

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
SANTIAGO — CHILE



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE MATERIAL ADSORBENTE CARBONOSO EN EL
PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

ANDRÉS GABRIEL ROSALES VÁSQUEZ

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESORA GUÍA: DRA. ANDREA CARVAJAL
PROFESOR CO-REFERENTE: DR. RODRIGO LABATUT

AGOSTO 2018

MATERIAL DE REFERENCIA, SU USO NO INVOLUCRA RESPONSABILIDAD DEL AUTOR O
DE LA INSTITUCIÓN

Agradecimientos

Agradezco al financiamiento proporcionado por el proyecto interno UTFSM DGIIP PI L n° 18 26, gracias al cual pudo realizarse el presente trabajo de memoria.

Agradezco ampliamente la constante orientación, apoyo y disposición por parte de la profesora guía Andrea Carvajal, ya que la preocupación y dedicación que demuestra por sus alumnos es la motivación principal para querer seguir aprendiendo. También quiero agradecer a María Victoria Riquelme y Jorge Fuenzalida, por ser un inmenso apoyo, dentro y fuera del laboratorio, y darse siempre el tiempo para lo que sea necesario. A todo el equipo de digestión anaerobia, con los que compartí la gran mayoría del tiempo de este trabajo, especialmente a Andrés González, compañero de lucha, y a Valentina Wyman por su preocupación y apoyo directo en todo este proceso.

Quiero agradecer de igual forma a mis amigos, internos y externos a la universidad, los cuales siempre han ayudado de una u otra forma a seguir de pie independiente de las cosas que pasen. A mi gran familia, quienes han llenado mi vida de cariño y esperanzas, las cuales paso a paso se vuelven realidad. A mi núcleo, mis padres, mi hermana, Nina, quienes cada uno por su lado y en su forma me llevan constantemente a cumplir cada una de mis metas. A mi compañera de sueños, Ximena, por ser mi mayor felicidad y paz, mi cable a tierra y mi conexión a mí mismo, gracias por tanto cariño y empuje en toda mi carrera.

Resumen

La digestión anaerobia es un proceso de degradación de materia orgánica en ausencia de oxígeno, la cual tiene como atractivo principal la producción de biogás. Actualmente, existe la necesidad de mejorar el proceso reduciendo el contenido de contaminantes en el gas o aumentando la productividad de metano. Una alternativa estudiada es la adición de medios porosos tales como carbón activado y *biochar*. Ambos poseen estructuras porosas de carbono de gran área superficial y se diferencian en que el *biochar* es producido en condiciones térmicas reductoras. Sumado a ello, ambos son compuestos atractivos, debido a que pueden ser fabricados a partir de residuos agroforestales (fuentes sostenibles/sustentables).

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición de material carbonoso en el proceso de digestión anaerobia. Para lo anterior se compararon seis materiales carbonosos: tres tipos de carbón activado comercial y tres tipos de *biochar*.

En este estudio se realizaron ensayos de actividad metanogénica, hidrolítica y sulfurogénica, utilizando como sustratos en cada uno de ellos una mezcla de ácidos grasos volátiles, celulosa amorfa, y un residuo líquido rico en sulfato sintético, respectivamente. Además, se utilizó dos cargas orgánicas sustrato/inóculo, siendo “bajo” 0,5 y “alto” 2. La comparación de los tipos de materiales carbonosos se realizó usando tres tipos de carbón activado comercial (peletizado, granular y en polvo) y tres tipos de *biochar*, fabricados a partir de roble (terrachar), mezcla de estiércol (manuchar) y pino amarillo (pinechar). En los ensayos se midió la cantidad y calidad del biogás producido, así como también la calidad del efluente líquido.

Los resultados correspondientes al proceso hidrolítico indicaron efectos despreciables sobre la cantidad de biogás y metano producido, tanto en carga orgánica baja como alta. Sin embargo, se obtuvo para ambas cargas la disminución del volumen producido de sulfuro de hidrógeno, al agregar cualquier tipo de *biochar*. El resultado más relevante respecto a la remoción de sulfuro de hidrógeno fue utilizando el *biochar* terrachar, removiendo el 95% a carga orgánica baja y el 70% a carga orgánica alta; probablemente por un efecto sobre las bacterias sulfato-reductoras. Respecto a la calidad del efluente líquido, se obtuvo una disminución del 32% del nitrógeno amoniacal al utilizar carbón activado en polvo, probablemente por un fenómeno de adsorción.

Al estudiar los efectos sobre el proceso metanogénico, se obtuvo un aumento en la calidad y cantidad del biogás producido al agregar carbón peletizado, lo que se atribuyó a una mejor interacción de los microorganismos metanogénicos con el anión acetato en la superficie del material carbonoso.

En el caso del estudio de la sulfurogénesis (solo para el *biochar* terrachar), se obtuvo un aumento en la cantidad de metano y sulfuro de hidrógeno, por lo que se supone un efecto simultáneo en las bacterias sulfato-reductoras y en la interacción de compuestos intermediarios en el proceso de metanogénesis.

Se concluye que los efectos sobre el procesos de digestión anaerobia, tanto beneficiosos como adversos, dependen de las propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos y de la interacción: sustrato y carga orgánica. De forma específica es beneficioso aplicar un adsorbente con carga superficial positiva en las condiciones operacionales para sustratos centrados en el proceso de metanogénesis, aumentando la disponibilidad de aniones. Además, se demostró la capacidad de remoción del nitrógeno amoniacal del carbón activado en polvo en el proceso, posibilitando su aplicación en casos particulares de inhibición por amoníaco.

Se propone como hipótesis que debido a la afinidad de las bacterias sulfato-reductoras por el *biochar* terrachar se provoca un aumento en la generación de acetato que desencadena un aumento en la cantidad de sulfuro de hidrógeno y metano.

Nomenclatura

Sigla	Significado
AA	Ácido Acético
AB	Ácido Butírico
ABC	<i>Biochar</i> de Hueso de Animal
AEDT	Ácido Etilendiaminotetraacético
AGV	Ácidos Grasos Volátiles
AIB	Ácido Isobutírico
AP	Ácido Propiónico
BC	<i>Biochar</i>
BCG	Blanco con Carbón Activado Granular
BCP	Blanco con Carbón Activado en Polvo
BMP	Potencial Bioquímico de Metano
CA	Carbón Activado
CG	Carbón Activado Granular
CP	Carbón Activado en Polvo
CPe	Carbón Activado Peletizado
DIET	Transferencia Directa de Electrones Entre Especies
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DQOs	Demanda Química de Oxígeno Soluble
FAS	Sulfato Ferroso Amoniacal
GEI	Gases de Efecto Invernadero
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
I	Inóculo
MC	Manuchar
MG	Gompertz Modificada
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
PBC	<i>Biochar</i> a Base de Plantas
PC	Pinechar
PZC	Punto de Carga Cero
RIL	Residuo Industrial Líquido
S	Sustrato
SRB	Bacterias Sulfato-Reductoras
ST	Sólidos Totales
SV	Sólidos Volátiles
TAN	Nitrógeno Amoniacal
TC	Terrachar
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TF	Función de Transferencia

Tabla de Contenidos

1	Introducción.....	12
1.1	Antecedentes.....	12
1.1.1	Residuos Orgánicos	12
1.1.2	Digestión Anaerobia: El Proceso.....	13
1.1.3	Digestión Anaerobia: Biogás.....	17
1.1.4	Digestión Anaerobia: Inhibidores.....	17
1.1.5	Digestión Anaerobia: Adición de materiales carbonosos.....	20
1.2	Objetivos.....	23
1.2.1	Objetivo General.....	23
1.2.2	Objetivos Específicos	23
2	Materiales y Métodos	24
2.1	Procedimiento Experimental	25
2.1.1	Sustratos	26
2.1.2	Inóculo	27
2.1.3	Materiales Carbonosos	27
2.1.4	Digestión anaerobia	28
2.2	Tratamiento de Datos.....	30
2.2.1	Normalización de Volúmenes	30
2.2.2	Análisis Estadístico	31
2.2.3	Modelos Cinéticos	31
2.3	Técnicas Analíticas.....	32
3	Resultados y Discusión.....	35
3.1	Caracterización de Materiales Carbonosos	35
3.2	Digestiones Anaerobias	37
3.2.1	Digestión de Celulosa Amorfa, Ratio Bajo	37

3.2.2	Digestión de Celulosa Amorfa, Ratio Alto.....	42
3.2.3	Digestión de AGV, Ratio Bajo	48
3.2.4	Digestión de AGV, Ratio Alto	53
3.2.5	Digestión de RIL Sintético, Ratio Bajo	53
3.2.6	Digestión de RIL Sintético, Ratio Alto	55
3.2.7	Discusión del Efecto Causado en las SRB	56
4	Conclusiones y Recomendaciones	59
5	Referencias	60
6	Anexos.....	65

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Composición típica de biogás. (Sitorus, Sukandar, & Panjaitan, 2013)	17
Tabla 1.2. Comparación de estudios relacionados a la adición de carbón activado en digestión anaerobia.....	21
Tabla 1.3. Comparación de estudios relacionados a la adición de biochar en digestión anaerobia.....	22
Tabla 2.1. Clasificación y abreviación de los materiales carbonosos utilizados en el procedimiento experimental	24
Tabla 2.2. Características de los carbones activados CPe, CG y CP.....	27
Tabla 2.3. Características de los biochar TC, MC y PC.....	28
Tabla 2.4. Parámetros fijos por ensayo de digestión anaerobia.....	28
Tabla 2.5. Disolución de macronutrientes (Field et al., 1988)	29
Tabla 2.6. Disolución de micronutrientes (elementos traza) (Field et al., 1988)	29
Tabla 2.7. Detalle del contenido agregado a los tipos de botellas preparadas: blanco, control y test.....	29
Tabla 3.2. PZC de los materiales carbonosos utilizados. Valores encontrados en el rango de trabajo.	35
Tabla 3.3. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con CA, ratio bajo.	38
Tabla 3.4. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con CA, ratio bajo	39
Tabla 3.5. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con BC, ratio bajo.	41
Tabla 3.6. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con BC, ratio bajo	42
Tabla 3.7. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con CA, ratio alto.	43
Tabla 3.8. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con CA, ratio alto	44
Tabla 3.9. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con BC, ratio alto.	45

Tabla 3.10. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con BC, ratio alto	47
Tabla 3.11. Características del sobrenadante posterior a digestión de AGV con CA, ratio bajo.	50
Tabla 3.12. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de AGV con CA, ratio bajo	50
Tabla 3.13. Características del sobrenadante posterior a digestión de AGV con BC, ratio bajo.	52
Tabla 3.14. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de AGV con BC, ratio bajo	53
Tabla 3.15. Características del sobrenadante posterior a digestión de RIL sintético con TC, ratio bajo.	55
Tabla 3.16. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión del RIL sintético con TC, ratio bajo.....	55
Tabla 3.17. Características del sobrenadante posterior a digestión de RIL sintético con TC ratio alto.....	56
Tabla 3.18. Reacciones sulfato-reductoras, metanogénicas y acetogénicas en la DA, adaptado de Muyzer & Stams, 2008	57

Índice de Figuras

Figura 1.1. Emisiones de GEI por categoría, serie 1990-2013 (Martínes et al., 2016)	12
Figura 1.2. Esquema del proceso de digestión anaerobia de materia orgánica compleja, etapas y productos, adaptado de Moraes et al., 2015.	14
Figura 2.1. Esquema del procedimiento general de digestión anaerobia utilizado	24
Figura 2.2. Esquema del procedimiento experimental utilizado, indicando desde la izquierda hacia la derecha los pasos hacia las conclusiones	25
Figura 3.1. Gráficas resultantes del análisis de PZC para los materiales carbonosos. Carbones activados (a) CPe, (b) CG, (c) CP y biochar (d) TC, (e) MC y (f) PC	35
Figura 3.2. Gráfica para análisis cualitativo de PZC de todos los materiales carbonosos utilizados.....	36
Figura 3.3. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando CA en digestión de celulosa, ratio bajo.	38
Figura 3.4. Rendimiento acumulado de (a) biogás, (b) metano y (c) sulfuro de hidrógeno, dosificando BC en digestión de celulosa, ratio bajo.....	40
Figura 3.5. Cambio de volumen específico de sulfuro de hidrógeno presente en digestión de celulosa amorfa en ratio bajo, agregando BC.....	42
Figura 3.6. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando CA en digestión de celulosa, ratio alto.	44
Figura 3.7. Rendimiento acumulado de (a) biogás, (b) metano y (c) sulfuro de hidrógeno, dosificando BC en digestión de celulosa, ratio alto.....	46
Figura 3.8. Cambio de volumen específico de sulfuro de hidrógeno presente en digestión de celulosa amorfa en ratio alto, agregando BC (Sitthikhankaew et al., 2011)	47
Figura 3.9. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando CA en digestión de AGV, ratio bajo.	49
Figura 3.10. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando BC en digestión de AGV, ratio bajo.	51
Figura 3.11. Rendimiento acumulado de (a) biogás, (b) metano y (c) sulfuro de hidrógeno, dosificando TC en digestión de RIL sintético, ratio bajo.	54

1 Introducción

1.1 Antecedentes

1.1.1 Residuos Orgánicos

En Chile, el 48% de los residuos producidos corresponde a residuos orgánicos (CONAMA, 2010), dentro de los cuales están los residuos domésticos (principalmente orgánicos), residuos orgánicos industriales, plantas productivas, entre otros. Disponer de este tipo de residuos de la forma tradicional, en vertederos o rellenos sanitarios, significa el traslado de material con alto contenido en carbono y nutrientes a un lugar en donde su aprovechamiento no es posible, y donde más aún, su descomposición genera metano (CH_4), un gas de efecto invernadero (GEI). En la Figura 1.1 se observa que la mayoría de GEI son producidos debido a la disposición de residuos sólidos alcanzando un 72% en el año 2013, dejando en evidencia el gran impacto asociado a falta de gestión de residuos orgánicos.

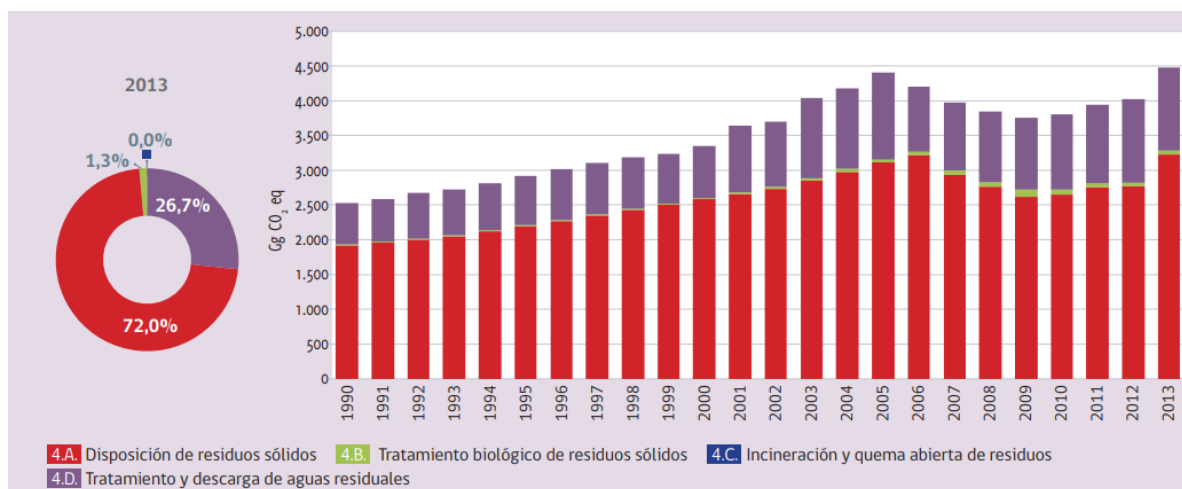


Figura 1.1. Emisiones de GEI por categoría, serie 1990-2013 (Martínez et al., 2016)

Existe una alta potencialidad en los residuos orgánicos para ser valorizados y/o reciclados, tanto a nivel doméstico como industrial, en donde además de disminuir los problemas asociados a su incorrecta disposición, se pueden generar productos con valor agregado.

Una gran carga de materia orgánica es descargada a aguas residuales urbanas y en el proceso de depuración de ellas existen métodos para remoción de biomasa. Los dos métodos más utilizados son: los tratamientos aerobios y anaerobios, los cuales actúan logrando degradar

residuos orgánicos fermentables. La principal diferencia entre ambos, y principal ventaja de un proceso anaerobio además del hecho de no necesitar aireación, es la posibilidad de generar biogás a partir del tratamiento del mismo desecho, pudiendo ser utilizado directamente para generación energética, haciendo que esta alternativa sea la más favorable económicamente, logrando en ciertos casos la autosuficiencia energética de la planta. Junto a lo anterior, la generación de lodos es mucho menor en un proceso anaerobio, reduciendo el costo posterior del tratamiento de estos (Ruiz et al., 2016). Generalmente, el proceso anaerobio es utilizado por las plantas de mayor tamaño debido a sus menores costos operacionales y el atractivo energético que significa la generación de biogás (Baraňao & Tapia, 2004). Si bien sus costos son menores respecto a otros tipos de tecnologías, el tratamiento de lodos representa alrededor del 50% del costo operacional de una planta de tratamiento de aguas (Campbell, 2000), por lo que resulta evidente la necesidad de encontrar maneras de hacer que el proceso sea más eficiente, a través del mejoramiento de la misma tecnología y del mejoramiento en la calidad del biogás, para así obtener, por ejemplo, un combustible con posibilidad de generar una mayor cantidad de energía para su utilización interna o externa, haciendo el proceso aún más beneficioso.

1.1.2 Digestión Anaerobia: El Proceso

La digestión anaerobia es un conjunto de procesos metabólicos que se llevan a cabo en ausencia estricta de oxígeno y que tiene un orden secuencial, el cual está determinado por la población microbiana que interviene en cada uno de sus pasos. En este participan al menos tres grupos distintos de microorganismos: bacterias acidogénicas o fermentativas, bacterias acetogénicas o sintrópicas y finalmente arqueas metanogénicas, produciendo una mezcla de gases rica en metano y en dióxido de carbono, conocida como biogás.

En general se utiliza como sustrato cualquier biomasa residual de alto contenido orgánico, como por ejemplo restos de comida, residuos agrícolas, residuos ganaderos y combinaciones de ellos. La composición de la biomasa ya sea proveniente de una única fuente o de más de una, debe ser homogénea para un óptimo funcionamiento, ya que de esta forma se asegura el contacto entre la alimentación y los microorganismos, así como también la uniformidad en temperatura y en concentración de sustrato.

La digestión anaerobia tiene, principalmente, cuatro pasos (Figura 1.2, (Moraes et al., 2015)): *Hidrólisis, acetogénesis, acidogénesis y metanogénesis.*

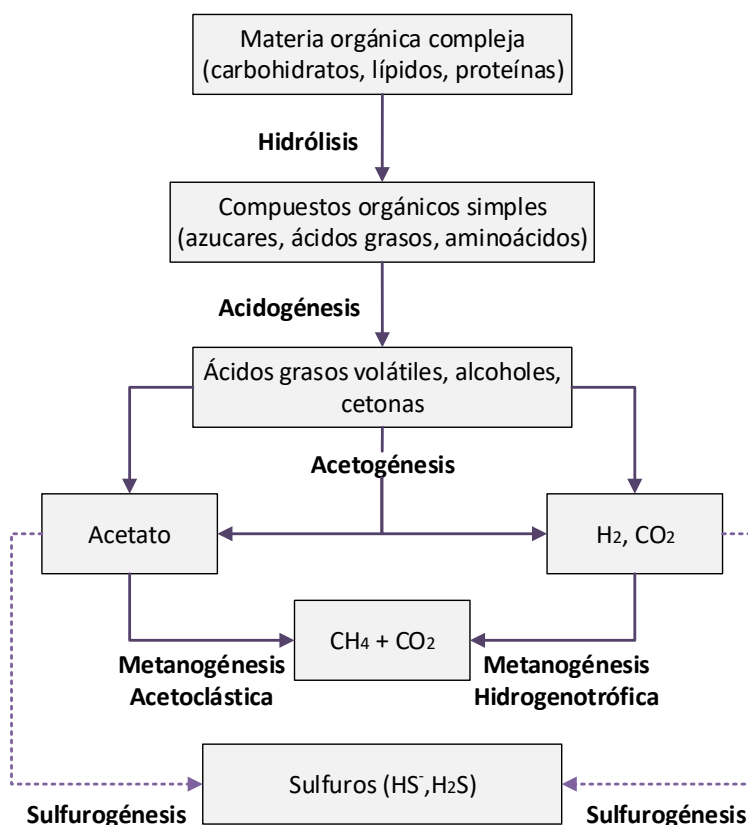


Figura 1.2. Esquema del proceso de digestión anaerobia de materia orgánica compleja, etapas y productos, adaptado de Moraes et al., 2015.

Las características principales de cada etapa se detallan a continuación:

- a) **Hidrólisis:** En este paso se degrada el material orgánico insoluble y los compuestos de alto peso molecular, obteniendo sustancias orgánicas. Lo anterior se lleva a cabo a través de la acción de enzimas extracelulares, las cuales son producidas por bacterias hidrolíticas, lo cual afecta directamente la velocidad global del proceso, siendo así la parte limitante cuando se tratan residuos con altos contenido de sólidos (Varnero, 2011) o material lignocelulósico. El proceso se ve afectado por variaciones de temperatura, tiempo de retención hidráulico, composición del sustrato, pH, concentración de amonio (NH_4^+) y de la concentración de sus mismos productos.

Las proteínas son hidrolizadas en péptidos y aminoácidos, los cuales estos últimos son utilizados en la síntesis de materia celular y degradados a ácidos volátiles, dióxido de

carbono, hidrógeno, amonio y sulfuro (Appels et al., 2008), mientras que los lípidos degradados producen ácidos grasos de cadena larga y glicerol (Metcalf & Eddy, 2003).

- b) **Acidogénesis:** Se procesan los productos de la hidrólisis, produciendo ácidos grasos volátiles (AGV) por parte de las bacterias acidogénicas (principalmente ácido acético, propiónico y butírico), alcoholes (principalmente etanol), cetonas (principalmente acetona), dióxido de carbono e hidrógeno (Moraes et al., 2015), en conjunto con otros subproductos como el ácido sulfhídrico y el amoníaco (Appels et al., 2008). Los compuestos generados en esta etapa son utilizables directamente por los microorganismos de las fases posteriores. Todas estas reacciones son termodinámicamente favorables, por lo que las bacterias acidogénicas presentan altos ratios de crecimiento, por lo tanto, solo limitarían el proceso si el sustrato a ser degradado no está hidrolizado (Metcalf & Eddy, 2003).

Además de generar el alimento para los siguientes pasos en la digestión, se elimina cualquier tipo de traza de oxígeno disuelto, por lo que asegura la supervivencia del conjunto de microorganismos anaerobios (Varnero, 2011).

- c) **Acetogénesis:** Aquí los ácidos orgánicos y alcoholes producidos anteriormente son digeridos por bacterias acetogénicas, las cuales producen dióxido de carbono (CO_2), como también productos más sencillos como acetato (CH_3COO^-) e hidrógeno gaseoso (H_2). A esta altura del proceso, los nutrientes de la biomasa se ha extraído prácticamente por completo, eliminando desechos producto del metabolismo, los cuales son necesarios para la metanogénesis, como por ejemplo ácidos volátiles sencillos (Varnero, 2011).

En contraste con el paso anterior, las reacciones acetogénicas son termodinámicamente desfavorables en condiciones normales, sin embargo, ocurren naturalmente en reactores anaerobios debido a la interacción de microorganismos metanogénicos y acetogénicos (Moraes et al., 2015), lo cual se consigue manteniendo en niveles bajos los productos de la acetogénesis gracias a la actividad de los microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos.

d) Metanogénesis: En la metanogénesis se produce metano por dos tipos de arqueas metanogénicas: el primer grupo, las arqueas metanogénicas acetoclásticas, dividen el acetato en metano y dióxido de carbono (Ecuación 1, (Thauer et al., 1993)), y el segundo, las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas, grupo el cual utiliza el hidrógeno como un donante de electrones para el dióxido de carbono (Ecuación 2, (Thauer et al., 1993)).



El proceso depende directamente de la disponibilidad de acetato, ya que el 70% del metano se produce a partir de la ruta metabólica expresa en la Ecuación 1 (Metcalf & Eddy, 2003). Es por esto que, a nivel industrial, el hidrógeno producido en la acetogénesis debe ser continuamente removido para asegurar que la producción de acetato no se interrumpa o disminuya, ya que se evidencia que la reacción biológica ocurre favorablemente cuando existe menor presión parcial de hidrógeno (Moraes et al., 2015).

Existe, además, actividad de bacterias sulfato-reductoras (SRB, por sus siglas en inglés), las cuales afectan el proceso en presencia de sulfato, sulfito o tiosulfato. En este proceso, llamado sulfurogénesis, las SRB son las responsables de la reducción de compuestos oxidados de azufre a sulfuros disueltos en el efluente (HS^- , S^{2-} , $H_2S_{(ac)}$) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el biogás (Appels et al., 2008; Moraes et al., 2015), lo cual las hace parte importante a considerar ya que causan inhibición en otros microorganismos, como también porque la parte gaseosa generada es altamente tóxica para el ser humano, incluso en bajas concentraciones (Chen et al., 2008). Estas características han generado la constante necesidad de buscar nuevos y mejores tipos de tratamientos para minimizar la producción de dichos compuestos, tanto para la digestión misma como también previo a su utilización como combustible.

1.1.3 Digestión Anaerobia: Biogás

Las características principales de la mezcla de gases producido se observan en Tabla 1.1, las cuales dependen mayoritariamente del tipo de materia prima y de la forma en la que se lleva a cabo el proceso. En general, la cantidad de gas producido es cercana a los 350 [L] por cada kilogramo de sólidos degradables, medido en demanda química de oxígeno (DQOs) (Lorenzo Acosta & Obaya Abreu, 2005).

Tabla 1.1. Composición típica de biogás. (Sitorus et al., 2013)

Tipo de Gas	Valor
Metano	55-70% en volumen
Dióxido de carbono	30-45% en volumen
Sulfuro de hidrógeno	200-4000 ppm en volumen

Esta mezcla de gases, a pesar de que su potencia calorífica no es muy grande, puede fácilmente utilizarse como combustible, tanto como fuente de calor (cocina, calderas para calefacción) como combustible para motores con el objetivo de generar energía eléctrica.

Por otro lado, y agregando así más valor al proceso, la masa restante biodegradable puede utilizarse como abono para la fertilización de suelos, así como también para alimentación animal, lo cual se encuentra en fase de investigación (Sitorus et al., 2013), haciendo que el proceso de digestión anaerobia sea altamente eficiente y demandado en la gestión de residuos.

1.1.4 Digestión Anaerobia: Inhibidores

Existe una gran cantidad de compuestos que pueden inhibir el proceso en mayor o menor medida. En la literatura se observa una gran variación en cuanto a los niveles de inhibición y las cantidades asociadas a esto, lo cual se justifica en la complejidad del proceso de digestión anaerobia y en cómo se interpreta cada diferencia a un proceso no inhibido.

Existen diferentes inhibidores conocidos (Chen et al., 2008), y los principales son: Amoniac, sulfuros, iones de metales ligeros, metales pesados y compuestos orgánicos.

- a) **Amoniaco:** Es producto de la degradación biológica de material nitrogenado, principalmente en forma de proteínas y urea. Normalmente, el amoniaco se presenta en forma de ion de amonio (NH_4^+) y en forma de amoniaco libre (NH_3), siendo los metanógenos los microorganismos del proceso que se ven más afectados por este tipo de inhibición (Kayhanian, 1994). No se tiene claridad si se ven más inhibidos los metanógenos acetoclásticos o los metanógenos hidrogenotróficos, ya que se han tenido resultados contradictorios que no llegan a consenso (Chen et al., 2008). En solución acuosa, ambos compuestos (NH_4^+ y NH_3) están en equilibrio y en conjunto forman el nitrógeno amoniacal (TAN, por sus siglas en inglés), el cual puede ser estimado por diferentes metodologías. El grado de inhibición que produce depende de la concentración del inhibidor, del pH de la solución, de la temperatura, de la presencia de otros iones (como Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y de la aclimatación, referente al tiempo y gradualidad con la que se exponen los microorganismos al amoniaco. Los métodos para contrarrestar esta inhibición son extracción de aire y precipitación química (Chen et al., 2008).
- b) **Sulfuros:** Los sulfatos se encuentran generalmente en los residuos líquidos de ciertos tipos de industrias. En la digestión anaerobia, los sulfatos se reducen a sulfuros como parte de la sulfurogénesis, reducción la cual genera dos etapas de inhibición: la inhibición primaria se debe a la competencia por sustratos orgánicos e inorgánicos comunes de las SRB y metanógenos, lo cual suprime la producción de metano, y la inhibición secundaria es resultado de la toxicidad de los sulfuros a varios grupos bacterianos (Chen et al., 2008). Para evitar la inhibición por toxicidad se puede, en primer caso, diluir el desecho líquido, lo cual tiene como efecto negativo el aumentar el volumen a tratar. Además, existen tecnologías de remoción de sulfatos del tipo químicas, fisicoquímicas y biológicas, las cuales pueden agregarse al proceso en un punto anterior a la digestión.
- c) **Iones de Metales Ligeros:** Iones de sodio, potasio, magnesio, calcio y aluminio. Las sales han sido estudiadas constantemente debido a que causan inhibición por deshidratación en los microorganismos debido a la presión osmótica (Chen et al., 2008), siendo principalmente asociada a los cationes. Estas sales se agregan en general para el

ajuste de pH de la solución previa a la digestión, siendo también producidas por la propia degradación de la materia orgánica.

El ion más ampliamente estudiado es el de sodio (Na^+), contenido principalmente en desechos de la industria de procesamiento de alimentos. El sodio es necesario en bajas concentraciones para los metanógenos, pero en altas concentraciones (sobre 3,5 [g/L]) interviene de manera negativa en el metabolismo del total de microorganismos, siendo altamente perjudicial en concentraciones sobre 8 [g/L]) (Chen et al., 2008), debiendo evitarse sobrecargar el sustrato previo a la digestión.

- d) **Metales Pesados:** El principal motivo de por qué los metales pesados afectan inhibitoriamente a la digestión anaerobia es porque no son biodegradables, por lo que terminan acumulándose en concentraciones potencialmente tóxicas. Existen estudios que han demostrado que altas concentraciones de mercurio, cadmio o cromo afectan directamente a la producción de biogás (Abdel-Shafy & Mansour, 2014), disminuyendo la cantidad en forma considerable debido al rápido envenenamiento producido sobre los microorganismos dentro del digestor.
- e) **Compuestos Orgánicos:** El proceso puede ser inhibido por un amplio rango de compuestos orgánicos. La acumulación de estos compuestos en solución genera que contaminantes apolares se depositen en las membranas celulares, provocando fugas internas al microorganismo, interrumpiendo gradientes iónicos para causar finalmente lisis celular. Algunos compuestos orgánicos que se han reportado como tóxicos para procesos anaerobios incluyen alquilbencenos, bencenos halogenados, nitrobencenos, fenoles y alquilfenoles, fenoles halogenados, nitrofenoles, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, aminas, nitrilos, amidas, entre otros muchos más, afectando a los microorganismos principalmente por la concentración de estos respecto a la cantidad de biomasa (Chen et al., 2008).

A pesar de que existen muchos compuestos que pueden inhibir el proceso, también existen técnicas que pueden favorecerlo, como pretratar el sustrato para facilitar su degradación, adición de compuestos con diferentes fines y adición de materiales carbonosos.

1.1.5 Digestión Anaerobia: Adición de materiales carbonosos

La adición de medios porosos de materiales plásticos, cerámicos o carbonosos han evidenciado un mejoramiento del desempeño del proceso, ya que proveen de una superficie rugosa y fisurada que facilita la fijación y proliferación de microorganismos (Kindzierski et al., 1995), siendo el material preferente para los estos aquél que sea en base a carbono (Kuroda et al., 1988). También se han obtenido resultados que indican que algunos materiales carbonosos, como el carbón activado, mejoran la producción de metano cuando las condiciones del proceso son inhibitorias para los microorganismos (Cuetos et al., 2016), siendo la condición más desfavorable la dada por el nitrógeno amoniacal (Chen et al., 2008).

Es de interés para el presente trabajo el exponer la información disponible en cuanto a la experimentación con carbón activado y con biochar, por lo que a continuación se presenta para cada uno de ellos sus principales características y un resumen de resultados.

i. Carbón Activado

El carbón activado (CA) es una estructura porosa microcristalina de carbono con una gran área superficial. La activación se realiza exponiendo al carbón a una atmósfera de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), oxígeno (O_2), vapor de agua u otros gases, a temperaturas entre 300 [°C] y 800 [°C], para luego enfriarse con aire o agua. Se utilizan generalmente como adsorbentes o catalizadores. Pueden ser utilizados también para la remoción de tintes, olores, sabores, contaminantes, y además para procesos de purificación de agua (Sigma-Aldrich, 2018).

Su fabricación comercial ofrece tres formatos comunes para el tratamiento de contaminantes y otros, carbón activado granular, en polvo y peletizado. Lo anterior en función de su aplicación, tipo de fluido a tratar, caída de presión necesaria, entre otros.

Se presenta a continuación una tabla resumen de algunas investigaciones relacionadas a la adición de carbón activado a procesos de digestión anaerobia, destacando los principales resultados obtenidos.

Tabla 1.2. Comparación de estudios relacionados a la adición de carbón activado en digestión anaerobia

Tipo de CA	Sustrato	Resultados	Referencia
Granular y en polvo	Sangre de aves de corral pasteurizada, la cual tiene alto contenido de amonio	Disminuyen el contenido de amonio, mejorando la producción de metano en el caso de digestiones del tipo batch. En procesos semi continuos se alcanzaron niveles inhibitorios de amonio y de ácidos grados volátiles, no existiendo una variación en la producción de biogás demostrando una mejora directa por la adición de los adsorbentes.	(Cuetos et al., 2016)
Granular	Desechos líquidos de un molino de olivas	Aumenta la eficiencia del proceso de digestión, disminuyendo la cantidad de materia orgánica (DQO) en el efluente respecto a un experimento control (2% mayor). Se atribuye a la facilidad para mantener un biofilm estable en el material poroso.	(Bertin et al., 2010)
Granular y en polvo	Alcoholes y ácidos grasos volátiles	Se tiene un rendimiento mayor de producción de metano y mayor degradación de la materia orgánica. Existe un mejor resultado con el carbón activado en polvo, en donde se encontraron mayores cantidades de microorganismos metanogénicos en la superficie facilitando asociaciones sintrópicas.	(Xu et al., 2015)
Granular	Lodo activado de planta de tratamiento de aguas, diluida en un 5%	Aumenta la producción de metano (17,4%) y la digestión de materia degradable (6,1%). Mejora las condiciones para los metanógenos que utilizan hidrógeno y otros capaces de transferir electrones entre especies, lo que acelera la producción de metano y el consumo de sustrato.	(Yang et al., 2017)
En polvo	Lodo activado de planta de tratamiento de aguas residuales	Aumenta proporcionalmente la producción de metano dependiendo de cuánto adsorbente fue añadido, hasta casi el triple para 4000 [mg/L] de carbón activado en polvo. Aumentó el consumo de sólidos volátiles, y con ello la eficiencia del proceso.	(R. Spencer, A. Shuckrow, 1976)

ii. Biochar

El *biochar* (BC) es producto de condiciones térmicas reductoras, a partir de biomasa vegetal o animal, teniendo variadas aplicaciones destacándose en agricultura, siendo fabricado por lo general desde una fuente sostenible para el medioambiente.

El *biochar* fabricado a partir de huesos de origen animal (o “ABC”, por *Animal Bone bioChar*) posee alta macroporosidad (poros de tamaño mayor a 50 [nm]). Se produce en condiciones de presión negativa mediante un proceso térmico reductor entre 500 [°C] y 650 [°C] (Someus, 2018).

El *biochar* de origen vegetal (o “PBC”, por *Plant Based bioChar*) tiene alto contenido de microporos (poros de tamaño menor a 2 [nm]) y mesoporos (poros de tamaño entre 2 [nm] y 50 [nm]), con alta capacidad para retener agua, nutrientes y fijar carbono atmosférico. Se produce a partir de biomasa vegetal mediante un tratamiento térmico reductor entre 450[°C] y 550[°C] (Someus, 2018).

Tabla 1.3. Comparación de estudios relacionados a la adición de biochar en digestión anaerobia

Tipo de BC	Sustrato	Resultados	Referencia
PBC, pirólisis de madera de pino a 650 [°C]	Pan blanco triturado, similar a un residuo alto en carbohidratos	Aumenta la producción de hidrógeno, con un punto óptimo de adición de BC de 10 [g/L] de solución a 35 [°C].	(Sunyoto et al., 2017)
PBC, pirólisis de madera de pino a 700 [°C]	Etanol y ácidos grasos volátiles	La transferencia directa de electrones entre especies (o “DIET”, por <i>Direct Interspecies Electron Transfer</i>) fue más efectiva, evidenciándose en una producción de metano mayor.	(Zhao et al., 2016)
PBC, pirólisis de aserrín a 500 [°C]	Lodo activado y desechos de alimentos deshidratado	Eleva la degradación de ácidos grasos volátiles y la producción de metano, mostrando también una alta capacidad buffer para aliviar la baja de pH causada por la acumulación de estos. Existe evidencia que demuestra la mejora en la DIET.	(Wang et al., 2018)

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo General*

Estudiar el efecto de la adición de material carbonoso en el proceso de digestión anaerobia.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

Para alcanzar el objetivo general propuesto se propone como objetivos específicos:

- Estudiar las características de los distintos materiales carbonosos identificando posibles relaciones con los efectos observados en el proceso de digestión anaerobia.
- Evaluar el efecto sobre la digestión anaerobia de seis materiales carbonosos distintos. Los materiales por comparar son tres tipos de carbón activado comercial (polvo, granular y peletizado) y tres tipos de biochar (diferentes según origen y fuente de fabricación).
- Evaluar el efecto de los materiales carbonosos sobre las distintas etapas del proceso de digestión anaerobia mediante la digestión de distintos sustratos (mezcla de ácidos grasos volátiles, celulosa amorfa y RIL sintético rico en sulfato).

2 Materiales y Métodos

Con el objetivo de estudiar el efecto de los materiales carbonosos en el proceso de digestión anaerobia, se utilizó el procedimiento descrito en la Figura 2.1. Se realizó el proceso de digestión anaerobia de tres sustratos diferentes por separado (celulosa amorfa, AGV y un RIL sintético rico en sulfato) tanto en carga orgánica baja como alta (cargas sucesivas) adicionando por separado 3 tipos de carbón activado y 3 tipos de *biochar* en concentración de 1 [g/L] respecto al volumen de reacción, con lo cual se compararon las diferencias con un proceso sin material carbonoso. Para facilitar la lectura, en la Tabla 2.1 se exponen las abreviaciones y la clasificación para cada uno de los materiales carbonosos utilizados.

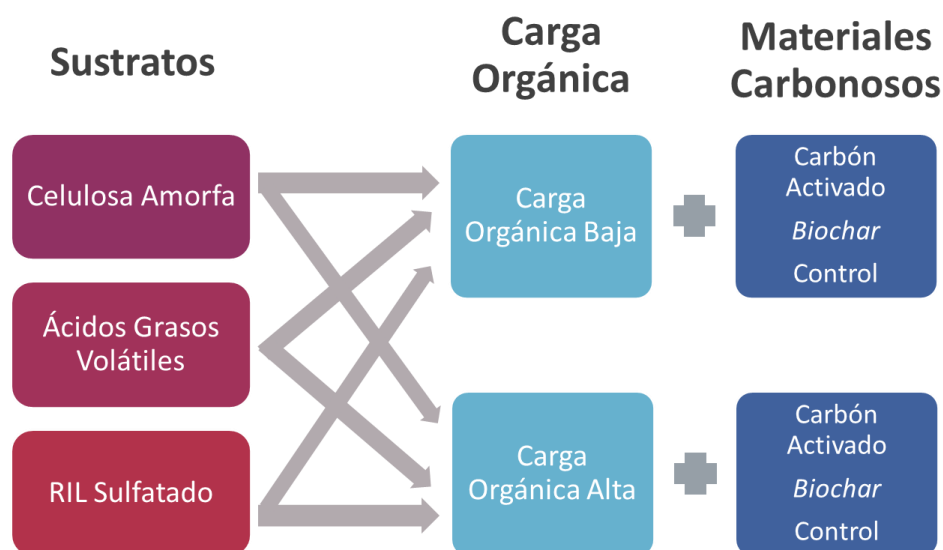


Figura 2.1. Esquema del procedimiento general de digestión anaerobia utilizado

Tabla 2.1. Clasificación y abreviación de los materiales carbonosos utilizados en el procedimiento experimental

Nombre del Material Carbonoso	Clasificación	Abreviación
Carbón Activado Peletizado	Carbón Activado	CPe
Carbón Activado Granular	Carbón Activado	CG
Carbón Activado en Polvo	Carbón Activado	CP
Terrachar	<i>Biochar</i>	TC
Manuchar	<i>Biochar</i>	MC
Pinechar	<i>Biochar</i>	PC

2.1 Procedimiento Experimental

En la Figura 2.2, se describe en forma esquemática el procedimiento utilizado. De izquierda a derecha se diferencian cuatro secciones verticales:

- La primera sección considera el acondicionamiento y caracterización de cada uno de los elementos utilizados en la digestión anaerobia (detallado en el punto 2.1.1 Sustratos, 2.1.2 Inóculo, 2.1.3 Materiales Carbonosos).
- La segunda sección corresponde al proceso de digestión anaerobia y en la forma que se llevó a cabo (detallado en el punto 2.1.4 Digestión Anaerobia).
- La tercera sección contempla el análisis de dos productos de la digestión anaerobia: el biogás y el sobrenadante, correspondiente a la parte líquida remanente del proceso de digestión anaerobia (detallado en el punto 2.2 Tratamiento de Datos, 2.3 Técnicas Analíticas).
- La última sección considera el análisis de resultados en conjunto a las conclusiones.

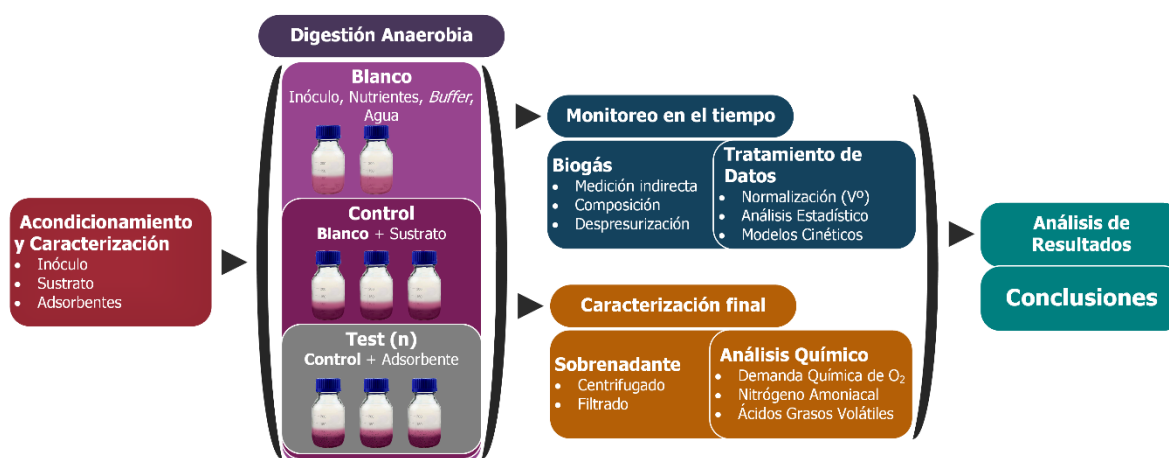


Figura 2.2. Esquema del procedimiento experimental utilizado, indicando desde la izquierda hacia la derecha los pasos hacia las conclusiones

A continuación, se detallan cada uno de los puntos que corresponden a cada sección.

2.1.1 Sustratos

Se utilizaron 3 tipos de sustratos, y su elección radica en cuál fase de la digestión anaerobia se enfoca su reducción (Angelidaki et al., 2009).

1) Sustrato de celulosa amorfa:

Fabricado de papel filtro en trozos de área menor a $0,5 \times 0,5$ [cm], con un valor inicial de sólidos volátiles (SV) de 0,95 [g/g]. Por su naturaleza amorfa y de gran tamaño, el sustrato de celulosa descrito se utilizó para estudiar principalmente el comportamiento de la población hidrolítica del consorcio microbiano.

2) Sustrato de AGV:

Mezcla de ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico en la razón de 4:1:1, respectivamente, el cual se fabricó con un valor inicial de DQOs de 100 [g/L]. Su utilización se enfocó en estudiar principalmente el comportamiento de la población microbiana metanogénica acetoclástica, como también y en menor manera la población acetogénica, para así estudiar las variaciones y diferencias en la producción de metano respecto a una digestión común.

3) RIL sintético rico en sulfato:

Adaptado de Yu et al. (2001). Preparado a una razón de $DQO_s: N: S = 50: 1: 2$, con un valor inicial de DQOs de 100 [g/L] y pH neutro. Se fabricó un RIL sintético debido al control que se mantiene en sus componentes. La DQOs se introdujo como ácido acético (30,0 %), ácido propiónico (7,5 %), ácido butírico (7,5 %), manteniendo la proporción de 4:1:1 utilizada en el sustrato descrito en el punto 1. Además, glucosa anhidra (40,5 %) y gelatina (14,5 %). Los sulfatos fueron introducidos a la mezcla como ácido sulfúrico, el cual fue diluido y neutralizado antes de ser incorporado al RIL.

El utilizar un sustrato rico en sulfato apunta al estudio de la población de bacterias sulfato-reductoras, las cuales son las responsables de la sulfurogénesis, proceso que podría eventualmente intervenir en el resto de los microorganismos ya sea causando inhibición en ellos por el ácido sulfhídrico en solución, como también por

competitividad por sustratos con las arqueas metanogénicas, viéndose como consecuencia disminuida la producción de metano.

2.1.2 Inóculo

El inóculo anaerobio se obtuvo desde una planta de tratamiento de agua residual industrial proveniente de una industria cervecera ubicada en Santiago. El inóculo fue extraído de un reactor anaerobio, luego concentrado y almacenado refrigerado a 4 [°C] hasta su utilización. Se caracterizó en su cantidad de sólidos totales (ST) y volátiles (SV).

2.1.3 Materiales Carbonosos

Se utilizaron 3 tipos de carbón activado de carácter comercial y 3 tipos de *biochar*. El primero es el carbón activado peletizado (CPe), activado con *KOH*, el cual se comercializa como recambio para el equipo depurador SMS, utilizado para neutralizar gases corrosivos y tóxicos, parte del sistema para determinar nitrógeno Kjeldahl (Fisher, 2018). Este carbón activado fue triturado y tamizado previo a su utilización. Los otros carbones activados son carbón activado granular (CG), el cual registra un lavado ácido de limpieza previo a su comercialización, como también carbón activado en polvo (CP). Las características relevantes de estos materiales se presentan en la Tabla 2.2 (Sigma-Aldrich, 2018).

Tabla 2.2. Características de los carbones activados CPe, CG y CP

Material	Tamaño de partícula (mallas ASTM)	Superficie específica [m^2/g]	Proveedor (Código)
CPe	16-18	S/I	Velp Scientifica (A00001164)
CG	12-20	600	Sigma-Aldrich (242241)
CP	-100	600	Sigma-Aldrich (242276)

S/I: Sin Información.

Se utilizaron también 3 tipos de *biochar*, *terrachar* (TC), *manuchar* (MC) y *pinechar* (PC), facilitados por la empresa Terra Char™ (Missouri, USA). Cada uno de estos, fabricados a partir de distintos materiales pirolizados, fueron triturados y tamizados previo a su uso para

mantener uniformidad en sus dimensiones. La caracterización de los *biochar* pretratados se expone en la Tabla 2.3 (las caracterizaciones completas se detallan en el Anexo A).

Tabla 2.3. Características de los biochar TC, MC y PC

Material	Tamaño de partícula (malla ASTM)	Superficie específica [m^2/g]	Fuente y forma de fabricación
TC	14-20	277	Roble gasificado a 537 [°C]
MC	14-20	S/I	Mezcla de estiércol
PC	14-20	491	Pino amarillo gasificado a 1000 [°C]

S/I: Sin Información.

2.1.4 Digestión anaerobia

El ensayo de potencial bioquímico de metano (BMP por sus siglas en inglés, *Biochemical Methane Potential*) se llevó a cabo según lo descrito en Angelidaki (2009), evaluando además la actividad hidrolítica y sulfurogénica. Se utilizaron botellas de vidrio borosilicato con volumen útil de 300 [mL], las cuales tuvieron los parámetros indicados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros fijos por ensayo de digestión anaerobia

Concepto	Unidad	Valor
Carga Baja ($R_1 = S_1/I_1$)	[g_{SV}/g_{SV}] o [g_{DQO}/g_{DQO}]	0,5
Carga Alta ($R_2 = S_2/I_2$)	[g_{SV}/g_{SV}] o [g_{DQO}/g_{DQO}]	2
Material Carbonoso	[g/L]	1
Micronutrientes y macronutrientes	[$mL/L_{Inóculo}$]	1
Buffer ($NaHCO_3$)	[g/L]	2

Los valores de R_1 y R_2 (Tabla 2.4) corresponden al cociente de carga orgánica del sustrato (S) sobre el inóculo (I), ambos valores de sólidos volátiles (SV) para sustratos sólidos o DQOs para sustratos líquidos. El sufijo 1 corresponde a la alimentación inicial y el sufijo 2 corresponde a un aumento de carga orgánica realizado al dosificar más del mismo sustrato.

Los nutrientes agregados fueron fabricados como se describe en Field et al., 1988 (Tabla 2.5 y Tabla 2.6), alcanzando la concentración respecto a la cantidad de inóculo agregada. Una vez añadido el sustrato, se agregó bicarbonato de sodio como disolución tampón (*buffer*)

asegurando que el pH se mantuviera cercano al neutro. El volumen de reacción de cada ensayo fue de 130 [mL] para lo cual se agregó, luego de lo indicado, agua destilada tipo 2 para completarlo, dejando un espacio de 170 [mL].

Tabla 2.5. Disolución de macronutrientes (Field et al., 1988)

Sustancia	Concentración [g/L]
KH_2PO_4	37
NH_4Cl	170
$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	8
$MgCl_2 \cdot 4 H_2O$	9

Tabla 2.6. Disolución de micronutrientes (elementos traza) (Field et al., 1988)

Sustancia	Concentración	Sustancia	Concentración
$FeCl_3 \cdot 4 H_2O$	2000 [mg/L]	H_3BO_3	50 [mg/L]
$CoCl_2 \cdot 6 H_2O$	2000 [mg/L]	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$	90 [mg/L]
$MnCl_2 \cdot 4 H_2O$	500 [mg/L]	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	50 [mg/L]
$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$	30 [mg/L]	AEDT	1000 [mg/L]
$ZnCl_2$	50 [mg/L]	Resazurina	500 [mg/L]
$Na_2SeO_3 \cdot 5 H_2O$	100 [mg/L]	HCl	1 [mL/L]

Se realizaron tres preparaciones (Tabla 2.7): con material carbonoso (*test*), sin material carbonoso (*control*) y producción base (*blanco*). El volumen generado por el blanco se restó de cada *test* y *control* para así considerar solo la producción por degradación de sustrato.

Tabla 2.7. Detalle del contenido agregado a los tipos de botellas preparadas: blanco, control y test

Nombre	Inóculo	Nutrientes	Buffer	Agua T2	Sustrato	Material Carbonoso
Blanco	✓	✓	✓	✓		
Control	✓	✓	✓	✓	✓	
Test	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Luego de agregar los componentes indicados, las botellas se cerraron con un tapón de caucho y tapa rosca, dejando una zona central libre para la toma de muestras a través de aguja. Después, se desplazó el aire interno a través de la inyección continua de nitrógeno durante

5 [min], para asegurar un ambiente anaerobio. Finalmente, se realizó un acondicionamiento estático (sin agitación) de las botellas en cámara caliente a una temperatura de 30 [°C], por 60 min.

El ensayo se llevó a cabo en condiciones constantes de temperatura y agitación a (30 [°C] y 6 [rpm]) utilizando un equipo *roller apparatus* marca *WHEATON*, registrando de forma continua el volumen y la composición del biogás (Ver 2.3 Técnicas Analíticas, Determinación de la composición del biogás), dando el ensayo por terminado al registrar una variación menor al 3% entre dos volúmenes consecutivos registrados de biogás.

2.2 Tratamiento de Datos

2.2.1 Normalización de Volúmenes

Los volúmenes presentados como resultados de los ensayos BMP están normalizados según el Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés, *National Institute of Standards and Technology*) (Johnson et al., 2003), para lo cual se establecen condiciones termodinámicas normalizadas de presión ($P^\circ, 1 [atm]$) y de temperatura ($T^\circ, 0 [^\circ C]$).

El procedimiento de obtención de volumen normal (Ecuación 3) considera el valor de presión medido y la ecuación de los gases ideales a las condiciones indicadas, en donde V° , P° y T° son la diferencia de volumen, la presión y la temperatura normalizadas, respectivamente, y V , P y T el volumen, la presión y la temperatura a las condiciones experimentales.

$$V^\circ = V \cdot \frac{P}{P^\circ} \cdot \frac{T^\circ}{T} \quad (3)$$

La cuantificación del biogás producido por cantidad materia orgánica añadida se calculó a través del rendimiento (Ecuación 4), parámetro dependiente de la diferencia de volumen normalizado de gas producido en presencia de sustrato (ΔV°) y el del blanco (ΔV°_b), ponderado por unidad de cantidad de materia orgánica añadida en gramos de SV o DQOs

(m_{org}), dependiendo del sustrato. Este parámetro es utilizado tanto para la producción total de biogás, como para cada uno de los gases que lo componen, obteniendo así un dato comparable entre distintas investigaciones.

$$Y_i(t) = \frac{V_i^\circ - V_{b,i}^\circ}{m_{org}} \quad (4)$$

2.2.2 Análisis Estadístico

Para evaluar diferencias entre los rendimientos obtenidos se utilizó el test de 2 tratamientos. Se utilizó la prueba t para medias con un 95% de confianza. Previamente se utilizó test de Fisher para verificar igualdad de varianzas. Todo lo anterior se realizó mediante el software Microsoft Excel ®.

2.2.3 Modelos Cinéticos

Para determinar la influencia que tienen algunos factores de la digestión anaerobia y estudiarlos de mejor forma se utilizaron dos de los modelos cinéticos expuestos por Parra-orobio et al., 2017. Para ambos modelos $Y_{CH_4}(t)$ es el rendimiento de metano en función del tiempo, P_{max} el rendimiento máximo de metano (mL/gSV o $mL/gDQO$), λ la duración de la fase de adaptación o fase *lag* en horas y R_{max} la razón máxima de producción ($mL/(gSV \cdot h)$ o $mL/(gDQO \cdot h)$). Los modelos son la Función de Transferencia (TF, Ecuación 5) y el modelo de Gompertz Modificado (MF, Ecuación 6). Se utilizaron ambos modelos para los resultados, presentando en cada caso el modelo con el mejor ajuste.

$$Y_{CH_4}(t) = P_{max} \left[1 - \exp \left[\frac{-R_{max} \cdot (t - \lambda)}{P_{max}} \right] \right] \quad (5)$$

$$Y_{CH_4}(t) = P_{max} \cdot \exp \left[-\exp \left(\frac{-R_{max} \cdot \exp(1)}{P_{max}} \cdot (t - \lambda) + 1 \right) \right] \quad (6)$$

2.3 Técnicas Analíticas

Para las caracterizaciones, tanto de sustratos, inóculos, materiales carbonosos y otros, se utilizaron las siguientes técnicas analíticas:

- Determinación de la composición del biogás

De forma continua y dependiendo de su variación en el tiempo, se midió la presión interna provocada por la acumulación de biogás usando de un sensor de presión marca *IFM* modelo *PN3000*. También se tomó una muestra para determinar su composición por cromatografía gaseosa, a través del uso de inyecciones manuales y un cromatógrafo de gases marca *Agilent Technologies* modelo *7890B*, utilizando helio como gas portador y un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés, *Thermal Conductivity Detector*). El cromatógrafo detectó contenido de metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y aire, en donde el último mencionado incluye en su mayoría a la cantidad de nitrógeno utilizada al comienzo del ensayo para retirar el aire de la cámara de gas.

- Demanda química de oxígeno soluble (DQOs) (APHA/AWWA/WEF, 2012)

Realizado para caracterizar los sustratos líquidos y el efluente sobrenadante resultante acabado el proceso de digestión anaerobia. Inicialmente, se centrifugaron las muestras a analizar, para ser filtradas posteriormente con filtros poro de $0,45\ [\mu m]$. Luego, se tomó $2,5\ [mL]$ de muestra y se agregó a un tubo con tapa rosca, a lo cual se agregó $1,5\ [mL]$ de solución digestora y $3,5\ [mL]$ de solución catalítica cuidadosamente, observando la separación de dos fases líquidas. Se agitó el contenido del tubo para posteriormente colocarse en un digestor por $2\ [h]$ a $150\ [^{\circ}C]$. Se dejó enfriar los tubos a temperatura ambiente, para luego traspasar su contenido a matraces Erlenmeyer de $100\ [mL]$. Se agregó ferroína como indicador a cada una de las muestras y se tituló con solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) $0,025\ [N]$ hasta el cambio de color.

El valor de DQOs se obtuvo a través de la Ecuación 5, en donde V_b es el volumen utilizando de FAS en la titulación de una muestra de agua destilada tipo 2 (blanco), V_m el volumen utilizado de FAS en la titulación de la muestra, N_f el valor de la normalidad de la solución FAS y F el factor de dilución utilizado.

$$DQO_s \left[\frac{mg}{L} \right] = \frac{(V_b - V_m) \cdot 8000 \cdot N_f \cdot F}{2,5} \quad (7)$$

- Sólidos totales (ST) y volátiles (SV) (APHA/AWWA/WEF, 2012)

Utilizado para caracterizar sustratos sólidos e inóculo anaerobio. Se masó una cantidad definida de la sustancia en crisoles y se introdujo en estufa a 105 [°C] por 24 [h]. Luego, se cuantificó la pérdida de masa en el proceso (humedad) y la masa restante corresponde a los ST. Después, se calcinó la muestra obtenida en mufla a 550 [°C] durante otras 24 [h] para finalmente masar el contenido restante. La diferencia de este valor con los ST corresponde a los SV. Para llevar a cabo lo anterior se utilizó una estufa marca Raypa, modelo DOD-L, y una mufla marca Thermolyne, modelo F6000.

- Nitrógeno amoniacal (TAN por sus siglas en inglés, *total ammonia nitrogen*) por electrodo selectivo de amonio (APHA/AWWA/WEF, 2012)

Utilizado para analizar el efluente sobrenadante resultante de los procesos de digestión anaerobia. Se analizó las muestras previamente filtradas estando a una temperatura aproximada de 25 [°C] necesaria para la lectura del equipo (marca Hannah, modelo HI 4222). Se trasvasijaron 10 [mL] de muestra a un tubo de ensayo con agitación, para posteriormente agregar 1 [mL] de solución ISA de amonio (HI 4001, Hannah). La medida se realizó a través de un electrodo selectivo de amonio marca Hannah, modelo HI 4101.

- Concentración de AGV por cromatografía líquida (HPLC por sus siglas en inglés, *high performance liquid chromatography*) (De Sá et al., 2011)

Utilizado para analizar el efluente sobrenadante resultante de los procesos de digestión anaerobia. Las muestras fueron centrifugadas y filtradas por poro de tamaño 0,22 [μm] utilizando filtros de nitrocelulosa, pasando el contenido filtrado directamente a un vial. Este recipiente se almacenó a 4 [$^{\circ}C$], con exposición mínima a luz y aire hasta el momento en que se ejecutó su medición.

Se utilizó un cromatógrafo Líquido de alta resolución Agilent Technologies Modelo 1260 infinity con detector IR y DAD. Para la medición se ajustaron 2 curvas de calibración, una para concentraciones altas (desde 100 hasta 10 [$mmol/L$]) y una para concentraciones bajas (desde 10 hasta 1 [$mmol/L$]), obteniendo concentraciones de ácido acético (AA), propiónico (AP), butírico (AB) e isobutírico (AIB).

- Punto de carga cero (PZC por sus siglas en inglés, *point of zero charge*) (Navas & Carrasquero, 2000)

Técnica utilizada para la caracterización de materiales carbonosos. Se adicionó 0,5 [g] de material carbonoso a 11 matraces erlenmeyer, a los cuales se agregaron alícuotas de 0,625 [mL], 1,25 [mL], 2,5 [mL], 3,75 [mL] y 5 [mL] de una solución de HCl 0,1 [M] a 5 matraces, y de $NaOH$ 0,1 [M] a otros 5 matraces, aforando cada uno a 50 [mL] con agua destilada tipo 2, dejando un matraz solamente con agua destilada tipo 2. Luego, a cada matraz se agregó 2,5 [mL] de una solución de KCl 0,1 [M], para posteriormente ser agitados a 150 [rpm] y a 30 [$^{\circ}C$] por 1 [h].

Se midió el pH de la solución de cada matraz, registrando el dato como pH_1 . Se añadió a cada uno 2,5 [mL] de la solución de KCl 0,1 [M], para ser llevados a agitación a las mismas condiciones que en la etapa anterior, para registrar después el pH de cada matraz como pH_2 . El PZC se verificó en el valor de pH donde la diferencia entre pH_1 y pH_2 se hace nula.

3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de Materiales Carbonosos

En la Figura 3.1 se exponen los resultados obtenidos del análisis de PZC para los materiales carbonosos. El detalle de los datos se presenta en el rango de pH entre 6 y 9 en la Tabla 3.2.

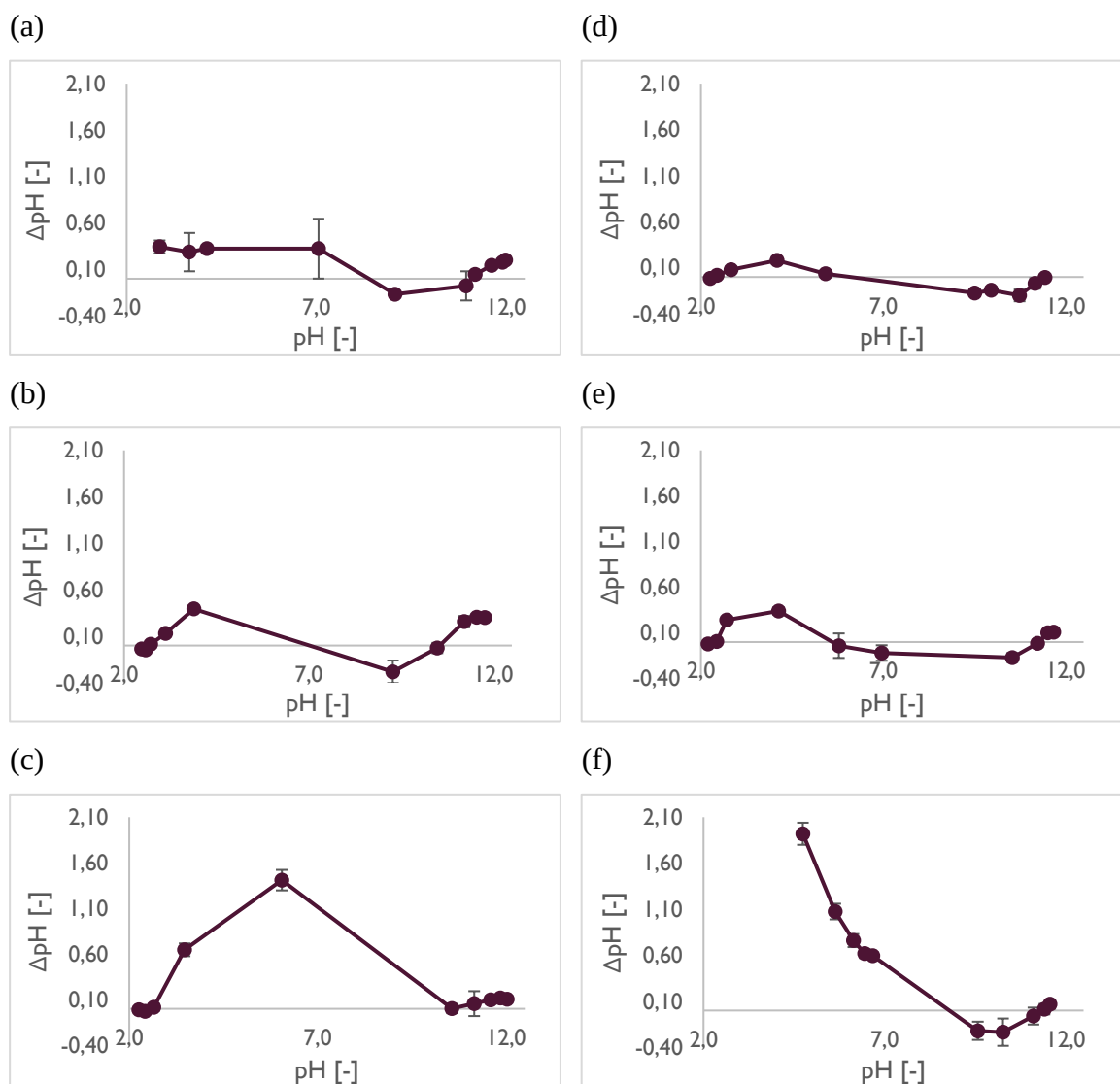


Figura 3.1. Gráficas resultantes del análisis de PZC para los materiales carbonosos. Carbones activados (a) CPe, (b) CG, (c) CP y biochar (d) TC, (e) MC y (f) PC

Tabla 3.1. PZC de los materiales carbonosos utilizados. Valores encontrados en el rango de trabajo.

Análisis	CPe	CG	CP	TC	MC	PC
PZC [pH]	8,39	7,02	-	6,10	-	8,80

El rango del ΔpH para los carbones activados CPe y CG fue similar, registrando un punto de carga cero a pH 8,39 y 7,02, respectivamente. Este comportamiento se opone completamente al CP, donde se observa que, en prácticamente la totalidad del rango de pH, la superficie del material presenta cargas mayormente positivas llegando a un valor cercano al neutro a pH 10,6. Además, se observa que la sensibilidad del CP al cambio de pH es notoriamente mayor, lo que lo lleva al punto más alto en pH 6, valor cercano al pH que se encuentran los sustratos utilizados en los procesos de DA.

En el caso de los BC, TC y MC el comportamiento fue similar entre ellos, teniendo incluso PZC cercanos (6,1 para TC, MC fuera del rango). En el caso de PC se observan cargas superficiales mayormente positivas dentro del rango de pH, alcanzando el PZC en pH 8,8.

Al analizar cualitativamente el comportamiento de todos los materiales carbonosos (Figura 3.2), es posible observar que las diferencias entre ellos es la amplitud en el eje vertical, lo cual significa una diferencia en la cantidad de cargas encontradas en la superficie. CP y PC poseen mayoritariamente una gran cantidad de cargas positivas en el espectro, mientras que los demás materiales carbonosos se mantienen con un comportamiento similar entre ellos. Es importante considerar que el *biochar* TC tiene la menor variación de pH en todo el rango analizado, lo cual podría significar que sus características fisicoquímicas podrían aportar capacidad *buffer*.

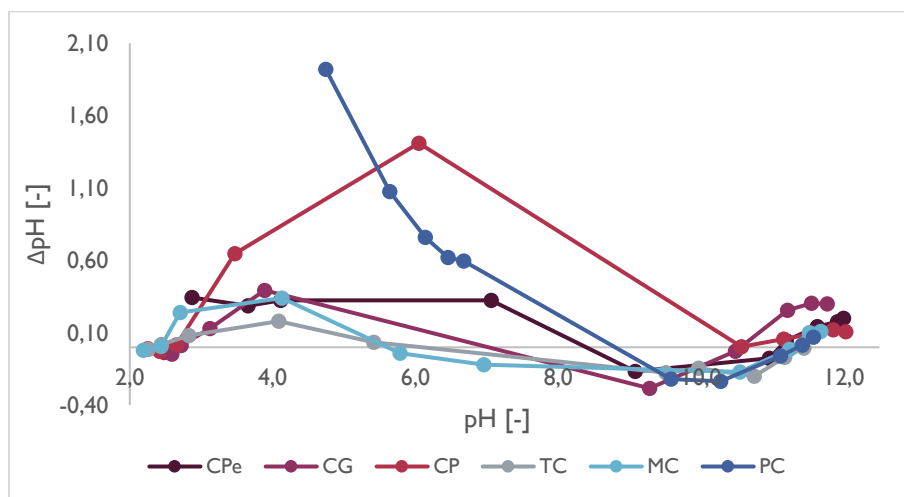


Figura 3.2. Gráfica para análisis cualitativo de PZC de todos los materiales carbonosos utilizados

3.2 Digestiones Anaerobias

Con el objetivo de analizar las diferencias al agregar materiales carbonosos en las diferentes etapas de la digestión anaerobia, se presentan los resultados obtenidos de para cada por su tipo y carga orgánica utilizada en cada caso (baja o alta). Además, se presentan los resultados separados por tipo de material carbonoso (CA y BC). Los resultados de los BMP, los cambios porcentuales y los resultados de *test* estadísticos mencionados en este punto se encuentran en su totalidad en el Anexo B, C y D.

3.2.1 Digestión de Celulosa Amorfa, Ratio Bajo

- Carbón Activado

La etapa de hidrólisis en carga baja (R_1) se evaluó en un proceso de DA de 22 [d] de duración, de los cuales 3 [d] correspondieron al periodo de latencia. De acuerdo con la Figura 3.3 (a), en los casos en que se agregó CA no hubo mejoras en el rendimiento de biogás, por el contrario, se observó una disminución de hasta el 9% de la producción total en presencia de CP. En el caso del metano generado, esta diferencia aumenta (Figura 3.3 (b)), alcanzando un 16% menos respecto de la producción total en el caso que se agregó CP.

Según la Tabla 3.3, en el análisis final del efluente líquido sobrenadante, se observa que la mayor diferencia entre de DQOs correspondió al caso en que se agregó CP, el cual fue el único valor que se registró por sobre el control en 1,5%, lo cual no se vió reflejado en una mayor cantidad de biogás, sino que, al contrario, esta disminuyó por lo que no significa un beneficio en estos términos. El valor de TAN en todos los casos en donde se agregó CA fue menor al control, por lo que no existió inhibición por amoníaco. La cantidad reducida al agregar CP respecto al control fue la mayor (65 [mg/L], 32%), seguido por CG (38 [mg/L], 19%) y CPe (32 [mg/L], 16%), aunque entre el uso de estos dos último no se verificó una diferencia significativa.

La utilización de CA en cargas orgánicas bajas no generó mejoras para el sustrato de celulosa amorfa. Un punto importante a considera es la disminución de TAN, destacándose la utilización de CP, lo cual podría ser beneficioso al ser utilizado en caso de que este parámetro se encuentre elevado.

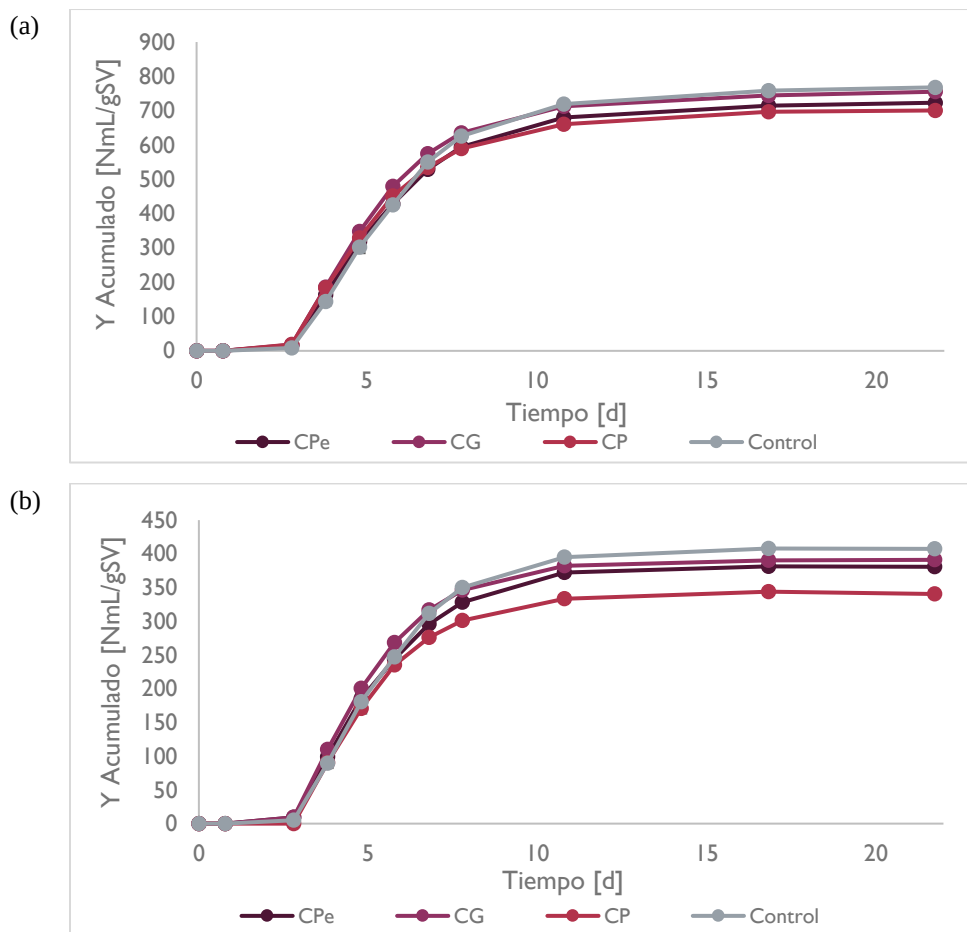


Figura 3.3. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando CA en digestión de celulosa, ratio bajo.

Tabla 3.2. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con CA, ratio bajo.

Tipo	Δ DQOs [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
CPe	93,76	170 $\pm$ 8,49	<1	<1	<1	<1
CG	91,52	164 $\pm$ 5,66	<1	<1	<1	<1
CP	95,52	137 $\pm$ 9,90	<1	<1	<1	<1
Control	94,40	202 $\pm$ 14,14	<1	<1	<1	<1

En cuanto a los parámetros cinéticos (Tabla 3.4), no se encontró un único modelo que pudiera representar correctamente todos los casos expuestos. La falta de ajuste se generó por la dificultad del modelo MG al momento de representar la fase *lag* obtenida en los casos con CG y CP, lo cual se vió en el valor de la desviación estándar de la estimación (S_{est}). Si bien se expone el modelo TF para estos casos, es principalmente por el valor de R^2 , no teniendo un ajuste gráfico observable (Anexo E).

Tabla 3.3. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con CA, ratio bajo

Tipo	Modelo	R^2 [-]	S_{est} [-]	P_{max} [mL / gSV]	R_{max} [mL / (gSV · d)]	λ [d]
CPe	MG	0,9976	8,64	378,47 ± 5,16	85 ± 4,36	2,74 ± 0,12
CG	TF	0,8988	57,98	441,7 ± 59,33	68,7 ± 14,38	0,77 ± 0,49
CP	TF	0,8909	53,15	388,45 ± 55,61	59,13 ± 12,92	0,81 ± 0,51
Control	MG	0,9984	7,69	405,35 ± 4,63	90,79 ± 3,87	2,91 ± 0,10

La producción final de biogás al agregar CPe no tuvo diferencia estadística con el valor empírico, ocurriendo de la misma forma que en el control. Al comparar estos casos, los valores de R_{max} no presentó diferencias estadísticamente significativas entre ellos. En el caso de CPe, el valor de λ es menor en un 5,84%, lo cual demostró una mejora al tener una fase *lag* reducida. El conjunto de parámetros llevó a inferir que esta última mejora no fue significativa considerando la disminución de la cantidad de biogás en el punto final.

- *Biochar*

Al agregar BC (Figura 3.4 (a)) sí se observaron diferencias. En el caso que se agregó PC hubo un aumento en la cantidad de biogás del 5%, manteniéndose por sobre el nivel del control desde la etapa exponencial. Al agregar MC el aumento de volumen no fue significativo, y al agregar TC no hubo una diferencia estadística significativa. Se repitió el mismo comportamiento al observar la producción de metano (Figura 3.4 (b)), en donde la mejora al agregar PC del 5% se mantuvo, destacando por sobre los otros BC. La disminución del DQOs se mantuvo en todos los casos por debajo del valor alcanzado por el control (Tabla 3.5), teniendo una diferencia mayor al 3% con cada uno de los BC, no así la cantidad de

TAN, la que se vio reducida en todos los casos alcanzando una diferencia de 42,5% cuando se agregó TC.

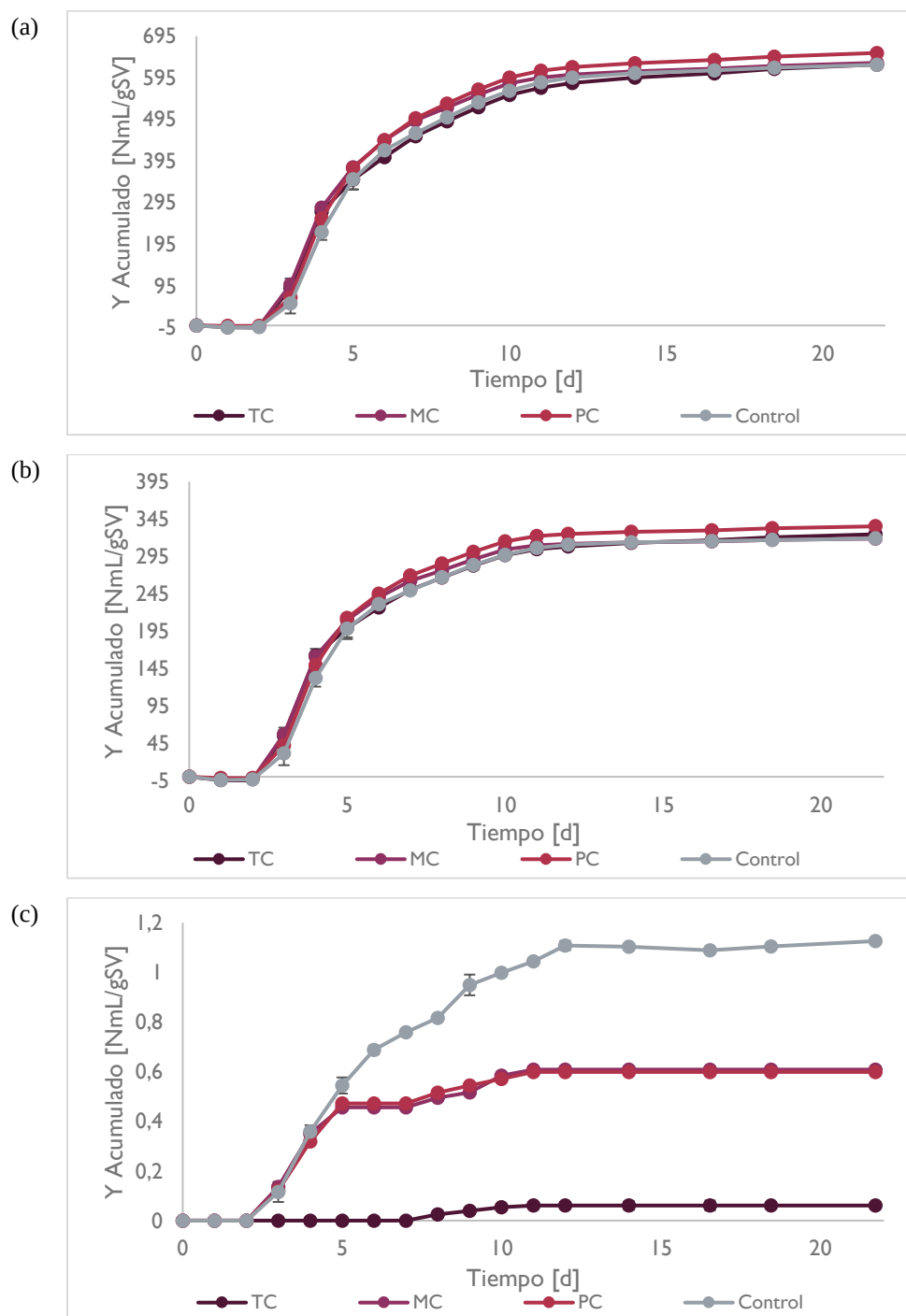


Figura 3.4. Rendimiento acumulado de (a) biogás, (b) metano y (c) sulfuro de hidrógeno, dosificando BC en digestión de celulosa, ratio bajo.

Tabla 3.4. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con BC, ratio bajo.

Tipo	Δ DQOs [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
TC	87,68	170 $\pm$ 15,56	<1	<1	<1	<1
MC	87,84	241 $\pm$ 7,07	<1	<1	<1	<1
PC	87,20	280 $\pm$ 29,7	<1	<1	<1	<1
Control	91,36	400 $\pm$ 35,36	<1	<1	<1	<1

Es importante notar que la variación en la producción de sulfuro de hidrógeno (H_2S , Figura 3.4 (c)) se vió ampliamente afectada al agregar BC, existiendo una gran disminución en su punto final respecto al control al agregar MC (46%), PC (47%) y TC (95%), siendo este último el caso más destacable llegando casi a remover la totalidad de este gas. Lo anterior fue una mejora importante considerando los efectos adversos asociados al sulfuro de hidrógeno, tanto para el proceso (inhibición de arqueas metanogénicas) como también por el peligro que significa para los equipos su presencia al utilizar este biogás como combustible (principalmente corrosión).

Sitthikhankaew (2011), reporta la adsorción específica de sulfuro de hidrógeno en carbones activados granulares con impregnado alcalino. De estos, se exponen los 3 mejores resultados de adsorción específica a 30 [°C] (normalizados, los 3 últimos en la Figura 3.5), los cuales son el carbón sin comercial sin tratar (C), el tratado con KOH (C_KOH) y el tratado con Na_2CO_3 (C_Na2CO3). Al contrastar los resultados la investigación con los volúmenes removidos de sulfuro de hidrógeno presentados anteriormente (Figura 3.5, los 3 primeros) se observan diferencias; siendo estos carbones tratados específicamente para la adsorción de este gas, sugiere que el cambio producido en la digestión al agregar BC no fue completamente un fenómeno de adsorción del gas. La utilización de este tipo de material carbonoso tuvo un impacto directo en las SRB, el cual se analizará con mayor profundidad en el punto 3.3.8 (Discusión de Efecto Causado en las SRB).

Al igual que en el caso de la digestión utilizando CA, los modelos cinéticos no lograron ajustarse correctamente a los datos (Tabla 3.6). Como se trata de un proceso hidrolítico, la fase *lag* es marcada y no fue representada al igual que al CG CP. Independiente de tener un coeficiente de correlación R^2 relativamente alto, la diferencia del ajuste al fenómeno se hace

notar en los valores de S_{est} , los cuales son altos comparados a un proceso altamente representado (considerado $S_{est} \leq 10$ para este proceso). De igual forma, las diferencias principales si fueron observables; el valor de P_{max} si logra ser representativo del fenómeno, teniendo un valor superior el caso en donde se agregó PC teniendo 4% por sobre el valor del control.

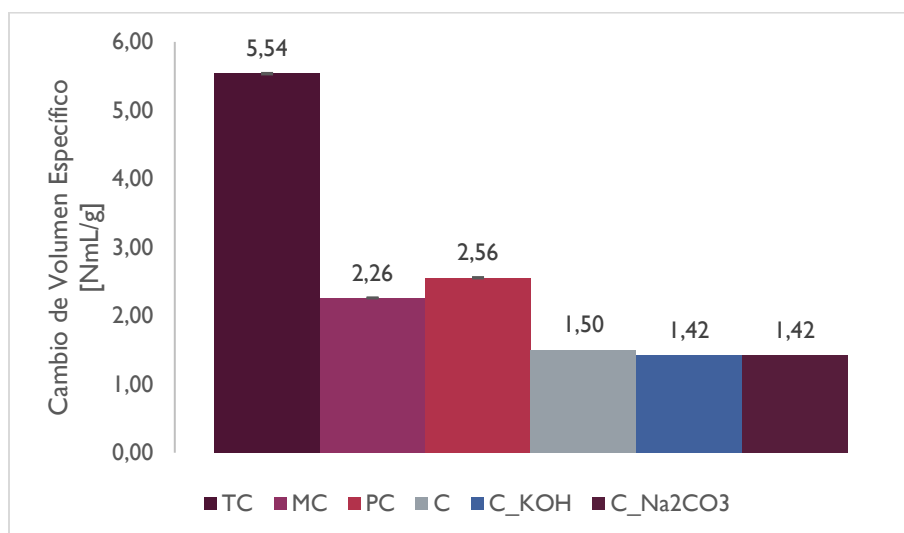


Figura 3.5. Cambio de volumen específico de sulfuro de hidrógeno presente en digestión de celulosa amorfa en ratio bajo, agregando BC

Tabla 3.5. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con BC, ratio bajo

Tipo	Modelo	R^2 [—]	S_{est} [—]	P_{max} [mL / gSV]	R_{max} [mL / (gSV · d)]	λ [d]
TC	TF	0,9455	30,71	$350,36 \pm 22,12$	$62,05 \pm 7,65$	$0,83 \pm 3,08$
MC	TF	0,9362	33,51	$346,32 \pm 22,19$	$66,13 \pm 8,81$	$0,82 \pm 0,28$
PC	TF	0,9337	36,13	$366,88 \pm 25,65$	$65,81 \pm 8,96$	$0,88 \pm 0,29$
Control	TF	0,9328	34,87	$352,51 \pm 25,99$	$60,63 \pm 8,34$	$0,92 \pm 0,30$

3.2.2 Digestión de Celulosa Amorfa, Ratio Alto

- Carbón Activado

El proceso de digestión para evaluar la etapa de hidrólisis en carga orgánica alta (R_2) se llevó a cabo durante 30 [d] y 36 [d] cuando se agregó CA y BC, respectivamente, teniendo una

fase *lag* cercana a 2 [d] y 3 [d] en cada caso. Cuando se agregó CA no se obtuvo mejoras en cuanto a producción de biogás (Figura 3.6 (a)) ni en producción de metano (Figura 3.6 (b)), de la misma forma como ocurrió en el caso de *ratio* bajo. A diferencia de lo observado en *ratio* bajo, al añadir CP la producción fue 3% menor tanto en el biogás como en el metano al compararla con el control, además de tener una fase exponencial 7 días más extensa que con el resto de los materiales carbonosos.

Según la Tabla 3.7 la remoción de carga orgánica fue menos efectiva pero no significativa al agregar materiales carbonosos (disminución de DQOs), ya que las diferencias son menores al 1% en los 3 casos. El valor de TAN se vió disminuido en 71 [mg/L] (37%) al agregar CP, no así en los otros casos donde la variación no fue estadísticamente significativa. Lo anterior confirmaría que la adición de CP puede ser beneficiosa para un proceso hidrolítico inhibido por TAN, siendo incluso mayor el impacto en *ratio* alto (R_2), aunque sin mejorar ni la cantidad ni el poder calorífico del biogás. No se registró presencia de AGV, por lo que se descartan inhibición por este tipo.

Tabla 3.6. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con CA, *ratio* alto.

Tipo	Δ DQOs [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
CPe	97,84	252 $\pm$ 1,41	<1	<1	<1	<1
CG	98,08	184 $\pm$ 5,66	<1	<1	<1	<1
CP	97,68	119 $\pm$ 0,71	<1	<1	<1	<1
Control	98,40	190 $\pm$ 14,85	<1	<1	<1	<1

Los parámetros del modelo TF (Tabla 3.8) no fueron representativos por la misma razón que en el caso anterior; falta de un correcto ajuste debido a la fase *lag*. A pesar de tener para todos los casos un valor alto de R^2 , el valor de S_{est} en todos los casos demostró que existió una considerable desviación en la estimación por parte del modelo. Sin embargo, el comportamiento de las diferencias entre la adición de los adsorbentes tiene similitud con lo encontrado. Los parámetros P_{max} y R_{max} tuvieron una diferencia estadísticamente significativa al agregar CP, siendo menores en 3,11% y 27%, respectivamente.

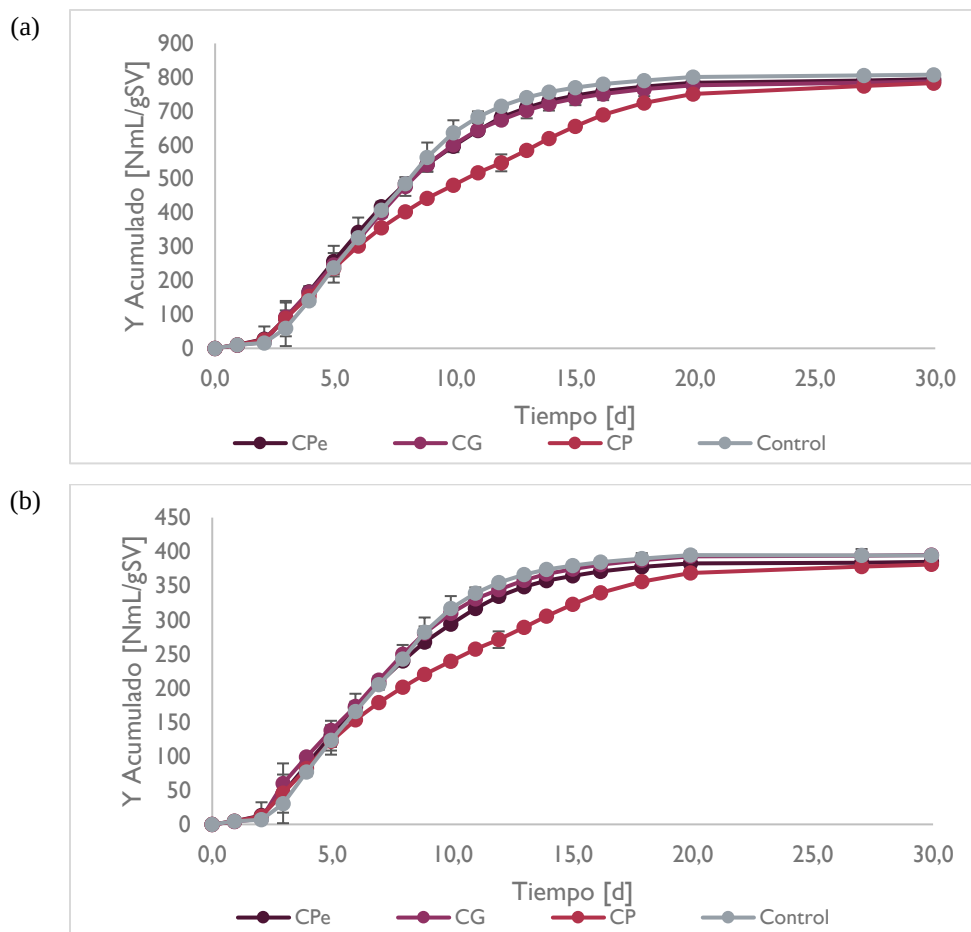


Figura 3.6. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando CA en digestión de celulosa, ratio alto.

Tabla 3.7. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con CA, ratio alto

Tipo	Modelo	R^2 [–]	S_{est} [–]	P_{max} [mL / gSV]	R_{max} [mL / (gSV · d)]	λ [d]
CPe	TF	0,9672	27,05	$432,61 \pm 21,81$	$50,62 \pm 4,19$	$1,09 \pm 0,26$
CG	TF	0,9682	16,72	$441,43 \pm 19,17$	$52,97 \pm 2,22$	$1,05 \pm 0,21$
CP	TF	0,9850	27,22	$436,85 \pm 21,31$	$38,81 \pm 4,31$	$0,99 \pm 0,26$
Control	TF	0,9530	34,53	$450,03 \pm 27,72$	$52,84 \pm 5,24$	$1,22 \pm 0,31$

- Biochar

Al agregar BC a la digestión de celulosa en *ratio* alto los resultados obtenidos fueron diferentes al comportamiento obtenido con carga menor. La mayor producción de biogás se

dio en el caso que se agregó PC (Figura 3.7 (a)), pero con un valor mínimo por sobre el control (2%), por otro lado, la producción final de metano no tuvo diferencia (Figura 3.7 (b)). Además de lo anterior, no se verificó una diferencia estadística entre la producción final de biogás generado al agregar TC y MC comparado con el control.

Del análisis final del efluente sobrenadante (Tabla 3.9) se desprende que la reducción de carga orgánica (DQOs) fue mayor al agregar BC, aunque no significativa (mayor diferencia con MC de 1,2%). Por otro lado, el valor de TAN se vió aumentado en los casos con BC, llegando a una diferencia del 24% al agregar PC, indicando que en este caso en específico que la degradación de DQOs no estuvo ligada a si existe o no inhibición por TAN, ni tampoco a una diferencia en la producción de biogás o metano.

El principal efecto observado al agregar materiales carbonosos se demostró nuevamente en la producción de H_2S . Es importante antes de cualquier análisis el considerar que estos materiales carbonosos habían pasado previamente por una digestión completa (*ratio* bajo), por lo cual, si se considerarse el cambio como un fenómeno de adsorción, deberían de llegar a un punto de saturación. Existió nuevamente una gran disminución en la cantidad de sulfuro de hidrógeno al agregar MC (40%), PC (52%) y TC (70%), manteniendo el mismo orden de disminución que en *ratio* bajo. El rendimiento total de H_2S se vió disminuido en todos los casos.

Los resultados se contrastan nuevamente con lo encontrado por Sitthikhankaew (2011) (Figura 3.8), donde las diferencias son aún mayores. Las propiedades de estos materiales carbonosos, como se dijo anteriormente, afectan directamente el funcionamiento de las SRB, lo cual se verá en detalle en el punto 3.3.8 (Discusión de Efecto Causado en las SRB).

Tabla 3.8. Características del sobrenadante posterior a digestión de celulosa con BC, *ratio* alto.

Tipo	Δ DQOs [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
TC	97,32	337 $\pm$ 21,21	<1	<1	<1	<1
MC	97,36	324 $\pm$ 23,33	<1	<1	<1	<1
PC	97,24	368 $\pm$ 21,21	<1	<1	<1	<1
Control	96,36	281 $\pm$ 3,54	<1	<1	<1	<1

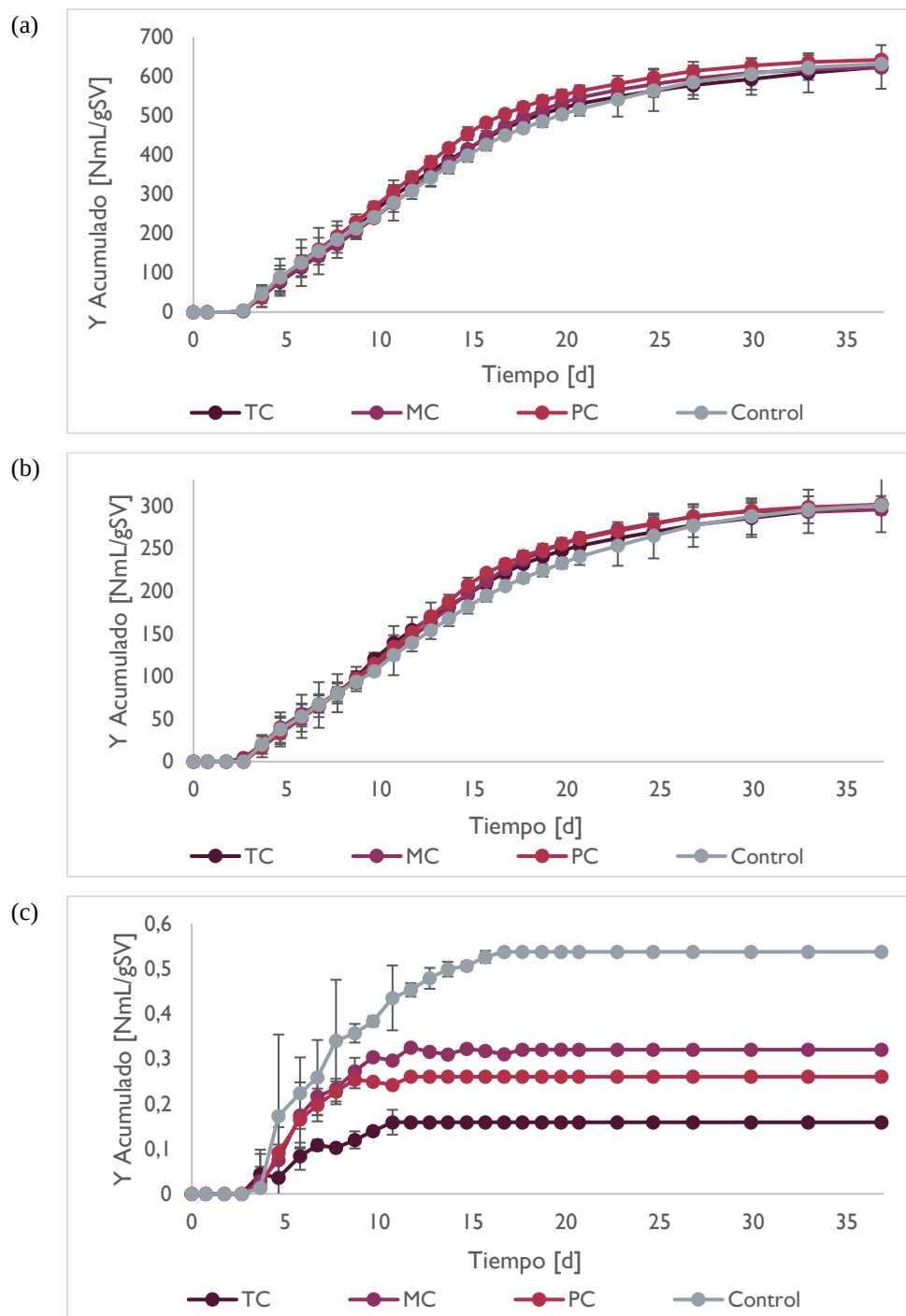


Figura 3.7. Rendimiento acumulado de (a) biogás, (b) metano y (c) sulfuro de hidrógeno, dosificando BC en digestión de celulosa, ratio alto.

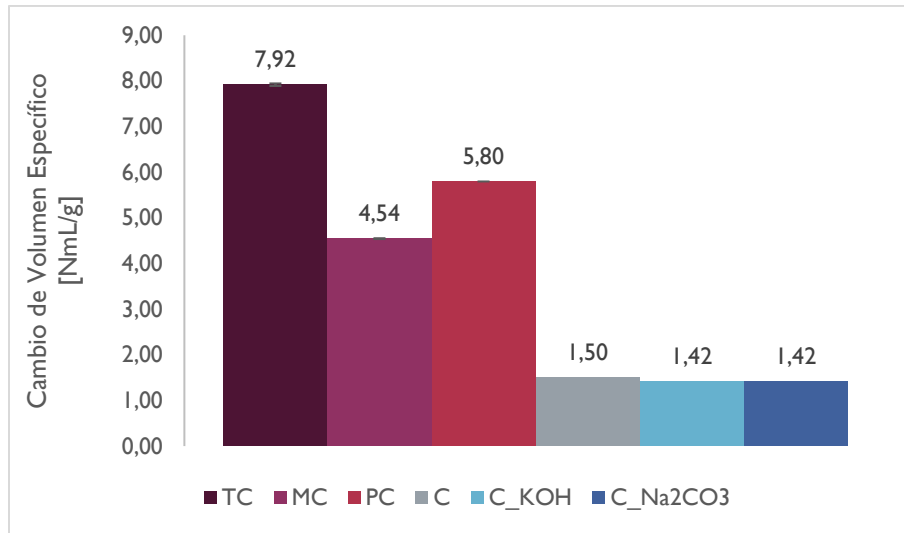


Figura 3.8. Cambio de volumen específico de sulfuro de hidrógeno presente en digestión de celulosa amorfa en ratio alto, agregando BC (Sitthikhankaew et al., 2011)

En este caso, el modelo MG se ajustó con éxito con un valor de R^2 cercano a 1 y una correcta representación con valores mínimos de S_{est} (Tabla 3.10). Los valores de P_{max} no tuvieron una diferencia estadística significativa al agregar MC y PC, pero sí en el caso que se agregó TC, en donde 2%. Por el contrario, el ratio de producción máximo si tuvo diferencias significativas entre los materiales carbonosos y el control, teniendo un valor de R_{max} mayor en presencia de BC, aumentando 15% al agregar TC, 15 [%] al agregar MC y 22% al agregar PC, siendo este último caso el más destacable. En desmedro de lo anterior, el valor de λ aumentó 10%, 14[%] y 21[%] en esos casos, respectivamente, llegando a compensar las mejoras observadas para finalmente no evidenciar una mayor cantidad de biogás ni de metano, por lo que la adición de ninguno de estos materiales significó una mejora.

Tabla 3.9. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de CEL con BC, ratio alto

Tipo	Modelo	R^2 [–]	S_{est} [–]	P_{max} [mL / gSV]	R_{max} [mL / (gSV · d)]	λ [d]
TC	MG	0,9982	4,64	294,72 ± 2,61	18,41 ± 0,38	3,39 ± 0,16
MC	MG	0,9983	4,53	302,57 ± 2,62	18,50 ± 0,36	3,50 ± 0,15
PC	MG	0,9988	3,83	301,03 ± 2,09	19,60 ± 0,33	3,74 ± 0,12
Control	MG	0,9974	5,38	302,02 ± 3,65	16,02 ± 0,37	3,08 ± 0,20

3.2.3 Digestión de AGV, Ratio Bajo

- Carbón Activado

El estudio de la metanogénesis acetoclástica en ratio bajo (R_1) se llevó a cabo por 10 [d] sin una fase de latencia observable. A través de la inspección gráfica de la Figura 3.9, resulta evidente que existió una ventaja al utilizar CPe, frente a los otros CA, con lo cual se alcanzó un 15% más de biogás y un 9% más de metano, aunque con una fase exponencial más lenta que el resto. La mejora observada al agregar CPe probablemente ocurrió como consecuencia del tipo de activación (con KOH) y a su PZC, con lo cual, en el rango de trabajo, posee mayoritariamente cargas positivas en su superficie teniendo la posibilidad de atraer aniones al material carbonoso, facilitando así la disponibilidad de acetato y el alojamiento de microorganismos debido a su tamaño de partícula y porosidad.

Desde el punto de vista del rendimiento, tanto de producción de biogás como de metano, no existió una diferencia entre un proceso control y uno con CG, contrario al encontrado por Yang (2017), lo cual podría explicarse por la diferencia del material carbonoso utilizado: Según el proveedor, el CG, luego de ser fabricado es sometido a un proceso de lavado ácido, lo cual podría haber interferido en el proceso de adsorción o de fijación de microorganismos, equiparando el efecto positivo de su adición visto en Yang (2017), con el efecto negativo por una disminución del pH, haciendo menos afín la interacción entre los microorganismos y el material carbonoso. El CP, por otro lado, evidenció un efecto negativo respecto al rendimiento del proceso, probablemente por la falta de superficie porosa debido al mínimo tamaño de partícula que posee (ver Tabla 2.2), haciendo difícil la adherencia u otras interacciones entre los microorganismos y el material carbonoso.

La adición de carbón activado, en cualquiera de sus tipos, significó una mejora en cuanto a la disminución de DQOs (Tabla 3.11), siendo 2,1%, 3,2% y 4,4% mayor al valor control al agregar CPe, CG y CP, respectivamente. Por otro lado, el valor de TAN no tuvo diferencia estadística significativa al agregar CPe o CG. En el caso que se agregó CP el valor del TAN disminuyó 10%, lo que demostró que en cargas orgánicas bajas que no se encuentren altamente inhibidas no existe una relación entre la producción y la cantidad de TAN. En

cuanto a los AGV, el valor fué igual para todos los casos y es mínimo, lo cual demuestra que el sustrato fue correctamente degradado.

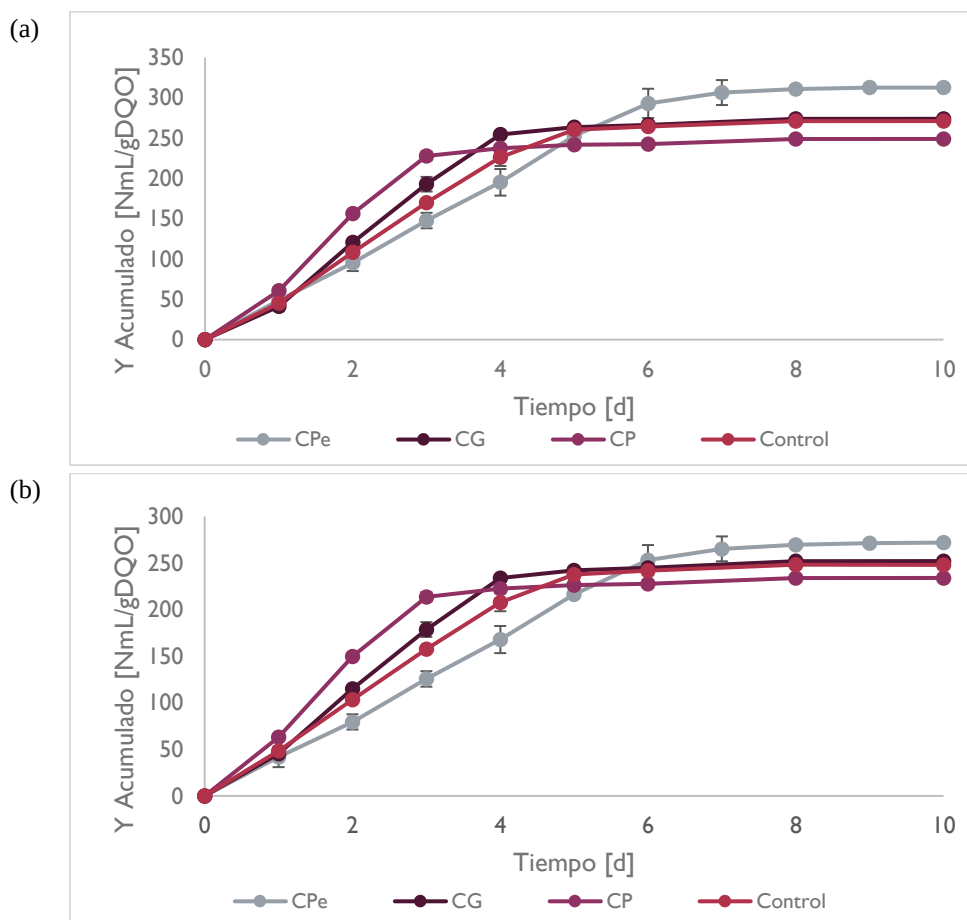


Figura 3.9. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando CA en digestión de AGV, ratio bajo.

El comportamiento observado al agregar CP puede explicarse basándose en su tamaño de partícula, ya que siendo menor tiene una mayor cantidad de área de contacto por gramo, pudiendo beneficiar la fijación de un porcentaje de los ácidos, viéndose reducida la DQOs en el efluente sobrenadante no por consumo, sino que por adsorción. Lo anterior gana sentido considerando además que, según el estudio de PZC, la superficie del CP tuvo una amplia cantidad de cargas positivas en el rango de pH en que se llevó a cabo la digestión, lo que en este caso ayudaría por atracción electrostática el movimiento del anión acetato, por ejemplo.

Tabla 3.10. Características del sobrenadante posterior a digestión de AGV con CA, ratio bajo.

Tipo	$\Delta DQOs$ [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
CPe	94,50	235 $\pm$ 15	<1	<1	<1	<1
CG	95,63	245 $\pm$ 11	<1	<1	<1	<1
CP	96,88	220 $\pm$ 6	<1	<1	<1	<1
Control	92,38	245 $\pm$ 6	<1	<1	<1	<1

En la Tabla 3.12 se observa que la tendencia de los datos fue correctamente representada por el modelo TF, alcanzando un ajuste por sobre 96% en todos los casos, sin embargo, los valores de S_{est} sugieren una alta dispersión en los rangos estimados. Lo anterior se evidencia en que P_{max} tiene un valor considerablemente más alto que el obtenido en el estudio, sobre todo en el caso que se agregó CPe en donde alcanzó un 29,5% de diferencia. Independiente de esto, se pudo verificar que P_{max} es 27% mayor que en el control al agregar CPe, siendo este el mejor caso. El valor mayor de R_{max} y el menor de λ se obtuvieron en el caso que se agregó CP, con un 45% y 44% de diferencia, respectivamente. Lo anterior no llegó a demostrar una mejora en la producción final de biogás, pero sí un tiempo menor en alcanzar el máximo producido en este caso, lo cual podría ser benéfico en casos específicos.

Tabla 3.11. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de AGV con CA, ratio bajo

Tipo	Modelo	R^2 [–]	S_{est} [–]	P_{max} [mL /gDQO]	R_{max} [mL /(gDQO · d)]	λ [d]
CPe	TF	0,9768	18,00	351,02 $\pm$ 46,68	63,07 $\pm$ 8,86	0,2 $\pm$ 0,22
CG	TF	0,9656	20,85	274,71 $\pm$ 19,60	99,73 $\pm$ 15,31	0,17 $\pm$ 0,17
CP	TF	0,9704	17,19	243,20 $\pm$ 11,41	126,59 $\pm$ 18,03	0,09 $\pm$ 0,12
Control	TF	0,9744	17,46	276,27 $\pm$ 19,46	87,02 $\pm$ 11,64	0,16 $\pm$ 0,16

- *Biochar*

Se adicionó BC (Figura 3.10). Existen dos alternativas que mejoraron el rendimiento, tanto de biogás como de metano, las cuales son utilizando TC y MC, ambos con un comportamiento similar mejorando en un 13% y 11%, respectivamente. El caso en que se adicionó PC a la digestión, se obtuvo una disminución del valor del rendimiento del 5%, siendo el único BC que produce un efecto adverso.

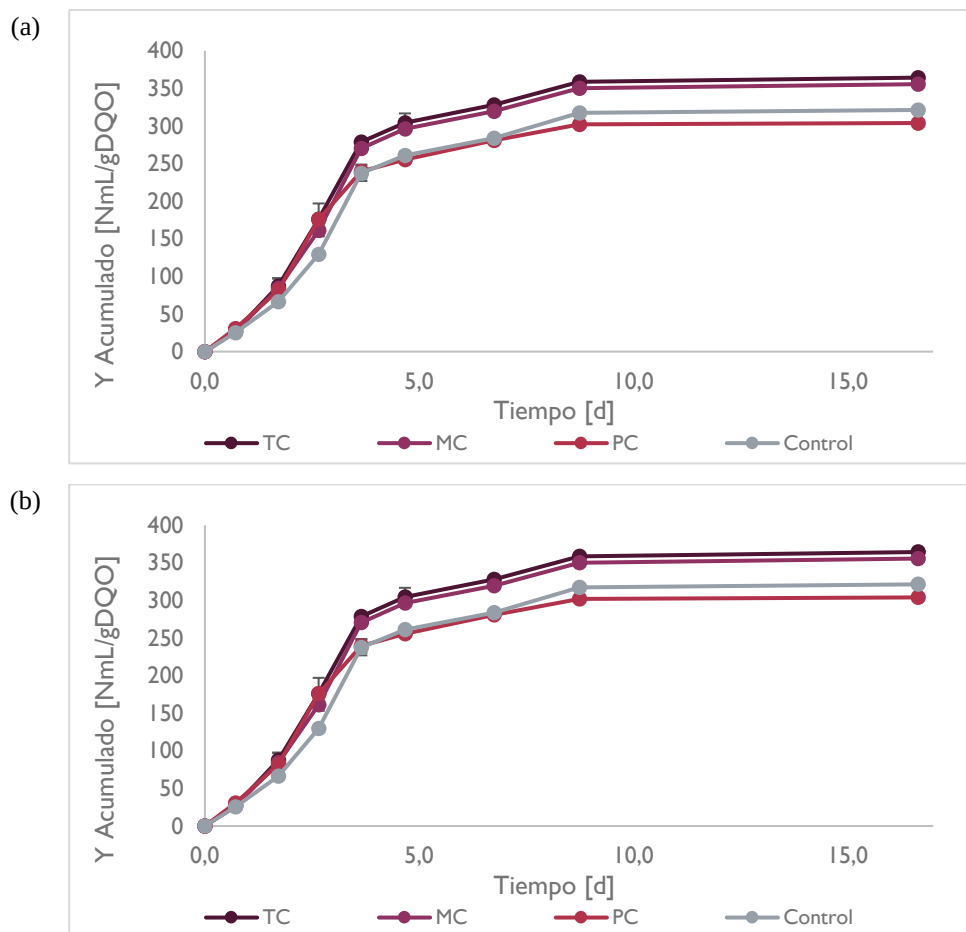


Figura 3.10. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, dosificando BC en digestión de AGV, ratio bajo.

Si se observan las características finales de los sobrenadantes posteriores a la digestión en la Tabla 3.13, el caso en que se degradó más la materia orgánica vista desde el punto del DQOs fue cuando no se agregó ningún tipo de material carbonoso, aunque con una diferencia menor con MC y PC. Se puede observar también un comportamiento similar en el valor del TAN, en donde el valor aumentó en los casos donde se agregó BC, encontrando el peor caso con MC, seguido por TC y PC, valores entre los cuales no existió diferencia estadística.

En el caso del TC y del MC se podría pensar que estos materiales carbonosos estimularon el metabolismo de los microorganismos, mejorando la metanogénesis, pero esto no se vio reflejado en el valor del cambio de DQOs, por lo que la mejora no fue directa, pudiendo tener que afectar los estados intermediarios de la materia orgánica en el proceso de metanogénesis (mayor exposición directa a metabolitos intermedios, por ejemplo), haciendo más efectiva su degradación y posterior conversión a metano no teniendo necesariamente que ver con un

mayor consumo de la materia orgánica, sino que con una mayor disponibilidad de acetato llevando a una mayor producción de metano por la vía acetogénica.

Tabla 3.12. Características del sobrenadante posterior a digestión de AGV con BC, ratio bajo.

Tipo	Δ DQOs [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
TC	94,50	225 $\pm$ 6	<1	<1	<1	<1
MC	96,25	259 $\pm$ 1	<1	<1	<1	<1
PC	95,63	219 $\pm$ 6	<1	<1	<1	<1
Control	97,00	191 $\pm$ 5	<1	<1	<1	<1

Los parámetros agrupados en la Tabla 3.14 fueron obtenidos en su totalidad con el ajuste al modelo MG, donde se tuvo un valor de R^2 por sobre el 99% en todos los casos. Para efectos del modelo, se tuvo un rendimiento máximo en la producción de metano al agregar TC, con un valor 13% mayor que el control, seguido por un aumento del 11[%] al agregar MC. El caso donde se agregó PC no tuvo diferencia estadística significativa con el control. El comportamiento se repitió al observar el valor de R_{max} , el cual tuvo un aumento del 21%, 15% y 5% para TC, MC y PC, respectivamente, no siendo ninguno de estas mejoras estadísticamente significativas. El valor de λ se vió reducido en todos los casos, llegando hasta un 31% al agregar PC, siendo este el único con diferencia estadística significativa. Lo anterior indicó un aumento de la producción y poder calorífico del biogás al mismo tiempo que una disminución en la diferencia de DQOs, por lo que no estaría asociado directamente a la degradación de la materia orgánica, sino que de alguna forma aumentaría la disponibilidad de, por ejemplo, acetato.

Al tener el mismo tamaño de partícula, la diferencia entre los BC radica principalmente en la superficie específica, y en este caso el que tenía la menor (TC) fue el que tuvo mejores resultados.

Tabla 3.13. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión de AGV con BC, ratio bajo

Tipo	Modelo	R^2 [-]	S_{est} [-]	P_{max} [mL / gDQO]	R_{max} [mL / (gDQO · d)]	λ [d]
TC	MG	0,9947	10,96	324,89 ± 6,93	89,68 ± 7,40	0,73 ± 0,15
MC	MG	0,9934	12,01	318,03 ± 7,70	85,53 ± 7,86	0,74 ± 0,17
PC	MG	0,9948	9,05	274,35 ± 5,54	78,21 ± 6,22	0,57 ± 0,14
Control	MG	0,9902	13,21	287,80 ± 8,72	74,20 ± 8,28	0,82 ± 0,22

3.2.4 Digestión de AGV, Ratio Alto

Se verificó que, al realizar el ensayo con carga alta, los microorganismos de todos los experimentos (control y con material carbonoso) fueron fuertemente inhibidos, hasta el punto de producir menor cantidad de biogás y metano que el blanco, debido a la alta carga de AGV y a inhibición por metales livianos, específicamente por sodio, el cual fue utilizado en gran cantidad para llevar el pH del sustrato ácido al adecuado para su digestión. El ensayo no logró comenzar con CA ni con BC, por lo que no fue considerado para su análisis.

3.2.5 Digestión de RIL Sintético, Ratio Bajo

Al observar el comportamiento que tuvo la producción de H_2S en presencia de BC surgió la necesidad de analizar el consorcio microbiano de SRB, razón por la que se fabricó este sustrato. Se escogió el mejor caso observado en la digestión de celulosa, el cual fue al agregar TC, llegando prácticamente a una remoción completa de este gas en *ratio* bajo.

El rendimiento observado en la Figura 3.11 para cada uno de los casos fue parcialmente favorable: la cantidad de biogás aumentó en 10%, la cantidad de metano aumentó 10% y la cantidad de sulfuro de hidrógeno aumentó un 8%, lo cual disminuye la calidad del biogás. De forma inicial, la utilización de este material carbonoso en este sustrato aumentó la cantidad de metano del biogás demostrando incidencia en el proceso metanogénico y, al mismo tiempo, aumentó la cantidad de H_2S , dejando en evidencia que podría afectar también el proceso de sulfurogénesis. Como se verá más adelante (3.3.8 Discusión de Efecto Causado

en las SRB), estos procesos compiten porque tienen sustratos en común, por lo que, al verse afectados positivamente ambos procesos, se tiene una mejora conjunta.

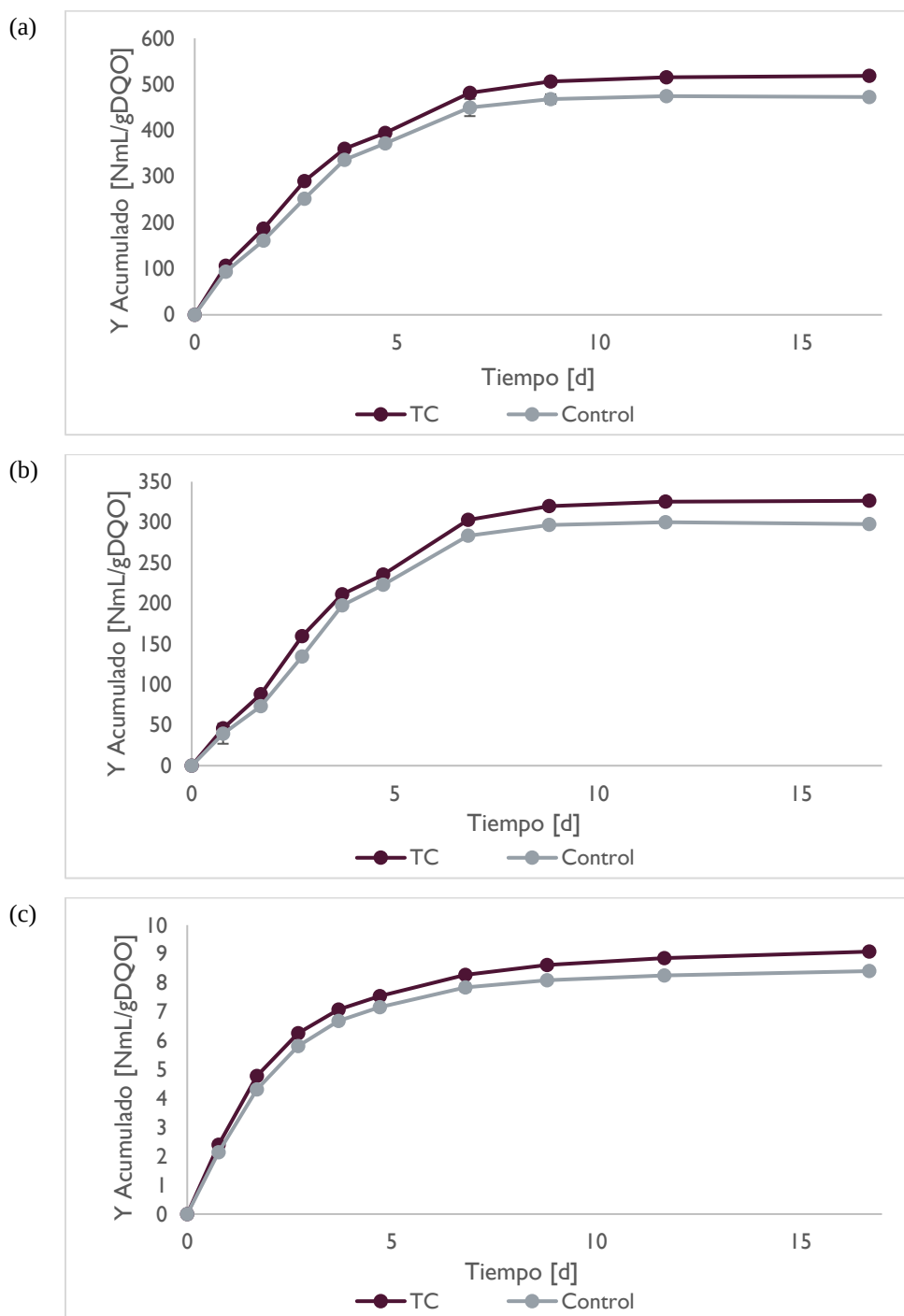


Figura 3.11. Rendimiento acumulado de (a) biogás, (b) metano y (c) sulfuro de hidrógeno, dosificando TC en digestión de RIL sintético, ratio bajo.

En la Tabla 3.15 se observa que la diferencia de DQOs con las otras digestiones llevadas a cabo es mucho menor (celulosa amorfa y AGV), lo que indica que existe algún tipo de inhibición que al mismo tiempo se ve aliviada al agregar TC, ya que se obtiene un valor 6,5 [%] mayor que el proceso control. De igual manera, el valor de TAN para ambos casos fue ligeramente alto en comparación con las digestiones anteriores, teniendo un valor menor al agregar TC (19% menor). En general, la adición de TC significó un aumento de volumen en todos los gases, por lo que el proceso se vió afectado positivamente en todas las fases involucradas (principalmente metanogénesis y sulfurogénesis).

Tabla 3.14. Características del sobrenadante posterior a digestión de RIL sintético con TC, ratio bajo.

Tipo	$\Delta DQOs$ [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
TC	89,25	311 $\pm$ 2,83	<1	<1	<1	<1
Control	82,75	384 $\pm$ 7,07	<1	<1	<1	<1

En cuanto a los parámetros encontrados por el modelo cinético TF, se vió un cambio positivo para cada uno cuando se agregó TC (Tabla 3.16); mayor producción, mayor ratio de producción y menor fase *lag*. Si comparamos el valor de P_{max} con el valor de producción máxima obtenida se diferencian ambos casos en alrededor de 20 [NmL/gDQO], por lo que seguramente la inhibición existente afecta incluso en presencia de TC, solo que al agregar este último se ve aliviada, mejorando las condiciones para un correcto desarrollo del metabolismo de todo el consorcio microbiano.

Tabla 3.15. Parámetros resultantes de modelación cinética, digestión del RIL sintético con TC, ratio bajo

Tipo	Modelo	R^2 [—]	S_{est} [—]	P_{max} [mL /gDQO]	R_{max} [mL /(gDQO · d)]	λ [d]
TC	TF	0,9877	15,47	347,06 $\pm$ 13,27	87,91 $\pm$ 7,50	0,17 $\pm$ 0,13
Control	TF	0,9798	18,62	321,39 $\pm$ 16,04	81,07 $\pm$ 8,86	0,21 $\pm$ 0,16

3.2.6 Digestión de RIL Sintético, Ratio Alto

Similar a lo ocurrido al intentar realizar una digestión con el sustrato de AGV en *ratio* alto, principalmente porque la base del RIL sintético fue fabricado de la misma manera

(AA:AP:AB = 1:4:4), fué que los microorganismos resultaron inhibidos. En este caso, si fue posible analizar el sobrenadante restante (Tabla 3.17), donde puede observarse la nula degradación del sustrato, tanto por el valor de la reducción de DQOs como en la presencia de AGV. Algo destacable en este caso es el valor de TAN que tiene el caso con TC, el cual es el 47% del encontrado sin el material carbonoso. Lo más probable es que en el caso del control también existió inhibición por parte del TAN, ya que se encuentra muy superior al valor informado como inhibitorio.

Tabla 3.16. Características del sobrenadante posterior a digestión de RIL sintético con TC ratio alto.

Tipo	Δ DQOs [%]	TAN [mg/L]	AA [mg/L]	AP [mg/L]	AB [mg/L]	AIB [mg/L]
TC	4,54	662 $\pm$ 2,83	199	22	54	<1
Control	0,00	692 $\pm$ 4,24	191	22	54	<1

3.2.7 Discusión del Efecto Causado en las SRB

Según estudios realizados al final de la década de los 70, la presencia de sulfatos presenta beneficios en el proceso de DA, estimulando la degradación de metano al estar en concentraciones de azufre de hasta 0,8 [mM] (Khan & Trottier, 1978), como también perjudicial, causando inhibición total en concentraciones de azufre por sobre los 10 [mM] (Winfrey & Zeikus, 1977). En ese entonces se planteaba el rol de los sulfatos como una sustancia que afectaba a los microorganismos involucrados, sin hablar directamente de otros microorganismos que en presencia de sulfatos ejecutaban sus propias reacciones: Las SRB.

En este estudio, se obtuvo actividad sulfato-reductora en los casos en donde se agregó BC en la digestión de celulosa amorfa, observando que la presencia de este tipo de material carbonoso disminuía la cantidad del gas producido, llegando incluso a en un 95% al aplicar TC en *ratio* bajo. Este comportamiento se quiso analizar en detalle, por lo que se fabricó un RIL sintético rico en sulfato para ver de qué forma afecta este último material carbonoso cuando se producen simultáneamente las reacciones indicadas en la Tabla 3.18.

Los resultados indicaron un incremento en la producción de metano y de sulfuro de hidrógeno (digestión de RIL sulfatado), aumentando la cantidad de biogás producida en general. Lo anterior podría explicarse al analizar cada una de las reacciones. Primero, en presencia de

sulfato en el sustrato las bacterias metanogénicas compiten con las SRB por sustratos que tienen en común (acetato e hidrógeno), teniendo ventaja termodinámica las últimas por sobre las primeras ((1), (2), (9) y (10), Tabla 3.18). Lo anterior se verifica en la proporción de H_2S y metano producido (Varnero, 2011). Segundo, la presencia de sulfuros es tóxica para las arqueas metanogénicas (Chen et al., 2008), siendo más tóxica la forma no ionizada (H_2S soluble, ácido sulfhídrico) (Varnero, 2011). Una forma de explicar lo ocurrido radica en los componentes del RIL: además de sulfato contenía AGV (AA, AP, AB), los cuales se encuentran presentes tanto en las reacciones acetogénicas como en las sulfato-reductoras produciendo en ambos casos acetato, el cual a su vez es precursor del metano y de HS^- . La ventaja termodinámica mencionada que poseen las reacciones sulfato-reductoras precursoras de acetato, conllevan un aumento en la producción de este por esta vía, incrementándose su disponibilidad en solución ((3) y (4), Tabla 3.18).

Tabla 3.17. Reacciones sulfato-reductoras, metanogénicas y acetogénicas en la DA, adaptado de Muyzer & Stams, 2008

Reacción	ΔG [kJ/reacción]
Reacciones Sulfato-reductoras	
(1) $4 H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4 H_2O$	-151,9
(2) $Acetato^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2 HCO_3^- + HS^-$	-47,6
(3) $Propionato^- + 0,75 SO_4^{2-} \rightarrow Acetato^- + HCO_3^- + 0,75 HS^- + 0,25 H^+$	-37,7
(4) $Butirato^- + 0,5 SO_4^{2-} \rightarrow 2 Acetato^- + 0,5 HS^- + 0,5 H^+$	-27,8
(5) $Lactato^- + 0,5 SO_4^{2-} \rightarrow Acetato^- + HCO_3^- + 0,5 HS^-$	-80,2
Reacciones Acetogénicas	
(6) $Propionato^- + 3 H_2O \rightarrow Acetato^- + HCO_3^- + H^+ + 3 H_2$	+76,1
(7) $Butirato^- + 2 H_2O \rightarrow 2 Acetato^- + H^+ + 2 H_2$	+48,3
(8) $Lactato^- + 2 H_2O \rightarrow Acetato^- + HCO_3^- + H^+ + 2 H_2$	-4,2
Reacciones Metanogénicas	
(9) $4 H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3 H_2O$	-135,6
(10) $Acetato^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31,0
Reacciones Homoacetogénicas	
(11) $4 H_2 + 2 HCO_3^- + H^+ \rightarrow Acetato^- + 4 H_2O$	-104,5
(12) $Lactato^- \rightarrow 1,5 Acetato^- + 0,5 H^+$	-56,5

La diferencia de ΔG entre las reacciones sulfato-reductoras y metanogénicas que utilizan acetato como precursor no es considerable como lo era en el caso anterior, por lo que se ve favorecida simultáneamente la producción de metano y sulfuro de hidrógeno. Lo anterior demuestra que agregar TC afecta directamente a las SRB dependiendo del sustrato.

Para el caso de la celulosa amorfa, en donde principalmente se realiza hidrólisis, el material carbonoso provocó la disminución en la producción de H_2S , sin embargo, al usar el RIL provocó un aumento. Esto sugiere la preferencia de las SRB en alojarse en el TC, lo que con el primer sustrato las alejaría de la posibilidad de digerir los productos de la hidrólisis, además de una falta de sulfato agregado, y en el segundo caso, teniendo un sustrato principalmente de AGV, existe una mayor facilidad para ser degradado, teniendo también un sustrato totalmente líquido, mejorando la homogeneidad en solución y la disponibilidad de, por ejemplo, acetato.

Para validar la interpretación anterior es necesario ahondar en el efecto específico que ocurre al agregar TC, así como el comportamiento de las SRB y las arqueas metanogénicas en presencia del material carbonoso.

4 Conclusiones y Recomendaciones

Se concluye que las propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos provocan efectos beneficiosos o adversos en el proceso de digestión anaerobia, dependiendo de la interacción: sustrato, carga orgánica y tipo de material carbonoso.

La adición del *biochar* TC supone una mejora en el proceso hidrolítico para cargas orgánicas bajas y altas. Si bien el comportamiento encontrado no es concluyente en cuanto a la producción de metano, la disminución de casi la totalidad de volumen de sulfuro de hidrógeno podría ser utilizado para evitar la formación de este gas, disminuyendo el costo de un tratamiento posterior.

De forma específica, es beneficioso aplicar un material carbonoso con carga superficial positiva en las condiciones operacionales para aumentar la disponibilidad de aniones cercanos a los microorganismos en un proceso metanogénico, ya que de esta forma se encontraron mejoras considerables en la calidad del biogás.

De forma transversal para todas las etapas evaluadas en las digestiones anaerobias realizadas, se demostró la capacidad de remoción del nitrógeno amoniacal del sobrenadante debido a la adición de carbón activado en polvo en el proceso, posibilitando su aplicación en casos particulares de inhibición por amoníaco.

En cuanto al proceso de sulfurogénesis, el aumento del rendimiento tanto del biogás y su poder calorífico, como también del sulfuro de hidrógeno, llevó a la consideración de una mejora conjunta, la cual beneficia de forma indirecta la producción de metano. Se propone como hipótesis que debido a la carga superficial en las condiciones operacionales del *biochar* terrachar, así como la afinidad de las bacterias sulfato-reductoras por este material carbonoso, se provoca un aumento en la disponibilidad de acetato que desencadena un aumento de los precursores del sulfuro de hidrógeno y metano.

5 Referencias

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2014). Biogas production as affected by heavy metals in the anaerobic digestion of sludge. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(4), 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.009>
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5), 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- APHA/AWWA/WEF. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *Standard Methods*, 541. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>
- 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>
- Baraňao, P., & Tapia, L. (2004). Tratamiento de las Aguas Servidas : Situación en Chile. *Ciencia & Trabajo*, 13(3), 111–117.
- Bertin, L., Lampis, S., Todaro, D., Scoma, A., Vallini, G., Marchetti, L., ... Fava, F. (2010). Anaerobic acidogenic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with ceramic filters or granular activated carbon. *Water Research*, 44(15), 4537–4549. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.025>
- Campbell, H. W. (2000). Sludge management –future issues and trends. *Water Sci Technol*, 41(8), 1–8.
- 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>
- CONAMA. (2010). *Primer reporte sobre manejo de residuos sólidos en Chile*. Santiago de Chile.
- Cuetos, M. J., Martinez, E. J., Moreno, R., Gonzalez, R., Otero, M., & Gomez, X. (2016).

- Enhancing anaerobic digestion of poultry blood using activated carbon. *Journal of Advanced Research*. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.12.004>
- De Sá, L. R. V., De Oliveira, M. A. L., Cammarota, M. C., Matos, A., & Ferreira-Leitão, V. S. (2011). Simultaneous analysis of carbohydrates and volatile fatty acids by HPLC for monitoring fermentative biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(23), 15177–15186. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.056>
- Field, J., Sierra-Alvarez, R., & Lettinga, G. (1988). Ensayos anaerobios. En *4º Seminario DAAR* (pp. 52–81). Valladolid, España.
- Fisher. (2018). APPLICATIONS & SOLUTIONS SERIES: ANÁLISIS DE AGUAS. Recuperado a partir de https://webshop.fishersci.com/webfiles/fr/web/11401_Water_Testing_ES.pdf?_ga=2.54906539.182417849.1527540154-1753108401.1527540154
- Johnson, A. N., Wright, J. D., Moldover, M. R., & Espina, P. I. (2003). Design and Uncertainty Analysis for a PVTt Gas Flow Standard. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 108(1), 21–47. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/40/5/301>
- Kayhanian, M. (1994). Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 59(4), 349–352. <https://doi.org/10.1002/jctb.280590406>
- Khan, A. W., & Trottier, T. M. (1978). Effect of sulfur-containing compounds on anaerobic degradation of cellulose to methane by mixed cultures obtained from sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 35(6), 1027–1034.
- Kindzierski, W. B., Fedorak, P. M., Gray, M. R., & Hrudey, S. E. (1995). Activated Carbon and Synthetic Resins as Support Material for Methanogenic Phenol-Degrading Consortia - Comparison of Phenol-Degrading Activities. *Water Environment Research*, 67(1), 108–117. <https://doi.org/10.2175/106143095x131259>
- Kuroda, M., Yuzawa, M., Sakakibara, Y., & Okamura, M. (1988). Methanogenic bacteria adhered to solid supports. *Water Research*, 22(5), 653–656. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90069-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90069-3)

- 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>
- Martínes, R. (Ministerio del M. A., Farías, F. (Ministerio del M. A., González, S. (Sociedad A. para la C. I., Prado, J. A. (Ministerio de A., Alfaro, M. (Instituto de I. A., & Guzmán, R. (Ministerio de E. (2016). *Inventario nacional de gases de efecto invernadero de Chile, serie temporal 19990-2013. Segundo Informe bienal de actualización de Chile sobre cambio climático*. Santiago de Chile.
- Metcalf, E., & Eddy, H. (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse. *Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 4th edition. New Delhi, India*. [https://doi.org/10.1016/0309-1708\(80\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0309-1708(80)90067-6)
- Moraes, B. S., Zaiat, M., & Bonomi, A. (2015). Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 888–903. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>
- Muyzer, G., & Stams, A. J. M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6(6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Navas, P., & Carrasquero, D. (2000). Cargas eléctricas superficiales y propiedades adsorbentes del salvado de arroz (*Oryza Sativa* L.). *Rev. Fac. Agron*, (July). Recuperado a partir de [https://www.researchgate.net/profile/Armando_Carrasquero2/publication/235626282_Cargas_elctricas_superficiales_y_propiedades_adsorbentes_del_salvado_dearroz_\(Oryza_sativa_L.\)/links/02bfe51201dc7b2c6a000000.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Armando_Carrasquero2/publication/235626282_Cargas_elctricas_superficiales_y_propiedades_adsorbentes_del_salvado_dearroz_(Oryza_sativa_L.)/links/02bfe51201dc7b2c6a000000.pdf)
- Parra-orobio, B. A., Donoso-bravo, A., & Torres-lozada, P. (2017). Anaerobic digestion of food waste . Predicting of methane production by comparing kinetic models Digestión anaerobia de residuos de alimentos . Predicción de la producción de metano mediante la comparación de modelos cinéticos, 210–218.
- R. Spencer, A. Shuckrow, J. F. (1976). The Addition of Powdered Activated Carbon to Anaerobic Digesters: Effects on Methane Production.

- Ruiz, Isabel; Álvarez Juan; Soto, M. (2016). El Potencial De La Digestión Anaerobia En El Tratamiento De Aguas Residuales Urbanas Y Efluentes De Baja Carga Orgánica. *ResearchGate*, (November), 1–12.
- Sigma-Aldrich. (2018). Technical Information Bulletin: Activated Charcoal. Recuperado a partir de <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-1430/activated-carbon.html>
- Sitorus, B., Sukandar, & Panjaitan, S. D. (2013). Biogas recovery from anaerobic digestion process of mixed fruit -vegetable wastes. *Energy Procedia*, 32, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.023>
- Sitthikhankaew, R., Predapitakkun, S., Kiattikomol, R., Pumhiran, S., Assabumrungrat, S., & Laosiripojana, N. (2011). Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated carbons for hot fuel gas purification. *Energy Procedia*, 9, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.003>
- Someus, E. (2018). ¿Qué es el biochar y cómo se hace? Recuperado a partir de <http://www.refertil.info/sme/es/que-es-el-biochar-y-como-se-hace>
- Sunyoto, N. M. S., Zhu, M., Zhang, Z., & Zhang, D. (2017). Effect of Biochar Addition and Initial pH on Hydrogen Production from the First Phase of Two-Phase Anaerobic Digestion of Carbohydrates Food Waste. *Energy Procedia*, 105(June), 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.329>
- Thauer, R. K., Hedderich, R., & Fischer, R. (1993). Reactions and Enzymes Involved in Methanogenesis from CO₂ and H₂. *Methanogenesis*, 2, 209–252. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2391-8_5
- Varnero, M. (2011). *Manual de Biogás*. (“Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables" CHI/00/G32, Proyecto Renovables, Ed.) (Ministerio). Santiago de Chile: Food and Agriculture Organization of the United Nations. Recuperado a partir de <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>
- Wang, G., Li, Q., Gao, X., & Wang, X. C. (2018). Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar:

- Performance and associated mechanisms. *Bioresource Technology*, 250, 812–820.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.004>
- Winfrey, M. R., & Zeikus, J. G. (1977). Effect of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 33(2), 275–281.
- Xu, S., He, C., Luo, L., L??, F., He, P., & Cui, L. (2015). Comparing activated carbon of different particle sizes on enhancing methane generation in upflow anaerobic digester. *Bioresource Technology*, 196, 606–612. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.018>
- Yang, Y., Zhang, Y., Li, Z., Zhao, Z., Quan, X., & Zhao, Z. (2017). Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition. *Journal of Cleaner Production*, 149, 1101–1108.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.156>
- Yu, H. Q., Tay, J. H., & Fang, H. H. P. (2001). The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Water Research*, 35(4), 1052–1060.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00345-6)
- Zhao, Z., Zhang, Y., Holmes, D. E., Dang, Y., Woodard, T. L., Nevin, K. P., & Lovley, D. R. (2016). Potential enhancement of direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate with biochar in up-flow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology*, 209, 148–156.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.005>

6 Anexos

A. Características Detalladas de los Biochar

Tabla (Anexos) A.1. Caracterización completa de terrachar, parte 1.

Moisture	% wet wt.	14,4	Activity (butane)	g/100g	4,51
Total Ash	% of total mass	1,7	Surface area correction	m ² /g dry	277
Volatile Matter	% dry wt.	98,3	Bulk Density	lb/cu ft	-
Organic Carbon	% of total mass	76,2	Sulfur	%	-
Inorganic Carbon	%	-	Energy (HHV)	Btu/lb	-
Hydrogen/Carbon	molar ratio	0,67	Particle Size Distribution	< 0.422mm %	35,8
Hydrogen	% of total mass	4,2		0.420-2.38mm %	48,7
Total Nitrogen	% of total mass	0,35		2.38-4.76mm %	12,9
Total Oxygen	%	-		> 4.76mm %	2,5
pH value	lg units	8,98	Arsenic (As)	mg/kg	1,4
Liming (neut. value)	% CaCO ₃	9,2	Cadmium (Cd)	mg/kg	0,0047
Liming (carbonate value)	% CaCO ₃	0,21	Chromium (Cr)	mg/kg	0,014

Tabla (Anexos) A.2. Caracterización completa de terrachar, parte 2.

Cobalt (Co)	mg/kg	0,23	Potassium (K) Total	%	-
Copper (Cu)	mg/kg	0,47	Potassium (K) Available	mg/kg	2001
Lead (Pb)	mg/kg	0,093	Phosphorus (P) Total	mg/kg	39
Molybdenum (Mo)	mg/kg	0,56	Phosphorus (P) Available	mg/kg	13
Mercury (Hg)	mg/kg	0,0004	Phosphorus (P) Total	%	
Nickel (Ni)	mg/kg	0,047	Ammonia (NH ₄ -N) Mineral	mg/kg	0,23
Selenium (Se)	mg/kg	0,23	Nitrate (NO ₃ -N) Mineral	mg/kg	0,62
Zinc (Zn)	mg/kg	0,093	Electrical Conductivity EC 1:5 w/w	dS/m	0,121
Sodium (NaOH)	mg/kg	4,67	pH value	lg units	8,98
Chlorine (Cl)	mg/kg	2	CEC	mmol/g	
Boron (B)	mg/kg	0,93	Potential CEC	mmol/kg	271,39
Potassium (K) Total	mg/kg	2012			

Tabla (Anexos) A.3. Caracterización completa de pinechar.

Date Received:	01/26/15		
Sample Id.:	TSG Biochar		
Sample id. Number			
International BioChar Initiative (IBI) Laboratory Tests for Certification Program			
	Dry Basis Unless Stated: Range	Units	Method
Moisture (time of analysis)	51.0	% wet wt.	ASTM D1762-84 (105c)
Bulk Density	13.7	lb/cu ft	
Organic Carbon	87.5	% of total mass	Dry Combust-ASTM D 4373
Hydrogen/Carbon (H:C)	0.25 0.7 Max	Molar Ratio	H dry combustion/C(above)
Total Ash	10.3	% of total mass	ASTM D-1762-84
Total Nitrogen	0.63	% of total mass	Dry Combustion
pH value	9.40	units	4.11USCC:dil. Rajkovich
Electrical Conductivity (EC20 w/w)	0.993	dS/m	4.10USCC:dil. Rajkovich
Liming (neut. Value as-CaCO3)	9.4	%CaCO3	AOAC 955.01
Carbonates (as-CaCO3)	5.6	%CaCO3	ASTM D 4373
Butane Act.	11.2	g/100g dry	ASTM D 5742-95
Surface Area Correlation	491	m2/g dry	G
All units mg/kg dry unless stated:			
	Range of	Meth. Det.	Particle Size Distribution
	Results	Max. Levels	Limit (ppm)
			Method
Arsenic (As)	0.34	13 to 100	0.26 E
Cadmium (Cd)	Below MDL	1.4 to 39	0.0086 E
Chromium (Cr)	6.6	93 to 1200	0.026 E
Cobalt (Co)	0.78	34 to 100	0.43 E
Copper (Cu)	19	143 to 6000	0.86 E
Lead (Pb)	2.5	121 to 300	0.17 E
Molybdenum (Mo)	Below MDL	5 to 75	1.0 E
Mercury (Hg)	Below MDL	1 to 17	0.0004 EPA 7471
Nickel (Ni)	6.2	47 to 420	0.086 E
Selenium (Se)	Below MDL	2 to 200	0.43 E
Zinc (Zn)	8.0	416 to 7400	0.17 E
Boron (B)	26	Declaration	1.7 TMECC
Chlorine (Cl)	130	Declaration	2.0 TMECC
Sodium (Na)	1755	Declaration	8.6 E
Iron (Fe)	2276	Declaration	0.86 E
Manganese (Mn)	588	Declaration	0.17 E
Basic Soil Enhancement Properties			
		Total (K)	5738 mg/kg B
		Available (K)	5154 mg/kg C
		Total (P)	1239 mg/kg B
		Available (P)	730 mg/kg C
		Ammonia (NH4-N)	Below MDL mg/kg A
		Nitrate (NO3-N)	12 mg/kg A
Method A Rayment & Higginson		E EPA3050B/EPA 6010	Organic (Org-N)
B Enders & Lehmann		F ASTM D 2862 Granular	6290 mg/kg Calc.
C Wang after Rajan		G Butane Activity Surface Area Correlation Based on McLaughlin, Shields, Jagiello,	Volatile Matter
D ASTM D1762-84		& Thiele's 2012 paper: Analytical Options for Biochar Adsorption and Surface Area	87710 percent dw D
Analysts: Frank Shields & Megan Nutt			

B. Resultados de BMP

Rendimientos por sustrato: AGV, celulosa amorfa (CEL) y RIL rico en sulfato (RIL). Cada rendimiento está ponderado por gSV en el caso de CEL y por gDQO en el caso de AGV y RIL (PROMy).

Tabla (Anexos) B.1. Resultado de BMP con sustrato AGV y CA, R1.

AGV CA 0,5	CAPe		CAG		CAP		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2	PROMy3	STD3	PROMy4	STD4
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	41,89	10,55	45,18	1,03	63,29	1,47	48,49	1,37
2,00	79,45	7,86	114,94	1,45	149,63	4,19	103,40	2,50
3,00	125,59	7,98	178,66	7,64	213,73	7,37	157,60	0,36
4,00	167,88	14,01	233,98	2,78	222,68	0,96	207,83	9,19
5,00	216,50	3,87	242,09	1,88	226,45	0,55	237,67	4,73
6,00	253,15	15,53	244,92	0,61	227,84	0,55	241,95	0,71
8,00	270,00	1,34	252,01	0,00	233,91	1,42	248,25	1,25
10,00	272,00	0,86	252,01	0,00	233,91	0,96	248,25	1,36

Tabla (Anexos) B.2. Resultado de BMP con sustrato AGV y BC, R1.

AGV BC 0,5	TC		MC		PC		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2	PROMy3	STD3	PROMy4	STD4
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,71	28,79	0,98	28,70	0,66	31,94	1,33	26,86	0,64
1,71	83,81	8,23	81,18	4,02	79,26	14,21	64,74	0,98
2,66	163,68	17,91	150,29	6,82	165,46	4,58	121,62	1,62
3,65	255,60	2,81	248,24	3,31	222,15	7,82	217,97	8,73
4,67	278,63	10,41	271,14	4,16	236,31	0,95	239,19	4,06
6,75	299,91	0,71	292,20	0,62	258,95	1,22	259,73	0,35
8,74	325,86	1,94	318,24	1,40	276,86	1,51	288,23	0,35
16,65	332,59	0,68	324,67	0,58	280,34	1,01	293,65	0,59

Tabla (Anexos) B.3. Resultado de BMP con sustrato CEL y CA, R1.

CEL CA 0,5	CAPe		CAG		CAP		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2	PROMy3	STD3	PROMy4	STD4
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,78	0,00	1,39	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00
2,80	9,33	4,08	9,50	2,95	0,00	2,47	5,00	0,99
3,80	98,72	2,72	110,05	7,81	90,44	8,71	89,32	10,71
4,80	185,20	12,63	200,33	6,82	170,56	11,39	180,41	16,16
5,78	244,26	0,37	268,46	2,78	235,01	7,11	246,88	3,32
6,80	295,99	2,24	316,59	2,76	275,91	4,21	311,75	4,84
7,79	327,91	2,64	346,20	2,83	301,02	4,18	349,80	3,48
10,80	372,36	4,81	382,07	3,15	333,21	7,26	394,85	3,26
16,83	381,42	5,56	390,30	4,56	343,91	4,25	407,91	2,08
21,74	380,86	3,00	391,14	1,36	340,52	0,37	407,58	0,65

Tabla (Anexos) B.4. Resultado de BMP con sustrato CEL y CA, R2.

CEL CA 2	CAPe		CAG		CAP		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2	PROMy3	STD3	PROMy4	STD4
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,92	4,34	0,19	3,89	0,19	4,29	0,19	4,25	0,10
2,05	13,00	7,14	8,26	1,32	12,00	0,71	6,91	0,30
2,95	45,10	10,29	59,75	10,92	45,80	1,90	30,30	10,51
3,92	87,04	3,10	98,92	0,00	81,73	2,19	76,59	2,24
4,94	130,13	8,03	137,91	2,75	121,92	3,08	123,47	7,79
5,96	170,97	7,60	173,13	2,52	153,37	1,48	165,64	2,42
6,93	206,95	2,53	211,57	2,29	178,87	0,75	204,81	2,65
7,93	239,83	1,04	249,63	4,99	201,17	1,13	242,63	1,04
8,84	267,27	0,19	280,73	3,54	220,15	0,85	281,69	8,00
9,93	293,75	0,10	309,73	3,96	239,28	0,87	316,87	6,62
10,95	316,53	2,02	330,74	1,99	257,10	0,67	339,20	3,08
11,92	334,65	2,64	344,56	0,00	270,95	4,48	354,55	1,21
12,98	348,36	0,47	357,89	4,09	289,04	0,76	366,40	0,09
13,91	357,36	1,10	367,18	3,59	305,59	1,43	374,10	0,93
15,01	364,55	0,09	374,20	3,47	322,71	1,82	379,70	1,04
16,17	371,05	0,10	380,75	3,37	339,48	0,00	384,70	0,97
17,88	377,50	0,89	387,45	3,84	356,19	0,10	389,98	0,79
19,91	382,91	1,02	392,97	2,98	368,90	0,87	395,01	0,51
27,02	383,77	0,55	394,05	3,63	378,04	0,00	394,59	1,44
29,93	385,15	0,43	395,17	1,70	381,21	0,30	394,75	0,65

Tabla (Anexos) B.5. Resultado de BMP con sustrato CEL y BC, R1.

CEL BC 0,5	TC		MC		PC		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2	PROMy3	STD3	PROMy4	STD4
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,00	54,63	12,53	56,66	14,15	41,79	7,69	31,01	23,88
4,00	161,93	14,32	160,91	0,38	149,35	0,77	131,90	17,30
5,00	199,03	19,02	209,65	5,34	212,54	8,35	198,01	21,12
6,00	226,63	3,32	240,17	1,39	245,05	2,09	231,08	7,68
7,00	249,96	0,91	262,31	0,91	269,17	2,26	249,48	2,40
8,00	266,51	3,45	276,25	0,35	285,17	2,47	266,82	3,98
9,00	282,43	0,36	290,97	1,43	301,06	3,39	283,28	9,06
10,00	296,67	0,63	304,03	0,36	315,12	1,32	297,02	1,49
11,00	304,66	2,92	309,60	0,37	322,03	2,37	306,28	4,19
12,00	308,31	3,93	311,64	0,37	324,92	1,33	310,52	3,34
14,00	313,07	6,25	313,59	0,37	327,88	2,07	313,91	1,71
16,54	316,52	5,94	315,06	1,36	329,95	1,35	315,30	0,75
18,46	320,77	2,49	317,06	0,38	332,61	1,36	317,13	0,66
21,73	324,60	1,94	318,74	0,38	335,21	1,15	318,86	1,39

Tabla (Anexos) B.6. Resultado de BMP con sustrato CEL y BC, R2.

CEL BC 2	TC		MC		PC		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2	PROMy3	STD3	PROMy4	STD4
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,68	0,00	0,00	4,14	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00
3,67	17,35	4,53	20,26	4,00	17,49	0,75	19,89	3,94
4,64	35,86	5,67	39,91	4,78	32,93	3,94	37,72	7,35
5,79	51,48	3,82	55,75	4,55	51,08	5,89	53,02	9,30
6,71	65,02	1,94	67,39	3,73	65,53	4,94	66,39	9,84
7,70	80,59	2,46	81,00	3,86	80,51	4,56	80,17	8,20
8,71	98,39	4,69	95,87	3,42	96,97	3,32	93,50	4,05
9,68	120,31	2,67	112,05	1,55	114,58	2,49	105,96	1,76
10,72	139,05	7,29	129,67	0,74	134,26	2,44	124,69	8,62
11,71	154,28	5,54	145,50	1,17	151,45	1,35	139,19	3,68
12,72	169,00	6,42	163,68	2,59	170,19	0,67	153,87	3,78
13,68	182,01	5,03	180,04	2,10	187,50	1,32	167,43	3,17
14,70	196,04	4,92	196,57	0,71	206,65	3,29	182,02	3,15
15,69	209,47	4,73	211,61	2,94	221,03	1,55	194,68	2,66
16,70	221,47	4,71	225,64	4,22	231,67	1,06	205,67	0,88
17,67	231,56	5,05	236,52	2,36	240,77	2,29	215,32	1,99
18,71	240,08	4,41	246,33	1,04	248,49	2,51	224,02	2,67
19,74	247,30	3,46	255,15	1,68	255,11	2,61	232,47	2,24
20,69	253,01	2,67	262,13	1,54	260,94	2,84	240,29	3,59
22,74	261,85	3,26	271,82	2,14	270,12	3,88	253,11	8,67
24,66	269,30	2,85	279,19	2,68	278,18	3,98	264,51	9,68
26,78	277,21	5,20	287,20	4,10	287,33	5,15	276,69	9,22
29,90	285,50	8,21	293,84	4,17	293,91	3,38	287,37	7,79
32,95	293,33	9,36	292,68	0,00	298,12	1,85	295,18	5,80
36,86	301,74	12,07	295,47	1,64	301,37	1,44	300,40	3,99

Tabla (Anexos) B.7. Resultado de BMP con sustrato RIL y TC, R1.

RIL 0,5	TC		CTRL	
Tiempo [d]	PROMy1	STD1	PROMy2	STD2
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,77	45,84	0,50	39,48	1,19
1,70	87,92	0,40	73,36	1,38
2,71	159,48	1,28	134,39	2,10
3,70	211,17	4,27	197,64	1,53
4,72	235,54	0,30	222,94	1,48
6,80	302,96	1,79	283,48	13,84
8,80	319,99	1,31	296,47	7,06
11,67	325,33	0,59	300,09	1,84
16,69	326,48	0,79	298,65	5,15

C. Diferencias en Rendimientos de Digestiones Anaerobias

Diferencias de rendimiento por sustrato: AGV, celulosa amorfa (CEL) y RIL rico en sulfato (RIL). Cada rendimiento está ponderado por gSV en el caso de CEL y por gDQO en el caso de AGV y RIL. Se presentan los rendimientos de biogás, metano y sulfuro de hidrógeno.

Tabla (Anexos) C.1. Diferencias porcentuales entre rendimientos y rendimiento del control, parte 1.

Sustrato	Ratio	Material	$Y_{biogás}$ [NmL/g]	Y/Y_{Ctrl} [%]	Y_{CH_4} [NmL/g]	Y/Y_{Ctrl} [%]
AGV	0,5	CPe	311	115%	271	109%
	0,5	CG	274	101%	252	102%
	0,5	CPe	249	92%	234	94%
	0,5	Control 1	271		248	
	0,5	TC	364	113%	333	113%
	0,5	O#1	356	111%	325	111%
	0,5	O#2	304	95%	280	95%
	0,5	Control 2	321		294	
CEL	0,5	CPe	723	94%	381	93%
	0,5	CG	755	98%	391	96%
	0,5	CPe	701	91%	341	84%
	0,5	Control 3	768		408	
	0,5	TC	627	100%	325	102%
	0,5	O#1	631	101%	319	100%
	0,5	O#2	655	105%	335	105%
	0,5	Control 4	626		319	
	2	CPe	795	98%	385	98%
	2	CG	788	98%	395	100%
	2	CPe	783	97%	381	97%
	2	Control 5	808		395	
	2	TC	623	99%	302	100%
	2	O#1	622	99%	295	98%
	2	O#2	641	102%	301	100%
	2	Control 6	631		300	
RIL	0,5	TC	518	109%	326	109%
	0,5	Control 7	474		299	
	2	TC	111	94%	9	12%
	2	Control 8	118		70	

Tabla (Anexos) C.2. Diferencias porcentuales entre rendimientos y rendimiento del control, parte 1.

Sustrato	Ratio	Material	Y_{H_2S} [NmL/g]	Y/Y_{Ctrl} [%]
CEL	0,5	TC	0,061	5%
	0,5	O#1	0,608	54%
	0,5	O#2	0,599	53%
	0,5	Control 4	1,126	
	2	TC	0,159	30%
	2	O#1	0,320	60%
	2	O#2	0,260	48%
	2	Control 6	0,537	
RIL	0,5	TC	9,083	108%
	0,5	Control 7	8,421	
	2	TC	1,459	52%
	2	Control 8	2,818	

D. Test Estadístico (Prueba F y Prueba t) para Producción Final de Biogás

Desarrollado con el software *Microsoft Excel* y las herramientas estadísticas incluidas. Cada número de color rojo es el valor que indica una falta de diferencia estadística. En caso contrario, el color del número es negro o verde cuando las varianzas son desiguales.

Tabla (Anexos) D.1. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato AGV R1, CPe

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	376,5	360,5	Media	376,5	360,5
Varianza	0,5	0,5	Varianza	0,5	0,5
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	0,5	
F	1		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,5		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,00619396		Estadístico t	22,627417	
			P(T<=t) una cola	0,00097371	
			Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
			P(T<=t) dos colas	0,00194742	
			Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

Tabla (Anexos) D.2. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato AGV R1, material carbonoso CG.

Prueba F para varianzas de dos muestras			Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales			Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	335	332,333333	Media	335	332,333333	Media	335	332,333333
Varianza	0	2,33333333	Varianza	0	2,33333333	Varianza	0	2,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	1,16666667		Diferencia hipotética de las medias	2,33	
F	0		Diferencia hipotética de las medias	0		Grados de libertad	4	
P(F<=f) una cola	0		Grados de libertad	4		Estadístico t	0,38174412	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	3,02371578		P(T<=t) una cola	0,36969683	
			P(T<=t) una cola	0,01951026		Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679		P(T<=t) dos colas	0,73939367	
			P(T<=t) dos colas	0,03902053		Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511				

Tabla (Anexos) D.3. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato AGV R1, material carbonoso CP.

Prueba F para varianzas de dos muestras			Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	309	332,333333	Media	309	332,333333
Varianza	1	2,33333333	Varianza	1	2,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	1,66666667	
F	0,42857143		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,3		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	-22,1359436	
			P(T<=t) una cola	1,2327E-05	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	2,4653E-05	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.4. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato AGV R1, material carbonoso TC.

Prueba F para varianzas de dos muestras			Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	473,333333	427,666667	Media	473,333333	427,666667
Varianza	1,33333333	0,33333333	Varianza	1,33333333	0,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	0,83333333	
F	4		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,2		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	61,2682626	
			P(T<=t) una cola	2,1252E-07	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	4,2505E-07	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.5. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato AGV R1, material carbonoso MC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	464	427,666667	Media	464	427,666667
Varianza	1	0,33333333	Varianza	1	0,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	0,66666667	
F	3		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,25		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	54,5	
			P(T<=t) una cola	3,3928E-07	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	6,7856E-07	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.6. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato AGV R1, material carbonoso PC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	410	427,666667	Media	410	427,666667
Varianza	3	0,33333333	Varianza	3	0,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	1,66666667	
F	9		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,1		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	-16,7600716	
			P(T<=t) una cola	3,7135E-05	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	7,4269E-05	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.7. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R1, material carbonoso CPe.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	598	633,666667	Media	598	633,666667	Media	598	633,666667
Varianza	12	0,33333333	Varianza	12	0,33333333	Varianza	12	0,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	6,16666667		Diferencia hipotética de las medias	11,7	
F	36		Diferencia hipotética de las medias	0		Grados de libertad	2	
P(F<=f) una cola	0,02702703		Grados de libertad	4		Estadístico t	-23,3610961	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	-17,5906916		P(T<=t) una cola	0,00091368	
			P(T<=t) una cola	3,0668E-05		Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679		P(T<=t) dos colas	0,00182735	
			P(T<=t) dos colas	6,1337E-05		Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511				

Tabla (Anexos) D.8. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R1, material carbonoso CG.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	626	633,666667	Media	626	633,666667
Varianza	3	0,33333333	Varianza	3	0,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	1,66666667	
F	9		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,1		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	-7,27323862	
			P(T<=t) una cola	0,00094922	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,00189845	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.9. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R1, material carbonoso CP.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	590,333333	633,666667	Media	590,333333	633,666667
Varianza	0,33333333	0,33333333	Varianza	0,33333333	0,33333333
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	0,33333333	
F	1		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,5		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	-91,9238816	
			P(T<=t) una cola	4,1982E-08	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	8,3964E-08	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.10. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R1, material carbonoso TC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	537,333333	536	Media	537,333333	536
Varianza	5,33333333	3	Varianza	5,33333333	3
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	4,16666667	
F	1,77777778		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,36		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	0,8	
			P(T<=t) una cola	0,23426357	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,46852714	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.11. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R1, material carbonoso TC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	539,666667	536	Media	539,666667	536
Varianza	0,33333333	3	Varianza	0,33333333	3
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	1,66666667	
F	0,11111111		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,1		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	3,47850543	
			P(T<=t) una cola	0,01269322	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,02538645	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.12. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R1, material carbonoso PC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	554,666667	536	Media	554,666667	536
Varianza	1,33333333	3	Varianza	1,33333333	3
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	2,16666667	
F	0,44444444		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,30769231		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	15,5316055	
			P(T<=t) una cola	5,0159E-05	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,00010032	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.13. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R2, material carbonoso CPe.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	2282,5	2317,5	Media	2282,5	2317,5
Varianza	4,5	12,5	Varianza	4,5	12,5
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	8,5	
F	0,36		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,34404174		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,00619396		Estadístico t	-12,004901	
			P(T<=t) una cola	0,00343369	
			Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
			P(T<=t) dos colas	0,00686738	
			Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

Tabla (Anexos) D.14. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R2, material carbonoso CG.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	2264	2317,5	Media	2264	2317,5
Varianza	72	12,5	Varianza	72	12,5
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	42,25	
F	5,76		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,25133183		Grados de libertad	2	
Valor crítico para F (una cola)	161,447639		Estadístico t	-8,23076923	
			P(T<=t) una cola	0,00722106	
			Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
			P(T<=t) dos colas	0,01444212	
			Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

Tabla (Anexos) D.15. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R2, material carbonoso CP.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	2250	2317,5	Media	2250	2317,5
Varianza	2	12,5	Varianza	2	12,5
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	7,25	
F	0,16		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,24223788		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,00619396		Estadístico t	-25,0688707	
			P(T<=t) una cola	0,00079372	
			Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
			P(T<=t) dos colas	0,00158743	
			Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

Tabla (Anexos) D.16. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R2, material carbonoso TC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	1790,66667	1812	Media	1790,66667	1812
Varianza	3106,33333	337	Varianza	3106,33333	337
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	1721,66667	
F	9,21760633		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,09787028		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	19		Estadístico t	-0,62969437	
			P(T<=t) una cola	0,28153574	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,56307148	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.17. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R2, material carbonoso MC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	1788	1812	Media	1788	1812
Varianza	57	337	Varianza	57	337
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	197	
F	0,16913947		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,14467005		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	-2,09422702	
			P(T<=t) una cola	0,05216561	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,10433122	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Tabla (Anexos) D.18. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato celulosa amorfa R2, material carbonoso PC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	1840,33333	1812	Media	1840,33333	1812
Varianza	36,3333333	337	Varianza	36,3333333	337
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	186,666667	
F	0,10781405		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,09732143		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158		Estadístico t	2,53986079	
			P(T<=t) una cola	0,03199518	
			Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
			P(T<=t) dos colas	0,06399037	
			Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

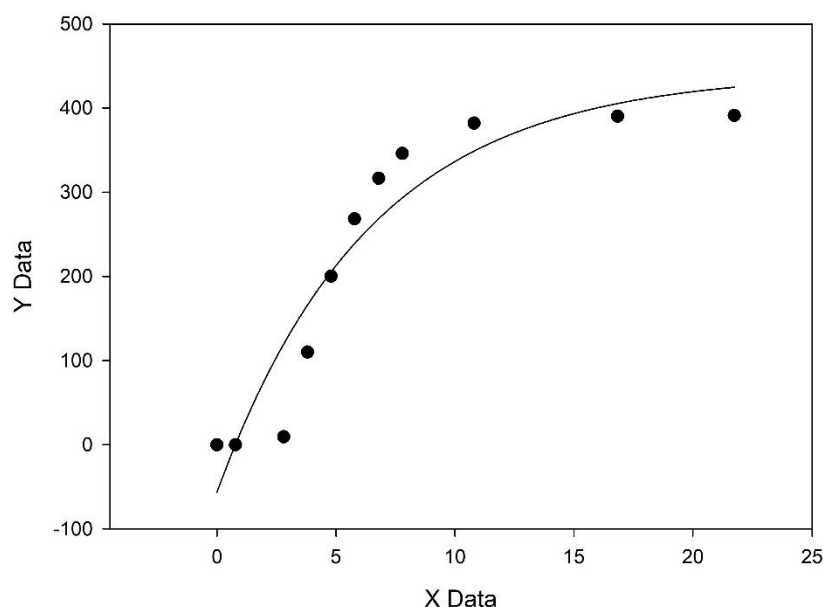
Tabla (Anexos) D.19. Prueba F y prueba t para determinar diferencias estadísticas en la producción de biogás, sustrato RIL sulfatado, material carbonoso TC.

Prueba F para varianzas de dos muestras

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	655	612,5	Media	655	612,5
Varianza	1	4,5	Varianza	1	4,5
Observaciones	3	3	Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2	Varianza agrupada	2,16666667	
F	0,22222222		Diferencia hipotética de las medias	0	
P(F<=f) una cola	0,16794971		Grados de libertad	4	
Valor crítico para F (una cola)	0,05401662		Estadístico t	31,6288573	
			P(T<=t) una cola	3,4724E-05	
			Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
			P(T<=t) dos colas	6,9448E-05	
			Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

E. Diferencia en Representación de Modelo Cinético



Figura

(Anexos) E.1. Ejemplo de buen indicador de ajuste (R^2) e incorrecta representación de los puntos experimentales. Sustrato de celulosa amorfa, R_1 , CG.

F. Efecto de Materiales Carbonosos en el Blanco

Además de las digestiones principales, se analizó el impacto que causan los materiales carbonosos en el blanco, el cual es el arreglo que indica la producción de biogás del inóculo. Para esta tarea se agregó CG y CP a una botella blanco y su digestión fue comparada paralelamente a un blanco sin material carbonoso. En este caso se consideran los materiales carbonosos como un sustrato compuesto en su totalidad por sólidos volátiles. En la Figura 3.12 se observa la producción de biogás (a) y metano (b), la cual tiene sustraída la producción base del blanco, por lo que gráficamente se demuestran las desviaciones en volumen.

La producción de biogás se ve alterada de forma positiva al adicionar CG (BCG), teniendo un valor por sobre el blanco en casi todo el espectro. Al agregar CP (BCP) no se verifican diferencias significativas respecto al valor del blanco. Al hablar de producción de metano nuevamente no se encuentran diferencias estadísticamente significativas en BCP, en cambio, en BCG se registra un comportamiento variable, en donde la producción es menor antes del día 10, pero llegando a un valor máximo en el día 20 de 57,88 [NmL/gSV].

Es evidente la importancia de la consideración de esta información; es claro que existen desviaciones en BCG y deben ser consideradas dentro del diseño experimental, las cuales pueden deberse al consumo de los materiales carbonosos por parte de los microorganismos. Independiente de lo anterior, para lograr resultados concluyentes es necesario extender la duración del ensayo y realizarlo con una mayor cantidad de material carbonoso.

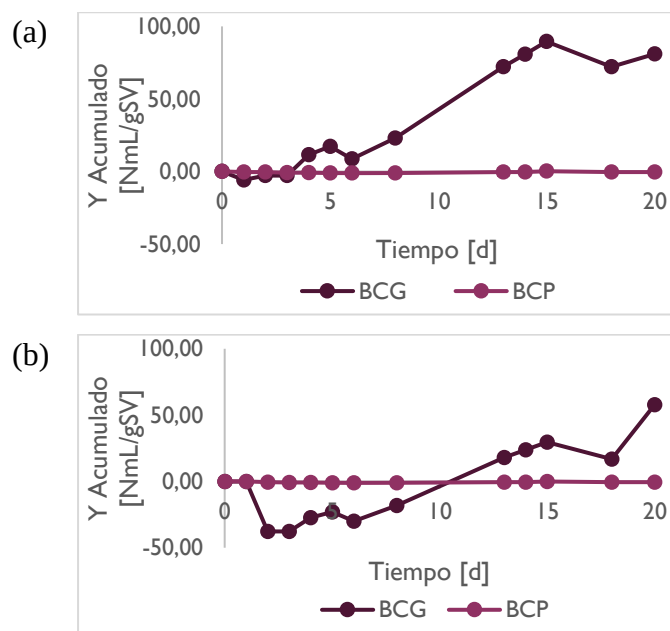


Figura (Anexos) F.1. Rendimiento acumulado de (a) biogás y (b) metano, para digestiones anaerobias utilizando GC y CP como sustrato.

G. Sustratos

El análisis aplicado a la caracterización del sustrato varió según el estado del sustrato (líquido o sólido). En el caso de los sustratos líquidos se determinó su contenido de DQOs y en el de sustrato sólidos a través de su contenido de SV.

Dado que los sustratos usados son sintéticos, el contenido de carbón es conocido y es posible obtener un valor de DQOs teórico. En el caso del AGV y del RIL sulfatado el valor teórico adicionado de DQOs es de 100 g/L. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 3.1, se infiere que la diferencia del valor teórico de DQOs es mínima comparado al valor obtenido experimentalmente. Para el sustrato de celulosa amorfa, se observa que prácticamente está compuesto en su totalidad por sólidos volátiles, lo que demuestra el alto contenido materia orgánica en el papel filtro utilizado como materia prima.

Para el caso de los sustratos líquidos, se midió el pH, pues es un parámetro importante para garantizar la estabilidad del proceso y evitar inhibición. En ambos casos, el valor del pH se encuentran cercanos al segmento óptimo (6,5 y 7,2) para las bacterias metanogénicas (Appels et al., 2008).

Tabla (Anexos) G.20. Caracterización de los sustratos utilizados

Sustrato	DQO [g/L]	SV [g/kg]	pH
AGV	96,58 ± 0,80		6,21 ± 0,14
Celulosa Amorfa		950,04 ± 0,66	N/A
RIL sulfatado	96,51 ± 1,22		7,00 ± 0,10

H. Adsorción de Sulfuro de Hidrógeno en Terrachar

Para verificar la adsorción del sulfuro de hidrógeno en el *biochar* terrachar se utilizaron 2 arreglos en duplicado, ambos en botellas serum: una botella con agua destilada y una botella con agua destilada y 0,5 [g] de terrachar. A ambas botellas se agregó un volumen conocido de patrón de biogás con concentración de sulfuro de hidrógeno conocida. Se controló en ambos la cantidad del gas aproximadamente cada media hora. Del ensayo se desprende que existe una disminución asociada a la dosificación de terrachar, con un valor de 0,121 [mL/g].

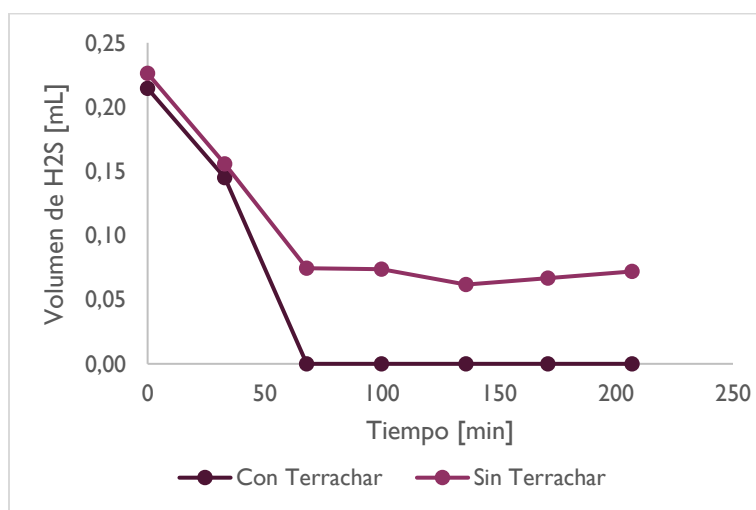


Figura (Anexos) H.1. Volumen de sulfuro de hidrógeno en el tiempo, ensayo de adsorción

I. Procesos Inhibidos

Se presentan a continuación las gráficas correspondientes al rendimiento de biogás en los casos de (a) AGV carga alta y (b) RIL sulfatado carga alta. Si bien el volumen es mínimo en ambas, en el caso de la digestión anaerobia utilizando AGV en carga alta los microorganismos se vieron mayormente inhibidos debido a una mayor cantidad de ácidos presentes en el sustrato, lo que llevó a una mayor utilización de sales de sodio para neutralizar la solución.

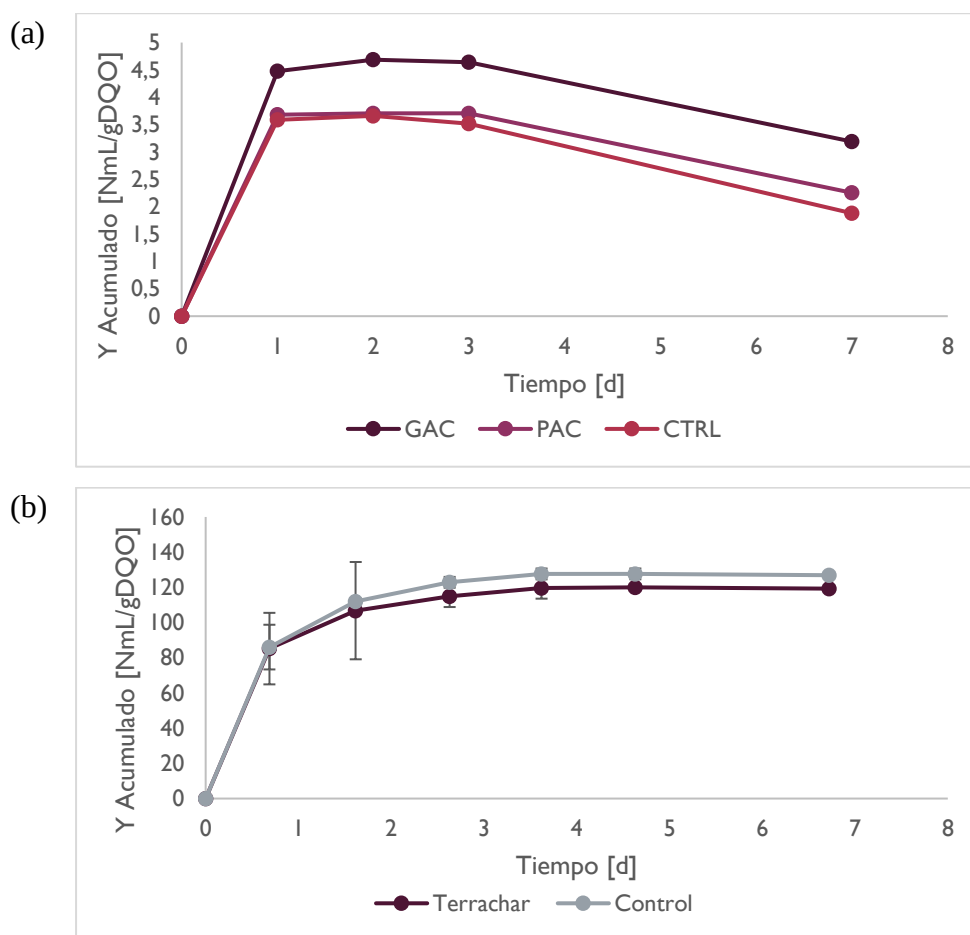


Figura (Anexos) I.1. Rendimiento de biogás producido en condiciones inhibidas para sustrato de (a) AGV carga alta y (b) RIL sulfatado carga alta