

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



UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA

ESTUDIO DE PRETRATAMIENTOS TÉRMICOS Y/O QUÍMICOS PARA LA DIGESTIÓN
ANAEROBIA CON RESIDUO DE LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA

ELIZABETH HAYDEÉ TRIGO ÁLVAREZ

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESOR GUÍA: DRA. ANDREA CARVAJAL GUEVARA

PROFESORA CO-REFERENTE: DRA. CAROLYN PALMA TOLOZA

PROFESORA CO-REFERENTE: DRA. MARÍA PAZ DOMINGUEZ

2017

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

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado gracias a la oportunidad que me ha ofrecido la Universidad Técnica Federico Santa María, a la ayuda de los profesores y apoyos académicos, y también, al financiamiento del Proyecto de FONDECYT N°11130138.

Se agradece de forma especial, a la profesora Andrea Carvajal por su disposición y ayuda desde el momento que decidí comenzar mi memoria.

A las profesoras Carolyn Palma y María Paz Dominguez, por su guía en la memoria de titulación, para esta última etapa de mis estudios.

A Victoria Riquelme, por su apoyo, comprensión y paciencia, además de su simpatía que convertía los largos tiempos que se pasaron en el laboratorio, en agradables momentos.

A mis padres, por su cariño, compañía, paciencia y consejos que forman parte de las cosas, que en estos años, me mantuvieron hasta llegar a esta instancia.

A mis hermanos, que al igual que mis padres han estado a mi lado siempre.

Y a mis amigos, que son un gran regalo que me llevo, de mi paso por la universidad.

Índice

Índice de tablas	6
Índice de figuras	6
Resumen Ejecutivo	8
1. Antecedentes	10
2. Introducción	13
2.1. Industria Olivícola	13
2.1.1. Distribución geográfica de la industria olivícola nacional	13
2.1.2. Variedades de aceitunas para aceite de oliva.....	14
2.1.3. Producción y consumo de aceite de oliva.....	15
2.1.4. Proceso Productivo del aceite de oliva	16
2.1.5. Residuos olivícolas	20
2.2. Digestión Anaerobia	23
2.3. Pretratamientos	26
2.3.1. Pretratamientos mecánicos o físicos.....	27
2.3.2. Pretratamientos químicos	29
2.3.3. Pretratamientos biológicos	31
2.3.4. Pretratamientos combinados.....	31
3. Objetivos	37
4. Materiales y métodos	38
4.1. Procedimiento Experimental.....	38
4.1.1. Aplicación de pretratamientos	38
4.1.2. Caracterización del alperujo	39
4.1.3. Digestión anaerobia	40
4.2. Materiales.....	40
4.2.1. Residuo o sustrato.....	40
4.2.2. Inóculo anaerobio	41
4.3. Pretratamientos	41
4.3.1. Control	41
4.3.2. Pretratamiento térmico a alta temperatura.....	41
4.3.3. Pretratamiento térmico a baja temperatura	41

4.3.4.	Pretratamiento térmico-químico a alta temperatura	41
4.3.5.	Pretratamiento térmico-químico a baja temperatura	42
4.3.6.	Pretratamiento químico.....	42
4.4.	Caracterización	42
4.4.1.	Métodos analíticos.....	42
4.5.	Digestión anaerobia	44
4.5.1.	Análisis energético	46
4.6.	Análisis de datos	49
5.	Resultados y discusiones.....	50
5.1.	Caracterización del residuo sin pretratamiento.....	50
5.2.	Pretratamiento.....	51
5.2.1.	Pretratamiento térmico	53
5.2.2.	Pretratamiento térmico-químico.....	56
5.2.3.	Pretratamiento químico.....	60
5.3.	Digestión anaerobia	62
5.3.1.	Pretratamiento térmico	62
5.3.2.	Pretratamiento térmico-químico.....	67
5.3.3.	Pretratamiento químico.....	72
5.3.4.	Caracterización	77
5.3.5.	Análisis energético	78
6.	Conclusiones	80
7.	Bibliografía.....	82
Anexos.....		90
A1.	Reactivos y equipos ocupados dentro de la experimentación.....	90
A2.	Estudio estadístico para los valores de productividad de cada ensayo.	91
A3.	Cálculo del análisis energético.....	92
A4.	Tabla de las velocidades promedios de productividad para los diferentes pretratamientos.....	95

Índice de tablas

Tabla 1. Composición del residuo olivícola, Alperujo.	21
Tabla 2. Pretratamientos sobre residuos de la industria olivícola.	33
Tabla 3. Pretratamientos para residuos de las industrias olivícolas reportados entre 2016 y 2017.	35
Tabla 4. Datos de la caracterización del residuo olivícola, antes del pretratamiento.	50
Tabla 5. Datos de composición de otros residuos de la industria olivícola.	50
Tabla 6. Variación en el contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico de 30 °C.	64
Tabla 7. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico de 120 °C.	66
Tabla 8. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico-químico de 30 °C.	69
Tabla 9. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico-químico de 120 °C.	72
Tabla 10. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento químico con NaOH a temperatura ambiente.	74
Tabla 11. Datos de la productividad y composición de metano de los pretratamientos en estudio.	77

Índice de figuras

Figura 1. Consumo mundial de aceite de oliva desde los años 2002-2014.	15
Figura 2. Producción nacional de aceite de oliva en Chile desde los años 2006-2016.	16
Figura 3. P&ID proceso de producción de aceite de oliva utilizando sistema extracción de dos fases.	18
Figura 4. Centrifuga horizontal o decanter de dos fases (a) y tres fases (b).	19
Figura 5. Esquema de las etapas del proceso de digestión anaerobia.	24
Figura 6. Esquema de los pretratamientos aplicados sobre el alperujo.	39
Figura 7. Procedimiento experimental general.	40
Figura 8. Botella Serum 120 ml para la digestión anaerobia.	45

Figura 9. Sólidos volátiles/sólidos totales (a) Pretratamiento térmico 30 °C (b) Pretratamiento térmico 120 °C.	53
Figura 10. Carbohidratos solubles (a) Pretratamiento térmico 30 °C (b) Pretratamiento térmico 120 °C.	54
Figura 11. Proteínas solubles (a) Pretratamiento térmico 30 °C (b) Pretratamiento térmico 120 °C.	55
Figura 12. Sólidos volátiles/sólidos totales (a) Pretratamiento térmico-químico 30 °C (b) Pretratamiento térmico-químico 120 °C.	56
Figura 13. Carbohidratos solubles (a) Pretratamiento térmico-químico 30 °C (b) Pretratamiento térmico-químico 120 °C.	57
Figura 14. Proteínas solubles (a) Pretratamiento térmico-químico 30 °C (b) Pretratamiento térmico-químico 120 °C.	58
Figura 15. Sólidos volátiles/ sólidos totales. Pretratamiento químico a temperatura ambiente.	60
Figura 16. Carbohidratos solubles. Pretratamiento químico a temperatura ambiente.	60
Figura 17. Proteínas solubles. Pretratamiento químico a temperatura ambiente.	61
Figura 18. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico de 30 °C.	62
Figura 19. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico de 120 °C.	64
Figura 20. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico-químico de 30 °C.	67
Figura 21. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico-químico de 120 °C.	70
Figura 22. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento químico con NaOH a temperatura ambiente.	72
Figura 23. Equipos utilizados en la experimentación. (a) Shaker (b) Roller (c) Medidor de presión.	91

Resumen Ejecutivo

En el marco de la búsqueda de nuevas fuentes de energías renovables para el medio ambiente, los países han promovido la utilización de las llamadas energías renovables no convencionales (ERNC), con el fin de reemplazar el predominio de los combustibles fósiles. Entre algunas de las ERNC, se encuentra la producción de biogás, un proceso que se lleva a cabo a través de la digestión anaerobia, donde se utilizan microorganismos para degradar la materia orgánica en ausencia de oxígeno, generando como producto final gases como el metano y dióxido de carbono. La ventaja de la producción de biogás, es su utilidad para tratar residuos biodegradables con los que puede llegar a producir energía. El alperujo, es un residuo de la industria olivícola que se ha utilizado para la producción de biogás, ya que se encuentra en grandes cantidades y a la vez es contaminante. Éste residuo, de naturaleza lignocelulósicas lo hace beneficioso para realizar pretratamientos térmicos, químicos o biológicos, que mejoran su biodegradabilidad en la digestión anaerobia. Por lo tanto, la producción de biogás y los pretratamientos pueden revalorizar el residuo, generar energía y obtener un producto que no contamine el medio ambiente.

El objetivo general de este trabajo es estudiar los efectos de la aplicación de pretratamientos térmico-químicos individuales y combinados, sobre residuo de la industria olivícola y en la digestión anaerobia. Los objetivos específicos del estudio son analizar el efecto de un pretratamiento a alta (120 °C) y baja (30 °C) temperatura, la adición o no de hidróxido de sodio (NaOH), como pretratamiento químico, y finalmente el efecto del tiempo de aplicación entre 3 y 48 h para 30 °C, de 2 a 4 h para 120 °C y de 5 a 90 min para temperatura ambiente (20°C).

Al producto pretratado se le caracterizó por medio de sólidos volátiles y totales, proteínas y carbohidratos, comparando antes y después de la aplicación de los pretratamientos, con el fin de observar su efecto sobre el residuo. Luego, los residuos pretratados fueron sometidos a digestión anaerobia por 30 d midiendo presión y composición del biogás, obteniendo la productividad de metano. En este último paso, se realizó el análisis de ácidos grasos volátiles en los digestatos.

Como resultado principal se obtuvo un aumento en la productividad de metano, cuando el residuo fue pretratado a bajas temperaturas (30°C o 20°C), tiempos cortos (<12 h) y con la adición de NaOH. Las mejores condiciones operacionales se obtuvieron con los pretratamientos una temperatura de 20 °C con NaOH a 1 h, 30 °C con NaOH a 6 h y 30 °C con NaOH a 12 h con un aumento de productividad de un 27,1 %, 25,9 % y 21,8 % respectivamente, comparados al control.

La principal conclusión del estudio, considerando un análisis energético, fue que el pretratamiento con una mayor productividad y un menor consumo energético era el tratamiento químico con NaOH durante 1 h a temperatura ambiente. Por lo tanto, se observó que esta opción permitiría ahorrar energía en el pretratamiento, recuperar energía con el metano y a la vez tratar el residuo.

1. Antecedentes

En la actualidad los seres humanos son capaces de utilizar diferentes tipos de fuentes de energías para satisfacer sus necesidades diarias. Una de estas fuentes energéticas son los combustibles fósiles, producto de gran uso que proviene de la descomposición parcial de la materia orgánica de hace millones de años, y del cual se puede obtener otros subproductos como el petróleo crudo, el gas natural, el carbón mineral, la gasolina, el kerosene y otros derivados (Ministerio de Energía, 2017b). Estos productos constituyen una parte importante para la realización de actividades como el transporte aéreo y terrestre, la calefacción, entre otras. Sin embargo, por su constante uso traen como consecuencia el deterioro progresivo del medio ambiente. Desde el 2007, que el Consejo Mundial de la Energía menciona que los combustibles fósiles seguirán siendo la principal fuente de energía durante la primera mitad de siglo, suministrando el 85 % de las necesidades primarias de energía del mundo, afirmando que la energía eléctrica y de transporte seguirán requiriendo de este tipo de fuente (World Energy Council (CME), 2007). Es así que es necesaria una acción rápida y audaz, frente al daño que causan estos combustibles con respecto al cambio climático, ya que enfrentar en el corto plazo este problema será menos arriesgado y costoso para la economía mundial que posponer las acciones a un largo plazo.

Los esfuerzos por cambiar estos combustibles se han visto reflejados tanto en el mundo como en Chile. Se han desarrollado alternativas de energías basadas en fuentes renovables, que son más amigables con el medio ambiente. Las energías renovables se caracterizan por provenir de procesos de transformación que se obtienen de fuentes naturales inagotables, ya sea porque se puede regenerar por medios naturales o por la inmensa cantidad de energía que contienen. Entre estas están la energía hidráulica, solar, eólica, de biomasa, geotérmica y de biocombustibles (Ministerio de Energía, 2017a).

Estas energías renovables se clasifican en convencionales y no convencionales, dependiendo el nivel de desarrollo de tecnologías para su utilización y la penetración en los mercados energéticos que presenten. En Chile, se definen como energías renovables convencionales (ERC) las hidráulicas de gran escala y las no convencionales (ERNC) las

eólicas, pequeñas hidroeléctricas, las geotérmicas, la solar, el biogás y la energía de los mares (Ministerio de Energía, 2017a).

La participación de este tipo de energías en la matriz energética de Chile no es muy alta, pero estas con el tiempo han ido mejorando. En 2016 las energías renovables alcanzaron los porcentajes de un 4 % para biomasa, 3 % de eólica, 3 % solar y 2 % las hidráulicas de pequeño tamaño (Comisión Nacional de Energía (CNE), 2016). El incremento del uso de las energías renovables no convencionales se produce desde 2010 cuando en Chile se establecen nuevas leyes que regulan este tipo de energías.

En el marco legal, las dos nuevas leyes que regulan las ERNC en Chile son la Ley 20.257 y la Ley N°20.268. La primera Ley N° 20.257, define las energías renovables no convencionales y obliga a los generadores convencionales a comercializar ERNC en un porcentaje que se incrementa de un 5 % en 2010 a un 10 % en 2025 (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN), 2013a). Posteriormente en 2013, se promulga la Ley 20.698, la cual se conoce como la ley 20/25, que modifica la exigencia del porcentaje de contenido de ERNC a un valor del 20 % en 2025 (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN), 2013b). Estas normas han ayudado a aumentar los proyectos y tecnologías que promuevan alternativas beneficiosas para el medio ambiente, y a la vez han dejado una puerta abierta a la investigación sobre ERNC.

En este contexto, es que se abren las posibilidades de estudiar formas de producción de energías renovables no convencionales, que se ven favorecidas por el marco legal. Dentro de las ERNC, está la posibilidad de producción de biogás aprovechando residuos de industrias alimenticias.

El presente estudio busca evaluar la producción de biogás por medio de digestión anaerobia, utilizando residuo de la industria olivícola. El proceso fundamental que se utilizará es la digestión anaerobia, el cual aprovecha residuos orgánicos para descomponerlos en ausencia de oxígeno, y con ayuda de microorganismos especializados se produce principalmente dióxido de carbono y metano (Appels et al. , 2008). El residuo que se usará es llamado alperujo, un subproducto de la elaboración de aceite de oliva, donde las industrias olivícolas generan alrededor del 80 % de su producción diaria en

residuo (Usaquen Alvarado, 2008). En Chile y según el registro de ChileOliva de un total de 38 empresas inscritas solamente 20 de ellas especifican como utilizan este alperujo, de estas 36 % lo usa de materia orgánica, 27 % en compostaje, 9 % en energía y un 28 % no hace nada (ChileOliva, 2016a). Por lo tanto, el problema de las grandes cantidades de alperujo y su poco uso en la parte energética, da la oportunidad de utilizar la producción de biogás como una opción más amigable con el medio ambiente, además de generación energía y cumplimiento con las leyes vigentes del país.

2. Introducción

2.1. Industria Olivícola

Según la historia, la industria olivícola en América tiene sus comienzos desde 1560 con plantaciones de olivos en México, que luego se expandieron a Perú, California, Argentina y Chile. Sin embargo es desde 1952, que en Chile una empresa se establece con tecnologías traídas desde Italia, para descubrir el potencial de la olivicultura nacional. Luego en los años noventa se observaron los primeros pasos en fuertes inversiones, comercialización y exportaciones del producto. Hoy, este crecimiento ha llevado a que se tengan más de 25.000 ha plantadas de olivos para el fin de la extracción de aceite de oliva, con un estimado de producción de aceite nacional de 17.500 Ton para 2016 (ChileOliva, 2017a).

2.1.1. Distribución geográfica de la industria olivícola nacional

En el ámbito nacional el cultivo de olivos se concentra en el valle central, extendiéndose al norte por el Valle del Limarí y por el sur hasta el río Biobío. La localización se debe a los microclimas que son proporcionados por el tipo de geografía que posee el país y el clima mediterráneo, protegido por un lado con la cordillera de los Andes y por el otro el Océano Pacífico (ChileOliva, 2017b).

La superficie plantada de olivos está destinada tanto a producción de aceituna de mesa como para extracción de aceite de oliva. En cuanto a la superficie de los cultivos designados para aceite, para 2016 se ha mantenido en 25.000 ha, así como en los últimos cuatro años (ChileOliva, 2016b). En donde, la tasa de crecimiento de la superficie plantada se encuentra estabilizada, debido a la consolidación de empresas ya en el rubro, además de la falta de proyectos e inversiones nuevos. En la actualidad, las empresas se están enfocando en dos puntos en cuanto a las plantaciones. Primero en minimizar la incertidumbre de la productividad del olivo y el segundo en aumentar la acumulación de aceite en el fruto. Aun así se estiman a 2030, una proyección de la superficie plantada de unas 30.000 ha (ChileOliva, 2015).

La distribución de los terrenos plantados con olivos para aceite en Chile se encuentra entre las regiones de Atacama y el Maule. Mientras que la mayor concentración se ubica entre las

regiones: Metropolitana con un porcentaje de un 29 %, el Maule con un 27 %, O'Higgins 23 % y Coquimbo un 17 % (ChileOliva, 2015).

Un ejemplo de una empresa que desarrolla la producción de aceitunas para la extracción de aceite de oliva en Chile, corresponde a Valle Arriba S.A. Una empresa chilena del grupo Esparta, que lleva una trayectoria de 30 años en la agroindustria y que desde 2002 comercializa sus aceites en el mercado nacional e internacional. Administra tres campos, dos en la localidad de Ovalle (Los Lirios y Tabali) y uno en el fundo Pelenquén en la comuna de Malloa, sexta región. Su producto es el aceite extra virgen de oliva, el cual ha sido reconocido en el mundo por medallas en certámenes como “Leone d’Oro dei Maestri Oleari” (Milán, Italia) o Medalla de oro de L.A. Country Fair (California, E.E.U.U.).

2.1.2. Variedades de aceitunas para aceite de oliva

En la producción de aceite se tienen una variedad de especies de aceitunas dentro de la superficie plantada de olivos. La principal variedad a nivel nacional es la Arbequina, que con un 57 % de la superficie plantada, es seguida por la Arbosana con un 20 %, luego la Frantoio y Leccino con un 10 % y otras como la Picual, Koroneiki y Coratina en menores proporciones (ChileOliva, 2017b).

Cabe mencionar que el tipo de aceituna Arbequina es una variedad española, de forma ovalada y pequeño. Su aceite es característico por su aroma, su ligero sabor a manzana, color verde herbáceo y unos toques dulces, poco amargo y picante al paladar. Siendo la variedad de fruto del olivo que más buena aceptación en el mercado a tenido por parte de los clientes, que no están muy bien habituados al consumo de aceite de oliva (ChileOliva, 2017b).

Además para los residuos que se producen del fruto del olivo, se han mencionado estudios sobre los efectos que pueden causar diferentes factores como la procedencia del fruto. Estas investigaciones han encontrado factores que modifican las características de los residuos olivícolas como las condiciones del cultivo del árbol, la variedad del olivo, el grado de madurez, el tiempo de cosecha, los métodos de extracción y condiciones climáticas (Azbar, 2009; Eroğlu, 2006). Por lo que, es importante saber qué tipo de aceituna es la que se está

manejando y como se está cultivando y produciendo, para suponer el tipo de características del residuo.

2.1.3. Producción y consumo de aceite de oliva

El aceite de oliva en el mercado mundial ha tendido al alza en su consumo entre los años 2002 a 2014, como muestra la Figura 1, debido a su categoría de alimento sano y excelentes propiedades nutricionales, además del descubrimiento de nuevas tecnologías para hacer más eficiente la extracción del aceite.

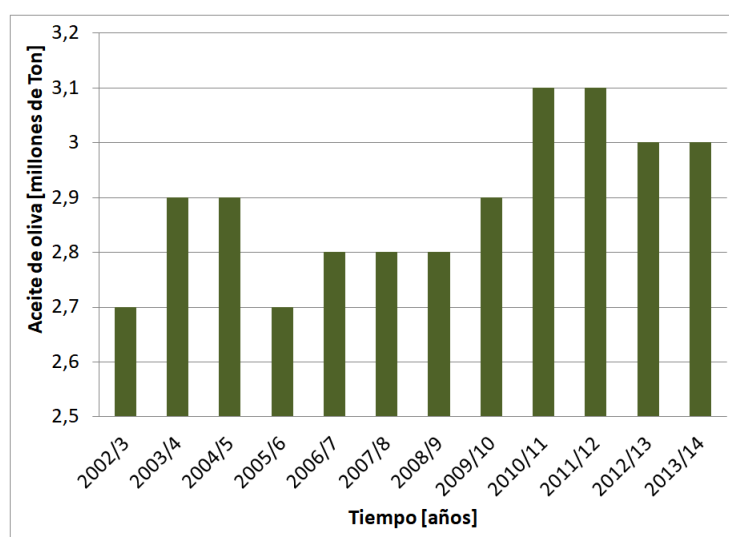


Figura 1. Consumo mundial de aceite de oliva desde los años 2002-2014. Fuente: Adaptado de Pefaur Lepe, 2015.

En Chile, en la temporada 2016 la producción de aceite alcanzó el valor de 17.500 Ton, como muestra la Figura 2, donde se observó una disminución de un 5,4 % con respecto al año anterior. Esto debido a factores agroclimáticos que disminuyeron la producción de aceite en empresas de la zona sur, pero que fueron cubiertos por una mayor producción en la zona norte, en respuesta a una mayor disponibilidad de agua en zonas que habían sido afectadas con sequías en la temporada anterior.

El aumento del consumo de aceite a nivel mundial ha provocado un mayor incremento de la producción nacional. Los valores de producción de aceite en Chile han aumentado hasta 8 veces su valor, de 2.000 a 17.500 Ton en los últimos 10 años, como se aprecia en el Figura 2. Con esto, se puede decir que Chile se está volviendo una potencia en esta área y siendo influenciado por la tendencia mundial.

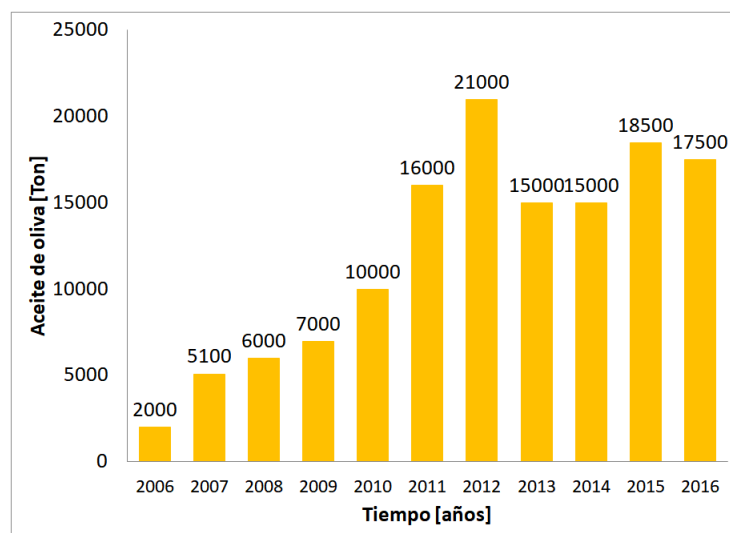


Figura 2. Producción nacional de aceite de oliva en Chile desde los años 2006-2016. Fuente: Adaptado de ChileOliva, 2016b.

Por último, se debe destacar que Chile produce aceite de oliva tanto para exportación como para consumo nacional, y éste es muy bien valorado por sus compradores. Hoy en día, las empresas olivícolas destinan gran parte de sus porcentajes de ventas al negocio de la exportación. En 2015, el 78,6 % de lo producido en Chile se exportó y sus principales destinos fueron Estados Unidos (44,5 %), Brasil (19,7 %) y España (14,5 %), mientras que el restante se dirigió a consumo nacional (ChileOliva, 2015). En cuanto al consumo nacional existe una preferencia al aceite de origen chileno, reflejado en la disminución del aceite importado en los últimos 10 años. Ejemplo de este efecto se encuentra en el consumo nacional de 2015, donde del total del aceite demandado el 80% de lo que se compró era producción chilena, mientras que el 20% era aceite importado (ChileOliva, 2015). Esta aceptación nacional e internacional del aceite de oliva chileno refleja un reconocimiento a su calidad y sus propiedades nutritivas, que dan pie a que este tipo de negocio siga creciendo.

2.1.4. Proceso Productivo del aceite de oliva

El proceso de extracción de aceite se realiza en las almazaras y comienza con la obtención de las aceitunas frescas desde los campos de cultivos. Las almazaras generalmente desarrollan actividades muy específicas y diferenciadas, las cuales pueden ser divididas en cuatro zonas que se describen a continuación (Jimenez Herrera, 2011):

La **primera zona** es la que se realizan operaciones preliminares, que se conoce como recepción de aceitunas, donde se hace: la recepción de aceitunas, clasificación según variedad, eliminación de impurezas, control de peso, toma de muestra y almacenamiento dinámico.

La **segunda zona** tiene los procesos de preparación de pasta que se conoce como cuerpo de fábrica, donde por medio de la molienda y el batido, se transforma la aceituna en pasta. Luego se realizan operaciones de extracción, primero con una separación sólido-líquido donde se obtiene un aceite y un subproducto sólido llamado orujo, y segundo una separación líquido-líquido, con la finalidad de que el aceite elimine el resto de las impurezas sólidas y líquidas de la etapa anterior.

La **tercera zona** se ocupa del almacenamiento del aceite producido que se clasifica según calidad, donde se produce una maduración y ligera decantación, para luego trasvasarlos al depósito final.

La **cuarta zona** esta etapa solamente está en aquellas almazaras que comercializan sus aceites envasados, ya que se realiza los procesos de filtración, fabricación de envases, envasado y almacén de productos acabados.

Cabe mencionar que hay empresas que tienen una zona más donde se realiza el almacenamiento de los subproductos, orujo y efluentes, hasta sus tratamientos de extracción, transformación, depuración y eliminación.

El proceso de extracción más a detalle, se puede observar en la Figura 3, donde se identifican las cuatro zonas antes mencionadas.

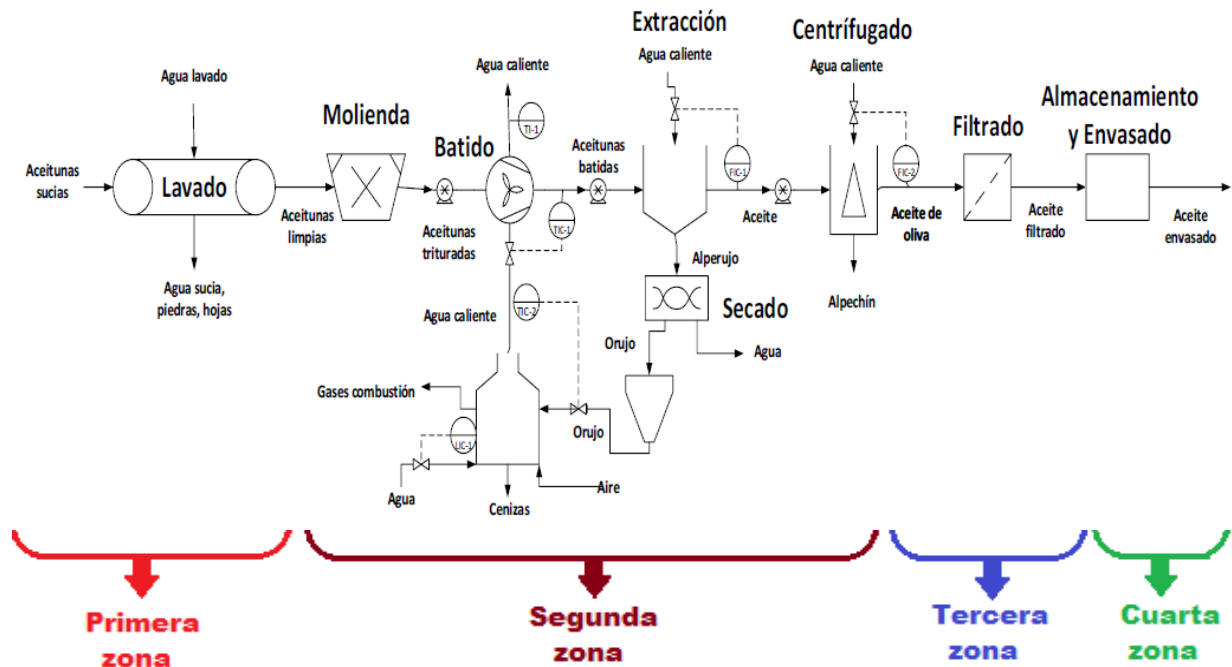


Figura 3. P&ID proceso de producción de aceite de oliva utilizando sistema extracción de dos fases.

Fuente: Adaptado de Zelada, 2016.

Lo importante del proceso de extracción de aceite de oliva, es la etapa de separación de fases, que en la Figura 3 se encuentra en la segunda zona. Esta separación es del tipo Sólido- líquido, proceso que se puede realizar por presión o centrifugación, y tiene como resultado por un lado aceite y por el otro, el residuo. En la actualidad, el centrifugado es el método más usado y la operación básica más compleja donde se han producido los mayores cambios tecnológicos (Espinosa, 2000).

El sistema de separación consta del efecto clasificador que produce la fuerza centrífuga del rotor que gira aproximadamente a 3000 rpm y se le conoce como decantador centrifugo “horizontal o decanter”. Este equipo consiste en un recipiente de forma cilíndrico-cónico alargado, que en su interior contiene un rotor hueco con la misma forma y aletas helicoidales como se muestra en la Figura 4. La diferencia entre la velocidad del rotor y el recipiente, expulsa los orujos por un extremo, mientras el aceite y el agua de vegetación salen por otro (Boskous, 1998). Es así, que con la ayuda de la velocidad del rotor y la diferencia de densidades en la masa de aceituna, se separan diversos subproductos. Primero los sólidos más densos ocupan el exterior, luego la densidad intermedia como el agua o

alpechín se depositara a continuación, y al final con la densidad más baja, el aceite se dispondrá en la zona más próxima al eje.

Dependiendo de las oportunidades de salida que posea el decanter se podrán obtener separaciones de dos o tres fases, que se diferencian del siguiente modo:

Sistema continuo de tres fases, es una operación que produce dos salidas para líquidos, aceite y alpechín, y otra salida para sólidos, orujo (Civantos et al., 1999) como se observa en la Figura 4(b). La única condición que usa esta técnica, es que se debe inyectar una determinada cantidad de agua templada a la masa antes de entrar al decanter, con la finalidad de crear una masa más fluida y obtener una mejor separación.

Sistema continuo de dos fases, esta ocurre cuando el decanter tiene solamente dos salidas, uno para el aceite y el otro para el conjunto de alpechín y orujo, que toma el nombre de alperujo, ver Figura 4(a). Este equipo a diferencia del anterior, no ocupa agua de adición, no produce alpechín, reduciendo el efluente y su carga contaminante, y se obtiene un subproducto sólido con más humedad.

En la actualidad el método de dos fases es el más utilizado, debido a que esta técnica ha contribuido a solucionar el problema medioambiental del vertido del agua de vegetación (alpechín), que se incrementaba con el sistema de tres fases por el agua de adición (Alba et al., 1994).

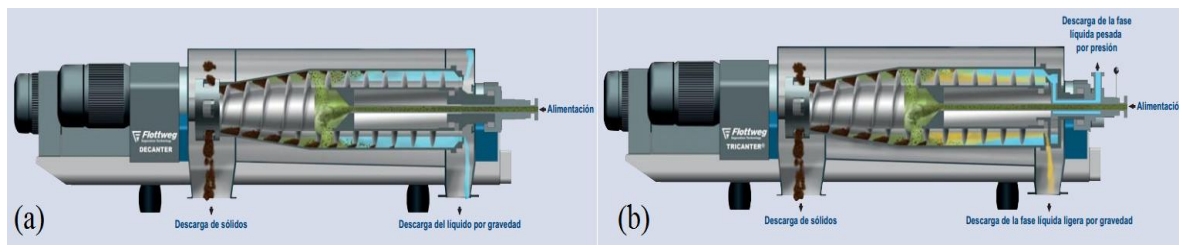


Figura 4. Centrifuga horizontal o decanter de dos fases (a) y tres fases (b).

Fuente: Flottweg

En los sistemas continuos y luego de la separación Sólido-líquido, se necesita separar aun más la fase acuosa para obtener el aceite limpio, por lo que, se realiza una separación líquido-líquido ocupando una centrifuga vertical.

2.1.5. Residuos olivícolas

Como se ha mencionado antes y luego de que se obtiene el producto final del proceso extracción de aceite de oliva, también se generan otros subproductos dependiendo del sistema de extracción que se utilice. Al ser usado un sistema de tres fases de extracción, los residuos obtenidos son el **Alpechín (líquido)** y el **Orujo (sólido)**. Si se llegará a procesar 1 Ton de aceituna para obtener aceite por medio del sistema de tres fases, se pueden generar 500 kg de orujo y 1,1 Ton de alpechín, que tiene agregado 850 kg de agua de adicción (Zelada, 2016). Asimismo, si se opera con un sistema de dos fases el residuo generado será **Alperujo**, y si se llegará a procesar una Ton de aceitunas, el resultado será de 800 kg de alperujo (Rincón et al., 2009). Por lo tanto, para ambos casos de extracción, la generación de residuos termina siendo aproximadamente un 80% de su producción total.

Actualmente en el mundo como en Chile, el proceso más utilizado es el de dos fases, y como consecuencia es necesario tratar el alperujo. Las razones por lo que la extracción de dos fases está siendo más usada son porque es un proceso más moderno, no consume tanta agua, lo que reduce costos, y minimiza la producción de agua de vegetación (alpechín) que es altamente contaminante (Usaquen Alvarado, 2008).

El alperujo, como nuevo residuo, tiene una composición mayoritariamente agua y celulosa, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del residuo olivícola, Alperujo.
(Borja et al., 2002) (Rincón et al., 2013)

Parámetros	Valores
Agua [%]	60-70
Hemicelulosa y Celulosa [%]	18 y 20
Lignina [%]	13-15
Minerales sólidos [%]	2,5
Aceite retenido en la pulpa [%]	2,5-3
Azúcares [%]	3
Ácidos grasos volátiles [%]	1
Polialcoholes [%]	0,2
Proteínas [%]	1,5
Polifenoles [%]	0,2
Otros pigmentos [%]	0,5
Alcalinidad total [g CaCO ₃ /kg]	2,5 ±0,1
Nitrógeno amoniacal [g N/kg]	0,3±0
NTK, Nitrógeno Kjeldahl total [g N/kg]	3,6±0,1

La producción de alperujo en Chile ha ido en aumento, pero con ello también los problemas que generan estos residuos a las almazaras. La dificultad está, como se ha nombrado anteriormente, en que el 80 % de la producción para aceite termina siendo un subproducto a desechar. Ah si se considera que para 2016 se tenían 17.500 Ton de aceite, se calculó que se estarían generando aproximadamente 87.500 Ton de residuos en Chile al año. Países como España, que llevan más tiempo en esta industria, han buscado diferentes formas para valorizar sus residuos. Para seguir el ejemplo de estas naciones, Chile ha estado tratando de aprovechar sus residuos con nuevas técnicas.

Según ChileOliva, existen 38 empresas de aceite de oliva registradas en esta organización, de las cuales 20 poseen un APL (acuerdo de producción limpia), y de estas el 36 % termina con el residuo como materia orgánica en el suelo, 27 % en compostaje, 9 % en energía y 28 % no hace nada (ChileOliva, 2016). Considerando que las restantes 18 empresas, no hacen nada con sus residuos, se tiene un total de 24 empresas (63 % empresas de aceite en Chile)

que no tratan sus residuos o que se desconoce que realizan con ellos. Los principales métodos de tratamientos de residuos olivícolas en Chile, se describen a continuación:

- **Compostaje**

Proceso donde la materia orgánica del residuo es degradada de forma aeróbica generando dióxido de carbono, agua, energía calórica y materia orgánica estabilizada, o también conocido como compost. Para el caso del uso de alperujo en este proceso, al residuo se debe tratar antes por sus características ácidas con pH 4,7 a 5,2, mientras que por tener una alta propiedad de compactación, que dificulta la aeración del compost, se debe utilizar un agente estructurante para darle espacio a los microorganismos que son parte del proceso aerobio. Este proceso puede demorarse de 7 a 9 meses en total. Durante el compost debe airearse la materia orgánica por medio de volteos con palas (Varnero et al., 2011). Al finalizar el compostaje, se obtiene un producto que puede usarse para mejorar los suelos agrícolas química, física y biológicamente (Porrás, 2011).

- **Combustible sólido (biomasa)**

Este es un proceso donde se dispone el residuo en canchas de hormigón para su secado, a la cual se le va retirando la parte superior para dejar la siguiente capa disponible al sol. El producto ya seco es utilizado como combustible en calderas de biomasa, que hacen uso de su energía para abastecer a las empresas con la calefacción de agua o producción de vapor (Zelada, 2016).

- **Digestión anaerobia**

Es un proceso donde la materia orgánica del residuo es degradada por microorganismos en ausencia de oxígeno, produciendo principalmente dióxido de carbono y metano. Los productos de la digestión son conocidos también como biogás y traen beneficios energéticos, ya que es una tecnología que puede proporcionar parcial o totalmente el requerimiento térmico para calefaccionar agua o para producción de vapor en las empresas (Zelada, 2016).

2.2. Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso de degradación de la materia orgánica por medio de microorganismos, que en ausencia de oxígeno convierten esta materia en biogás. El biogás es un producto que contiene principalmente metano entre 48 % a 65 %, dióxido de carbono entre 36 % a 41 %, nitrógeno entre < 1 % a < 17 % y oxígeno < 1 % (Rasi et al., 2007). Esta tecnología ocupa reactores o digestores cerrados, donde se controla los parámetros para mejorar el proceso de fermentación anaerobia. Este proceso es muy conocido por darse de manera natural y espontáneo, tanto en lugares subterráneos, pantanos o estómago de animales (MINENERGÍA/PNUD/FAO/GEF, 2011).

Las reacciones bioquímicas que componen la digestión anaerobia son complejas, tanto por el número o por la cantidad de microorganismos involucradas en ellas. Estas se dividen en cuatro etapas que se describen a continuación (Appels et al., 2008):

- **Hidrólisis**

Esta es una etapa considerada como limitante de la biodegradación de sólidos. Este proceso puede llegar a degradar materiales orgánicos insolubles y compuestos de alto peso molecular como lípidos, polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos.

- **Acidogénesis**

La segunda etapa controlada por bacterias, transforman los compuestos formados en la hidrólisis en otros con peso molecular intermedio; como hidrogeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, amoníaco y otros productos.

- **Acetogénesis**

La tercera etapa de la digestión, es la que consume los ácidos y alcoholes que provienen de la acidogénesis, que son digeridos por los acetógenos para generar principalmente ácido acético, así como dióxido de carbono e hidrógeno. Esta conversión está controlada, en gran medida, por la presión parcial del hidrógeno en la mezcla.

- **Metanogénesis**

La cuarta y última etapa, llega a producir metano en una serie de reacciones realizadas por arqueas. Las reacciones más relevantes se presentan a continuación (Can et al., 2016):

La primera reacción es provocada por los microorganismos acetoclásticos donde estos dividen el acetato en metano y dióxido de carbono, como se muestra en la ecuación (1).



Y la segunda reacción, los microorganismos hidrogenotróficos utilizan el hidrógeno como donante de electrones, y al dióxido de carbono como aceptor para producir el metano y agua, como se muestra en la ecuación (2).



En la Figura 5 se observa el proceso completo de la digestión anaerobia.

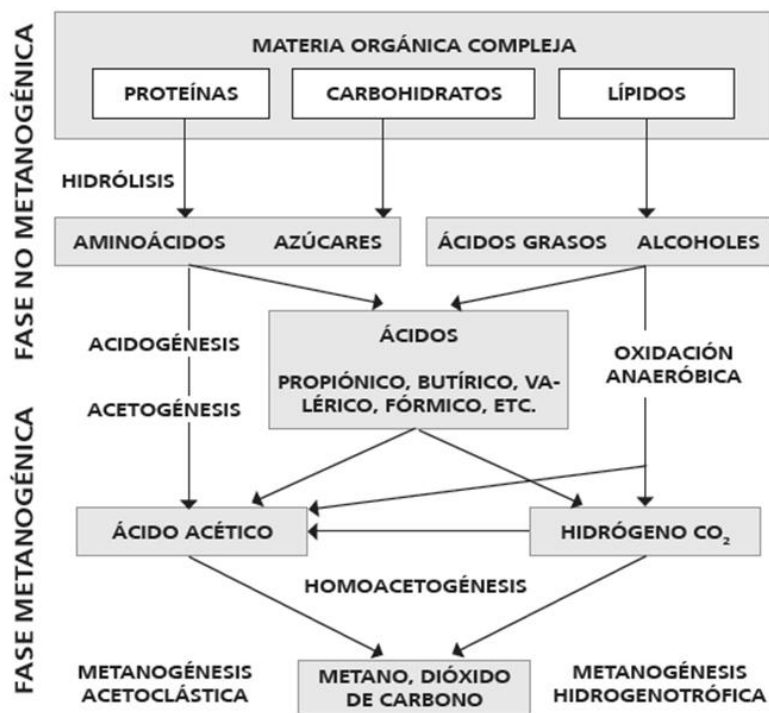


Figura 5. Esquema de las etapas del proceso de digestión anaerobia.

Fuente: (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991).

Dentro del estado anaerobio, se deben considerar diversos parámetros importantes que afectan las reacciones de las etapas de la digestión, estas son (Appels et al., 2008):

- **pH**

Para los diferentes microorganismos que son parte de la digestión anaerobia, existe un pH óptimo de trabajo para cada uno de estos grupos. Por ejemplo, las bacterias metanogénicas son sensibles al pH y su óptimo se encuentra entre un pH 6,5 y 7,2, mientras que las fermentativas se encuentran en el rango de pH 4,0 a 8,5. También se debe considerar que durante la digestión anaerobia la producción de ácidos grasos volátiles (AGV) genera una disminución del pH, pero que es contrarrestada por la generación de alcalinidad del dióxido de carbono, amoníaco y bicarbonato, que se encuentran en el sistema anaerobio. Por lo tanto, el sistema se autorregula controlando el pH por la concentración de dióxido de carbono en la fase gaseosa y de bicarbonato en la fase líquida.

- **Temperatura**

La temperatura influye en el metabolismo y la tasa de crecimiento de los microorganismos, así como, en las mayores producciones de biogás. El control de la temperatura de operación en el digestor, es considerado uno de los parámetros principales de diseño, ya que variaciones bruscas de temperatura puede desestabilizar el proceso de digestión anaerobia.

Para los microorganismos existen dos rangos de temperatura de operación, uno es el rango *mesófilo* que se encuentra entre 25 °C a 45 °C, y el otro es el rango *termófilo* que está entre 45 °C a 65 °C. El rango más utilizado es el mesófilo, porque los termófilo presentan mayores problemas de inhibición del proceso de digestión, debido a la sensibilidad de formar amoníaco a esas temperaturas (Agrowaste, 2013).

Cabe mencionar, que para mantener condiciones de operación estables en los digestores, se recomiendan que los cambios de temperaturas no fluctúen de 1 °C/d ya que pueden producirse fallos, y también, se deberían evitar cambios no más de 0,6 °C/d.

- **Tiempo de retención**

Existen dos tipos de tiempos que son considerados en la digestión anaerobia. Uno es el tiempo de retención de sólidos (TRS) que es el promedio del tiempo donde los sólidos permanecen en el digestor, y el otro, es el tiempo de retención hidráulica (TRH) que es el cociente entre el volumen del digestor y el caudal de alimentación, que corresponde al promedio de tiempo que se mantiene la parte líquida en el reactor. Lo que ocurra luego del

proceso de digestión tiene mucha relación con el TRS, ya que una disminución de este tiempo decaerá la extensión de las reacciones y viceversa. En los casos donde se retira el lodo, genera una eliminación de una parte de la población bacteriana, por lo que se debe compensar esa eliminación de células para asegurar una estabilidad y evitar el fracaso del proceso.

El rendimiento del proceso de digestión va a depender del control adecuado de los parámetros antes mencionados, pero también depende del estado de la materia prima que se vaya a usar para este proceso. Las materias orgánicas líquidas suelen tener mejores resultados de biodegradación que las materias sólidas o semisólidas, debido a que estas últimas tienen estructuras más difíciles de digerir por los microorganismos anaerobios. Por lo mismo, según la literatura las materias sólidas o semisólidas tienen de etapa limitante la hidrólisis en la digestión anaerobia, y una solución que mejora la digestibilidad de estas materias es el uso de pretratamientos (MINENERGÍA/PNUD/FAO/GEF, 2011).

2.3. Pretratamientos

Los pretratamientos tienen como principal objetivo alterar o eliminar los impedimentos estructurales y de composición para la hidrólisis, con la finalidad de aumentar la digestibilidad, mejorar la velocidad de hidrólisis enzimática e incrementar los rendimientos de los productos deseados de éste, y de todos aquellos procesos posteriores de degradación (Mosier et al., 2005; Hendriks and Zeeman, 2009). Estas técnicas causan cambios mecánicos, químicos o fisiológicos en las materias orgánicas con el propósito de lograr los productos deseados.

Los materiales que son frecuentemente pretratados son las biomásas lignocelulósicas, materia orgánica con alta dificultad de biodegradación de la estructura vegetal, pero que a la vez representan el mayor reservorio renovable de carbohidratos potencialmente fermentables en la tierra (Mtui and Nakamura, 2005). Esta biomasa se pierde, en su mayor parte como desechos agrícolas y residuos de industrias de procesamiento de alimentos. Según lo reportado en estudios, la cantidad y renovabilidad de estos residuos lignocelulósicos se utilizan para producir y recuperar muchos productos de valor agregado (Pandey et al., 2000; Das and Singh, 2004; Foyle et al., 2007). Entre los principales

productos de valor agregado se encuentran: enzimas, azúcares reductores, furfural, etanol, proteínas y aminoácidos, carbohidratos, lípidos, ácidos orgánicos, fenoles, carbón activado, compuestos plásticos degradables, cosméticos, biosorbentes, resinas, medicamentos, biopesticidas, metabolitos secundarios, fertilizantes, metano y otros productos diversos (Tengerdy and Szakacs, 2003; Mtui G. , 2007; Ubalua, 2007; Galbe & Zacchi, 2007; Demirbas, 2008).

Para el caso del residuo de aceite de oliva, alperujo, se consideran algunos puntos por los cuales éste debe ser pretratado para mejorar su digestibilidad. Estos puntos incluyen: primero que es considerada una biomasa de estructura del tipo lignocelulósica, debido a que tiene un alto contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, segundo que tiene una alta carga de polifenoles que poseen efectos fitotóxicos (Martín, 2002), y tercero que tiene una alta carga orgánica.

Existen diversos pretratamientos, de los cuales se pueden nombrar los físicos o mecánicos, térmicos, químicos y biológicos. Las características de algunos de estos pretratamientos se describirán a continuación:

2.3.1. Pretratamientos mecánicos o físicos

La finalidad de las tecnologías de los pretratamientos mecánicos, está dirigida a reducir el tamaño de la materia a tratar para mejorar los procesos posteriores. Como resultados, este pretratamiento logra aumentar la digestibilidad de la celulosa y la hemicelulosa en la biomasa lignocelulósica, mejora la digestibilidad enzimática con cargas enzimáticas más bajas y también logra una despolimerización sustancial de la lignina bajo la división de enlaces éter (Inoue et al., 2008). Existen tanto tratamientos como corte mecánico, molienda de martillos, molienda en rollo, fresado vibratorio y fresado de bolas que están siendo una estrategia exitosa de pretratamiento de bajo costo. Bajo estas tecnologías se han demostrado que los materiales pulverizados con más área superficial logran facilitar los procesos posteriores de tratamientos fisicoquímicos y bioquímicos de biomásas como tallos de maíz, paja de cebada y trigo, residuo de madera y residuos sólidos municipales (Mtui G. Y., 2009).

Entre algunos de los pretratamientos físicos se encuentran:

- **Explosión de vapor**

Es un proceso, también conocido como auto hidrólisis, que consiste en calentar las partículas de biomasa con vapor saturado de alta presión, en un corto periodo de tiempo, donde se reduce la presión rápidamente provocando una descompresión explosiva. Es el pretratamiento más común para biomosas lignocelulósicas. El efecto que se produce sobre la biomasa bajo estas condiciones, produce que la hemicelulosa sea hidrolizada en sus azúcares simples y la lignina se transforme, haciendo más biodegradable la materia. En los típicos tratamientos de explosión se manejan tiempos de segundos a min, temperaturas de 160 °C a 260 °C y presiones de 0,69 a 4,83 MPa (Sun and Cheng, 2002).

- **Agua líquida caliente**

Este pretratamiento utiliza presión para mantener el estado líquido del agua a altas temperaturas. El efecto que produce este método permite hidratar la celulosa, solubilizar la hemicelulosa y retirar levemente la lignina, a causa del agua que se introduce en la estructura celular de la biomasa. Además, se logra agrandar el área superficial y la digestibilidad de la celulosa para los microorganismos y enzimas. Ejemplo de este tipo de pretratamientos en biomosas lignocelulósicas, existen en la paja de trigo con un mejoramiento de un 20 % más de producción de metano a una temperatura de 200 °C durante 10 min (Chandra et al., 2012) y mejoramiento a un 222 % del potencial bioquímico de metano, de racimos de fruta de palma a 230 °C durante 15 min (O-Thong et al., 2012).

- **Extrusión**

Es un proceso que engloba varias operaciones en una unidad. Este pretratamiento consiste en incorporar la materia prima en el extrusor para que luego sea transportada a lo largo del barril, sometido a calor de fricción, mezcla y cizallamiento durante el proceso (Camire, 1998). El efecto de la extrusión, es similar a la explosión de vapor, provoca una abrasión en el material luego de la liberación de presión que rompe las paredes celulares. Se ha encontrado que este tipo de pretratamiento logra la despolimerización de la celulosa, hemicelulosa, la lignina y proteína (Camire, 1998; Karunanithy and Muthukumarappan, 2010). Ejemplo de extrusión para cinco diferentes materiales de biomasa agrícola desde

paja a hierba, se reportan aumentos de la producción de metano en un 18-70 % después de 28 d de digestión y 9-28 % después de 90 d (Hjorth et al., 2011).

- **Irradiación**

Existen cuatro pretratamientos de irradiación que se han estudiado y estos son las microondas, ultrasonido, haz de electrones y rayos gamma, pero el más usado es la irradiación por microondas. Este método se basa en la generación de energía por campos electromagnéticos, que es dirigida para proporcionar un rápido calentamiento hacia todo el material con pequeños gradientes térmicos. Su efecto provoca un incremento en el área de la superficie, una leve despolimerización de la celulosa y la solubilidad de la hemicelulosa. Ejemplo de irradiación de microondas para biomásas, se han encontrado en paja de trigo aumentos de rendimiento del metano en un 28 % a 150 °C (Jackowiak et al., 2011; Jackowiak et al., 2011), mientras que en otros estudios se han reportado nulas variaciones en la producción de biogás con temperaturas entre 200 °C a 300 °C, y por sobre 300 °C, solamente disminuciones en el biogás (Sapci, 2013).

- **Térmicos**

Son procesos donde la biomasa se expone a altas temperaturas. La efectividad de la hidrólisis térmica dependerá del tipo de biomasa y de la utilización de temperaturas sobre 190 °C, en este último caso se puede producir un efecto de disminución de biodegradabilidad por la posible formación de compuestos recalcitrantes a esas temperaturas. Investigaciones con pretratamientos térmicos de 170 °C durante 60 min, y extracción de fenoles, han mencionado aumentos del rendimiento y producción de metano hasta 16,9 % y 6,9 % respectivamente, comparado con el control no tratado (Serrano et al., 2017).

2.3.2. Pretratamientos químicos

Este tipo de pretratamiento se basa en la utilización de sustancias químicas, como ácidos, bases y líquidos iónicos, para modificar las características físicas y químicas de la biomasa lignocelulósica. Algunos de los tratamientos que se usan son:

- **Alcalino**

Es una técnica donde se utilizan bases como el NaOH, Ca (OH)₂, KOH y NH₃ H₂O, para modificar la lignina, celulosa y/o hemicelulosa, ayudando a degradar la biomasa para los microorganismos y enzimas. Un tratamiento alcalino logra aumentar la porosidad y área superficial, produce el hinchamiento de la estructura, la alteración de la lignina, entre otros efectos (Zheng, 2014).

Para mejorar los rendimientos de biogás de las masas lignocelulósicas el tratamiento más usado es el alcalino con NaOH, donde la función de éste es la saponificación y corte de los enlaces lignina-carbohidratos (Tarkow and Feist, 1969). Se han reportado resultados de un aumento de rendimiento de metano de 112 % para la digestión anaerobia con paja de trigo tratada con NaOH al 4 %(g/g TS) a 37 °C durante 5 d (Chandra et al., 2012) o un aumento del 47 % en el potencial bioquímico del metano para paja de trigo tratada con NaOH al 10%(g/gTS) a 40 °C durante 24 h (Sambusiti et al., 2012). No obstante, el uso del NaOH podría ser el causante de alguna inhibición en el proceso de digestión anaerobia por el ion sodio, aunque se han desarrollado procesos integrados de pretratamientos y reciclaje de NaOH para contrarrestar estos efectos para los casos de orujo de uva y paja de arroz (Chen, 2012).

- **Ácido**

Es un pretratamiento que utiliza ácidos a baja temperatura o ácidos diluidos en alta temperatura. Su efecto aumenta significativamente la degradación microbiana y la hidrólisis enzimática de la celulosa. Se usan ácidos orgánicos e inorgánicos incluidos ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, siendo este último el más mencionado. Sin embargo, estos químicos, aunque son eficaces en la hidrólisis de la celulosa, son considerados tóxicos, corrosivos y de alto costo de implementación, por lo mismo se decide ocupar ácidos diluidos con más frecuencia. Como los costos asociados a la operación, inversión y administración son altos, además de los impactos ambientales asociados, se considera aun más bajo el potencial de que se use el pretratamiento de ácido diluido como opción comercial (Zheng, 2014).

- **Otros**

Se encuentran los pretratamientos de: líquidos iónicos, oxidativos con peróxidos, ozonólisis, oxidación húmeda y explosión de vapor catalizada. Estos tratamientos no son muy utilizados, debido al alto costo de implementar o presentan dificultades por tener componentes que ayuden a la inhibición en la producción de metano (Zheng, 2014).

2.3.3. Pretratamientos biológicos

Los pretratamientos biológicos se han centrado en tres tipos de procesos que buscan el mejoramiento de la producción de biogás en la digestión anaerobia. Los procesos son del tipo fúngico, por consorcio microbiano y enzimático.

En comparación a las otras técnicas de pretratamiento como los físicos y químicos, los biológicos se presentan como un pretratamiento que necesita poca energía y condiciones operacionales más manejables, que ayudan a disminuir la generación de inhibidores en la digestión anaerobia. No obstante, las dificultades o falta de motivación en la utilización de este método en aplicaciones comerciales, se debe a largos tiempos de pretratamiento, y la competencia de carbohidratos que existe entre los microorganismos del pretratamiento y los del biogás. Es así que el objetivo principal de este método es minimizar la pérdida de carbohidratos y maximizar la eliminación de lignina de las materias primas, para la digestión anaerobia (Zheng, 2014).

2.3.4. Pretratamientos combinados

En la búsqueda de mejorar la producción de biogás en el proceso de digestión anaerobia para biomásas lignocelulósicas, se han planteado diferentes tipos de pretratamientos tanto químicos, físicos y biológicos. La biodegradabilidad de las biomásas lignocelulósicas está limitada por la presencia y las interacciones de la celulosa, hemicelulosa y la lignina, donde la utilización de solamente un tipo de pretratamiento no ha sido eficiente. Por lo tanto, el uso de combinaciones de pretratamientos es una opción que ha dado buenos resultados. Por ejemplo, en combinación de un pretratamiento de ultrasonido con un álcali, se obtuvo de un

35 % a 48 % más de producción de biogás que cuando se utiliza solamente un álcali, y un 67 % y 77 % más de biogás que en cualquier otro tratamiento (Wang et al., 2012).

La combinación de pretratamientos puede ser beneficiosa en cuanto a producción de biogás o utilización más completa de la biomasa, pero puede llegar a aumentar los costos del proceso. Por lo que, aparte es necesario realizar un estudio económico que permita determinar los costos de energía de producción de biogás (Zheng, 2014).

La aplicación de los diferentes tipos de pretratamientos, pero ahora, sobre residuos de la industria olivícola, se mencionaran casos en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Pretratamientos sobre residuos de la industria olivícola. Fuente: (Barrera Celis, 2016).

Condiciones	Tipo de residuo	Efectos del pretratamiento	Referencia
Pretratamiento químico: CaCO ₃ hasta una concentración de 5g/L, agitación 70 rpm durante 24 h a 30 °C.	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumento la producción de biogás en aproximadamente 52 veces respecto al residuo no tratado. Aumenta en un 67% la composición de CH ₄ (%v/v) Reducción de SV 55,66%.	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento químico: Se adiciona NaOH 2N hasta pH 12 agitación 70 rpm durante 24 h a 30 °C.	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumento la producción de biogás en aproximadamente 60 veces respecto al residuo no tratado. Aumenta en un 61% la composición de CH ₄ (%v/v) Reducción de SV 31,18%	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento biológico: Se procesa térmicamente a 100 °C, y luego el residuo fue pretratado con <i>P.ostreatus</i> .	Alpechín	Degradación del 78,3% de fenoles presentes en alpechín. Aumenta la producción de bigas en un 33 % aproximadamente.	(Fountoulakis, 2002)
Pretratamiento biológico: el residuo fue pretratado con <i>Geotrichum candidum</i> , <i>Azotobacter chroococcum</i> y <i>Aspergillus Terreus</i> .	Alpechín	Degradación del 65,6%, 90% y 94,3% respectivamente de fenoles presentes en alpechín.	(Borja R. M., 1995)
Pretratamiento ultrasónico: Dos condiciones: 8000 y 750kJ/L.	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumenta la producción de biogás en 62 y 15 veces respectivamente	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento combinado: Ultrasónico y químico 8000 kJ/L, y posteriormente se adicionan sales: CaCO ₃ y FeCl ₃ .	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumenta la producción de biogás en 46 y 25 veces respectivamente	(Ruggeri et al., 2015)

Continuación de la Tabla 2

Condiciones	Tipo de residuo	Efectos del pretratamiento	Referencia
Pretratamiento ultrasónico: 20kHz y 0,4W/ml por 10 min.	Alpechín	Aumenta la producción de CH ₄ en un 20%.	(Oz, 2015)
Pretratamiento ultrasónico: Dos condiciones: 153 y 383 kJ/L. Pretratamiento térmico: 134 °C, 20 min a 3,12 bar.	Alpechín, orujo y aguas residuales lácteas.	Pretratamiento ultrasónico: La producción de biogás Nm ³ /kgSV aumento un 9% Pretratamiento térmico: La producción de biogás Nm ³ /kgSV disminuye un 23%	(Gianico, 2013)
Pretratamiento ultrasónico: 24kHz, 200 W por 20, 40, 60, 90, 120 y 180 min	Alperujo	A 90 min aumentó la producción de CH ₄ en un 12%.	(Rincón B. B., 2014)
Pretratamiento térmico: se evalúan diferentes temperaturas (100, 120, 160 y 180 °C) y tiempos (60, 120 y 180 min).	Alperujo	A 120 °C, 180 min y 180°C, 180 min disminuye la composición de lignina en un 31% y 17,8% respectivamente. Producción de CH ₄ aumenta en 5% y 1,9 % respecto a sin pretratamiento.	(Rincón et al., 2009)
Pretratamiento enzimático “in situ” y “ex situ”. Pretratamiento térmico 4 bar por 30 min. Explosión por vapor.	Alperujo y orujo	Pretratamiento enzimático, “ex situ”, aumentó un 22% el potencial de metano. Pretratamiento térmico aumentó un 90% respecto al valor teórico. No se observaron resultados favorables con explosión por vapor.	(Ortega, 2015)
Dilución	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumento la producción de biogás en aproximadamente 38 veces respecto al residuo no tratado. Aumenta en un 44% la composición de CH ₄ (%v/v) Reducción de SV 43,87%	(Ruggeri et al., 2015)

Tabla 3. Pretratamientos para residuos de las industrias olivícolas reportados entre 2016 y 2017.

Condiciones	Tipo de residuo	Efectos del pretratamiento	Referencia
Pretratamiento Térmico: 120 °C durante 180 min en reactores CSTR, temperatura de mesófilo	Orujo	Aumento la producción de metano en 39,8% respecto al residuo no tratado. A cargas orgánicas sobre 7 g SV/ (L d) disminuyo el rendimiento del proceso.	(De la Lama, 2017)
Pretratamiento Térmico: 170 °C durante 60 min y extracción de fenoles	Alperujo	Aumento del rendimiento y producción de metano hasta 16,9% y 6,9% respectivamente, comparado con el no tratado. Aumento del rendimiento y producción de metano hasta 44,1% y 103% respectivamente, comparado con el no tratado, correspondiente a la fracción líquida sin fenoles.	(Serrano et al., 2017)
Pretratamiento térmico: 65 °C durante 90 min	Alperujo (separación fase líquida y fase sólida luego del pretratamiento)	Mejora biodegradabilidad en un 37% y la producción de metano hasta el 34%.	(Serrano et al., 2017)
Pretratamiento explosión de vapor a 200 °C y 1,57 MPa por 5 min	Alperujo (separación en fracción líquida y sólida luego del pretratamiento)	Fracción líquida incremento el rendimiento de metano en un 60,9% (589±42 mL CH ₄ /g SV _{added}) con respecto al no tratado (366±4 mL CH ₄ /g SV _{added}). Fracción sólida disminuyo el rendimiento de metano en un 28,1%(263±1 mL CH ₄ /g SV _{added}) con respecto al no tratado.	(Rincón et al., 2016)
Pretratamiento: Ultrasonido -(17 °C por 30 min) Térmico -(120 °C por 3h) -(70rpm a 30 °C por 24h) Químico -(NaOH pH 12 por 24 h a 30 °C) -(CaCO ₃ 5g/L por 24 h a 30 °C) Térmico-químico -(CaCO ₃ 5g/L por 3 h a 120 °C) -(NaOH pH 12 por 3 h a 120 °C)	Alperujo (dos zonas de producción norte y sur)	<u>ALPERUJO SUR</u> Aumento la productividad de metano en 7,3 % (CaCO ₃ , 120 °C, 3h), 9,6% (Ultrasonido), 12,7% (CaCO ₃ , 30 °C, 24h), 13,3% (30 °C, 24h), 20,9% (120 °C, 3h), 27,4% (NaOH, 120 °C, 3h) y 34,5% (NaOH, 30 °C, 24h). Solo NaOH a 30 °C por 24h y NaOH a 120 °C por 3h presentaron diferencias significativas con el control. <u>ALPERUJO NORTE</u> Térmico y químico no tuvo efecto beneficioso. Combinación Térmica y química resulto con mejoras en la productividad del metano.	(Barrera Celis, 2016)

De la Tabla 2, se puede apreciar que la mayoría de los pretratamientos se realizaron en el residuo del tipo orujo y alpechín, por otro parte son pocos los que se dedican a estudiar el alperujo. Estos pretratamientos son del tipo químico, físico y biológico, siendo los físicos y químicos los más repetidos.

La Tabla 3, se observa que en los últimos años han aumentado la publicación de escritos sobre alperujo. Estos se centraron en pretratamientos térmicos, donde se han reiterado buenos resultados con este tipo de residuo.

3. Objetivos

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es estudiar los efectos de la aplicación de pretratamientos térmico-químicos individuales y combinados, sobre residuo de la industria olivícola y en la digestión anaerobia.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el efecto de un pretratamiento a alta (120 °C) y baja (30 °C) temperatura.
- Analizar el efecto de un pretratamiento combinado térmico y químico, por medio de la aplicación de hidróxido de sodio a distintas temperaturas: alta (120 °C), baja (30 °C) y ambiental (20 °C).
- Analizar el efecto del tiempo aplicación de los pretratamientos, evaluando entre 2 y 4 h para pretratamientos de alta temperatura, entre 3 y 48 h para pretratamientos de baja temperatura y entre 5 y 90 min para tratamiento a temperatura ambiente.

4. Materiales y métodos

4.1. Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental se dividió en tres etapas: 1) aplicación de pretratamientos, 2) caracterización de alperujo y 3) digestión anaerobia.

4.1.1. Aplicación de pretratamientos

Con el objetivo de estudiar los efectos de los pretratamientos térmicos y químicos sobre el residuo, se describe el siguiente diseño experimental.

Dentro de los diferentes tipos de pretratamientos térmicos y químicos de la literatura, esta investigación se centró en las variables de temperatura, tiempo y adición de hidróxido de sodio (NaOH) para ser analizadas. Para lo cual, se establecieron tres tipos de pretratamientos:

- 1) Térmico
- 2) Térmico-químico
- 3) Químico.

En el pretratamiento térmico, en cuanto a temperatura y adición de NaOH, se trabajó con una temperatura alta (120 °C) y baja (30 °C) sin NaOH, para el pretratamiento térmico-químico se tuvo con las mismas condiciones de temperatura, pero con adición de 2N de NaOH y el pretratamiento químico, solamente agregó NaOH a temperatura ambiente. Por último, se tiene un control, que correspondió al alperujo sin pretratar.

Para analizar el tiempo de aplicación de cada pretratamiento, se revisaron estudios anteriores para obtener rangos de tiempos adecuados. De estos estudios, se mostraron buenos resultados en pretratamientos térmicos-químicos a tiempos de 24 h, para temperaturas de 30 °C, y 3 h para 120 °C (Barrera Celis, 2016). Entonces en la evaluación de la efectividad del tiempo, para estos tres grupos de pretratamientos se propuso:

- Un tiempo de análisis de 2, 3 y 4 h, para temperatura de 120 °C
- Un tiempo de 3, 6, 12, 24 y 48 h, para la temperatura de 30 °C
- Un tiempo de 5, 60 y 90 min para el pretratamiento químico.

En resumen, para este procedimiento experimental, las condiciones de los pretratamientos fueron las siguientes:

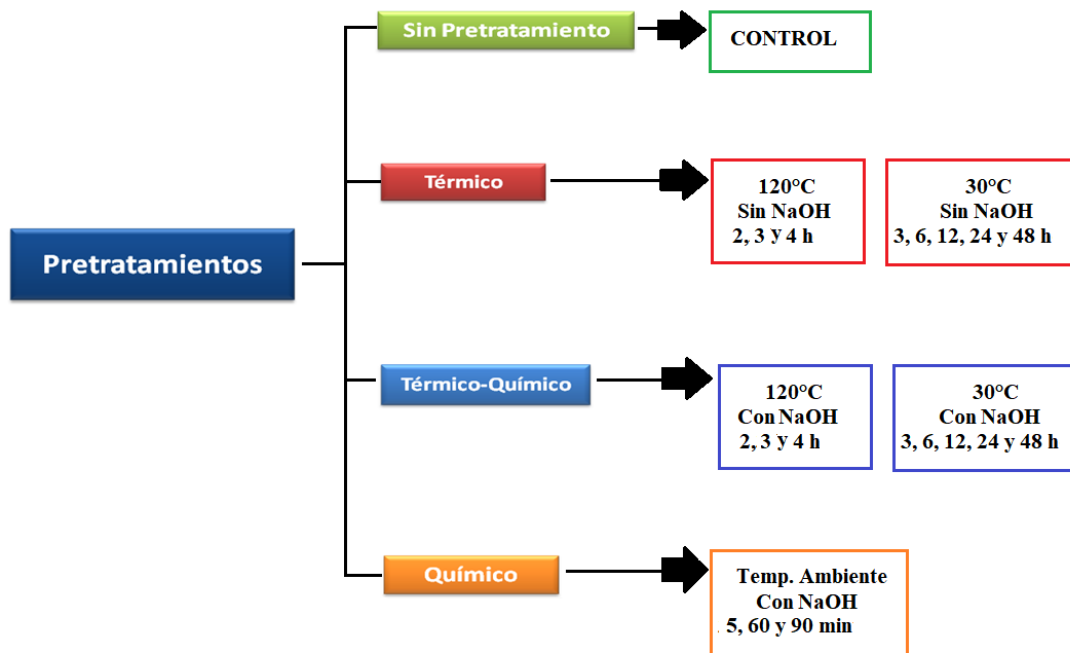


Figura 6. Esquema de los pretratamientos aplicados sobre el alperujo.
Fuente: Elaboración propia.

4.1.2. Caracterización del alperujo

Luego de que el residuo pasó por los diferentes pretratamientos, se efectuó la caracterización, proceso que se realizó por medios de métodos analíticos de cuantificación de carbohidratos, proteínas, sólidos totales y volátiles. El propósito de esta etapa fue exponer los efectos de las diferentes condiciones de operación del estudio sobre el residuo.

4.1.3. Digestión anaerobia

La digestión anaerobia, corresponde a realizar ensayos de potencial bioquímico de metano (PBM) o en inglés *Biochemical Methane Potential* (BMP), donde se mide la producción de biogás; a partir de un compuesto determinado. Este proceso ocupó el residuo pretratado y se realizó en paralelo a la etapa de caracterización del alperujo. Por último, cuando finalizó el proceso de digestión anaerobia de cada residuo (con o sin pretratamiento), al producto (lodo final), se le realizó una caracterización con el método analítico de ácidos grasos volátiles (AGV).

En resumen, las tres etapas descritas anteriormente se pueden observar en la Figura 7.

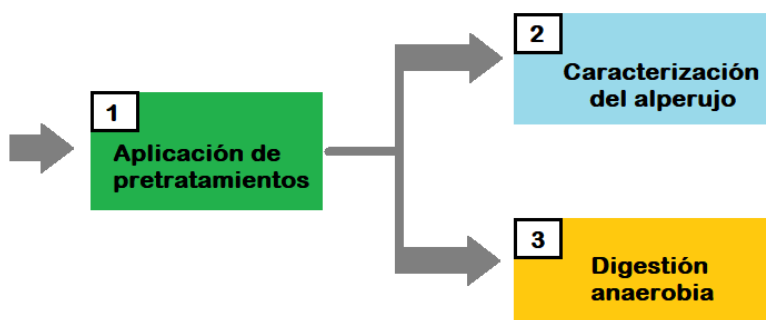


Figura 7. Procedimiento experimental general.
Fuente: Elaboración propia.

4.2. Materiales

A continuación se presenta los detalles del residuo e inóculo utilizados en el estudio, mientras que los reactivos y equipos se detallan en la sección de anexo A.1.

4.2.1. Residuo o sustrato

El residuo utilizado fue proporcionado por la almazara de la empresa Valle Arriba S.A. (fundo Pelenquén), en la comuna de Malloa, VI región de Chile. Este residuo denominado alperujo, se generó por medio de un proceso de extracción de aceite de oliva de dos fases, y correspondió a una variedad de aceituna del tipo arbequina.

4.2.2. Inóculo anaerobio

El inóculo anaerobio utilizado proviene de un reactor industrial de una de las plantas de EcoRiles. Específicamente, de un reactor que trata las aguas residuales de una planta de producción de cerveza.

4.3. Pretratamientos

En cada uno de los pretratamientos se utilizó como recipiente de experimentación matraces Erlenmeyer de 100 mL, sellados con un tapón de algodón y film plástico. Este tapón se fabricó con algodón hidrofóbico envuelto en gasa y amarrado con lana.

Los procedimientos realizados se describen a continuación:

4.3.1. Control

Del residuo almacenado a 4 °C, se introdujeron 20 g al matraz Erlenmeyer.

4.3.2. Pretratamiento térmico a alta temperatura

Se introdujeron al matraz Erlenmeyer 20 g del residuo almacenado, luego se sometió a 120 °C en una autoclave por 2, 3 o 4 h, dependiendo el tiempo que se estuviera evaluando. Cabe mencionar que durante el proceso, el tiempo de calentamiento del autoclave fue de 1 h y el de enfriamiento de 30 min. Para terminar, el matraz Erlenmeyer se refrigeró a 4 °C.

4.3.3. Pretratamiento térmico a baja temperatura

Se introdujeron al matraz Erlenmeyer 20 g del residuo almacenado, luego se sometió a 30 °C en un Shaker con una agitación 70 rpm durante 3, 6, 12, 24 o 48 h, dependiendo el tiempo que se estuviera evaluando. Una vez terminado el pretratamiento el matraz Erlenmeyer se refrigeró a 4 °C.

4.3.4. Pretratamiento térmico-químico a alta temperatura

El residuo almacenado se llevó a pH 12 con una solución 2N de NaOH, luego se dosificó 20 g en el matraz Erlenmeyer, y se puso en el autoclave a 120 °C por 2, 3 o 4 h,

dependiendo el tiempo que se estuviera evaluando. Al término del proceso, se ajustó el residuo pretratado a pH 7, con una solución 2N de HCl, y se refrigeró a 4 °C.

4.3.5. Pretratamiento térmico-químico a baja temperatura

El residuo almacenado se llevó a pH 12 con una solución 2N de NaOH, luego se introdujeron 20 g en el matraz Erlenmeyer, y se puso en el Shaker a 30 °C con una agitación a 70 rpm por 3, 6, 12, 24 o 48 h, dependiendo el tiempo que se estuviera evaluando. Al término del proceso, se ajustó el residuo pretratado a pH 7, con una solución 2N de HCl, y se refrigeró a 4 °C.

4.3.6. Pretratamiento químico

El residuo almacenado se llevó a pH 12 con una solución 2N de NaOH, luego se introdujeron 20 g en el matraz Erlenmeyer, y se expuso a temperatura ambiente (20 °C) durante 5, 60 y 90 min, dependiendo el tiempo que se estuviera evaluando. Al término del proceso, se ajustó el residuo pretratado a pH 7, con una solución 2N de HCl, y se refrigeró a 4 °C.

4.4. Caracterización

Luego de efectuar los pretratamientos antes descritos, se realizó el proceso de caracterización a los residuos pretratados, el inóculo y los digestatos, por medio de los métodos analíticos que se presentaran a continuación.

4.4.1. Métodos analíticos

Para observar el efecto de los pretratamientos sobre el residuo, se realizaron los análisis que permitieron cuantificar: los sólidos totales y volátiles, proteínas y carbohidratos a los residuos pretratados y al residuo sin pretratar (control). Además, para saber cuánto inóculo introducir en los digestores se realizó los sólidos totales y volátiles al inóculo. Por último, para detectar si ocurrió algún aumento en la concentración de los AGV en los digestatos, se realizaron los análisis de ácidos grasos volátiles.

A continuación se describirá cada uno de los análisis realizados:

Sólidos totales (ST): Este método consistió en secar la muestra de análisis por 24 h dentro de una estufa a 105 °C (American Public Health Association, 1999). Por medio de este análisis, se determinó la cantidad de sólidos totales y humedad que poseía el residuo y el inóculo.

Sólidos volátiles (SV): Luego de secar la muestra en estufa a 105 °C por 24 h, ésta se calcinó por 24 h en una mufla a 550 °C (American Public Health Association, 1999). Con esto, se pudo determinar la cantidad de materia inorgánica y orgánica estructural del residuo y el inóculo.

Proteínas (Prot_s): se midieron las proteínas por medio del método de Bradford (Bradford, 1976). Este análisis se basa en la propiedad del colorante coomassie azul brillante G-250 de unirse a proteínas, desplazándose su máximo de absorción de 465 nm a 595 nm. El colorante posee afinidad con los aminoácidos básicos y aromáticos. Por lo cual, se pudo determinar el contenido de proteínas totales dentro del extracto del residuo.

Carbohidratos (CH_s): se midieron a través del método de Dubois (Dubois, 1956). Este análisis se basa en la hidrólisis de los azúcares con ácido sulfúrico, que con ayuda del fenol y el sulfato de hidracina, se forma furfural o hidroximetilfurfural dando un color amarillo que se cuantifica a 490nm en el espectrofotómetro. Con esto se pudo determinar los monosacáridos, oligosacaridos, polisacáridos y sus derivados, más los metil éteres con grupos reductores libres por método Fenol-Sulfúrico que se encontraron en el extracto del residuo.

Ácidos grasos volátiles (AGV): se midieron por medio de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) (Vasconcelos L., 2011). En este análisis los AGV se analizaron mediante detector ultravioleta (UV) a 210 nm. Con esto se pudo determinar el contenido de ácido acético, propiónico, isobutírico, y butírico producidos durante la fermentación anaerobia para los digestatos.

Para poder aplicar los métodos analíticos antes descritos fue necesario preparar las muestras, siendo el residuo, inóculo y digestato preparados de la siguiente manera:

Residuo sin y con pretratamiento

Se preparó una fase total para los análisis de Sólidos Totales/Sólidos Volátiles y una fase soluble para los carbohidratos y proteínas. La fase total constó del residuo sin ninguna modificación, mientras que la fase soluble fue extracto del residuo. Este extracto se preparó agregando 50 mL de agua destilada al matraz Erlenmeyer con el residuo, se agitó a 150 rpm a 10 °C por 1 h en el Shaker, luego se centrifugó en tubos falcón a 5000 rpm a 10 °C por 10 min y finalmente el sobrenadante se filtró por un poro 0,45 µm. El filtrado se almacenó en pocillos de plástico de 60 mL y se refrigeró a 4 °C hasta su análisis.

Inóculo

Se preparó una fase total para los análisis de ST/SV, donde la fase total constó del inóculo sin ninguna modificación

Digestato

Se separó el digestato dejando el líquido sobrenadante en un pocillo plástico. Luego, este líquido se centrifugó en tubos falcón a 3000 rpm por 5 min a 10 °C, y después el líquido sobrenadante del falcón se filtró por un poro 0,22 µm para finalmente ser almacenado dentro de viales de 1,5 mL. Estos viales se guardaron refrigerados a 4 °C hasta su análisis.

4.5. Digestión anaerobia

Para evaluar la digestión se utilizaron los ensayos de Potencial Bioquímico de Metano basados en la literatura (Angelidaki, 2009). Donde las condiciones de operación que se trabajaron fueron:

- Concentración de inóculo de 10 g SV/ L y un pH para el inóculo de 7
- Razón $S_o/X_o = 0,5$ (Rincón et al., 2013)
- Temperatura de 30 °C.

En la preparación de los digestores, se utilizaron botellas serum de 120 mL con tapones de goma y sellos de aluminio, tal como se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Botella Serum 120 ml para la digestión anaerobia.

Fuente: Elaboración propia

El volumen que se utilizó para que ocurriera la reacción dentro del digestor fue de 60 mL, donde los pasos de preparación para la digestión anaerobia fueron los siguientes:

1. Sustrato, que corresponde al residuo pretratado en una razón $S_o/X_o = 0,5$
2. Inóculo más micro y macronutrientes, donde el inóculo se ajustó a pH 7 y ,dentro de la botella, debía alcanzar la concentración de 10 g SV/L, mientras que los micro y macronutrientes debían tener una concentración de 1 mL/L inóculo (Nieto Diez, 2006)
3. Buffer (NaHCO_3), de concentración 2 g NaHCO_3 /L dentro de la botella
4. El agua para completar el volumen de 60 mL
5. Cerrar las botellas y dejar en ambiente anaerobio (con N_2 por 5 min por botella)
6. Introducir a la incubadora por 1 h sin agitación a 30 °C
7. Desgasificar, mezclar e introducir al roller.

Además, cada vez que se realizó la preparación de las botellas para la digestión, junto con el control, se agregaron dos botellas sin residuo, que fueron llamados blancos. Estos blancos se utilizaron para determinar la producción de biogás que genera solamente el inóculo. Por lo tanto, a cada producción de biogás de los residuos con pretratamiento, se le restó lo producido por el inóculo.

Para los ensayos de BMP se consideró un tiempo de 30 d de digestión, donde el roller mantuvo a los digestores en agitación constante y a una temperatura de 30 °C.

Durante la digestión se midió de forma periódica la presión y composición de los gases. La presión se midió por medio de un transductor de presión y la composición se obtuvo por medio del análisis de una muestra del gas del digestor en el cromatógrafo de gases. Con la presión de la botella y su composición se calculó la cantidad de metano que se produjo en la botella, utilizando la siguiente ecuación (3):

$$\Delta V^0 = \frac{\Delta P * \Delta V}{T} * \frac{T^0}{P^0} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde

ΔV^0 : Volumen a condición estándar [mL]

P^0 : Presión a condición estándar, 1 [atm]

T^0 : Temperatura a condición estándar, 273 [K]

ΔV : Volumen disponible en la botella [mL]

ΔP : Presión experimental [atm]

T : Temperatura experimental, 30 [°C] o 303 [K]

Después de obtener el volumen de metano producido, se determinó la cantidad de metano por gramo de sólido volátil que se agregó a cada digestor. Lo anterior, se conoce como productividad y con ello se compararon los pretratamientos.

4.5.1. Análisis energético

Al finalizar la digestión anaerobia se realizó un análisis energético a los distintos pretratamientos, con el objetivo de analizar dos distintas opciones. Lo que buscó este análisis es balancear la producción de metano con el requerimiento energético, de modo que se pudiera encontrar información adicional que permita comparar los pretratamientos.

En el análisis energético se consideró, primero el calor (Q) que absorbe el residuo para llegar a la temperatura del pretratamiento y en segundo lugar, el flujo de calor ($\dot{Q}$) que se necesita para mantener ésta temperatura. Así que para el cálculo de Q se establece la siguiente ecuación (Cengel, 2007):

$$Q = m_a \cdot c_p \cdot \Delta T = m_a \cdot c_p (T - T_{Residuo}) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde

m_a : Masa de residuo pretratado [Kg]

C_p : Calor específico del residuo [J / Kg °C]

T : Temperatura del pretratamiento [°C]

T_{residuo} : Temperatura inicial el residuo [°C]

Se supuso una temperatura inicial del residuo de 20 °C. Además, para comparar los pretratamientos, se calculó una razón entre los resultados de la ecuación 4, por lo que se debieron dividir las ecuaciones entre sí, como por ejemplo Q_1/Q_2 .

En el siguiente paso se calculó $\dot{Q}$, que es la cantidad de calor transferido por unidad de tiempo, donde se obtuvo el calor necesario para mantener la temperatura por el tiempo de aplicación del pretratamiento, por lo cual la ecuación fue (Cengel, 2007):

$$\dot{Q} = h \cdot A_s \cdot \Delta T = h \cdot A_s (T_s - T_{\infty}) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde

h : Coeficiente de transferencia de calor por convección [W/m² °C]

A_s : Área de transferencia de calor [m²]

T_s : Temperatura de la superficie del equipo [°C]

T_{∞} : Temperatura del medio ambiente [°C]

Para la ecuación (5) se supuso que:

- La transferencia de calor entre la superficie del equipo calefactor y el medio ambiente, se realizaría por convección
- El área de transferencia de calor fuera igual para los todos los pretratamientos
- La temperatura de la superficie fuera la temperatura de pretratamiento
- La temperatura del medio ambiente es igual a 20 °C

Para el cálculo de h , se consideró que el calor que pretrataría al residuo se transfirió por la pared del equipo, calentando el fluido interior por diferencias de densidades. Por lo tanto, se utilizarían correlaciones de convección natural para calcular las pérdidas de calor, los que arrojarían valores promedios de coeficientes convectivos (Frederick, 2006).

Entonces se obtuvo la siguiente fórmula:

$$Nu_L = \frac{hL}{k} = C(Gr_L \cdot Pr)^n \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde

Nu: Número Nusselt [-]

h: Coeficiente de convección [W/m² °C]

Gr: Número de Grashof [-]

Pr: Número de Prandlt [-]

L: Diámetro externo del equipo [m]

K: Conductividad térmica del material [W/m °C]

C: 0,59 y n: 0,25 para régimen laminar.

Siendo Gr y Pr definidos de la siguiente manera:

$$Gr_L = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde

L: Dimensión vertical del cuerpo del fluido [m]

ΔT: Variación de temperatura entre la pared y el fluido [°C]

β: Coeficiente de expansión térmica del fluido [1/°C]

g: Aceleración de gravedad [m/s²]

ν: Viscosidad cinemática [m²/s]

α: Difusividad térmica [m²/s]

Entonces para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección se combinaron las ecuaciones (6), (7) y (8) esto quedo igual a:

$$h = \frac{[(Gr_L \cdot Pr)^n] \cdot C \cdot k}{L} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Finalmente, una vez que se obtuvo $\dot{Q}$ se multiplicó por el tiempo de pretratamiento (t), para obtener el calor necesario para mantener la temperatura del pretratamiento durante el tiempo del tratamiento, denominándolo como Q' . Por último, al igual que en el cálculo de Q , se realizó una razón entre los pretratamientos, para poder compararlos.

4.6. Análisis de datos

Para todos aquellos datos obtenidos donde se necesitó determinar si existió diferencias significativas entre cada valor, se le realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un 95 % de confianza. Esta técnica se desarrolló por medio del programa Excel 2007.

5. Resultados y discusiones

5.1. Caracterización del residuo sin pretratamiento

Estado inicial del residuo

Para observar los efectos causados por los pretratamientos sobre el residuo de la industria olivícola, se realizó una caracterización al residuo sin pretratar. Los resultados de esta caracterización se encuentran en la Tabla 4, pero solamente los datos de sólidos volátiles y totales, proteínas y carbohidratos serán ocupados como referencia o control, en la sección 5.2 de pretratamiento.

Tabla 4. Datos de la caracterización del residuo olivícola, antes del pretratamiento.

Parámetros	Alperujo
pH	4,68
ST [g/g]	0,21 ($\pm 0,01$)
SV [g/g]	0,20 ($\pm 0,01$)
Humedad [%]	79,2 ($\pm 0,572$)
CH _s [mg/L]	1,59 ($\pm 0,085$)
Prot _s [mg/L]	0,18 ($\pm 0,041$)

Al comparar algunas de las características del alperujo estudiado, con otros residuos olivícolas de la literatura, ver Tabla 5, se tiene lo siguiente:

Tabla 5. Datos de composición de otros residuos de la industria olivícola.

Residuo	Composición	Referencia
Orojo de oliva	Densidad (kg/m^3) $969,50 \pm 41,2$ / pH $6,75 \pm 0,05$ / TS (g/l) $331,33 \pm 6,81 \approx$ (g/g) 0,342 / VS (g/l) $305,60 \pm 6,18 \approx$ (g/g) 0,315	(Ruggeri et al., 2015)
Alpechín	Densidad (kg/m^3) $989,40 \pm 5,31$ / pH $4,86 \pm 0,01$ / TS (g/l) $12,04 \pm 0,02 \approx$ (g/g) 0,012 / VS (g/l) $7,49 \pm 0,21 \approx$ (g/g) 0,007	(Ruggeri et al., 2015)
Alperujo	pH $4,9 \pm 0,2$ / TS (g/kg) $265,0 \pm 2,6 \approx$ (g/g) 0,265 / VS (g/kg) $228,4 \pm 2,3 \approx$ (g/g) 0,228	(Rincón et al., 2013)

Se observa como el residuo utilizado de la Tabla 4, comparado a los residuos de la Tabla 5, posee características intermedias entre el orujo y alpechín, y tiene características similares a los alperujos. Por lo tanto, con una simple comparación, se puede decir que el residuo en estudio no presenta desviaciones significativas con respecto a otros residuos olivícolas.

5.2. Pretratamiento

Luego de realizado los pretratamientos del estudio, se pudieron observar dos tipos de efectos sobre el residuo, uno cualitativo y otro cuantitativo. Los efectos cualitativos, son aquellos cambios en las cualidades observables del objeto en análisis. En este caso, se pueden mencionar el color como una cualidad donde el residuo pretratado demostró diferencias con el control. El residuo sin pretratar (control) tenía un color café claro verdoso, y por su alto contenido de humedad, se podía denominar como un producto semisólido. Por lo tanto, con estas características del control, los cambios que fueron observados debido a los pretratamientos se describen a continuación:

Efectos cualitativos

- 1) **La dosificación de Hidróxido de sodio**, fue una de los efectos más notorios debido a que, en todas las muestras de un color café claro paso a un tono café oscuro.
- 2) **El tiempo de duración del pretratamiento**, causó que por la exposición prolongada, el color del alperujo se torno un café claro sin tonalidades verdosas debido a la oxidación de la muestra.
- 3) **La temperatura de tratamiento**, al aplicar temperatura ambiente, 30 °C y 120 °C, se mostró un cambio de color, donde el color café claro del residuo, perdió sus tonalidades verdes.

Para la explicación de las posibles causales de los cambios en el residuo, se utilizaron estudios anteriores relacionados con orujos, alpechines u alperujos. En lo referente a los cambios de color, y para entender por qué ocurrió se debe analizar qué es lo que atribuye esta característica al residuo. En estudios sobre el alpechín, han mencionado que el color de las aguas residuales del aceite de oliva, varía de un rojo oscuro a negro dependiendo de su estado de degradación y la procedencia de las aceitunas (Hambi et al., 1993). Para el alperujo usado en este estudio, este tendría su color café claro con tonalidades verdosas por

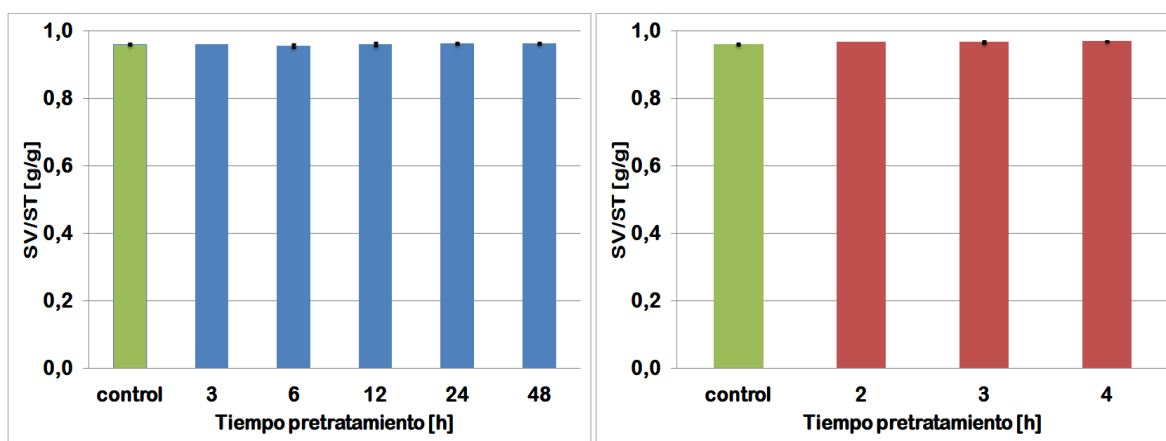
el color verde con tonos cafés de la aceituna tipo arbequina que se procesa para aceite de oliva. En lo que se refiere al cambio de color en el alperujo, éste se puede deber a dos aspectos. El primero, se refiere a una causal con una visión más celular, donde se conoce que para diferentes vegetales y frutas los compuestos que le dan color son los llamados pigmentos vegetales, conocidos como la clorofila y los carotenoides (Schoefs, 2002). La clorofila da tonalidades verdes y los carotenoides colores desde amarillo a rojo. Estos pigmentos se pueden llegar a encontrar en ciertos orgánulos de las células eucariotas vegetales como los cloroplastos (Harel and Mayer, 1979). El efecto de la exposición al oxígeno, por medio del tiempo o el envejecimiento del vegetal, produce que las células se vean afectadas de modo que las membranas de los cloroplastos se desintegran y la clorofila comienza a desaparecer, además se produce una solubilización de enzimas ubicadas en la célula, incrementando su actividad, y con ello ocurre el llamado pardeamiento enzimático que cambia de color al fruto o vegetal (Ben-shalom et al., 1977). El segundo aspecto que cambia el color del residuo, es el efecto a nivel celular que produce la temperatura y la dosificación de hidróxido de sodio. Un punto importante de lo que se menciona anteriormente, es que las células vegetales con el tiempo o la exposición al oxígeno van deteriorándose haciendo que pierda fuerza las estructuras que contienen a la célula. La temperatura como el NaOH han demostrado por medio de investigaciones, que son pretratamiento que pueden romper la pared celular y liberar material extracelular e intracelular en residuos de industrias alimenticias (Rani et al., 2012). Esto puede ser un factor que ayude a cooperar en el pardeamiento enzimático y pruebe el cambio de color del residuo, cuando se usan los pretratamientos con temperatura e hidróxido de sodio.

Efectos cuantitativos

Los efectos cuantitativos son aquellos cambios que se presentan con un valor específico, en este caso, corresponden a: los métodos de sólidos volátiles y totales, proteínas y carbohidratos. El análisis de estos efectos se presentará para los tres grupos de pretratamientos: térmico, térmico-químico y químico.

5.2.1. Pretratamiento térmico

Sólidos volátiles/sólidos totales



(a)

(b)

Figura 9. Sólidos volátiles/sólidos totales (a) Pretratamiento térmico 30 °C (b) Pretratamiento térmico 120 °C.

La Figura 9(a) se presentan los resultados de los contenidos de sólidos volátiles/sólidos totales del pretratamiento a 30 °C en los tiempos de 3, 6 12, 24 y 48 h. Esta figura no presentó ninguna diferencia significativa con respecto al control. En cuanto a la Figura 9(b), correspondiente a los resultados de contenido de SV/ST del pretratamiento a 120 °C en los tiempos de 2, 3 y 4 h, tampoco se obtuvo una diferencia significativa comparado al control. Por lo tanto, ni la temperatura ni el tiempo produjo algún cambio en el contenido de materia orgánica del residuo.

A modo de resumen, los gráficos de la Figura 9, afirmaron que la temperatura de pretratamiento a 30 °C y 120 °C, en los diferentes tiempos de aplicación de los pretratamientos térmicos, no causaron ningún cambio en la materia orgánica del residuo.

Carbohidratos

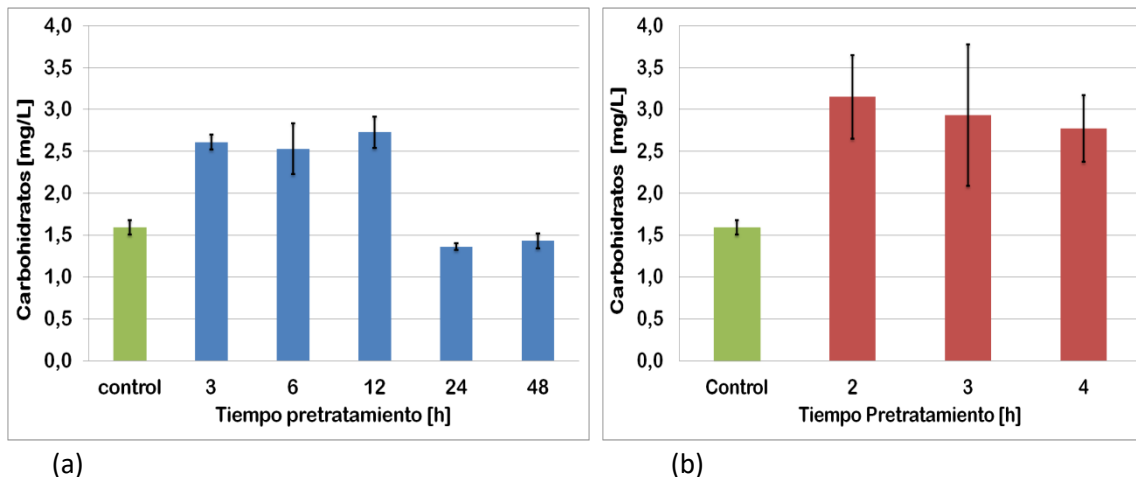


Figura 10. Carbohidratos solubles (a) Pretratamiento térmico 30 °C (b) Pretratamiento térmico 120 °C.

En la Figura 10(a) se presentaron los resultados para el pretratamiento térmico a 30 °C del método de carbohidratos. En esta figura se observa que luego de 3, 6 y 12 h se obtuvo un aumento significativo en la concentración soluble de carbohidratos, con porcentajes de aumento de solubilización de 64 %, 59 % y 71 %, respectivamente. Por otro lado, luego de 24 h de pretratamiento a 30 °C, se obtuvo una disminución de la solubilidad de forma significativa en un 14 %, mientras que para 48 h, los valores de carbohidratos fueron similares al control, por lo que, no demostraron una diferencia significativa del residuo sin pretratar.

En el caso de la Figura 10(b), correspondiente al pretratamiento de 120 °C durante 2, 3 y 4 h, se observó que los carbohidratos solubles aumentaron con respecto al control. Estadísticamente solamente los tiempos de 2 y 4 h obtuvieron una diferencia significativa con respecto al residuo sin pretratar, con aumentos de solubilización de un 98 % y 74 %, respectivamente.

A modo de resumen se puede indicar que el efecto de la temperatura provocó que los carbohidratos se solubilizaran en mayor proporción, posiblemente porque la aplicación de calor funciona como un defloculador de macromoléculas, y los tratamientos térmicos a baja temperatura promueven la solubilización y aumento en partículas de los carbohidratos (Jain, 2015). En cuanto al efecto del tiempo de aplicación de los pretratamientos, se

observó que la mayor solubilización de carbohidratos se obtuvo relativamente a tiempos menores.

Proteínas

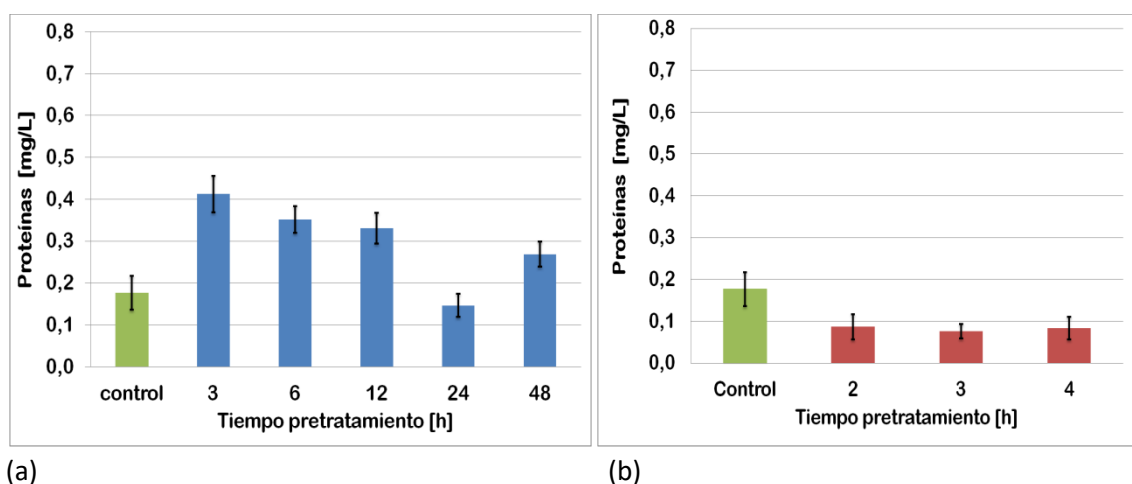


Figura 11. Proteínas solubles (a) Pretratamiento térmico 30 °C (b) Pretratamiento térmico 120 °C.

Para las proteínas solubles de la Figura 11(a), se observó que el pretratamiento a 30 °C entre los tiempos 3, 6, 12 y 48 h existió un aumento de la solubilización de las proteínas, mientras que en el punto de 24 h éstas disminuyeron. Por su parte, la mayor concentración de proteínas en orden de mayor a menor, fueron para los tiempos de 3, 6, 12 y 48 h con un porcentaje de aumento solubilización de un 134 %, 99 %, 87 % y 52 %, respectivamente. Solamente el punto de 24 h, no demostró una diferencia significativa con el control.

En el caso de las proteínas luego del pretratamiento 120 °C de la Figura 11(b), en general, se obtuvo una disminución de la solubilización de éstas para todos los tiempos analizados. Estadísticamente, la solubilización de proteínas en los tiempos de tratamiento por 2, 3 y 4 h decayeron significativamente con respecto al control, en un 51 %, 57 % y 52 % respectivamente.

En resumen, en el pretratamiento térmico, se presentó que a una temperatura de tratamiento a 30 °C las proteínas se solubilizaron en mayor proporción, comparadas al control. Sin embargo, al momento de incrementar la temperatura a 120 °C, la solubilidad disminuyó. Posiblemente, la causa del efecto de la temperatura sobre la estructura de las proteínas correspondió a una desnaturalización o la desactivación enzimática. La alta temperatura es considerada un factor desnaturalizante para la proteína, ya que destruye las interacciones

débiles y desorganiza la estructura de éstas. Al perder su estructura, esta molécula se expone a que la degraden más fácilmente las enzimas, pero puede desactivar las enzimas (Prieto Velasci, 2007) o una vez desnaturalizada la proteína, el interior hidrófobo de esta se relaciona con el medio acuoso y precipita dificultando la solubilización de las demás proteínas. Por otro lado, en cuanto al tiempo de aplicación de los pretratamientos, la concentración de las proteínas a una temperatura de tratamiento de 30 °C solamente disminuyeron al aumentar el tiempo, y en el caso de 120 °C no influyó en gran medida, debido a que en todos los tiempos se obtuvieron una disminución similar, con respecto al control.

5.2.2. Pretratamiento térmico-químico

Sólidos volátiles/sólidos totales

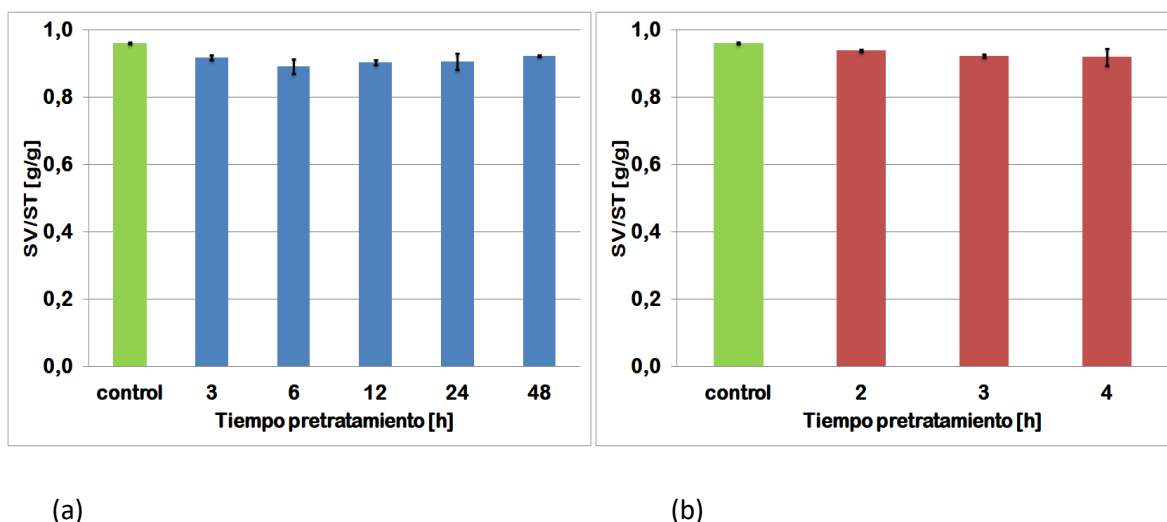


Figura 12. Sólidos volátiles/sólidos totales (a) Pretratamiento térmico-químico 30 °C (b) Pretratamiento térmico-químico 120 °C.

En la Figura 12(a) se presentaron los resultados para los sólidos volátiles/sólidos totales del pretratamiento a 30 °C con NaOH, con tiempos de duración de 3 hasta 48 h. En esta figura, se observó una disminución significativa del contenido de SV/ST en los tiempos de pretratamiento de 3, 6, 12, 24 y 48 h, con un porcentaje de disminución de 4,4 %, 7,1 %, 6 %, 5,7 % y 4 %, respectivamente comparado al control.

El pretratamiento de 120 °C con NaOH de la Figura 12(b), no demostró ninguna diferencia significativa en contraste al control. Conforme a estos resultados y lo obtenido en los

SV/ST de los pretratamientos térmicos de la sección 5.2.1, se obtuvo lo siguiente sobre los SV/ST:

- La temperatura de pretratamiento a 30 °C y 120 °C, sin NaOH, no provocó cambios positivos o negativos sobre el contenido de la materia orgánica del residuo.
- El tiempo de aplicación de los pretratamientos, no influyó en el contenido de SV/ST.
- En la adición de NaOH, se observó que para la temperatura a 120 °C, no resultó en ningún efecto significativo sobre el contenido de SV/ST, mientras que hubo una disminución cuando se trató con la temperatura a 30 °C.

Carbohidratos

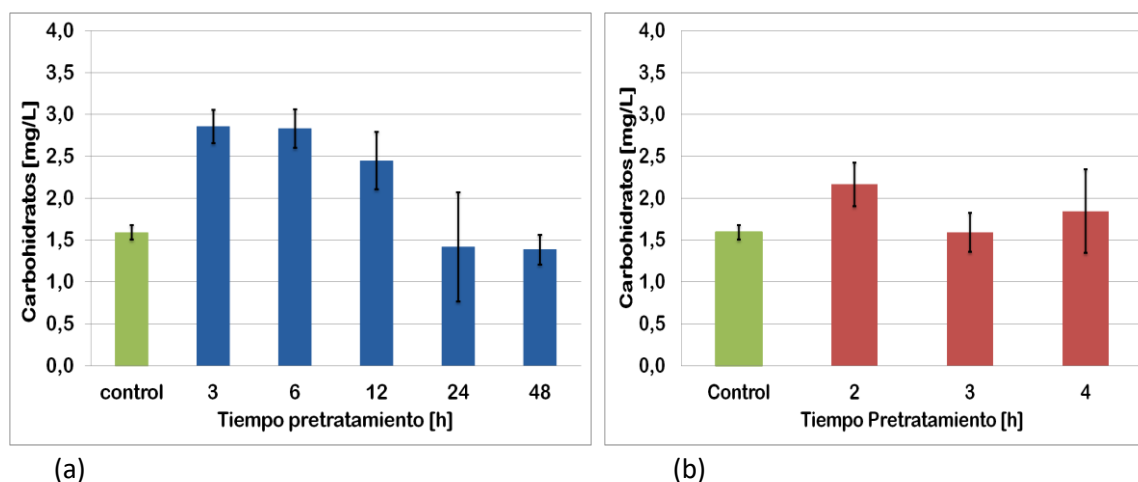


Figura 13. Carbohidratos solubles (a) Pretratamiento térmico-químico 30 °C (b) Pretratamiento térmico-químico 120 °C.

En la Figura 13(a) se presentaron los resultados de los carbohidratos solubles luego de realizar pretratamiento térmico-químico a 30 °C con NaOH. De éstos se observó aumentos en el contenido de carbohidratos fácilmente extraíbles, con respecto al control. Los tiempos de 3, 6 y 12 h provocaron un aumento de solubilización de carbohidratos en un 80 %, 78 % y 54 % respectivamente, mientras que para los casos de 24 y 48 h, no se obtuvieron variaciones significativas.

El pretratamiento a 120 °C con NaOH de la Figura 13(b) presentó luego de 2 h una diferencia significativa en la solubilización de carbohidratos, correspondiente a un 36 % respecto al control. Luego de 3 y 4 h de tratamiento no se obtuvo cambios significativos.

En resumen, de los resultados de carbohidratos del pretratamiento térmico de la sección 5.2.1 y lo obtenido en el pretratamiento térmico-químico, se obtuvo que:

- La temperatura de pretratamiento, tanto para 30 °C y 120 °C la solubilidad de los carbohidratos aumentó significativamente, respecto al control.
- La duración de cada pretratamiento, afecta significativamente, por lo que los mayores resultados de solubilidad se encontraron en los rangos más bajos de tiempos, es decir, a medida que aumentó el tiempo de pretratamiento la solubilidad de los carbohidratos disminuyó.
- La adición de NaOH, presentó aumento de la solubilidad de carbohidratos para la temperatura de 30 °C, mientras que para la temperatura de tratamiento a 120 °C, los carbohidratos disminuyeron su solubilidad comparada a los resultados obtenidos por el pretratamiento térmico.

Proteínas

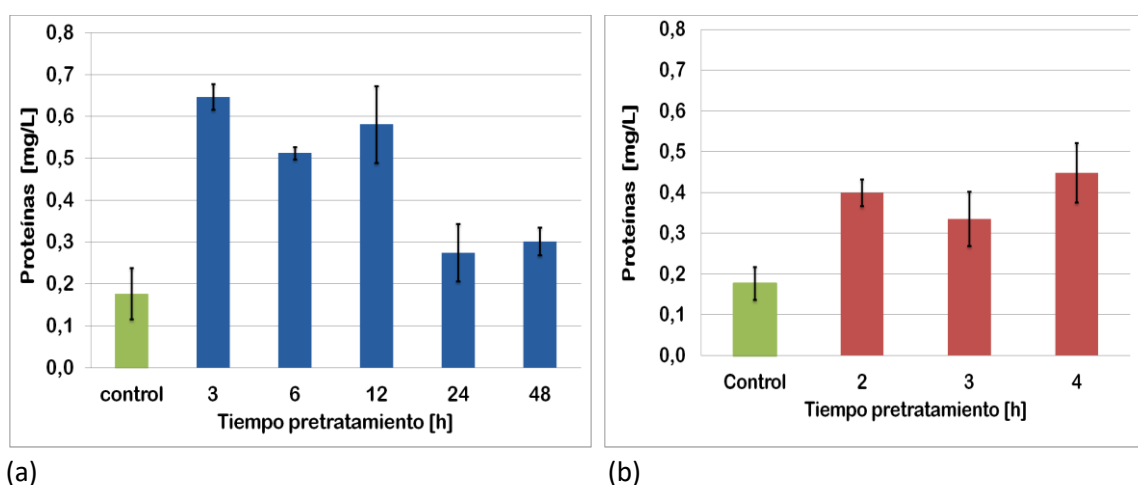


Figura 14. Proteínas solubles (a) Pretratamiento térmico-químico 30 °C (b) Pretratamiento térmico-químico 120 °C.

Para la Figura 14(a) se presenta los resultados de las proteínas solubles del pretratamiento térmico-químico, a 30 °C con NaOH, donde se obtuvo que la concentración de las proteínas

se incrementaron. El tiempo de duración del pretratamiento provocó un aumento de solubilidad de proteínas, en un 266 %, 189 %, 228 % y 70 % para 3, 6, 12 y 48 h, respectivamente. Por otro lado, el tiempo de aplicación de 24 h aumentó el contenido de proteínas, pero no lo suficiente como para obtener una diferencia significativa respecto al control.

Para el pretratamiento a 120 °C con NaOH de la Figura 14(b), se obtuvo que el tiempo de aplicación incrementó significativamente los valores de solubilidad de proteínas, comparado al control. Este aumento correspondió a un 126 %, 90 % y 153 % más de solubilidad para 2, 3 y 4 h, respectivamente.

En resumen, de los resultados de proteínas del pretratamiento térmico de la sección 5.2.1 y lo obtenido en el pretratamiento térmico-químico, se obtuvo que:

- La temperatura de pretratamiento a 30 °C tiene un efecto positivo sobre la solubilidad de proteínas, mientras que a 120 °C, se obtiene una disminución de la concentración de proteínas, probablemente por una desnaturalización.
- La duración de cada pretratamiento, afecta positivamente la solubilidad de las proteínas, donde en pretratamientos térmico y térmico-químico a 30 °C se obtuvo mayores concentraciones de proteínas a menores tiempos de tratamiento.
- La adición de NaOH, provocó un efecto positivo en ambas condiciones de temperatura, debido a que aumentaron las solubilidades de proteínas en mayor proporción de lo obtenido con el pretratamiento térmico. Los porcentajes de aumento de solubilidad de proteína para el pretratamiento térmico-químico a 30 °C por 3, 6, 12 y 48 h fue de un 56,7 %, 45,6 %, 75,7 % y 11,8 % con respecto al valor de proteína del pretratamiento térmico a 30 °C, mientras que para el pretratamiento térmico-químico a 120 °C por 2, 3 y 4 h fue de un 126,4 %, 342,3 % y 435,4 %, respecto a las proteínas del pretratamiento térmico a 120 °C. Posiblemente, debido a que el pretratamiento alcalino provocó el llamado hinchamiento de la biomasa, con lo que vuelve a la materia orgánica más accesible a los microorganismos (Cardona

Alzate, 2009). Por lo tanto, el aumento observado en el contenido de proteínas de los pretratamientos térmico-químicos, se podría deber a la incorporación de NaOH.

5.2.3. Pretratamiento químico

Sólidos volátiles/sólidos totales

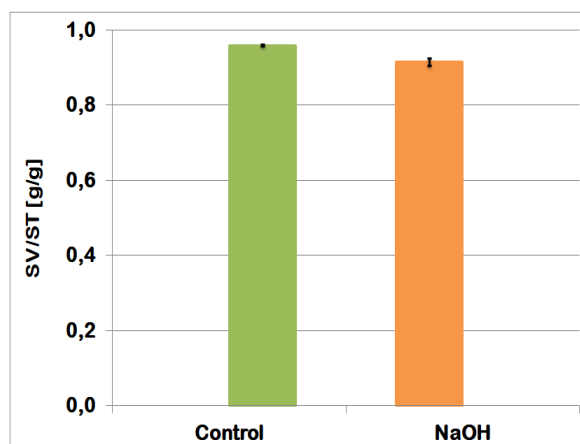


Figura 15. Sólidos volátiles/ sólidos totales. Pretratamiento químico a temperatura ambiente.

Para el pretratamiento químico de la Figura 15, a temperatura ambiente y con la adición de NaOH durante 1 h, se obtuvo un cambio significativo en el contenido de SV/ST con un porcentaje de disminución de un 4,6 %, respecto al control. Por lo tanto, disminuyó la cantidad de materia orgánica disponible del residuo.

Carbohidratos

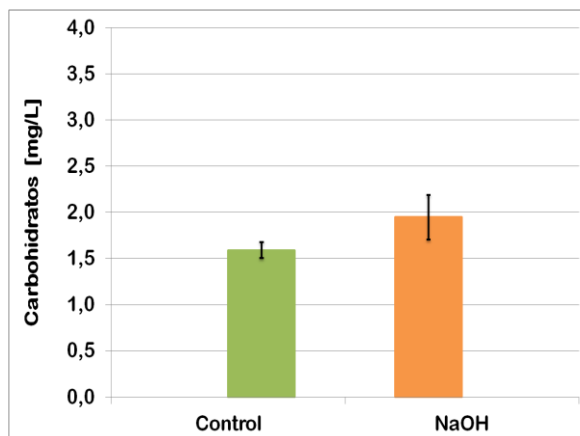


Figura 16. Carbohidratos solubles. Pretratamiento químico a temperatura ambiente.

Para los carbohidratos solubles del pretratamiento químico de la Figura 16, a temperatura ambiente y con la adición de NaOH, se observó un aumento de la solubilidad de los carbohidratos, de un 23 % respecto al control. Sin embargo de los resultados obtenidos, el aumento observado no correspondió a una diferencia significativa, por lo que no es posible indicar diferencia.

Proteínas

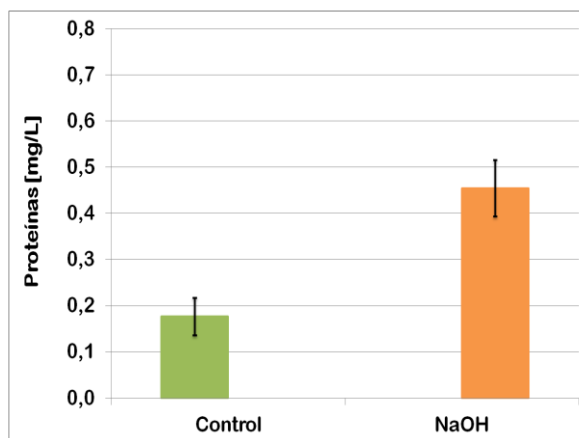


Figura 17. Proteínas solubles. Pretratamiento químico a temperatura ambiente.

En la Figura 17 del pretratamiento químico a temperatura ambiente y con la adición de NaOH, se obtuvo un cambio significativo en la solubilización de proteínas. Este cambio fue un aumento de un 157 %, respecto al control. Lo que demostró un efecto favorable del NaOH sobre la solubilización de proteínas del residuo.

Cabe mencionar, que los valores de proteínas obtenidos a temperatura ambiente y con una h de pretratamiento con NaOH, fueron mayores a los valores registrados de los pretratamientos térmicos.

5.3. Digestión anaerobia

5.3.1. Pretratamiento térmico

Térmico a 30 °C

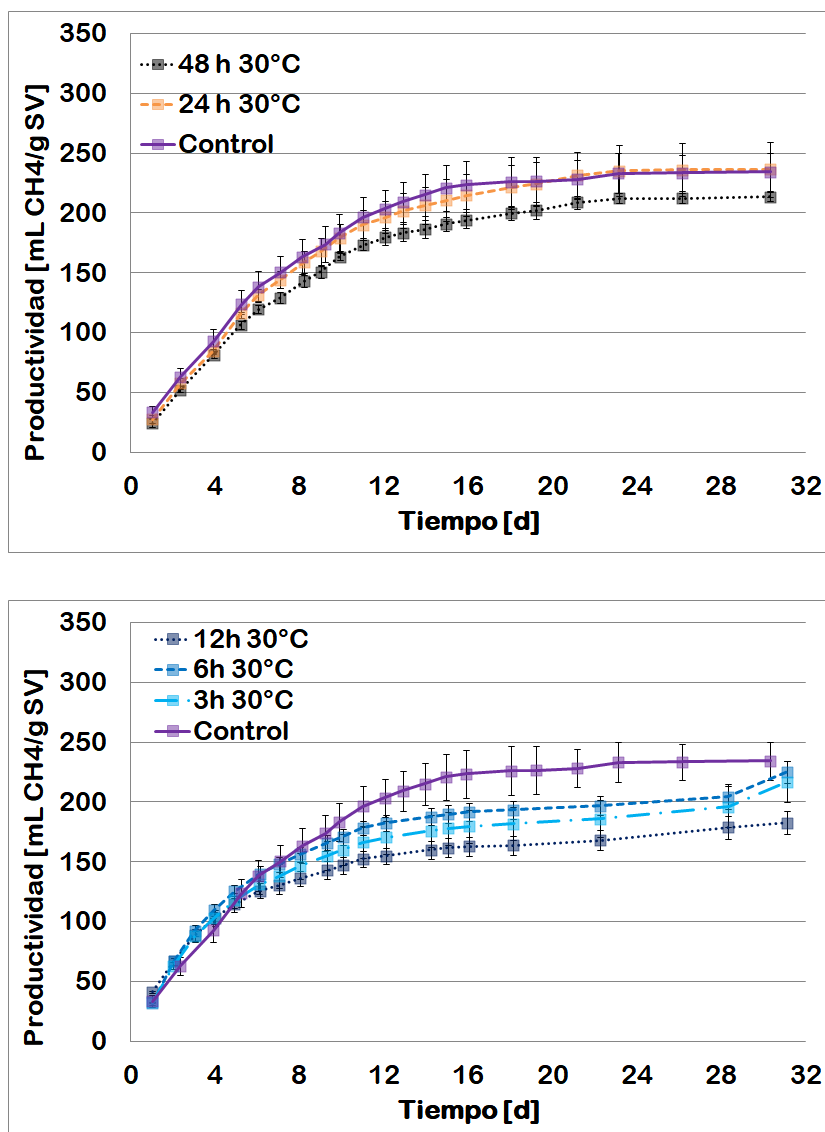


Figura 18. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico de 30 °C.

En la Figura 18, se muestran los resultados de la productividad acumulada del metano obtenido de los ensayos de BMP de 30 d, donde el residuo fue sometido a un pretratamiento a 30 °C en los tiempos de 3, 6, 12, 24 y 48 h. En esta figura, se observa una disminución de la productividad en las curvas de los tiempos correspondientes a 3, 6, 12 y

48 h, mientras que para un tiempo de tratamiento de 24 h, se obtuvo una productividad similar al control. Para los resultados de la digestión y corroboración de la existencia de diferencias significativas, los análisis estadísticos se realizaron con el último valor de productividad acumulada de cada pretratamiento (ver anexo A.2), donde se obtuvo que el tiempo de 12 h fue el único que estadísticamente presentó una diferencia significativa respecto al control, disminuyendo en un 22 % la productividad acumulada de metano.

En cuanto a una relación entre la productividad de metano de los residuos pretratados con el tiempo, se realizó un promedio de la velocidad de productividad de CH₄ en un rango de 15 y 30 d de digestión anaerobia, el cual se nombró velocidad promedio de productividad de CH₄ ($\bar{v}_{prod.}$), resultados que se pueden observar en el anexo A.4. Conforme a lo anterior, para los pretratamientos térmicos a 30 °C durante 3, 6, 24 y 48 h no se presentaron diferencias significativas en la $\bar{v}_{prod.}$ en 15 o 30 d de digestión, respecto al control. Por otro lado, el tiempo de tratamiento de 12 h, se obtuvo una disminución significativa de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 24,98 % y 21,38 % para 15 y 30 d, respectivamente. Por lo tanto, para el pretratamiento térmico a 30 °C, en sus diferentes tiempos de tratamiento, no afectaron favorablemente la velocidad promedio de productividad de metano a 15 o 30 d de digestión anaerobia.

Al comparar los resultados del pretratamiento térmico de la sección 5.2.1., resumido en la Tabla 6, y lo obtenido con la productividad del pretratamiento térmico a 30 °C se obtuvo lo siguiente:

- El tiempo de aplicación de los pretratamientos, presentó luego de 12 h una disminución de la productividad de metano, pero para todos los demás tiempos de pretratamiento, no provocó ningún efecto significativo sobre la productividad.
- De la Tabla 6, aunque se observó una mayor solubilización de proteína y carbohidrato a causa del pretratamiento, aun así no provocó cambios en la productividad de metano. Esto posiblemente porque lo solubilizado no fue exactamente materia orgánica biodegradable.

- Es posible afirmar que aplicar un pretratamiento térmico a 30 °C en el residuo, en cualquiera de los tiempos de duración del pretratamiento, no causó cambios favorables para la digestión anaerobia.

Tabla 6. Variación en el contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico de 30 °C.

30 °C	SV/ST		Proteínas		Carbohidratos	
Tiempo [h]	Significativo*	Variación ** [%]	Significativo	Variación [%]	Significativo	Variación [%]
3	NO	-0,1	SI	134	SI	64
6	NO	-0,4	SI	99	SI	59
12	NO	0,1	SI	87	SI	71
24	NO	0,2	NO	-16	NO	-14
48	NO	0,3	SI	52	NO	-10

* Representa si es o no un valor significativo con respecto al control

**indica el porcentaje de aumento o disminución de las concentraciones de SV/ST, proteínas o carbohidratos con respecto al control.

Térmico a 120 °C

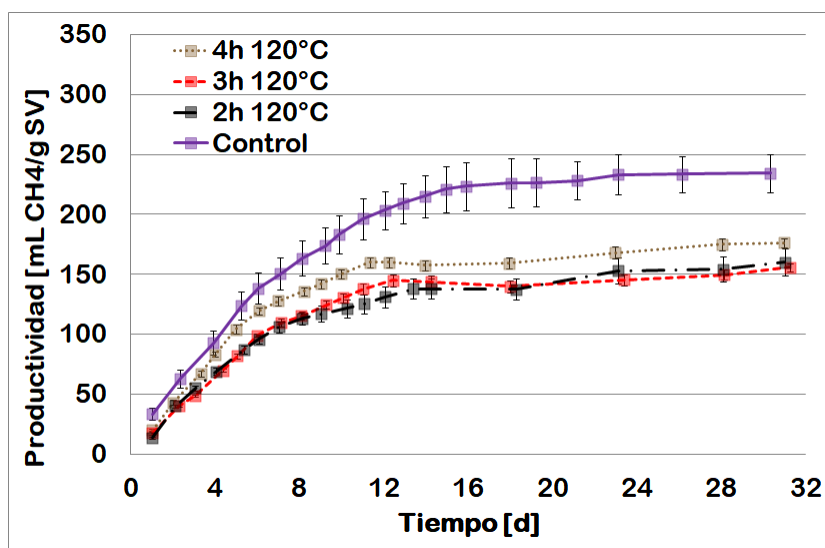


Figura 19. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico de 120 °C.

En la Figura 19 se presenta los valores de productividad del pretratamiento térmico a 120 °C luego de un tiempo de 2, 3 y 4 h, donde se observó que todos los tiempos analizados

disminuyeron la productividad acumulada respecto al control. Estadísticamente, se demostró que esta disminución de productividad fue significativa, con un 32 %, 34 % y 25 %, para los tiempos de 2, 3 y 4 h respectivamente. Con esto se infirió que existe una relación desfavorable entre los pretratamientos a temperaturas altas y la digestión anaerobia.

En cuanto a la velocidad promedio de productividad de CH_4 ($\bar{v}_{prod.}$), en un rango de 15 y 30 d de digestión anaerobia (ver anexo A.4), los pretratamientos térmicos a 120 °C durante 4 h no presentaron diferencias significativas en la $\bar{v}_{prod.}$ en 15 o 30 d, respecto al control. En el tiempo de tratamiento de 3 h, se obtuvo una disminución significativa de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 22,45 % a 15 d de digestión anaerobia. Por otro lado, a 2 h de aplicación de tratamiento, se presentó una disminución significativa de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 28,33 % y 15,28 % a 15 y 30 d, respectivamente. Por lo tanto, para el pretratamiento térmico a 120 °C, no hubo un efecto favorable en la velocidad promedio de productividad de metano a 15 o 30 d de digestión anaerobia.

Con respecto a los resultados del pretratamiento térmico de la sección 5.2.1, resumido en la Tabla 7, y lo obtenido con la productividad del pretratamiento térmico a 120 °C se obtuvo que:

- El tiempo de duración de los pretratamientos, presentó que los tres tiempos estudiados mostraron un efecto desfavorable sobre la productividad de metano del residuo, siendo 3 h de pretratamiento el tiempo con menor productividad.
- De la Tabla 7, aun cuando se obtuvo una mayor solubilización de carbohidratos que en otros pretratamientos (térmico-químico y químico), lo más probable es que esta materia no fue del tipo biodegradable como para haber mejorado los valores la productividad. Además, se debe agregar el hecho de que a altas temperaturas se pudo formar compuestos recalcitrantes en vez de compuestos biodegradables o favorecer los compuestos fenólicos que pueden llegar a inhibir a los microorganismos (Taherzadeh, 2008), por lo tanto, estos factores perjudicarían el

proceso de digestión anaerobia logrando producir menos metano, y con ello reducir la productividad.

- Es posible afirmar estadísticamente que aplicar un pretratamiento térmico a 120 °C en el residuo, en cualquiera de los tiempos de duración del pretratamiento, no causó efectos significativamente favorables para la digestión anaerobia. Para el estudio completo, los tres tiempos analizados fueron los peores valores de productividad obtenidos.

Tabla 7. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico de 120 °C.

120 °C	SV/ST		Proteínas		Carbohidratos	
Tiempo [h]	Significativo*	Variación ** [%]	Significativo	Variación [%]	Significativo	Variación [%]
2	NO	0,85	SI	-51	SI	98
3	NO	0,74	SI	-57	NO	84
4	NO	1	SI	-52	SI	74

* Representa si es o no un valor significativo con respecto al control

**indica el porcentaje de aumento o disminución de Las concentraciones de SV/ST, proteínas o carbohidratos con respecto al control.

5.3.2. Pretratamiento térmico-químico

Térmico-químico 30 °C

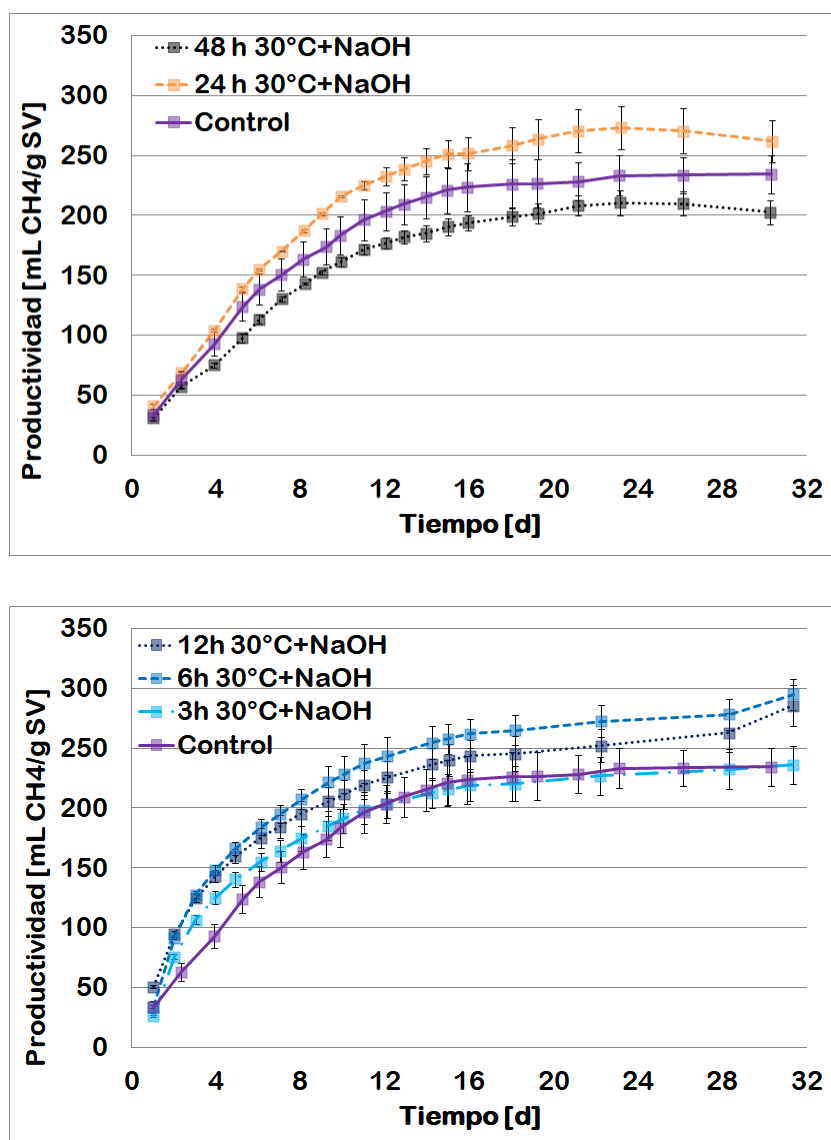


Figura 20. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico-químico de 30 °C.

En la Figura 20, se presentan los resultados de la productividad acumulada del metano obtenido de los ensayos de BMP para el residuo con un pretratamiento a 30 °C más NaOH a un tiempo de duración de 3, 6, 12, 24 y 48 h. En estas figuras se aprecia que las curvas correspondientes a los pretratamientos de 3, 6, 12 y 24 h aumentaron su productividad de

metano acumulado, mientras que la aplicación de 48 h disminuyó la productividad, respecto al control. Al realizar el estudio estadístico, se mostró que los pretratamientos aplicados durante 6, 12 y 48 h presentaron una diferencia significativa con respecto al control, aumentando en un 26 %, 22 % y disminuyendo un 14 %, respectivamente, sus valores de productividad de metano.

En cuanto a la velocidad promedio de productividad de CH₄ ($\bar{v}_{prod.}$), en un rango de 15 y 30 d de digestión anaerobia (ver anexo A.4), los pretratamientos térmico-químico a 30 °C durante 24 y 48 h no presentaron diferencias significativas en la $\bar{v}_{prod.}$ en 15 o 30 d, respecto al control. En el tiempo de tratamiento de 3 y 12 h, se obtuvo un aumento significativo de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 22,38 % y 26,58 % a 30 d de digestión anaerobia. Por otro lado, a 6 h de aplicación de tratamiento, se presentó un aumento significativo de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 37,99 % y 46,96 % a 15 y 30 d, respectivamente. Por lo tanto, para el pretratamiento térmico-químico a 30 °C, se obtuvo un efecto favorable en la velocidad promedio de la productividad de CH₄ a 15 o 30 d de digestión anaerobia, en 3, 6 y 12 h de tratamiento.

Conforme a los resultados del pretratamiento térmico-químico de la sección 5.2.2, resumidos en la Tabla 8, y los obtenidos de la productividad del pretratamiento térmico-químico a 30 °C, se estableció que:

- En el tiempo de duración de los pretratamientos, se observó en el pretratamiento térmico-químico al igual que en el pretratamiento térmico a 30 °C, una disminución de la solubilidad de proteínas y carbohidratos a medida que aumentaba el tiempo de aplicación de estos tratamientos. En el caso de 48 h de pretratamiento, se observó que empeoró significativamente la productividad, posiblemente porque presentó una menor solubilización de proteínas y carbohidratos comparados con tiempos más cortos.
- Con el pretratamiento térmico a 30 °C se registró un aumento en la solubilización de proteínas y carbohidratos, pero que no afectaban significativamente la productividad. Sin embargo, luego de la adición de NaOH la solubilidad de carbohidratos y proteínas aumentaron aún más, lo que permitió hacer más notoria la

diferencia de las productividades entre los pretratamientos térmico-químico con el control.

- Las productividades del pretratamiento térmico-químico a 30 °C arrojaron mayores valores en comparación, a que si solamente se aplicará el pretratamiento térmico a 30 °C. Siendo los casos de tiempos de pretratamiento de 6 y 12 h, los que presentaron un cambio significativo que mejoraron la productividad de metano medida para el pretratamiento térmico.
- Es posible afirmar estadísticamente que aplicar un pretratamiento térmico-químico a 30 °C en el residuo, en los tiempos de 6 y 12 h de pretratamiento, causó efectos significativamente favorables para la digestión anaerobia. En el tiempo de tratamiento de 3 y 24 h, aunque fueron mayores sus productividades de metano, no ejercieron algún efecto significativamente bueno o malo al residuo, respecto al control. Por encima de 48 h de pretratamiento, no es conveniente realizar la digestión anaerobia porque la productividad solamente empeoró.

Tabla 8. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico-químico de 30 °C.

30 °C +NaOH	SV/ST		Proteínas		Carbohidratos	
Tiempo [h]	Significativo*	Variación ** [%]	Significativo	Variación [%]	Significativo	Variación [%]
3	SI	-4,4	SI	266	SI	80
6	SI	-7,1	SI	189	SI	78
12	SI	-6	SI	228	SI	54
24	SI	-5,7	NO	55	NO	-10
48	SI	-4	SI	70	NO	-13

* Representa si es o no un valor significativo con respecto al control

**indica el porcentaje de aumento o disminución de las concentraciones de SV/ST, proteínas o carbohidratos con respecto al control.

Térmico-Químico 120 °C

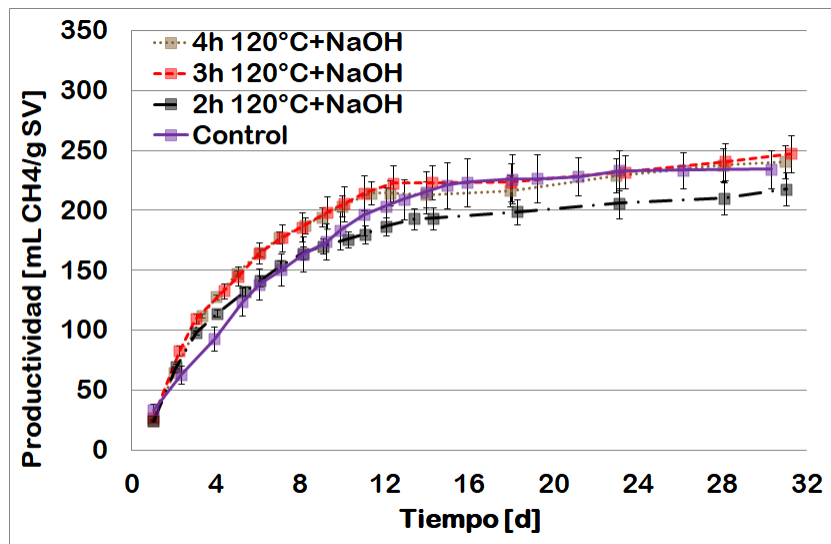


Figura 21. Productividad de metano acumulado durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento térmico-químico de 120 °C.

En la Figura 21, se presenta los resultados de la productividad de metano del pretratamiento a 120 °C con NaOH, en tiempo de duración de 2, 3 y 4 h. De esta figura, se observa que todas las curvas se comportan de forma similar al control. Comparados al pretratamiento térmico a 120 °C de la sección 5.3.1, estas curvas aumentaron su productividad debido a la adición de NaOH, pero estadísticamente, ninguno de los tres tiempos logró tener una diferencia significativa respecto al control.

En cuanto a la velocidad promedio de productividad de CH₄ ($\bar{v}_{prod.}$), en un rango de 15 y 30 d de digestión anaerobia (ver anexo A.4), los pretratamientos térmico-químico a 120 °C durante 2 h no presentaron diferencias significativas en la $\bar{v}_{prod.}$ en 15 o 30 d, respecto al control. En el tiempo de tratamiento de 3 h, se obtuvo un aumento significativo de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 20,39 % y 39,51 % a 15 y 30 d de digestión anaerobia. Por otro lado, a 4 h de aplicación de tratamiento, se presentó un aumento significativo de la $\bar{v}_{prod.}$ de un 34,95 % a 30 d de digestión. Por lo tanto, para el pretratamiento térmico-químico a 120 °C, se obtuvo un efecto favorable en la velocidad promedio de la productividad de CH₄ a 15 o 30 d de digestión anaerobia, en 3 y 4 h de tratamiento.

Conforme a los resultados del pretratamiento térmico-químico de la sección 5.2.2, resumidos en la Tabla 9, y los obtenidos de productividades del pretratamiento térmico-químico a 120 °C, se estableció que:

- El tiempo de aplicación de los pretratamientos, no se apreció cambios significativos para la productividad de metano de los tres tiempos de pretratamiento analizados, por lo que, no es influyente su elección.
- El pretratamiento térmico a 120 °C aumento la solubilidad de carbohidratos, pero empeoró la solubilidad de las proteínas. Sin embargo, en el caso del pretratamiento térmico-químico a 120 °C, se observó un efecto contrario donde los carbohidratos solubles disminuyeron y las proteínas solubles aumentaron. Posiblemente, la disminución de los carbohidratos se pudo deber a la utilización del álcali junto a la temperatura, que en complemento ayudaron a degradar las moléculas, lo que permitió que comenzaran a perderse más rápido las de más bajo peso. Mientras en el segundo caso, donde aumentaron las proteínas, es posible por el efecto previo del NaOH antes de pasar por la temperatura de pretratamiento de 120 °C. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura es capaz de provocar la desnaturalización de la proteína y desactivación enzimática, pero en este caso como la adición del NaOH al residuo fue antes de someterlo a los 120 °C, esto provocó que el químico alcanzará a degradar las proteínas antes de que la temperatura aplicará su efecto negativo sobre estas, y así obtuvo más proteínas que el pretratamiento térmico.
- En el pretratamiento térmico-químico a 120 °C se solubilizaron más las proteínas y se aumentó la productividad del metano con respecto al pretratamiento térmico a 120 °C, pero estas productividades de metano no obtuvieron diferencias significativas, una vez comparado al control.
- Es posible afirmar estadísticamente que aplicar una temperatura de 120 °C más NaOH en el residuo, en cualquiera de los tiempos de aplicación del pretratamiento, no causó efectos significativamente favorables para la digestión anaerobia

Tabla 9. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento térmico-químico de 120 °C.

120 °C+ NaOH	SV/ST		Proteínas		Carbohidratos	
Tiempo [h]	Significativo*	Variación ** [%]	Significativo	Variación [%]	Significativo	Variación [%]
2	NO	-2,2	SI	126	SI	36
3	NO	-3,8	SI	90	NO	1
4	NO	-4,2	SI	153	NO	16

* Representa si es o no un valor significativo con respecto al control

**indica el porcentaje de aumento o disminución de las concentraciones de SV/ST, proteínas o carbohidratos con respecto al control.

5.3.3. Pretratamiento químico

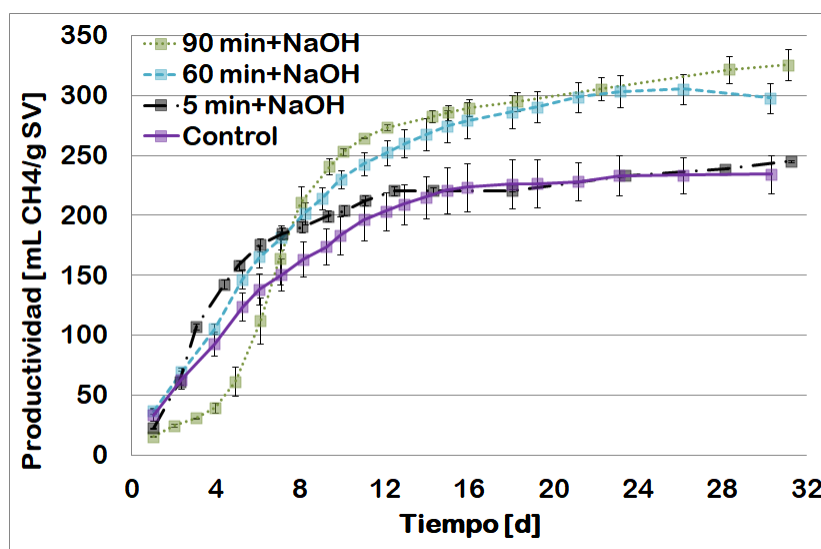


Figura 22. Productividad de metano acumulada durante los ensayos de BMP, para el pretratamiento químico con NaOH a temperatura ambiente.

Por último en la Figura 22, se presentan los resultados de la productividad de metano acumulada para un pretratamiento químico con NaOH a temperatura ambiente, en los tiempos de duración de pretratamiento de 5, 60 y 90 min. En esta figura, se observó que la aplicación de hidróxido de sodio generó un incremento en la productividad de metano, y estadísticamente los tiempos de 5, 60 y 90 min tuvieron un aumento del 5 %, 27 % y 39 %, con respecto al control. Sin embargo, los tiempos de 60 y 90 min fueron los únicos que alcanzaron una diferencia significativa comparada al control.

En cuanto a la velocidad promedio de productividad de CH_4 ($\bar{v}_{\text{prod.}}$), en un rango de 15 y 30 d de digestión anaerobia (ver anexo A.4), los pretratamientos químico a 20 °C durante 5, 60 y 90 min presentaron diferencias significativas en la $\bar{v}_{\text{prod.}}$ en 15 o 30 d, respecto al control. Los porcentajes de aumento de la $\bar{v}_{\text{prod.}}$ fueron de un 15,23 %, 15,49 % y 19,02 % a 15 d de digestión anaerobia para los tiempos de tratamiento de 5, 60 y 90 min, respectivamente. Por otro lado, a 30 d de digestión se obtuvieron porcentajes de aumento de $\bar{v}_{\text{prod.}}$ de un 45,65 %, 31,24 % y 75,36 % para los tiempos de tratamiento de 5, 60 y 90 min, respectivamente. Por lo tanto, para el pretratamiento químico a 20 °C, se obtuvo un efecto favorable en la velocidad promedio de la productividad de CH_4 a 15 o 30 d de digestión anaerobia, en todos los tiempos de tratamiento.

Cabe mencionar, que en este pretratamiento químico solamente se caracterizó el residuo del pretratamiento químico con una 1 h de aplicación, y tras los resultados en los ensayos de BMP se decidió agregar dos tiempos más, para ver solamente su efecto sobre la producción de metano. Por lo que, se agregaron los tiempos de 5 y 90 min de pretratamiento químico sin caracterizar.

El retraso que se mostró en la curva de 90 min de pretratamiento aún no tiene una explicación determinada, debido a que no se realizaron los métodos de proteínas, carbohidratos, sólidos totales y sólidos volátiles, como para detectar alguna irregularidad en el proceso del pretratamiento. Aun así, se destacó que este caso tuvo la mayor productividad de los tres grupos de pretratamientos, pero se consideró más los valores de 60 min, por tener más datos que respaldaron su comportamiento.

Con los resultados del pretratamiento químico de la sección 5.2.3, resumidos en la Tabla 10, y los datos obtenidos de las productividades del mismo pretratamiento, se estableció que:

- En la temperatura de pretratamiento, se observó que la condición de temperatura ambiente junto al NaOH, consiguió obtener los mayores resultados de productividad de todos los pretratamientos del estudio. Cuando se analizaron pretratamiento térmico se obtuvieron bajas productividades, siendo el térmico a 120 °C el peor caso. Luego con los pretratamientos térmico-químico, aumentó la productividad,

pero siguió siendo el pretratamiento térmico-químico a 120 °C, el más bajo comparado al térmico-químico a 30 °C. Por lo tanto, se pudo mostrar una tendencia en la producción de metano a mejorar en temperaturas bajas.

- Respecto a tiempo de duración del pretratamiento a temperatura ambiente, se observó una relación proporcional con la productividad. Para menores tiempos de contacto con el químico, se obtuvieron menores valores de productividad, mientras que para mayores tiempos fueron más altas las productividades.
- En cuanto a la adición de NaOH, con el pretratamiento químico se obtuvo una respuesta favorable en la solubilidad de proteínas y la productividad de metano. Además, de la Tabla 10, se observa que los porcentajes de solubilización de las proteínas son similares a los obtenidos en el pretratamiento térmico-químico a 30 °C (ver Tabla 8) y al pretratamiento térmico-químico a 120 °C (ver Tabla 9). Por lo que, posiblemente el NaOH tuviera un efecto positivo sobre la degradación de proteínas, siendo mayor a temperaturas bajas (30 °C) y ambiente (20 °C), y cooperando a producir más metano.
- Es posible afirmar estadísticamente que aplicar en el residuo un pretratamiento a temperatura ambiente (20 °C) con NaOH, en 60 y 90 min de duración del pretratamiento, causó efectos significativamente favorables para la digestión anaerobia. Siendo las productividades de metano del pretratamiento químico, las mayores dentro del estudio.

Tabla 10. Variación del contenido de sólidos volátiles, proteínas y carbohidratos del pretratamiento químico con NaOH a temperatura ambiente.

NaOH	SV/ST		Proteínas		Carbohidratos	
Tiempo [h]	Significativo*	Variación ** [%]	Significativo	Variación [%]	Significativo	Variación [%]
1	SI	-4,6	SI	157	NO	23

* Representa si es o no un valor significativo con respecto al control

**indica el porcentaje de aumento o disminución de las concentraciones de SV/ST, proteínas o carbohidratos con respecto al control.

Acorde a todos los resultados obtenidos, es posible indicar que a pesar de que teóricamente los pretratamientos buscan mejorar la biodisponibilidad de la materia orgánica para los microorganismos de la digestión anaerobia, haciendo más fácil la hidrólisis y resultando en más producción de metano para el proceso; experimentalmente, no todos los pretratamientos tienen los mismos efectos para diferentes tipos de biomásas, en especial por la composición química y física de éstas.

En el caso del residuo en estudio, en la Tabla 11, se detalla las productividades de metano para cada uno de los pretratamientos realizados, donde las mayores productividades se registraron para el pretratamiento con NaOH durante 1 h a temperatura ambiente, el pretratamiento de 30 °C con NaOH durante 6 h y el de 30 °C con NaOH durante 12 h. El efecto negativo observado en los pretratamientos a 120 °C, posiblemente se pudo deber a la formación de los compuestos fenólicos que llegan a inhibir a los microorganismos que participan en la digestión anaerobia (Taherzadeh, 2008), y con ello, dificultar la producción de metano bajando la productividad. Por otro lado, los pretratamientos con NaOH proporcionaron mayores resultados de productividad que los pretratamientos térmicos de 30 °C y 120 °C. Esta tendencia se pudo deber al hecho de que al ocupar fuertes condiciones de alcalinidad se produjo un hinchamiento en la biomasa que aumentó el área de contacto para hidrólisis, logrando degradar los polisacáridos disueltos que provienen de la celulosa y hemicelulosa de la biomasa (Cardona Alzate, 2009). Por lo tanto, se mejoró la solubilización de los compuestos de la materia orgánica, disponiendo de más materia prima para los microorganismos, y con ello, logrando mayores productividades. Por último en cuanto al tiempo de duración de los pretratamientos, en general estos arrojaron mayores productividades en menores tiempos. En resumen, con este tipo de residuo se tuvieron los mayores resultados en la producción de biogás para condiciones de pretratamiento a **bajas temperaturas, tiempos cortos y con NaOH.**

La composición de metano de los pretratamientos de la Tabla 11, se presentaron como promedio de composición para cada pretratamiento, donde se destacó que estas composiciones resultaron con valores muy similares, todos cercanos a un 70 % de metano del biogás generado.

En estudios anteriores sobre pretratamientos térmicos-químicos con este mismo tipo de residuo, se han encontrado para alperujos, aumentos de productividad de metano de un 5 % con respecto al control para pretratamiento a 120 °C por un tiempo de aplicación de 3 h (Rincón et al., 2013) y otros estudios con pretratamientos a 30 °C con NaOH durante un tiempo de tratamiento de 24 h, pretratamiento a 120 °C con NaOH por 3 h y un pretratamiento a 120 °C por 3 h, con aumentos de la productividad de metano de un 34,5 %, 27,4 % y 21 % respetivamente, comparado al control (Barrera Celis, 2016). Al contrastar los porcentajes de eficiencia de productividad de este estudio con lo anterior, se observó que estos fueron mayores o similares a las investigaciones mencionadas, a excepción del pretratamiento de 30 °C con NaOH a 24 h que tiene una mayor productividad con un 34,5 %. Sin embargo, se observó que aunque fuera menor la productividad de metano del pretratamiento a 20 °C con NaOH por 1 h (pretratamiento químico), éste tiene la ventaja de ahorrar tiempo y energía debido a que trabajó a menor tiempo y temperatura con respecto al pretratamiento a 30 °C con NaOH por 24 h.

Conforme a los resultados que se presentaron en el estudio, se podría recomendar realizar más investigaciones sobre pretratamientos químicos a temperatura ambiente, pero en otros rangos de tiempos de tratamiento, para observar si existen otras opciones para obtener mayores productividades de metano para este residuo.

Tabla 11. Datos de la productividad y composición de metano de los pretratamientos en estudio.

Pretratamiento	Tiempo de Pretratamiento [h]	Productividad acumulada [mL CH ₄ /g SV]	Variación de productividad de metano [%]	Composición de CH ₄ [%]
T° Ambiente (control)	0	234,18	0	69,8
T° Ambiente + NaOH	0,083	245,03	4,6	70,3
	1 *	297,71	27,1	69,9
	1,5 *	325,41	39,0	69,6
30 °C	3	216,97	-7,3	70,0
	6	225,27	-3,8	70,0
	12 *	182,80	-21,9	70,2
	24	236,27	0,9	69,9
	48	213,67	-8,8	69,5
30 °C + NaOH	3	235,99	0,8	69,9
	6 *	294,73	25,9	69,9
	12 *	285,28	21,8	69,9
	24	262,74	12,2	70,1
	48 *	202,61	-13,5	70,8
120 °C	2 *	160,38	-31,5	70,3
	3 *	155,82	-33,5	70,8
	4 *	176,42	-24,7	70,6
120 °C + NaOH	2	219,40	-6,3	69,9
	3	248,25	6,0	70,3
	4	237,83	1,6	70,1

* Pretratamientos que presentaron diferencias significativas de productividad con respecto al control.

5.3.4. Caracterización

Luego de la digestión anaerobia, se procedió a caracterizar cada digester con el análisis de AGV. La concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) es un parámetro que eficazmente permite indicar la evolución del proceso de digestión. Durante este proceso la materia orgánica compleja es degradada en compuestos de más bajo peso molecular, incluyendo ácidos grasos de cadenas cortas. Por ejemplo, se encuentran ácido acético, propiónico y butírico, y en más pequeñas cantidades ácidos isobutírico, valérico, isovalérico y caproico. Cuando ocurre un desequilibrio en la relación simbiótica entre los microorganismos

acidogénicos y metanogénicos, se observa la acumulación de los AGV. Un aumento en la concentración de los AGV en el sistema anaerobio resulta en una desestabilización del proceso, y en consecuencia, una baja en la producción de biogás (Varnero Moreno, 2011). Entonces el encontrar señales de cualquiera de estos ácidos dentro de los digestores, indicaría una alteración del proceso de digestión y posiblemente la causa de la baja de productividad de metano en los digestores.

Al momento de la medición AGV a cada uno de los digestores, se determinó que hubo muy baja o nula concentración de estos ácidos en los digestatos. Por lo tanto, se confirmó que ninguno de los ensayos de BMP para los diferentes pretratamientos estudiados tuvo problemas con los ácidos grasos volátiles, como para inhibir.

5.3.5. Análisis energético

Tras seleccionar los mejores resultados entre las 19 condiciones de pretratamientos estudiados, se realizó un análisis energético. Los pretratamientos que no presentaron una productividad de metano, primero que favoreciera positivamente la digestión anaerobia o segundo con una diferencia significativa respecto al control, se descartaron de este análisis. Por lo tanto, de la sección 5 de resultados y discusión, se extrae los siguientes mejores pretratamientos:

- CASO A: Pretratamiento Térmico-químico (30 °C NaOH 6 h)
- CASO B: Pretratamiento Térmico-químico (30 °C NaOH 12 h)
- CASO C: Pretratamiento Químico (Temperatura ambiente NaOH 1 h)

Los casos A, B y C se destacaron porque sus productividades tuvieron una diferencia significativa respecto al control, pero se encontró que entre ellos no tenían una variación significativa. Por lo tanto, realizar cualquiera de los casos expuestos sería indiferente en función de la productividad, y como la adición de NaOH tampoco fue un factor determinante, se procedió a realizar el análisis energético.

Conforme a los resultados del análisis energético, presentados en el anexo A.3, se obtuvo lo siguiente:

1) Energía térmica Q

$$Q_A = Q_B$$

Se observó que tanto el CASO A como el CASO B necesitaron la misma cantidad de energía térmica Q para llegar a la temperatura de pretratamiento, ya que ambas trabajaron a una temperatura de 30 °C dentro del tratamiento. El CASO C, no se calculó Q_C debido a que trabajaba a temperatura ambiente, que suponía la misma temperatura del residuo a tratar.

2) Energía térmica Q'

$$Q_A' = 0,5 Q_B'$$

Por otro parte, la energía térmica total para mantener la temperatura de pretratamiento para el CASO B, resultó ser el doble de lo que necesitaría el CASO A, debido a que éste utilizó el doble de tiempo de aplicación del pretratamiento a la temperatura requerida. El CASO C no se calculó Q_C' debido a que el pretratamiento se efectuó a la misma temperatura supuesta del residuo a tratar.

Conforme a los resultados de las energías térmicas de Q y Q' , se pudo ordenar de menor a mayor la energía térmica total que necesitaría cada caso en estudio, por lo que se obtuvo como resultado CASO C, CASO A y CASO B, respectivamente.

Finalmente, bajo las condiciones en que la productividad y la adición de NaOH no son factores relevantes para la elección del pretratamiento más adecuado al residuo, se consideró el resultado del análisis energético como un diferenciador. Por lo que, si se necesitará tratar el residuo bajo un pretratamiento y luego una digestión anaerobia, se recomendaría como la mejor opción, el pretratamiento químico con NaOH durante 1 h a temperatura ambiente. Esta opción permitiría ahorrar energía en el pretratamiento, recuperar energía con el metano del biogás y a la vez tratar su residuo.

6. Conclusiones

En el presente estudio se evaluaron los efectos de 19 condiciones de pretratamientos térmicos-químicos sobre el residuo de la industria olivícola, por medio de la solubilización de materia orgánica, carbohidratos y proteínas, y después se analizó su influencia sobre el proceso de digestión anaerobia evaluando la productividad de metano. Los datos obtenidos fueron analizados estadísticamente por ANOVA para detectar las diferencias significativas entre ellos mismos o con el residuo sin pretratar (control), de modo que se ocupó un nivel de confianza del 95 %. Por lo tanto, se pudo concluir que:

En cuanto a los efectos que mostraron los pretratamientos sobre el residuo, tanto el térmico, térmico-químico y químico, estos influyeron en la degradación del residuo. Las proteínas y carbohidratos se solubilizaron mejor a bajas temperaturas y complementadas con NaOH, mientras que en general, las más bajas solubilidades los obtuvieron los pretratamientos térmicos.

Los pretratamientos térmicos no tuvieron un efecto favorable sobre la digestión anaerobia. Los pretratamientos térmicos-químicos solamente a baja temperatura y cortos tiempos de duración influyeron en la digestión, siendo la temperatura a 30 °C por un tiempo de aplicación de 6 y 12 h los pretratamientos que aumentaron la productividad el metano en un 25,6 % y 21,8 %, respectivamente. Y por último, el pretratamiento químico fue el que mejor resultados obtuvo y más ventajoso fue para el proceso de digestión anaerobia, para tiempos de aplicación de 60 y 90 min con aumentos de productividad de un 27,1 % y 39 %, respectivamente. Sin embargo, se descartó utilizar el resultado del pretratamiento de 90 min porque estos sólo poseían datos para la digestión anaerobia pero no para el pretratamiento, ya que no se le realizaron los análisis de caracterización del residuo como en los otros pretratamientos.

De forma complementaria, a los mayores resultados de productividad de metano, se aplicó un análisis energético para señalar el pretratamiento más adecuado para este tipo de residuo, considerando eficiencia energética y de digestión. De los tres casos estudiados, se encontró que entre ellos no tenían una variación significativa. Por lo tanto, realizar cualquiera de los casos expuestos no sería problema por parte de la productividad de

metano, ya que son similares en este punto. Además, la adición de NaOH tampoco fue un factor determinante, ya que los tres casos trabajaban con el mismo químico. Por lo tanto, con el resultado del análisis energético se determinó que el pretratamiento químico con NaOH por 1 h a temperatura ambiente presentó una mayor productividad y un menor consumo energético.

Se recomienda para futuros estudios, investigaciones sobre los pretratamientos químicos a temperatura ambiente en otros tiempos de tratamiento, esto por si se desea encontrar otras opciones con mayores productividades de metano para el pretratamiento del alperujo.

7. Bibliografía

- Agrowaste. (2013). *Digestión Anaerobia*. Recuperado el 2017, de <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/DIGESTION-ANAEROBIA.pdf>
- Alba, J. (2004). Virgen extra, desde el árbol a la mesa en Guía Mercacei de los aceites de oliva virgen extra de España. *Edimarket Editores* , S.L. 10-26.
- Alba, J., Hidalgo, F., Martínez, F., Ruíz, M. A., & Moyano, M. (1994). Impacto ecológico y ambiental originado por el nuevo proceso de elaboración de aceite de oliva. *III Fórum Internacional del aceite* , SIO'94.Reus.
- Alba, J., Hidalgo, F., Martínez, F., Ruíz, M. A., & Moyano, M. (1993). Procesos de elaboración: nuevas técnicas de extracción . *Expoliva'93. Dossier Oleo*. 2 , 40-59.
- Alba, J., Ruiz, M., & Hidalgo, F. (1992). Control de elaboración y características analíticas de los productos obtenidos en una línea continua ecológica. *Seminario Internacional de Montoro. Dossier Oleo*, 2 , 43-48.
- American Public Health Association, A. W. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Angelidaki, I. A. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Reserch*, 59(5) , 927-934.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 , 755-781.
- Azbar, N. T. (2009). Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(6) , 690–698.
- Barrera Celis, A. (2016). *Estudio comparativo de pretratamientos para digestión anaerobia sobre el residuo agrícola alperujo*. Santiago: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Ben-shalom, N., Kahn, V., Harel, E., & M. Mayer, A. (1977). Olive catechol oxidase-changes during fruit development. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28 , 545-550.
- Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN). (2013a). *Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN)*. Recuperado el 2017, de <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=270212>

Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN). (2013b). *Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN)*. Recuperado el 2017, de <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=1055402>

Borja, R. M. (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Research*, 29(2) , 489–495.

Borja, R., Rinco, B., Raposo, F., Alba, J., & Marti, A. (2002). A study of anaerobic digestibility of two-phases olive mill solid waste (OMSW) at mesophilic temperature. *Process Biochemistry*, 38 , 733-742.

Boskous, D. (1998). *Química y tecnología del aceite de oliva*. Madrid: Ed. Mundi-Prensa.

Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1-2) , 248–254.

Camire, M. (1998). Chemical changes during extrusion cooking: recent advances. In: Shahindi F, Ho C-T, van Chuyen N, editors. Process-induced chemical changes in food New York: Plenum Press. pág. 109-121.

Can, L., Huan, L., Yuyao, Z., & Qingwu, C. (2016). Characterization of methanogenic activity during high-solids anaerobic digestion of sewage sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 109 , 96-100.

Cardona Alzate, C. A. (2009). *Avances investigativos en la producción de biocombustibles*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

Cengel, Y. (2006). *Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones*. McGraw-Hill.

Cengel, Y. (2007). *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico*. McGraw-Hill.

Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., & Kumar, R. (2012). Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy*, 43 , 273-282.

Chen, X. (2012). Development of effective pretreatment and bioconversion systems for converting organic residuals to bioenergy. *University of California (Doctoral dissertation, PhD Dissertation)* .

ChileOliva. (2016b). *Boletín Comercial*. Santiago: ChileOliva, Asociación de Productores de Aceite de Oliva.

ChileOliva. (2017a). *ChileOliva*. Recuperado el 2017, de Asociación de Productores de Aceite de Oliva: <https://www.chileoliva.cl/es/origen-chile/#tabOlivoChile>

ChileOliva. (2017b). *ChileOliva*. Recuperado el 2017, de Asociación de Productores de Aceite de Oliva: <https://www.chileoliva.cl/es/origen-chile/#tabVariedades>

ChileOliva. (2015). *Informe anual mercado nacional de aceite de oliva*. ChileOliva, Asociación de Productores de Aceite de Oliva.

ChileOliva. (2016). *Sustentabilidad Práctica y compromiso*. Recuperado el Abril de 2017, de <http://www.prochile.gob.cl/wp-content/uploads/2016/09/Informe-Sustentabilidad-Chileoliva.pdf>

ChileOliva. (2016a). *Sustentabilidad Práctica y compromiso*. Recuperado el Abril de 2017, de <http://www.prochile.gob.cl/wp-content/uploads/2016/09/Informe-Sustentabilidad-Chileoliva.pdf>

Civantos, L., Contreras, R., & Grana, R. M. (1999). *Obtención de Aceite de Oliva Virgen*. Madrid: Ed. Agrícola Española S.A.

Comisión Nacional de Energía (CNE). (2016). *Anuario Estadístico de energía 2016*. Santiago: Ministerio de Energía, Gobierno de Chile.

Das, H., & Singh, S. (2004). Useful by-products from cellulosic wastes of agriculture and food industry-A critical appraisal. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44(2) , 77-89 DOI: 10.1080/10408690490424630.

De la Lama, D. B. (2017). Performance evaluation and substrate removal kinetics in the semi-continuous anaerobic digestion of thermally pretreated two-phase olive pomace or “Alperujo”. *Process Safety and Environmental Protection*, 105 , 288-296.

Demirbas, A. (2008). Products from lignocellulosic materials via degradation processes. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 30(1) , 27-37.

Departamento de Geofísica de la UDEC. (n.d.). (s.f.). *Temperatura, dilatación térmica y gases*. Obtenido de <http://old.dgeo.udec.cl/~juaninzunza/docencia/fisica/cap12.pdf>

Dubois, M. y. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. In M. Division of Biochemistry, University of Minesota, St. Paul (Ed.) . pág 350–356.

Eroğlu, E. E. (2006). Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two-stage processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(11) , 1527–1535.

Espinosa, F. (2000). Centrifugación de la pasta de la aceituna para la obtención de aceite de oliva virgen. *Alimentación Equipos y Tecnologías* , 51-56.

- Fountoulakis, M. S. (2002). Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Research*, 36(19) , 4735–4744.
- Foyle, T., Jennings, L., & Mulcahy, P. (2007). Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw . *Bioresource Technology*. 98(16) , 3026-3036 doi:10.1016/j.biortech.2006.10.013.
- Frederick, R. (2006). *Apuntes para transferencia de calor*. Universidad de Chile.
- Galbe, M., & Zacchi, G. (2007). Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 108 , 41-65.
- Gianico, A. B. (2013). Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. *Bioresource Technology*, 147 , 623–626.
- Hambi, M., Sfax, & Tunisia. (1993). Future prospects and constraints of olive mill waster use and treatment: a review. *Bioprocess Engineering*, 8 , 209-214.
- Harel, E., & Mayer, A. (1979). Polyphenol oxidases in plants. *Phytochemistry*, Vol. 18 , 193-215.
- Hendriks, A., & Zeeman, G. (2009). Pretreatment to enhance the digestibility of lignocelluloses biomass. *Biosresour. Technol.* 100(1) , 10-18.
- Hjorth, M., Granitz, K., Adamsen, A., & Moller, H. (2011). Extrusion as a pretreatment to increase biogas production . *Bioresour. Technol.* 102 , 4989-4994.
- Inoue, H., Yano, S., Endo, T., Sakaki, T., & Sawayama, S. (2008). Combining hot-compressed water and ball milling pretreatments to improve the efficiency of the enzymatic hydrolysis of eucalyptus. *Biotechnol. Biofuels*. 1(2) , 1-9 doi: 10.1186/1754-6834-1-2.
- Jackowiak, D., Bassard, D., Pauss, A., & Ribeiro, T. (2011). Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production. *Bioresour. Technol.* 102 , 6750-6.
- Jackowiak, D., Frigon, J., Ribeiro, T., Pauss, A., & Guiot, S. (2011). Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment . *Bioresour. Technol.* 102 , 3535-3540.
- Jain, S. J. (2015). A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestions of municipal solid waste. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 , 142–154.
- Jimenez Herrera, B. (2011). *Evolución del perfil sensorial del aceite de oliva virgen en la maduración y su influencia en el diseño de la almazara*. Granada: Universidad de Granada.

- Kalua, C., Bedgood, D. J., Bipshop, A. G., & Prenzler, P. (2008). Changes in virgin olive oil quality during low-temperature fruit storage. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 56(7) , 2415-2422.
- Karunanithy, C., & Muthukumarappan, K. (2010). Influence of extruder temperature and screw speed on pretreatment of corn stover while varying enzymes and their ratios. *Appl Biochem. Biotechnol.* 162 , 264-279.
- M. Mayer, A., & Harel, E. (1979). Polyphenol oxidases in plants. *Phytochemistry*, Vol. 18 , 193-215.
- Martín, J. S.-R.-G. (2002). Arbuscular Mycorrhizal colonization and growth of soybean (*Glycine max*) and lettuce (*Lactuca sativa*) and phytotoxic effects of olive mill residues . *Soil Biol. Biochem.* 34 , 1769-1775.
- MINENERGÍA/PNUD/FAO/GEF. (2011). *Manual de Biogás*. Santiago de Chile.
- Ministerio de Energía. (2017a). *Ministerio de Energía*. Recuperado el 2017, de Gobierno de Chile: <http://www.energia.gob.cl/energias-renovables>
- Ministerio de Energía. (2017b). *Ministerio de Energía*. Recuperado el noviembre de 2017, de Gobierno de Chile: <http://www.energia.gob.cl/hidrocarburos>
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M., y otros. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96(6) , 673-686.
- Mtui, G. (2007). Trends in industrial and environmental biotechnology research in Tanzania. *Afr. J. Biotechnol.* 6(25) , 2860-2567 .
- Mtui, G. Y. (2009). Recent advances in pretreatment of lignocellulosic wastes and production of value added products. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 8(8) , 1398-1415.
- Mtui, G., & Nakamura, Y. (2005). Bioconversion of lignocellulosic waste from selected dumping sites in Dar es Salaam, Tanzania Biodegradation, 16(6). 493-499 doi: 10.1007/s10532-004-5826-3.
- Nieto Diez, P. P. (2006). *Desarrollo de equipos automatizados para la realización de ensayos anaerobios*. Valladolid, España: Univesidad de Valladolid.
- Ortega, E. (2015). *Evaluación del uso de pre-tratamientos y de la razón sustrato / inóculo sobre el incremento en la producción de biogás generado a partir de la digestión anaerobia de residuos olivícolas*.

- O-Thong, S., Boe, K., & Angelidaki, I. (2012). Thermophilic anaerobic co-digestion of oil palm empty fruit bunches with palm oil mill effluent for efficient biogas production. *Appl Energy*, 93 , 648-654.
- Oz, N. A. (2015). Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 , 565–572.
- Pandey, A., Soccol, C., Poonam, N. P., & Soccol, V. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresour. technol.* 7(1) , 69-80.
- Pavlostathis, S., & Giraldo-Gómez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Environmental Science and Technology*, 21(5-6) , 411-490.
- Pefaur Lepe, J. (Mayo de 2015). *El aceite de oliva*. Obtenido de Oficina de Estudios y Políticas Agrarias: www.odepa.cl/wp-content/files_mf/1432733975Aceitedeoliva2015.pdf
- Porras, S. (2011). Producción de compost a partir de residuos sólidos de una planta de celulosa. 1-90.
- Prieto Velasci, C. (2007). *Diseño y optimización de un reactor de membrana discontinuo para la hidrólisis enzimática de proteínas*. Granada: Universidad de Granada, Departamento de ingeniería Química.
- Rani, R. U., Kumar, S. A., Kaliappan, S., Yeom, I.-T., & Banu, J. R. (2012). Low temperature thermo-chemical pretreatment of dairy waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Bioresource Technology*, 103 , 415-424.
- Rasi, S., Veijanen, A., & Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32 , 1375-1380.
- Rincón, B. B. (2014). Effect of ultrasonic pretreatment on biomethane potential of two-phase olive mill solid waste: Kinetic approach and process performance. *Scientific World Journal* .
- Rincón, B. R.-G.-B. (2016). Influence of a steam-explosion pre-treatment on the methane yield and kinetics of anaerobic digestion of two-phase olive mil solid waste or alperujo. *Process Safety and Environmental Protection*, 102 , 361-369.
- Rincón, B., Borja, R., Martín, M., & Martín, A. (2009). Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic-acidogenic step. *Waste Management*, 29(9) , 2566-2573.
- Rincón, B., Bujalance, L., Fermoso, F., Martín, A., & Borja, R. (2013). Biochemical methane potential of two-phase olive mill solid waste: Influence of thermal pretreatment on the process kinetics. *Bioresource Technology*, 140 , 249-255.

Ruggeri, B., Battista, F., Bernardi, M., Fino, D., & Mancini, G. (2015). The selection of pretreatment options for anaerobic digestion (AD): A case study in olive oil waste production. *Chemical Engineering Journal* 259 , 630-639.

Sambusiti, C., Ficara, E., Rollini, M., Manzoni, M., & Malpei, F. (2012). Sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage and wheat straw to increase methane production . *Water Sci. Technol.* 66 , 2447-2452.

Sapci, Z. (2013). The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws. *Bioresour. Technol.* 128 , 487-494.

Schoefs, B. (2002). Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. *Trends in Food Science & Technology*,13 , 361.371.

Serrano, A. F.-F.-G.-B. (2017). Olive mill solid waste biorefinery: High-temperature thermal pre-treatment for phenol recovery and biomethanization. *Journal of Cleaner Production*, 148 , 314-323.

Serrano, A. F.-G.-B. (2017). Biomethanization of olive mill solid waste after phenols recovery through low-temperature thermal pre-treatment. *Waste Management*, 61 , 229-235.

Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Biosource Technology*, 83 , 1-11.

Taherzadeh, M. J. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences (Vol. 9)* .

Tarkow, H., & Feist, W. (1969). A mechanism for improving the digestibility of lignocellulosic materials with dilute alkali and ammonia. *Adv. Chem. Ser.* 95 , 197-218.

Tengerdy, R., & Szakacs, G. (2003). Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation . *biochemical engineering journal.* 13(2-3) , 169-179 doi:10.1016/S1369-703X(02)00129-8.

Ubalua, A. (2007). Cassava wastes: Treatment options and value addition alternatives. *Afric. J. Biotechnol.* 6(18) , 2065-2073.

Usaquen Alvarado, S. (2008). *Aprovechamiento y valorización del alperujo tratado termicamente como: fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol*. Granada, España: Pontificia Universidad Javeriana .

UTN Buenos aires. (n.d.). (s.f.). *Gráficos y tablas*. Obtenido de http://www.civil.frba.utn.edu.ar/Materias/hidraulica/archivos/tablas_graficos.pdf

Varnero Moreno, M. (2011). *Manual de biogás*. Santiago de Chile: Ministerio de Energía/PNUD/FAO/GEF.

Varnero, M. T., Galleguillos, K., & Rojas, R. (2011). *Sistemas de compostaje para el tratamiento de alperujo*. Recuperado el 2017, de Información Tecnológica, Vol. 22, pág. 49-56: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642011000500007

Vasconcelos L., L. M. (2011). Simultaneous analysis carbohydrates and volatile fatty acids by HPLC for monitoring fermentative biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(23) , 15177-15186.

Wang, Y., Xiong, C., Wang, Z., Zhao, J., Fan, T., & Li, D. (2012). Effect of low concentration alkali and ultrasound combination pretreatment on biogas production by stalk. *Advanced Materials Research*, 383 , 3434-3437.

World Energy Council (CME). (2007). *La industria energética revela su modelo para abordar el cambio climático*. London: World Energy Council.

Zelada, S. (2016). *Caracterización energética de la industria nacional de aceite de oliva y su potencial para desarrollar proyectos de energías renovables*. Santiago: Universidad Técnica Federico Santa María.

Zheng, Y. Z. (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42 , 35-53.

Anexos

A.1. Reactivos y equipos ocupados dentro de la experimentación

Reactivos

NaOH: Hidróxido de sodio 98,6 % en formato de lentejas. Se preparó una solución 2N, que se usó para realizar los pretratamientos químico y neutralizar pH.

HCl: Ácido clorhídrico pureza 37,3 %. Se utilizó para neutralizar pH, con una solución 2N.

NaHCO₃: Bicarbonato de sodio 100,2 %. Este reactivo se usó para la preparación de tampón (buffer).

Equipos

Los equipos que se utilizaron para el estudio fueron los siguientes:

pH-metro: modelo Orion 3 Star marca Thermo Scientific, se utilizó para ajustar pH en los pretratamientos.

Autoclave: Esterilizador eléctrico a vapor modelo all american 25-x, con una capacidad de 24 L, con un calentador eléctrico por inmersión y manómetro de control de vapor. Se utilizó para realizar los pretratamientos de alta temperatura.

Shaker: Incubadora de agitación compacta, modelo JSSI-100C marca JSR. Se usó para realizar los pretratamientos a baja temperatura con agitación. (Figura 23(a))

Roller: Equipo que se utilizó para mantener la agitación de los digestores, y la temperatura a 30 °C durante los ensayos de BMP. (Figura 23(b))

Espectrofotómetro: modelo Specord Plus 250 comprado a SAX. Se utilizó para realizar los métodos de proteínas y carbohidratos.

Cromatógrafo de gases: Modelo 7890B, marca Agilent Technologies. Se utilizó para determinar el porcentaje de composición de metano, dióxido de carbono, oxígeno y ácido sulfhídrico, en el biogás producido en los ensayos de digestión anaerobia.

Transductor de presión: marca IFM, con un rango de medición de presión de 0 a 900 mbar. Se utilizó para medir la presión de los ensayos de BMP. (Figura 23(c))

HPLC: Modelo 1260 Infinity, marca Agilent Technologies. Equipo que se utilizó para realizar el análisis de ácidos grasos volátiles (AGV).

Mufla: Modelo Type F6000 Furnace, marca Thermolyne. Equipo utilizado en el método analítico de sólidos volátiles.

Estufa: Modelo DO-90 marca Raypa. Por medio de la convección natural del aire regula la temperatura entre 40 °C hasta 250 °C. Equipo utilizado en el método de sólidos totales.



Figura 23. Equipos utilizados en la experimentación. (a) Shaker (b) Roller (c) Medidor de presión.

A.2. Estudio estadístico para los valores de productividad de cada ensayo.

1) Pretratamiento térmico

30 °C	F	F Critico	Significativo
3 h	1,611	7,709	NO
6 h	0,701	7,709	NO
12 h	22,725	7,709	SI
24 h	0,017	7,709	NO
48 h	2,842	10,128	NO
120 °C	F	F Critico	Significativo
2 h	43,321	7,709	SI
3 h	67,873	7,709	SI
4 h	36,693	7,709	SI

2) Pretratamiento térmico-químico

30 °C+NaOH	F	F Critico	Significativo
3 h	0,019	7,709	NO
6 h	25,514	7,709	SI
12 h	14,123	7,709	SI
24 h	3,763	10,128	NO
48 h	8,427	7,709	SI
120 °C+NaOH	F	F Critico	Significativo
2 h	1,812	7,709	NO
3 h	1,046	7,709	NO
4 h	0,273	7,709	NO

3) Pretratamiento químico

Temp. Amb. +NaOH	F	F Critico	Significativo
5 MIN	0,819	10,128	NO
60 MIN	29,463	7,709	SI
90 MIN	44,306	10,128	SI

A.3. Cálculo del análisis energético

Según la sección 4.5.1 de análisis energético, para cada caso se calculó el calor o energía térmica Q , entonces para esta ecuación se supuso una temperatura inicial del residuo de 20 °C y un C_p que no varía con la temperatura, de modo que la ecuación (4) quedó:

$$Q_A = m_a \cdot c_p \cdot \Delta T_A$$

$$Q_B = m_a \cdot c_p \cdot \Delta T_B$$

$$Q_C = m_a \cdot c_p \cdot \Delta T_C$$

Luego, se calculó una razón entre las ecuaciones anteriores para compararlas, por lo que al dividir Q_A/Q_B , Q_A/Q_C y Q_B/Q_C , se descartó la masa y el calor específico del residuo ya que son lo mismo, y se obtuvo:

$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{m_a \cdot c_p \cdot \Delta T_A}{m_a \cdot c_p \cdot \Delta T_B} = \frac{\Delta T_A}{\Delta T_B} = \frac{(30^\circ C - 20^\circ C)}{(30^\circ C - 20^\circ C)} = 1$$

$$Q_A = Q_B \quad (\text{Ecuación 10})$$

Siguiendo con la sección 4.5.1, se calculó $\dot{Q}$, esto según la ecuación (5) donde quedaron:

$$\dot{Q}_A = h \cdot A_s \cdot \Delta T_A \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$\dot{Q}_B = h \cdot A_s \cdot \Delta T_B \quad (\text{Ecuación 12})$$

Para las ecuaciones (11) y (12) se especificó que:

- No se consideró calcular el $\dot{Q}_C$, debido a que no se necesitó energía térmica para mantener la temperatura ambiente.
- Se supuso el área de transferencia de calor igual para los dos pretratamientos.

Además, para calcular el coeficiente de transferencia de calor por convección (h) se tiene lo siguiente:

Dentro de los supuestos que tienen el análisis energético, el determinar un equipo modelo para la carga aparente de residuo que tendrá que pretratar. Según la empresa está puede generar alrededor de 10.000 litros de alperujo diariamente. Por ende, para un volumen de 10 m^3 se puede tener un equipo de una capacidad de 5000 L de 3,5 m de altura y 1,4 m de diámetro.

Como el calor para pretratar el residuo se transferirá por la pared del equipo, éste calentará el fluido interior y por diferencias de densidad se difundirá. Por lo tanto, se utilizarán correlaciones de convección natural para calcular las pérdidas de calor, los que arrojarán valores promedios de coeficientes convectivos (Frederick, 2006).

De la sección 4.5.1 de análisis energético se utilizará la ecuación (7), (8) y (9), junto a las siguientes propiedades del aire:

- $\alpha(20^\circ\text{C}) = 2,07 * 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Cengel, 2006)
- $\nu(20^\circ\text{C}) = 1,51 * 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (UTN Buenos aires. (n.d.))
- $\beta(20^\circ\text{C}) = 0,00366 \text{ 1}/^\circ\text{C}$ (Departamento de Geofísica de la UDEC. (n.d.))
- $k(20^\circ\text{C}) = 0,026 \frac{\text{W}}{\text{m}^\circ\text{C}}$ (Cengel, 2007)

Así es como los números adimensionales quedaron, para los casos A y B, igual a:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = 0,73$$

$$Gr_{L_A} = Gr_{L_B} = 1,77 * 10^{10}$$

Finalmente la ecuación (9) quedó igual a:

$$h_A = h_B = \frac{[(1,77 * 10^{10} \cdot 0,73)^{0,25}] \cdot 0,59 \cdot 0,026}{1,5} = 2,15 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$$

Retomando las ecuaciones (11) y (12), y para obtener el total de la energía térmica necesaria para mantener la temperatura de pretratamiento durante el tiempo de aplicación de cada caso, se debió multiplicar las ecuaciones de $\dot{Q}$ por el tiempo de pretratamiento quedando igual a:

$$\frac{\dot{Q}_A \cdot t_A}{\dot{Q}_B \cdot t_B} = \frac{h_A \cdot A_s \cdot \Delta T_A \cdot t_A}{h_B \cdot A_s \cdot \Delta T_B \cdot t_B} = \frac{\Delta T_A \cdot t_A}{\Delta T_B \cdot t_B}$$

$$\frac{Q_A'}{Q_B'} = \frac{\Delta T_A \cdot t_A}{\Delta T_B \cdot t_B} = \frac{(30^\circ C - 20^\circ C) \cdot 6 \text{ h} \cdot 3600 \frac{s}{h}}{(30^\circ C - 20^\circ C) \cdot 12 \text{ h} \cdot 3600 \frac{s}{h}} = 0,5$$

$$Q_A' = 0,5 Q_B' \quad \text{(Ecuación 13)}$$

A.4. Tabla de las velocidades promedios de productividad para los diferentes pretratamientos

Pretratamiento	Tiempo de Pretratamiento [h]	Velocidad promedio de productividad a 15 d [mL CH ₄ /g SV d]***	Variación de velocidad [%]**	Velocidad promedio de productividad a 30 d [mL CH ₄ /g SV d]	Variación de velocidad [%]**
T° Ambiente (control)	0	12,09	0	8,73	0
T° Ambiente + NaOH	0,083	15,23 *	25,94	12,71 *	45,65
	1	15,49 *	28,11	12,79 *	31,24
	1,5	19,02 *	57,36	15,30 *	75,36
30 °C	3	10,92	-9,66	8,61	-1,29
	6	11,90	-1,54	9,28	6,36
	12	9,07 *	-24,98	6,86 *	-21,38
	24	11,87	-1,85	8,88	1,72
	48	10,70	-11,48	8,01	-8,21
30 °C + NaOH	3	14,19	17,38	10,68 *	22,38
	6	16,68 *	37,99	12,82 *	46,96
	12	14,12	16,78	11,05 *	26,58
	24	13,43	11,11	9,88	13,21
	48	10,57	-12,55	7,76	-11,04
120 °C	2	8,66 *	-28,33	7,39 *	-15,28
	3	9,38 *	-22,45	7,86	-9,95
	4	10,61	-12,24	8,84	1,35
120 °C + NaOH	2	11,83	-2,19	10,03	14,92
	3	14,55 *	20,39	12,17 *	39,51
	4	14,10	16,61	11,78 *	34,95

* Pretratamientos que presentaron diferencias significativas de velocidad promedio de productividad, con respecto al control.

**indica los aumentos o disminuciones de la velocidad promedio de la productividad, respecto al control.

*** Corresponde al promedio de las pendientes, de cada punto del gráfico de productividad en función del tiempo, en un rango de 15 o 30 d de digestión anaerobia.