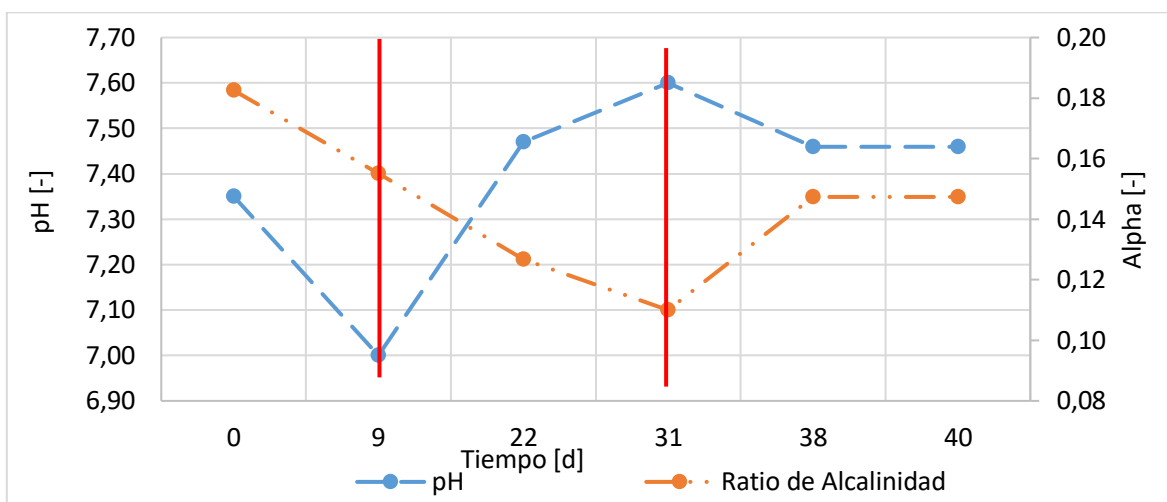


Figura 32.-**Izquierda:** valores de pH durante la experimentación. **Derecha:** valores de ratio de alcalinidad durante la experimentación. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.

En cuanto al porcentaje de sólidos volátiles en el efluente del reactor, se observó que disminuyó a partir del noveno día, manteniéndose en un valor estable cercano a 2,2[%], mientras que la concentración de nitrógeno amoniacal aumentó posterior a la alimentación como se observa en Figura 33, sin embargo, se mantuvo por debajo de valores inhibitorios.

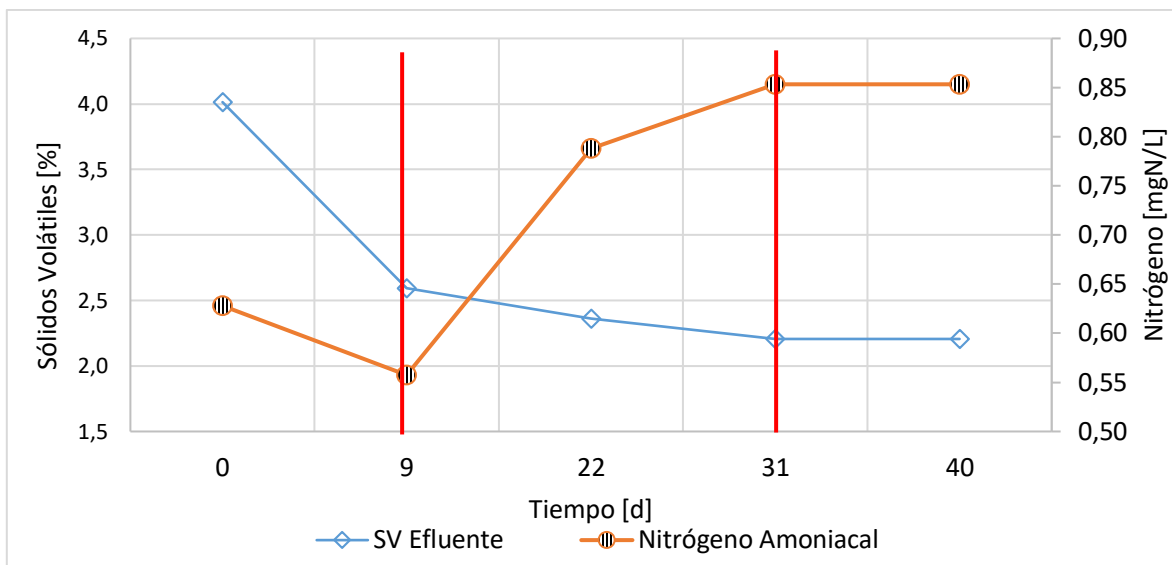


Figura 33.-**Izquierda:** porcentaje de sólidos volátiles en el efluente del reactor. **Derecha:** concentración de nitrógeno amoniacal durante la experimentación. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.

Dada las señales de inhibición que presentó el reactor con la baja producción de biogás al cuarto día tras la alimentación, se analizaron las muestras sacadas los días 22, 31 post-montaje (13[d] y 22[d] desde la alimentación, respectivamente), mostrando rangos de concentración de fenol cercanos a las $200 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$ como se observa en Figura 34.

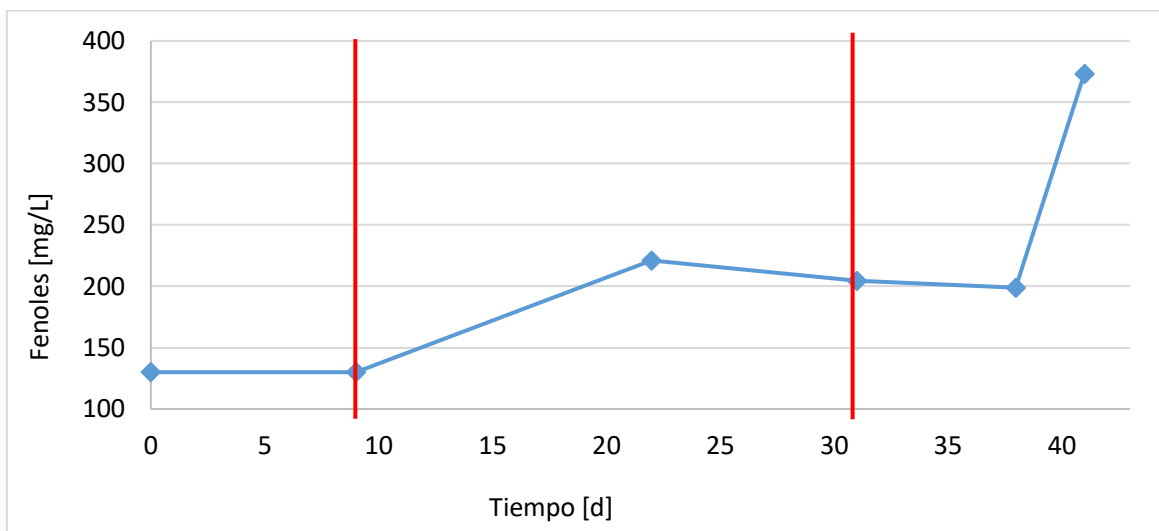


Figura 34.- Concentración de fenoles en operación de reactor semi-batch. Previo a la línea roja vertical corresponde al periodo de adaptación, posterior a la línea roja, corresponde al periodo post-alimentación.

Luego de 31[d] de operación, y debido a un nuevo indicio de inhibición, se intentó recuperar la operación por medio de la adición de glucosa. Se ha reportado en literatura que su dosificación permite proporcionar energía de fácil producción a los microorganismos, y como consecuencia reactivarlos (Li et al., 2017). Además, al eliminar la fuente de fenoles asociada a la alimentación, fue

posible reducir su contenido dentro del reactor, alcanzándose una concentración cercana a $200 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$ luego de 38[d] de operación.

Los valores monitoreados durante la experimentación se indican en la Tabla 15, en donde se observaron valores de ratio de alcalinidad por debajo de lo considerado como un valor inhibitorio, sin embargo, en cuanto a los fenoles, desde la segunda muestra (22[d]) se observó un incremento por sobre los $200 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$, lo que podría haber indicado posibles problemas por alta concentración, llegando a valores por sobre los $300 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$ como se observó una vez desmontado el reactor.

Tabla 15.- Parámetros monitoreados durante operación de reactor semi-continuo.

Tiempo [d]	pH [-]	Alcalinidad Total $\left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right]$	Alfa [-]	AGV $\left[\frac{\text{mgCH}_3\text{COOH}}{\text{L}} \right]$	ST/SV [%]	NTK / NH_4^+ $\left[\frac{\text{mgN}}{\text{L}} / \frac{\text{mgN}}{\text{L}} \right]$	Fenoles $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
9	7,0	580	0,16	88	2,9/2,6	2,05/0,56	130
22	7,5	758	0,13	65	4,0/2,4	2,88/0,79	221
31	7,6	847	0,11	44	3,8/2,2	2,88/0,79	205
38	7,5	886	0,15	48	-	-	199
41	7,5	886	0,15	48	3,8/2,2	2,81/0,85	373

Específicamente en cuanto a la concentración de nitrógeno en el efluente del reactor, se observó que posterior a la alimentación, el nitrógeno amoniacal aumentó su concentración en casi $300 \left[\frac{\text{mgN}}{\text{g}} \right]$ como se observa en la Figura 35.

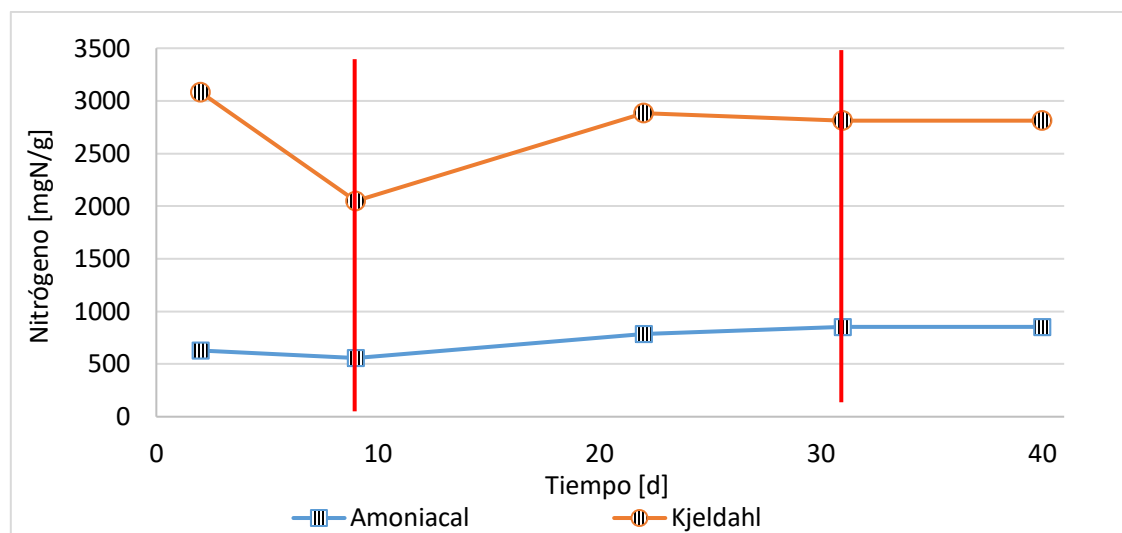


Figura 35.-Concentración de nitrógeno amoniacal y orgánico dentro del ciclo del reactor semi-batch. Primera línea roja, indica el día de la alimentación del reactor, segunda línea roja, indica adición de glucosa al sistema.

Tras la operación con glucosa como único alimento ingresado al sistema no hubo signos de que la inhibición fuese revertida, lo que se reflejó en la nula producción de biogás. Tras 41[d] de funcionamiento se desmontó el reactor, encontrándose una elevada concentración de fenoles

asociados a la inhibición. Este aumento podría estar atribuido a que anteriormente se sacaba una muestra desde un sector del reactor, de la parte media, mientras que una vez desmontado se pudo tomar una muestra representativa del reactor completo.

Aun cuando la adición de glucosa no resultó ser eficiente para revertir la inhibición, no es posible desestimar su eficacia por completo con los datos obtenidos, ya que no se tienen referencias del momento y cantidad apropiada de agregarla para lograr el efecto deseado.

De los resultados obtenidos en el análisis del reactor semi-continuo, se observó la presencia de una elevada concentración de fenoles en el efluente, al igual que en los reactores continuos de flujo pistón. De esta forma, fue posible eliminar la falta de mezclado como la causa de inhibición en los arranques anteriores. Lo anterior es confirmado, debido a que el resto de los parámetros monitoreados durante la operación corresponden a valores estipulados como normales, con excepción de la concentración de fenoles, la que al superar la concentración de $280 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$, inmediatamente provocó la inhibición del proceso. De esta forma, es posible confirmar la conclusión de que sería necesario utilizar una alimentación diluida en la operación continua que permita reducir la concentración de fenoles durante la operación.

7.12.2 Reactor Semi-Continuo Tipo PFR

La productividad de metano durante el tercer arranque en el reactor tipo PFR, se mantuvo con un comportamiento constante desde el día 20 de experimentación, correspondiente a la primera etapa de alimentación, manteniéndose en un rango promedio similar para las etapas posteriores, hasta bajar abruptamente en la última etapa correspondiente a un $OLR 2 [\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$ como se observa en Figura 36.

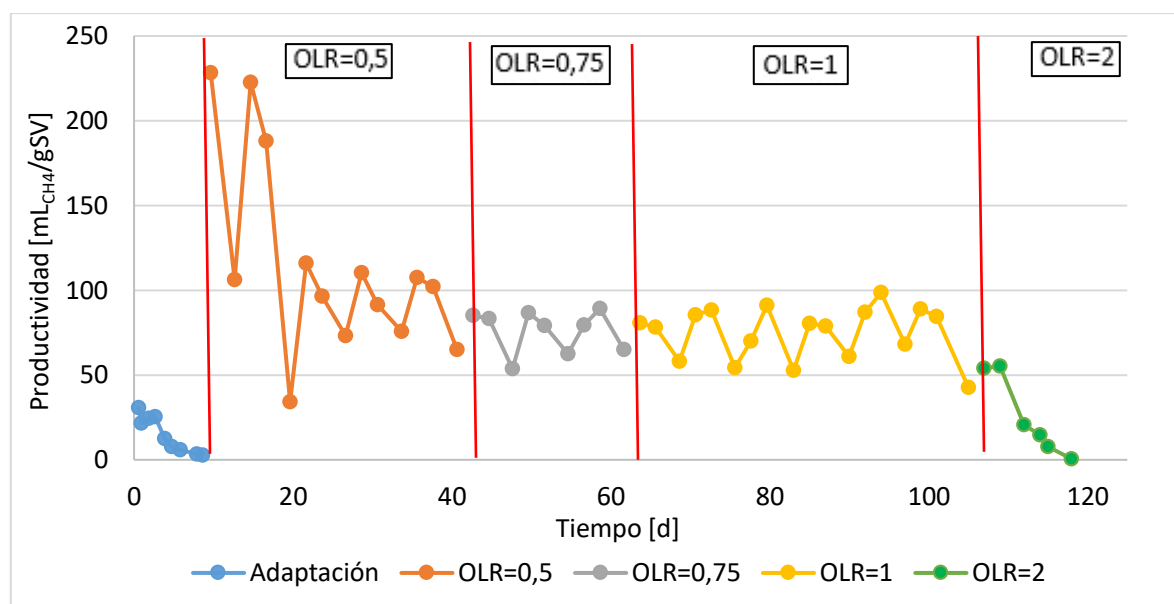


Figura 36.- Productividad de metano obtenida a lo largo de la experimentación para los distintos rangos de velocidad de carga orgánica.

En cuanto a los valores de alcalinidad tanto parcial como total que se indican a continuación en la Figura 37, se observa un comportamiento similar, es decir, ambas bajan a lo largo de la experimentación durante los primeros 60[d], tras los cuales se logró una estabilización en las mediciones.

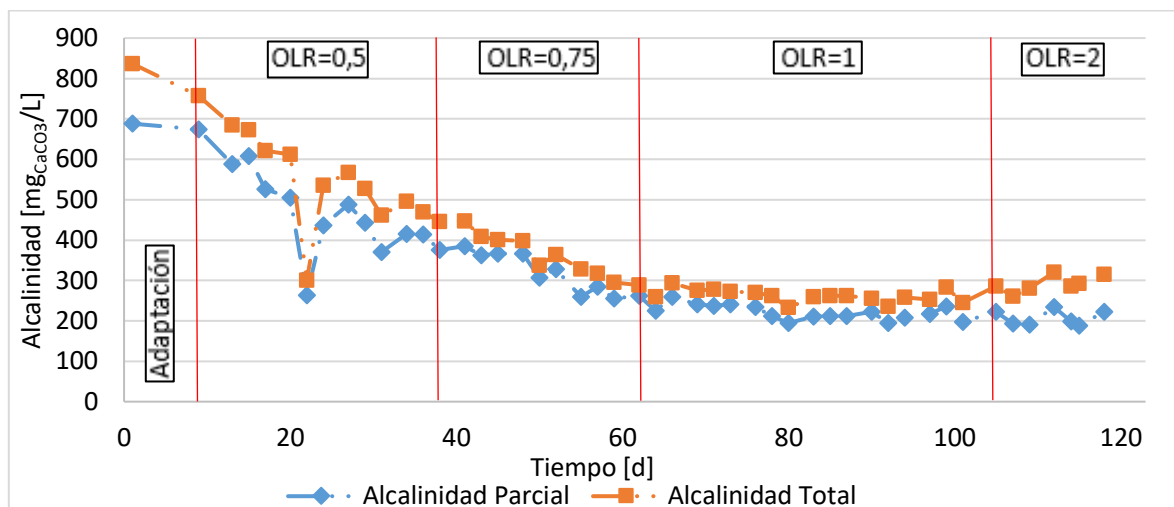


Figura 37.- Alcalinidad parcial y total a lo largo de la experimentación realizada para los diferentes cambios en la alimentación del reactor. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

En cuanto a la concentración de los ácidos grasos volátiles en el efluente del reactor, se observó un comportamiento zigzagueante durante las dos primeras etapas de alimentación como se ve en la Figura 38, comportamiento que se estabilizó durante la tercera etapa a $OLR\ 1[\text{kgSV}/\text{m}^3 \cdot \text{d}]$, estabilidad que se vio al alza completamente tras el aumento de velocidad de carga orgánica al doble.

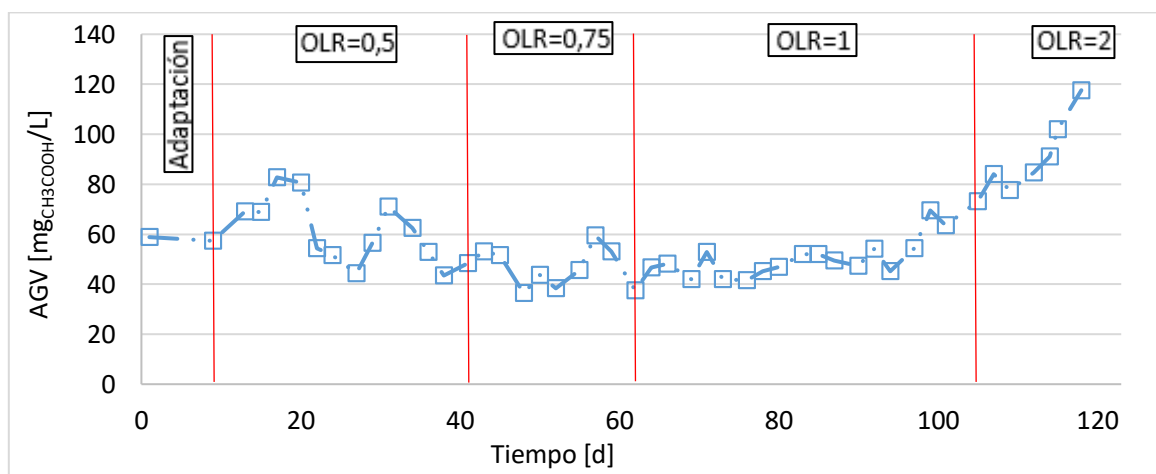


Figura 38.- Concentración de los ácidos grasos volátiles presentes dentro del reactor a lo largo de la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

En cuanto a la concentración de nitrógenos dentro del reactor, el nitrógeno Kjeldahl tuvo una tendencia a la baja durante la aclimatación o etapa cero y las dos primeras etapas de alimentación,

viéndose desde el día 92 de experimentación, correspondiente a la tercera etapa de alimentación, una leve alza que se mantuvo durante el último periodo, sin embargo, se mantuvo estable a lo largo de la experimentación. La concentración de nitrógeno amoniacal por su parte mantuvo valores levemente más bajos que los registrados para el nitrógeno Kjeldahl, dejando en evidencia que gran parte del amonio presente en la muestra era en forma de amoniaco, sin embargo, se mantuvo por debajo de valores reportados como inhibitorios y estable a lo largo de la experimentación. Esto se observa en la Figura 39.

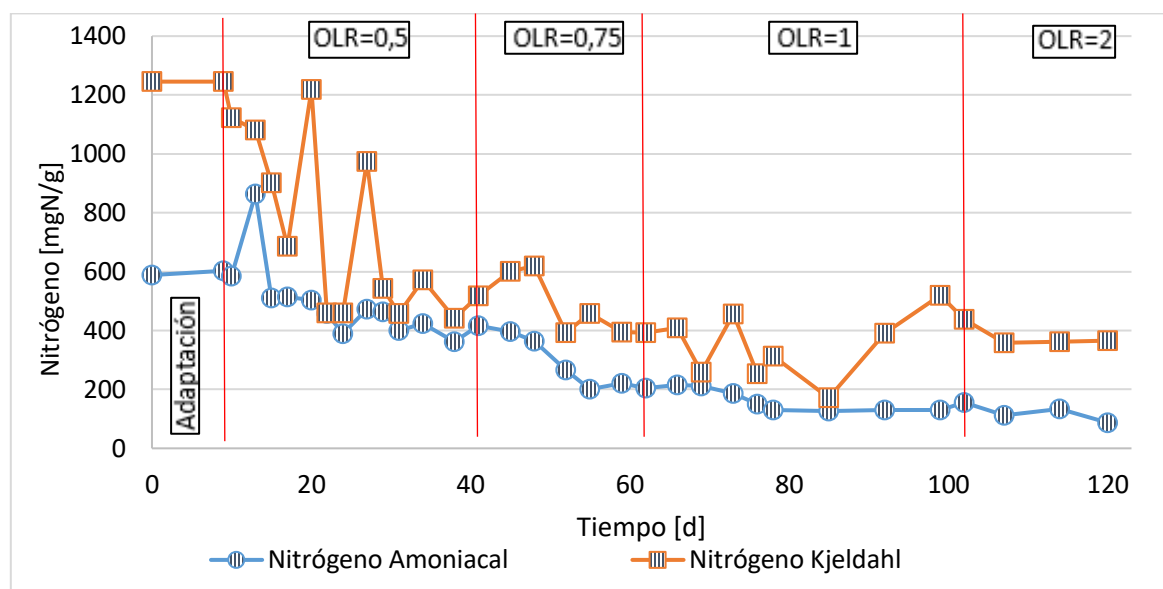


Figura 39.- Concentración de nitrógeno amoniacal y orgánico dentro del reactor durante la experimentación a diferentes condiciones de operación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

En cuanto a la eliminación de sólidos dentro del reactor, se puede observar en la Figura 40 una leve alza tras la primera alimentación en la Etapa I, manteniéndose en un rango estable hasta el día 92 de experimentación, correspondiente a la tercera etapa de alimentación, Sin embargo, este valor se repuso al volver a aumentar la alimentación a un nuevo OLR.

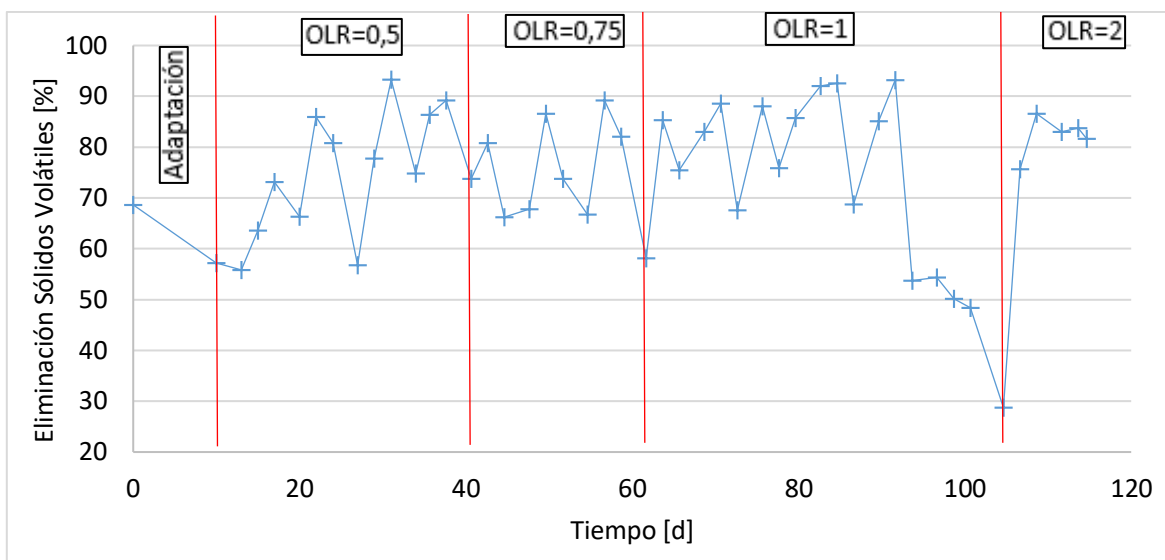


Figura 40.- Porcentaje de eliminación de sólidos volátiles del reactor durante la experimentación a las diferentes condiciones operacionales. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

El análisis anteriormente descrito, se vió complementado con los valores de sólidos volátiles observados tanto en la alimentación como en la salida del efluente del reactor tal como se observa en la Figura 41 y Figura 42.

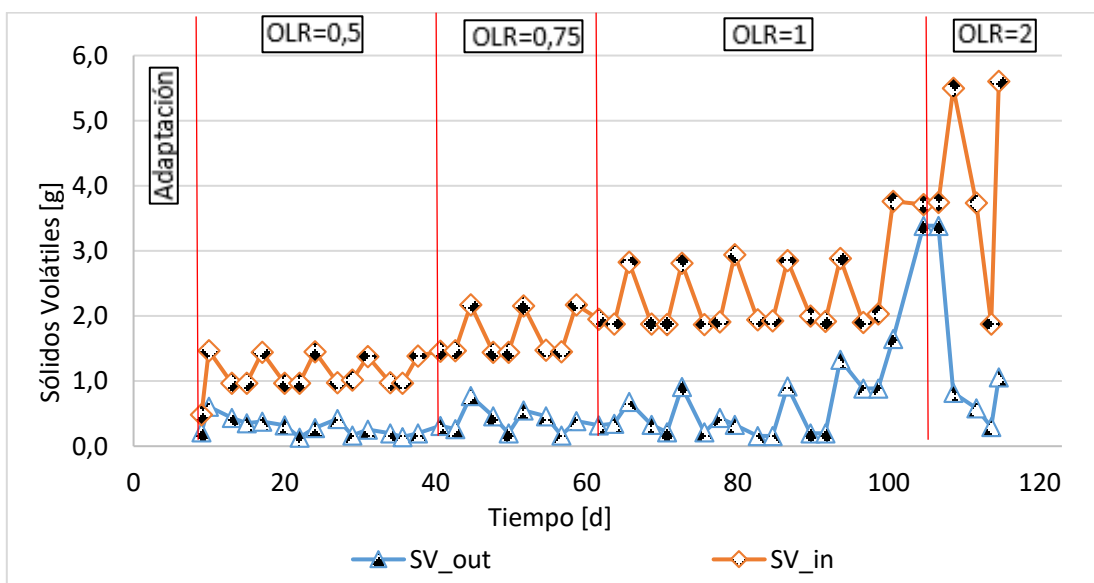


Figura 41.- Concentración de sólidos volátiles que entran al reactor (SV_in) y sólidos volátiles que salen del reactor (SV_out) durante la experimentación a los diferentes OLR estudiados. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

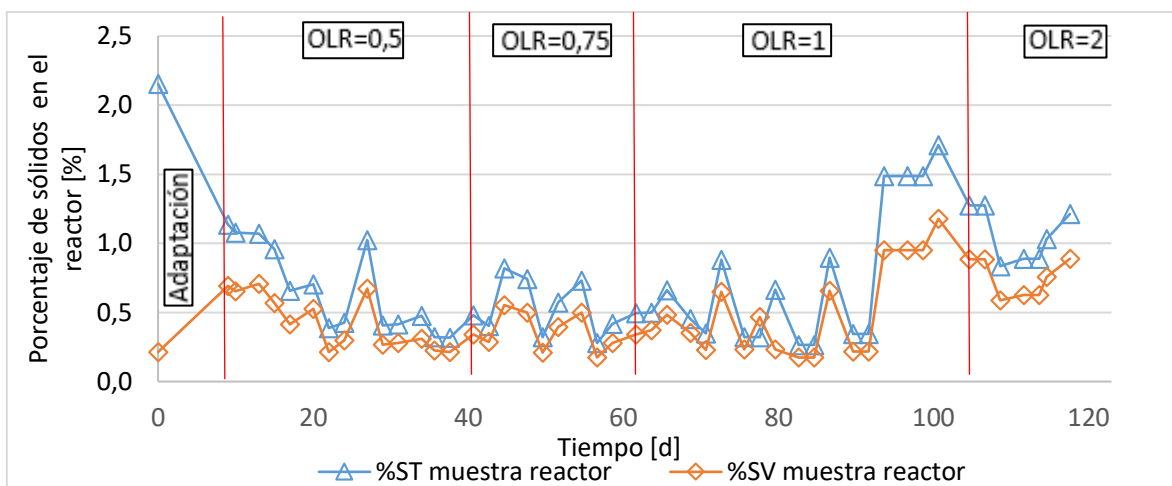


Figura 42.- Porcentaje de sólidos dentro del reactor a lo largo de la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

Finalmente, se presentan los valores de tiempo de retención hidráulica reales obtenidos, junto con los valores de velocidad de carga orgánica para cada etapa en las Figura 43 y Figura 44, respectivamente.

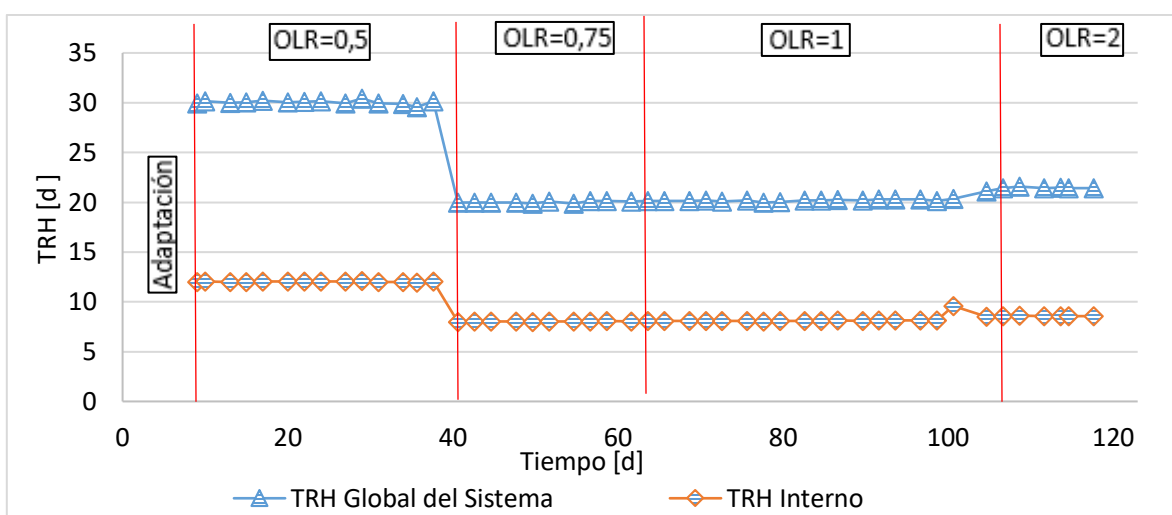


Figura 43.-Cambios en el tiempo de retención hidráulica externa a lo largo de la experimentación. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

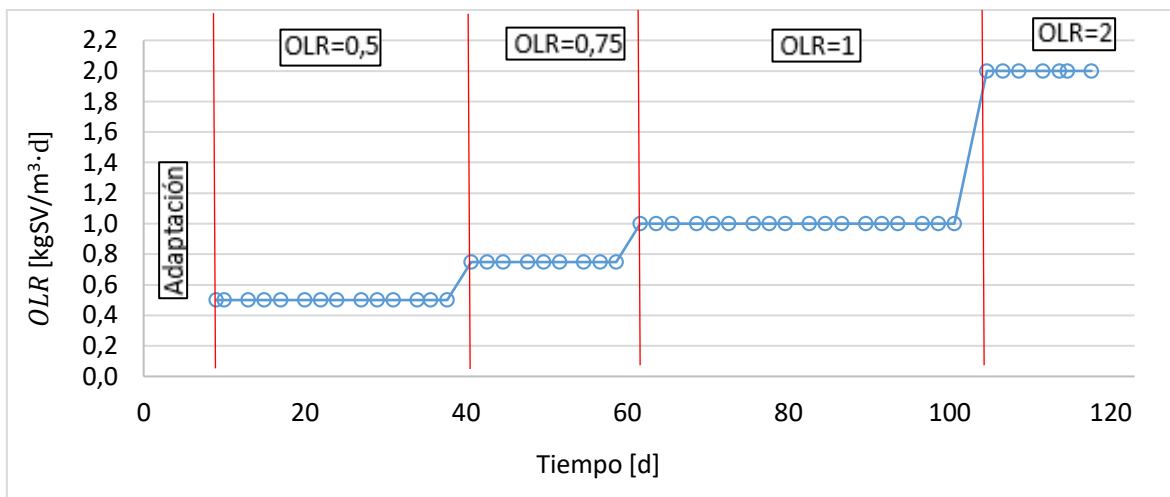


Figura 44.-Cambios de OLR realizados a lo largo del funcionamiento del reactor. Cada línea roja corresponde a un cambio en el OLR de la alimentación.

De estas figuras es posible corroborar que se pudo alcanzar los valores deseados de TRH y OLR deseados para cada etapa de alimentación del reactor.