



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

UNIVERSIDAD FEDERAL DE OURO PRETO
ESCUELA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL



JINETH ANDREA ARANGO OVIEDO

**EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN UN REACTOR
ESCALONADO CON CARBÓN ACTIVADO EN POLVO Y EN UN REACTOR
DE LECHO FIJO ESTRUCTURADO UTILIZANDO EL HIDROLIZADO DE
BAGAZO DE CAÑA COMO SUSTRATO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Ouro Preto, 2018

JINETH ANDREA ARANGO OVIEDO

**EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN UN REACTOR
ESCALONADO CON CARBÓN ACTIVADO EN POLVO Y EN UN REACTOR
DE LECHO FIJO ESTRUCTURADO UTILIZANDO EL HIDROLIZADO DE
BAGAZO DE CAÑA COMO SUSTRATO**

Monografía presentada al curso de Ingeniería Ambiental de la Universidad Federal de Ouro Preto como parte de los requisitos para la obtención de grado de Ingeniería Ambiental.

Orientador: Bruno Eduardo Lobo Baêta

Héctor Javier Luna Wandurraga

Juan Daniel Valderrama

Ouro Preto, 2018

Marco constitucional

Este trabajo de grado se desarrolló bajo el marco de cooperación entre la Universidad Antonio Nariño y la Universidad Federal de Ouro Preto, en el cual se pretende promover la transferencia de conocimiento y tecnología entre los dos países, en este sentido el trabajo “EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN UN REACTOR ESCALONADO CON CARBÓN ACTIVADO EN POLVO Y EN UN REACTOR DE LECHO FIJO ESTRUCTURADO UTILIZANDO EL HIDROLIZADO DE BAGAZO DE CAÑA COMO SUSTRATO” fue orientado por los profesores asociados de la Universidad Antonio Nariño Héctor Javier Luna Wanduraga, Juan Daniel Valderama y de la Universidad Federal de Ouro Preto por el profesor Bruno Eduardo Lobo Baêta.

Bruno Eduardo Lobo Baêta

Bruno Eduardo Lobo Baêta

Héctor J Luna W

Héctor Javier Luna Wanduraga

Juan Daniel Valderama

Juan Daniel Valderama

UAN
UNIVERSIDAD
ANTONIO NARIÑO



O969e Oviedo, Jineth Andrea.
Evaluación de la producción de metano en un reactor escalonado con carbón activado en polvo y en un reactor de lecho fijo estructurado utilizando el hidrolizado de bagazo de caña como sustrato [manuscrito] / Jineth Andrea Oviedo. - 2018.

84f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Baêta .
Coorientador: Prof. Dr. Héctor Wandurraga.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Ambiental.

1. Bagazo de caña. 2. Autohidrólisis. 3. Fufuraldehido. 4. Biorrefinería. 5. Biorreactor. I. Baêta , Bruno. II. Wandurraga, Héctor. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Universidade Federal de Ouro Preto – Escola de Minas
Colegiado do Curso de Engenharia Ambiental - CEAMB
Campus Universitário Morro do Cruzeiro-S/N - CEP:35400-000 Ouro Preto – MG
Brasil - Tel.: (31) 3559.1542 – e-mail: ceamb@em.ufop.br

Folha de Aprovação

Jineth Andrea Arango Oviedo

EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN UN
REACTOR ESCALONADO CON CARBÓN ACTIVADO EN POLVO
Y EN UN REACTOR DE LECHO FIJO ESTRUCTURADO
UTILIZANDO EL HIDROLIZADO DE BAGAZO DE CAÑA COMO
SUSTRATO

Trabalho Conclusão de Curso defendido e aprovado em 12/07/2018 pela comissão
avaliadora constituída pelos professores:



Dr. Bruno Eduardo Baêta (UFOP) (Orientador)



Dr. Iván Alejandro Avila Leon (USP)



MSc. Óscar Herrera Adarme (UFOP)

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios en primera instancia por darme la oportunidad de realizar y culminar mis estudios con éxito, por darme la vida y por acompañarme siempre en este largo camino.

A mis papás que me han sido un apoyo incondicional, porque han creído en mí y me han formado de la mejor manera. Agradezco inmensamente a mis orientadores por confiar en mi trabajo y darme la orientación y consejos en el momento preciso, también a mis amigos más cercanos que me han acompañado en los buenos y malos momentos, a los chicos del laboratorio de Colombia y UFOP que han sido de gran apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Muchas gracias a todos sin ustedes nada de esto hubiera sido posible.

RESUMEN

Bajo el concepto de biorrefinerías es importante buscar diferentes procesos para la valorización de los diferentes tipos de biomasa. La producción de metano es considerada como una fuente de energía y este proceso es llevado a cabo en reactores biológicos, por lo anterior en este trabajo se evaluó la producción de metano en dos tipos de biorreactores (Reactor de lecho fijo estructurado-ASTBR y Reactor escalonado metanogénico-REM con carbón activado-PAC) utilizando como sustrato el hidrolizado bagazo de caña (BC), el hidrolizado de caña fue obtenido a partir de un pretratamiento térmico de autohidrólisis, donde se pretendió obtener el mayor porcentaje de hemicelulosa.

Durante la operación de los reactores los valores de pH en los puntos de monitoreo presentaron valores menores al del sustrato y del efluente, en cuanto al porcentaje de remoción de DQO se evidenció que para los dos reactores la mayor parte de remoción es dada en los puntos de monitoreo. El mayor porcentaje de metano (57.74%) y producción volumétrica fue para el reactor RME y para los resultados del ensayo de adsorción realizados a los furanos producidos durante la autohidrólisis sobre el carbón activado en polvo que se encuentra dentro del reactor, el mejor modelo que representa la adsorción de compuestos inhibidores sobre el CAP es el modelo no lineal de SIPS.

Por último, la reducción de compuestos inhibidores se produjo en la parte inferior del REM donde se encontraba el carbón activado, y para el ASTBR a través del lecho de espuma de polietileno predominando la remoción del FF.

Palabras clave: Hidrolizado de bagazo de caña, metano, biorrefinería, biorreactor, Carbon activado en polvo, 5-hidroximetil-2 fufuraldehido, 2- fufuraldehido

ABSTRACT

Under the concept of biorefineries it is important to look for different processes for the valorisation of the different types of biomass. Methane production is considered as a source of energy and this process is carried out in biological reactors, so in this work methane production was evaluated in two types of biorreactors (structured bed reactor-ASTBR and stepped Reactor methanogenic-REM with activated carbon-PAC) using sugarcane bagasse hydrolyzate (BC) as substrate. The cane hydrolyzate was obtained from a thermal autohydrolysis pretreatment, where the highest percentage of hemicellulose was sought.

During the operation of the reactors, the pH values at the monitoring points showed lower values than the substrate and the effluent. As for the percentage of COD removal, it was shown that for the two reactors most of the removal is given at the points monitoring. The highest percentage of methane (57.74%) and volumetric production was for the RME reactor and for the results of the adsorption test carried out on the furans produced during the autohydrolysis on the powder activated carbon inside the reactor, the best model that represents the adsorption of inhibitory compounds on the CAP is the non-linear model of SIPS.

Finally, the reduction of inhibitory compounds occurred in the lower part of the REM where the activated carbon was found, and for the ASTBR through the polyethylene foam bed, the removal of the FF predominated.

Key words: Bagasse hydrolyzate from cane, methane, biorefinery, biorreactor, activated carbon powder, 5-hydroxymethyl-2-fufuraldehyde, 2- fufuraldehyde

LISTA DE ABREVIATURAS

AGV: Ácidos Grasos Volátiles

APBR: Reactor de Flujo Ascendente de Lecho Empacado

ASTBR: Reactor de Lecho Fijo Estructurado

BC: Bagazo de caña

CBP: Caudal de Biogás Producido

DQO: Demanda Química de Oxígeno

ER: Eficiencia de Remoción

FF: Furfuraldehído

FL: Freundlich Lineal

FNL: Freundlich No Lineal

HFF: 5 – hidroximetil-2-furfuraldehído

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución

LL: Langmuir Lineal

LNL: Langmuir No Lineal

MBBR: Biorreactor de membrana de lecho móvil

NL: Normal Litro

PAC: Carbón Activado en Polvo

PET: Polietilen Tereftalato

PM: Punto Medio

PVC: Policloruro de Vinilo

PVM: Producción Volumétrica de Metano

RME: Reactor Metanogénico Escalonado

RSL: Relación Sólido Líquido

SE: Salida Escalonado

SL: SIPS Lineal

SME: Salida Metanogénico Escalonado

SNL: SIPS No Lineal

STV: Sólidos Totales Volátiles

TCD: Detector de Conductividad Térmica

TL: Temkin Lineal

TNL: Temkin No Lineal

UASB: Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente de Alta Eficiencia

YM: Rendimiento de Metano

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de HMF y FF del hidrolizado de BC en el ensayo de adsorción.....	33
Tabla 2. Frecuencia de monitoreo	38
Tabla 3. Ecuaciones empleadas para la validación del desempeño de los reactores ASTBR y RME.....	40
Tabla 4. Factores de conversión a unidades de DQO	43
Tabla 5. Caracterización fracción sólida del proceso de autohidrólisis de BC	47
Tabla 6. % de lignina, celulosa y hemicelulosa en fracción sólida después del proceso de AH.....	48
Tabla 7. Relación entre biomasa inmovilizada y tiempo de contacto	53
Tabla 8. Valores de C_e y q_e para HMF y FF.....	54
Tabla 9. Parámetros para los modelos de isothermas de adsorción para el HMF y FF para el HMF y FF sobre el PAC	56
Tabla 10. Principales parámetros de operación para las 2 etapas del reactor ASTBR	58
Tabla 11. Seguimiento de la biomasa en el ASTBR	62
Tabla 12. Caracterización sustrato RME.....	65
Tabla 13. Características del sustrato ASTBR.....	67
Tabla 14. q_{max} de HMF y FF sobre el PAC	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes de la biomasa lignocelulósica	16
Figura 2. Diagrama reactor ASTBR	29
Figura 3. Partes del reactor ASTBR.....	30
Figura 4. Medio de soporte, espuma de polietileno	31
Figura 5. Diagrama ensayo de adsorción del PAC	34
Figura 6. Diagrama de RME	35
Figura 7. Medidor de Biogás	39
Figura 8. Velocidad de calentamiento en los ensayos de autohidrólisis	44
Figura 9. pH del hidrolizado hemicelulosico.....	45
Figura 10. Reacciones de la celulosa y hemicelulosa en el proceso de autohidrólisis	45
Figura 11. Caracterización hidrolizado hemicelulósico	46
Figura 12. ASTBR primer diseño material PET.....	49
Figura 13. Reactor ASTBR con material de PVC.....	50
Figura 14. Detalles de construcción del reactor ASTBR	50
Figura 15. Reactor ASTBR construido en Brasil (PVC)	51
Figura 16. Adaptaciones al RME	51
Figura 17. Medio de soporte después de la inoculación	53
Figura 18. pH sustrato, PM y SME.....	58
Figura 19. pH ASTBR	59
Figura 20. % Remoción de DQO en RME.....	60
Figura 21. % Remoción para el reactor ASTBR.....	61
Figura 22. % de metano y producción acumulada (NL) de metano para RME y ASTBR	65
Figura 23. AGV en el RME durante el periodo de operación	67
Figura 24. AGV en el ASTBR durante el periodo operación	69
Figura 25. HMF y FF durante la operación del RME.....	70
Figura 26. Concentración de HMF y FF durante la operación del ASTBR.....	71

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo general.....	14
2.2. Objetivos específicos.....	14
3. REVISIÓN DE LITERATURA	15
3.1. Biorefinería	15
3.2. Clasificación de Biorefinería Basados en la Materia Prima	15
3.3. Residuos de Biomasa lignocelulósica- Segunda generación	16
3.4. Bagazo de caña.....	17
3.5 Pretratamientos para la biomasa lignocelulósica.....	18
3.6 Aprovechamiento del bagazo de caña.....	18
3.7 Digestión Anaerobia	19
3.7.1 Hidrólisis	19
3.7.2 Fermentación y oxidación de productos de la hidrólisis.....	19
3.7.3 Metanogénesis.....	20
3.8 Configuración de Biorreactores	20
3.9 Isotermas de adsorción.....	21
4. MATERIALES Y MÉTODOS	24
4.1. Pretratamiento de BC	24
4.2. Caracterización de la fracción sólida y líquida proveniente del pretratamiento de BC	25
4.2.1. Determinación de humedad.....	25
4.2.3 Determinación de lignina insoluble por el método de Klasson.....	25
4.2.2. Determinación de lignina soluble	26
4.2.3. Determinación de hemicelulosa y celulosa.....	27
4.3 Reactores, monitoreo y técnicas analíticas	28

4.3.1	Diseño, inoculación y condiciones operacionales del reactor ASTBR	.28
4.4	Ensayo de adsorción para el PAC	33
4.5	Diseño, Inoculación y Parámetros Operacionales del RME	35
4.6	Validación del desempeño de los reactores: métodos analíticos y cálculos	36
4.7	Balance de masa	42
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
5.1	Pretratamiento de autohidrólisis y caracterización de la fracción sólida y líquida	43
5.2	Diseño y construcción del reactor ASTBR y optimización del RME	48
5.3	Inoculación del reactor metanogénico ASTBR	52
5.4	Adsorción de HMF y FF sobre el PAC	53
5.5	Desempeño de los Reactores Metanogénicos RME y ASTBR	57
5.5.1	pH	57
5.5.2	Porcentaje de remoción de DQO	60
5.5.3	Sólidos totales volátiles para el ASTBR	62
5.5.4	Producción de metano	63
6	CONCLUSIÓN	73
7	RECOMENDACIONES	75
	REFERENCIAS	76

1. INTRODUCCIÓN

Las refinerías tienen como función principal transformar el crudo o petróleo en productos comerciales (plásticos, pinturas, barnices, fertilizantes, entre otros) y/o combustibles tales como gasolina, gasóleo, queroseno (SILVEIRA *et al.*, 2017). Por otro lado, la producción de combustibles y diferentes materiales resultan relativamente rentables, sin embargo, la contaminación por generación de gases de efecto invernadero, contaminación en suelos, fuentes de agua superficial y subterránea, alteración en la fauna y flora (IYER; MASTORAKIS, 2009), son aspectos que deben definir hasta qué punto, el uso del petróleo trae beneficios o promueve diferentes escenarios, donde los principales afectados serán las generaciones futuras. Adicional a esto el recurso es limitado puesto que no es renovable, esto quiere decir que una vez extraído no se vuelve a regenerar (ABDELRASOUL; AL-HADAD; KHAN, 2010).

Existen procesos alternos a partir de biomasa de segunda generación (residuos) como materia prima para la producción de bioproductos (biocombustibles, biomateriales y bioquímicos). Uno de estos procesos es la digestión anaerobia, el cual es un proceso biológico que implica reacciones químicas, donde se puede emplear biomasa líquida o sólida y el producto final del proceso es biogás, el cual contiene principalmente dióxido de carbono y metano que pueden ser aprovechados como energía térmica o eléctrica, y productos intermedios que también pueden ser aprovechados (KLEEREBEZEM; VAN LOOSDRECHT, 2007; LEE *et al.*, 2014; VARGAS, 2012), por ejemplo, los subproductos de la caña de azúcar, como la melaza, las mieles y el bagazo de caña, se han venido trabajando para su aprovechamiento (MANDEGARI; FARZAD; GÖRGENS, 2017), bajo el concepto de biorrefinería a partir de biomasa de segunda generación. Lo anterior conlleva a la disminución de las problemáticas generadas por los cultivos de primera generación para la producción de biocombustibles, como el monocultivo y la seguridad alimentaria las cuales se han presentado en países como Colombia, Brasil y México (DE MIGUEL; TAVARES, 2015; DIAZ; CARVAJAL, 2015; GARCIA, 2014; ROMERO PADILLA *et al.*, 2015).

Sin embargo, estos procesos aún todavía presentan algunos retos y avances investigativos con respecto a los procesos convencionales, por ejemplo, la complejidad de la biomasa empleada, y el gasto energético en los pretratamientos,

además de esto las corrientes aprovechables provenientes de los pre-tratamientos cuentan con una alta concentración de demanda química de oxígeno (DQO), y de compuestos inhibidores lo que dificulta su aprovechamiento ya que los sistemas anaerobios pueden presentar inhibiciones.(GUARNIZO; MARTÍNEZ, 2009; LE *et al.*, 2018; LÓPEZ *et al.*, 2018; RIBEIRO, F.R *et al.*, 2018)

Por otro lado, la literatura muestra un gran avance en el aprovechamiento y pretratamiento de biomasa lignocelulósica, sin embargo es necesario desarrollar nuevas investigaciones para el desarrollo de nueva tecnología y optimización en los procesos, y así contribuir a que los mismos también sean viables económicamente (ARENAS *et al.*, 2017; CONTRERAS *et al.*, 2018).

Lo anterior lleva a realizar este estudio donde, la pregunta de investigación a desarrollar es: ¿Cómo es la producción de metano en un reactor metanogénico escalonado (REM) con carbón activado en polvo (PAC) y en un reactor de lecho fijo estructurado (ASTBR) utilizando el hidrolizado del bagazo de caña (BC) de azúcar como sustrato?

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Evaluar la producción de metano en un REM con PAC y en un ASTBR utilizando el hidrolizado del BC de azúcar como sustrato

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar el hidrolizado hemicelulósico obtenido del pretratamiento de autohidrólisis del BC
- Construir, operar y evaluar el rendimiento de un ASTBR con hidrolizado de BC como sustrato.
- Mejorar, operar y evaluar el rendimiento de un RME con PAC con hidrolizado de BC como sustrato.
- Evaluar la adsorción de los inhibidores 5-hidroximetil-2-furfuraldehído (HFF) y furfuraldehído (FF) sobre el PAC

3. REVISIÓN DE LITERATURA

3.1. Biorefinería

Las biorrefinerías han surgido como alternativa a partir de la refinería del petróleo, donde el proceso principal es la conversión de biomasa a través de un procesamiento integrado, eficiente y flexible en múltiples productos, incluyendo productos químicos, alimentos y energía. El uso de biomasa como materia prima representa una ventaja importante sobre el petróleo, por ejemplo las emisiones de carbono emitidas a la atmósfera no tienen un impacto sobre la composición química de la atmósfera ya que son parte de del ciclo mediante el cual el crecimiento de la planta recupera el carbono emitido durante el uso de la biomasa y su conversión (MARTINEZ-HERNANDEZ; SAMSATLI, 2017; NIZAMI *et al.*, 2017). El concepto de biorrefinería se está imponiendo debido a que se obtiene un mayor aprovechamiento de los residuos y de los subproductos, buscando un valor agregado con sustentabilidad (ALVIRA; BALLESTEROS; NEGRO, 2010; ÖZDENKÇI *et al.*, 2017; SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2018). Los sistemas de biorrefinerías ofrecen una diversidad de bioproductos a partir de procesos más amigables con el medio ambiente, estos conceptos ya se han aplicado a diversas biomásas lignocelulosicas como la palma de aceite (GOBI; VADIVELU, 2013; MONCADA; TAMAYO; CARDONA, 2014b), la bagazo de caña de azúcar (Baeta, Lima, Adarme, Gurgel, & Aquino, 2016; Rabelo, Carrere, Filho, & Costa, 201), cascarilla de café (BAËTA, BRUNO *et al.*, 2017; FLISBERG; CHAMPAGNE, 2016; PASSOS *et al.*, 2018), entre otros.

3.2. Clasificación de Biorefinería Basados en la Materia Prima

Las biorrefinerías pueden ser clasificadas según el tipo de materia prima, como biorefinerías de primera, segunda y tercera generación

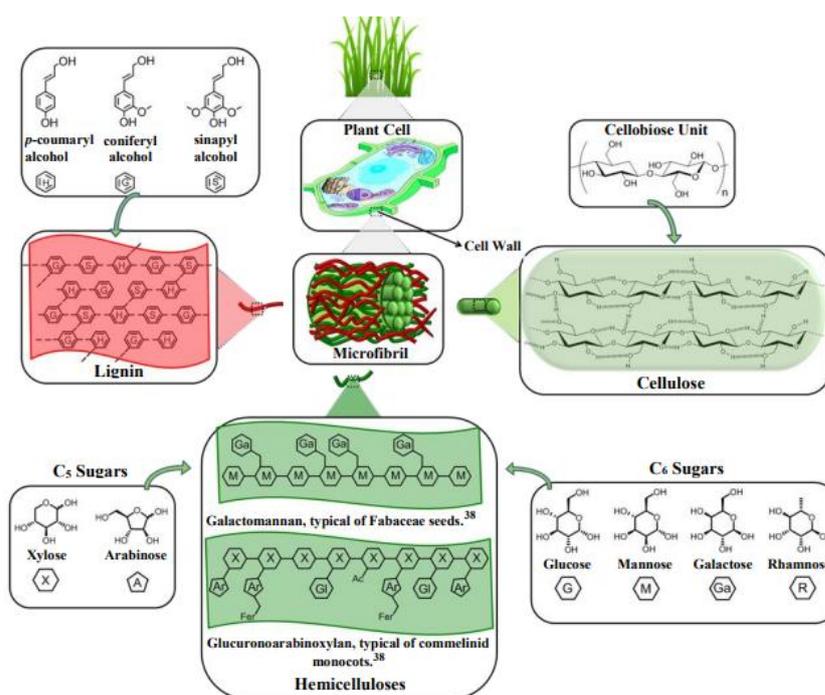
Las biorrefinerías de primera generación utilizan como materia prima los cultivos que son de interés alimentario, como la caña de azúcar, maíz, almidón entre otros, sin embargo, por ser cultivos de interés alimentario conducen al aumento de los precios en los alimentos y fomenta la problemática de seguridad alimentaria y monocultivo. Las biorrefinerías de segunda generación, utilizan como

materia prima los residuos agroindustriales y cultivos que no son de interés alimentario, por ejemplo, paja de cereal, residuos de biomasa lignocelulósica, aguas residuales, (Baêta et al., 2016) a diferencia de las biorrefinerías de primera generación estas, actualmente están en etapa de demostración dada la complejidad de la biomasa. Por último, las biorrefinerías de tercera generación consideran el uso de algas y microalgas como materia prima (MONCADA; TAMAYO; CARDONA, 2014a; NIZAMI *et al.*, 2017; RODRIGUEZ; ANRÍQUEZ; RIVEROS, 2018).

3.3. Residuos de Biomasa lignocelulósica- Segunda generación

La biomasa lignocelulósica está compuesta por tres polímeros, Celulosa, hemicelulosa y lignina, junto con pequeñas cantidades de otros compuestos como, grupos acetil, minerales y sustituyentes fenólicos como se muestra en la Figura 1 Las proporciones de estos constituyentes tendrán variaciones dependiendo de la naturaleza de la biomasa, estos polímeros generalmente están organizados de forma compleja con estructuras tridimensionales (DINIZ, 2008; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017).

Figura 1. Componentes de la biomasa lignocelulósica



Fuente: adaptado de (ISIKGOR; BECER, 2015)

La celulosa es el polímero más abundante en la tierra, este se encuentra en las paredes de las células de las plantas, está constituida por la unión de moléculas β -glucosa a través de enlaces β -1,4-glucosídico, esta molécula tiene forma largas cadenas lineales que se estabilizan mediante puentes de hidrógeno intracatenarios e intercatenarios que unen unas cadenas con otras (GUARNIZO; MARTÍNEZ, 2009)

La hemicelulosa es el segundo polímero más abundante, su estructura es amorfa y está constituido por heteropolímeros que incluyen las xilanas, galactomanas, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano. Dependiendo de la naturaleza de la biomasa la composición de la hemicelulosa también varía por ejemplo la madera dura contiene en su mayoría xilanas y la madera blanda está compuesta principalmente por glucomananos. Los principales monosacáridos presentes en la hemicelulosa son pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galactosa) y azúcares acetilados (ISIKGOR; BECER, 2015).

Por último, la composición de la lignina varía según el tipo de material vegetal y el método de extracción utilizado, sin embargo se tienen algunas características las cuales son las más aceptadas, la primera es que son polímeros vegetales constituidos a base de unidades de fenilpropanoides, la segunda es que presentan la mayor parte de grupos metoxilo contenidos en la madera, la tercera es que son resistentes a la hidrólisis ácida, son fácilmente oxidables, solubles en bisulfito o álcalis caliente y fácilmente condensables con fenoles o tioles. En general, las ligninas son copolímeros que derivan principalmente de tres unidades fenilpropano monoméricas (CHÁVEZ; DOMINE, 2013).

3.4. Bagazo de caña

El bagazo es el residuo (fracción sólida) que queda después de la extracción del jugo de caña de azúcar y el peso es cerca del 15% del total de la caña de azúcar. La producción mundial de bagazo de caña es aproximadamente 1900 millones de toneladas métricas y los países con mayor producción de este residuo están localizados en Latino América y Asia. Brasil es el primer productor con aportando un 40%, seguido de India (19%), China (7%), Tailandia (5%), México (2,5%) y Colombia (1,5%) (BEZERRA; RAGAUSKAS, 2016).

El bagazo de caña está constituido típicamente por 39-43% de celulosa, 21,23% de lignina, 25-32% de hemicelulosa, y en menores cantidades de extractivos orgánicos y cenizas (MANDEGARI; FARZAD; GÖRGENS, 2017)

3.5 Pretratamientos para la biomasa lignocelulósica

Existen diversos pretratamientos aplicados a la biomasa lignocelulósica, con el fin de reducir su complejidad y así poder ser utilizada para la producción de diferentes bioproductos y biocombustibles. Algunos pretratamientos son el pretratamiento físico (CRUZ *et al.*, 2018), físico-químicos (BAËTA, B *et al.*, 2016), químicos (ADARME *et al.*, 2018; RATTANAPORN *et al.*, 2018) y biológicos (KANDHOLA *et al.*, 2018).

El pretratamiento físico-químico de auto hidrólisis ha recibido especial atención tanto para la producción de biogás como para la producción de etanol, el pretratamiento remueve la hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica, empleando altas presiones y consecuentemente altas temperaturas, típicamente 160° y 260°C desde pocos segundos hasta largos lapsos de tiempo se han utilizado en este pretratamiento y su costo energético es moderado (TAHERZADEH; KARIMI, 2008).

3.6 Aprovechamiento del bagazo de caña

Generalmente el bagazo de caña es incinerado para producir vapor y electricidad, sin embargo, con el nuevo concepto de biorrefinerías se ha venido implementado procesos para la generación de etanol, butanol, jet fuel, *metano*, H_2 entre otros biocombustibles. Debido a la complejidad del bagazo de caña, para su aprovechamiento es necesario realizar pretratamientos, el más común utilizado es el pretratamiento de autohidrólisis en el cual se solubiliza gran parte de la hemicelulosa, que puede ser utilizada para la producción de metano bajo el proceso de digestión anaerobia, sin embargo, una de las grandes limitaciones es la generación de compuestos recalcitrantes que se producen durante el proceso de pretratamiento los cuales son provenientes de la deshidratación de los azúcares produciendo HMF y furfuraldehido FF (BEZERRA; RAGAUSKAS, 2016; MANDEGARI; FARZAD; GÖRGENS, 2017; RIBEIRO, FERNANDA *et al.*, 2017).

3.7 Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia es uno de los procesos anaerobios más antiguos, utilizados por primera vez, hace más de un siglo. Este proceso es un proceso biológico que se produce en ausencia de oxígeno, consta de diferentes etapas, y el producto final es metano y dióxido de carbono. A continuación, se describe cada una de las etapas que intervienen en el proceso de digestión anaerobia (PAVLOSTATHIS; GIRALDO-GOMEZ, 1991).

3.7.1 Hidrólisis

En la etapa de hidrólisis los compuestos más complejos como proteínas, carbohidratos y lípidos son degradados a compuestos más simples (aminoácidos, glucosa y ácidos grasos), estos procesos se dan por medio de enzimas hidrolíticas en moléculas solubles.

3.7.2 Fermentación y oxidación de productos de la hidrólisis

- Fermentación de carbohidratos solubles: gran parte de los productos de la fermentación de los carbohidratos solubles son el etanol, acetato, H_2 , y CO_2 , en la ausencia de bacterias.
- Fermentación de aminoácidos: es un proceso complejo que implica reacciones de óxido reducción (redox). Los principales aceptores de electrones en las reacciones reductoras son los aminoácidos, los ácidos grasos de cadena corta, succinato, aminovalerato e hidrógeno son los productos finales de la fermentación de aminoácidos.
- Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena corta: los principales productos de la oxidación anaerobia de los ácidos grasos de cadena corta son el acetato y el H_2 , generalmente estas reacciones son llamadas acetogénesis, ya que el principal producto es el acetato. Para la degradación parcial de los ácidos grasos de cadena corta es imprescindible la eliminación del H_2 .

3.7.3 Metanogénesis

- Metanogénesis acetoclástica o descarboxilación del acetato: el acetato es el sustrato más importante para los metanógenos, ya que en digestores cerca del 65 al 70% del metano es producido por esta vía, la cual consiste en la reducción del acetato.
- Metanogénesis del hidrógeno y CO₂: algunas bacterias metanogénicas usan el H₂ y el CO₂ para crecimiento, la utilización del H₂, es importante ya que se regula la tasa de reacciones productoras de H₂ y controla la presión parcial de H₂.

3.8 Configuración de Biorreactores

Los procesos de digestión anaerobia son llevados a cabo en biorreactores, estos pueden tener diferentes configuraciones, algunos reactores utilizados para la producción de metano son, los reactores anaerobios de flujo ascendente de alta eficiencia (UASB, del inglés *Upflow anaerobic sludge blanket*) (HULSHOFF, 1987; MARTINS; BOAVENTURA; PAULISTA, 2018; SCHULTZ; PINHEIRO; DA SILVA, 2018), reactores de flujo ascendente y lecho empacado (APBR, del inglés *anaerobic packed bed reactor*) (ARAUJO *et al.*, 2018) y de lecho fluidizado (MBBR, del inglés *moving bed biorreactor*) (CHAI *et al.*, 2015), reactores de flujo ascendente y lecho fijo estructurado (ASTBR, del inglés *anaerobic structured bed*) (FUESS *et al.*, 2017), reactores escalonados (DE MIRANDA, 2018), entre otros.

El ASTBR cuenta con una matriz fija para los microorganismos, una de las ventajas es mayor tiempo de retención celular en el reactor, existen diferentes estudios que evalúan diferentes tipos de soporte como matriz, entre ellas está la cerámica, polietileno, poliuretano, y partículas de carbón activado y de rocas (SILVA, A. J. *et al.*, 2006), Además de esto, estas configuraciones combinan ventajas de crecimiento celular adherido incluyendo menor sensibilidad a variaciones ambientales y mayores velocidades de conversión de sustrato (CHAN *et al.*, 2009).

Por otra parte, el RME cuenta con el primer diámetro configurado para almacenar el medio líquido con el material biológico, en el segundo compartimento cuenta con

un segundo diámetro mayor que el primero tal que el medio líquido puede expandirse desde el primer compartimento hasta el segundo, disminuyendo la velocidad de flujo y permitiendo la sedimentación de las partículas, reduciendo la pérdida de biomasa por la parte superior del reactor (MIETZNER; BERL; GUNDERSON, 2017). Trabajos realizados por (DE MIRANDA, 2018), utilizaron este reactor y como inóculo el estiércol bovino y (PAC).

En algunos trabajos, para mejorar el desempeño de los reactores, cuando se tratan efluentes con compuestos recalcitrantes se utilizan materiales adsorbentes como carbón activado, arena, materiales porosos o membranas, con el fin de retener los compuestos recalcitrantes. Este proceso de adicionar materiales adsorbentes puede permitir un mayor tiempo de contacto del compuesto con los microorganismos que colonicen el medio adsorbente y así permitir la degradación de los mismos, o simplemente puede ocurrir la retención del compuesto recalcitrante hasta saturar el medio adsorbente y evitar así una posible inhibición en el sistema por estos compuestos (MITA *et al.*, 2015; SAYYAHZADEH; GANJIDOUST; AYATI, 2016; ZHANG *et al.*, 2015)

3.9 Isotermas de adsorción

En algunos estudios se ha encontrado que el carbón activado sirve para potencializar el rendimiento de los reactores debido a sus características como material adsorbente (DAS; MEIKAP, 2018; KAM; KANG; LEE, 2018; VANRAES *et al.*, 2018).

Los modelos de adsorción utilizados fueron el modelo de Langmuir, Freundlich, Temkin y Sips, los cuales están disponibles en la literatura y han sido empleados en diferentes estudios utilizando diversos adsorbatos y adsorbentes (APARECIDA *et al.*, 2014; CHERIK; LOUHAB, 2018; CHIEKO *et al.*, 2009; SYAFI UDDIN *et al.*, 2018)

El modelo de isoterma de Langmuir asume que la energía de adsorción es uniforme en la superficie, sin tener interacción entre las moléculas adsorbidas además de ser constante en todos los sitios (HAMDAOUI *et al.*, 2008).

El modelo de Langmuir está dado por La ecuación 1 y su linealización por la ecuación 2, donde q_e es la cantidad de inhibidores adsorbida en la etapa sólida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

¹), C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en la etapa líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_{max} es la cantidad máxima de inhibidores que el adsorbente puede adsorber ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y b es la constante de equilibrio de Langmuir que define la afinidad de los sitios activos.

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\text{max}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Por otro lado, el coeficiente adimensional de partición R_L dado por la ecuación 3, donde C_o es la concentración inicial del compuesto inhibidor, el coeficiente de partición depende también de la constante de equilibrio de Langmuir, R_L indica si la isoterma es reversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L=1$), o desfavorable ($R_L > 1$) (MALKOC; NUHOGLU, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \quad \text{Ecuación 3}$$

El modelo de la isoterma de Freundlich, fue deducido a partir del uso de métodos empíricos para determinar el cambio relativo de la tensión en la superficie, las ecuación 4 representa el modelo de Freundlich no lineal (FNL) y la ecuación 5 el modelo de Freundlich lineal (FL), donde, q_e es la cantidad de compuesto inhibidor adsorbido en la etapa sólida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de equilibrio en la etapa líquida, K es una constante que indica la capacidad relativa de adsorción del adsorbente y n es una constante que indica la intensidad de adsorción (SHAFQAT; PIERZYNSKI, 2014).

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecuación 5}$$

Por otro lado la isoterma de Temkin, asume que el calor de adsorción de todas las moléculas/iones contenidas en la capa adsorbida disminuye linealmente con la

cobertura debido a la iteración adsorbente-adsorbato; y que la adsorción es caracterizada por una distribución uniforme de sitios de energía de ligación, hasta una energía máxima de ligación (JOHNSON; ARNOLD, 1995; KHAN, ABDUL, 2012).

La ecuación 6 representa el modelo de Temkin no lineal (TNL) y la ecuación 7 el modelo de Temkin lineal (TL), donde q_m relaciona el calor de adsorción, K_t corresponde a la energía máxima de ligación, C_e la concentración de equilibrio del compuesto inhibidor en la etapa líquida y q_e la cantidad de inhibidor adsorbida en la fracción sólida.

$$q_e = q_m \ln(K_t \cdot C_e) \quad \text{Ecuación 6}$$

$$q_e = q_m \ln K_t + \ln C_e \quad \text{Ecuación 7}$$

Y por último el modelo de isoterma de SIPS combina los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, la ecuación 8 representa el modelo de SIPS no lineal (SNL) y la ecuación 9 el modelo de SIPS lineal (SL), donde, q_{max} es la capacidad máxima de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), n es constante y representa el grado de heterogeneidad y b es la constante de SIPS que representa la afinidad entre el compuesto inhibidor y el adsorbente (TZABAR; BRAKE, 2016).

$$q_e = q_{max} \frac{(b \cdot C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \cdot C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_{max} - q_e}\right) = \frac{1}{n} \ln C_e + \frac{1}{n} \ln b \quad \text{Ecuación 9}$$

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Pretratamiento de BC

Los ensayos de autohidrólisis se realizaron bajo las condiciones DC4 (temperatura de 182.9°C y tiempo de contacto de 40.71 minutos) encontradas por (BAËTA, BRUNO EDUARDO LOBO *et al.*, 2016) donde la variable de respuesta para los autores fue la producción de metano en sistemas de dos etapas (acidogénesis-metanogénesis) y una sola etapa (metanogénesis).

Para producir el hidrolizado se utilizó un reactor Parr, modelo 4848, el cual tenía una capacidad de 2L, suficientes para suplir la demanda de hidrolizado durante la operación de los reactores. Las condiciones de trabajo del reactor Parr fueron: temperatura 183°C, tiempo de calentamiento aproximado de 40,7 minutos y una relación sólido líquido (RSL) de 4 mL.g⁻¹ BC. La masa de bagazo de caña utilizada en cada experimento fue de 120 g en base seca.

El BC pre-tratado posteriormente fue sometido a una fuerza de 9 toneladas en una prensa hidráulica marca Solab, modelo SL10/15/E, con una eficiencia aproximada de 84%. El hidrolizado obtenido se mantuvo a bajas temperaturas (-20°C) hasta ser utilizado como sustrato en los reactores. Por otro lado, las fracciones sólidas de algunas corridas escogidas aleatoriamente fueron sometidas a caracterización conforme a las metodologías que se mencionarán más adelante (Klason) para validar el balance de masa del pre-tratamiento.

El índice de severidad descrito por (OVEREND; CHORNET; GASCOIGNE, 1987), define la severidad del pre-tratamiento empleado en la biomasa lignocelulósica, a partir de las variables de temperatura, tiempo de contacto del proceso y una temperatura de referencia de 100°C. Cuando el índice de severidad se encuentra entre el rango de 0-3 indica un pretratamiento blando y entre 4 y 6 significa que el pretratamiento fue severo (VASCONCELOS, 2010). El factor de severidad se obtiene a partir de la ecuación 10.

$$\text{Log}(ro) = \log \left[t \cdot \exp \frac{T - T_{ref}}{14,75} \right]$$

Ecuación 10

Donde r_0 es el factor de severidad, t es el tiempo de contacto o reacción (minutos), T , es la temperatura en °C, y T_{ref} es 100°C.

4.2. Caracterización de la fracción sólida y líquida proveniente del pretratamiento de BC

4.2.1. Determinación de humedad

El porcentaje de humedad fue determinado para una muestra de 1 g de la fracción sólida proveniente del pretratamiento BC, se empleó una balanza termogravimétrica (OHAUS®, modelo MB25), la cual calentó la muestra hasta 105°C, el periodo de tiempo del ensayo fue hasta obtener valores de porcentajes % de humedad H (%) menores a 5%. El porcentaje de humedad fue determinado a partir de la ecuación 11.

$$H(\%) = \frac{m_{total} - m_{seca}}{m_{total}} \times 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde H está dada en porcentaje (%), m_{total} es la masa inicial adicionada en la balanza y m_{seca} es la masa después del ensayo.

4.2.3 Determinación de lignina insoluble por el método de Klason

La determinación de lignina insoluble se realizó siguiendo la Norma TAPPI T222 om-02, modificada de acuerdo con lo descrito a continuación. Se pesaron cerca de 0,7133 g de BC en base seca y libre de extractivos previamente triturado (malla 40-60) y se colocaron en un tubo de autoclave de capacidad de 500 mL conteniendo 10,7 mL de solución de ácido sulfúrico 72% ($d = 1,6338$ g/mL).

Esta metodología fue comprendida por dos etapas, la primera etapa de condensación y la segunda etapa la etapa de la hidrólisis. La primera consistió en dejar durante 2 horas en agitación el ácido sulfúrico y el BC utilizando una plancha magnética, en la etapa de la hidrólisis el ácido sulfúrico fue llevado a una concentración de 3% (m/v), adicionado a los tubos 400 mL de agua destilada y llevándolos para el autoclave mantenido previamente a una temperatura de 121°C durante 60 minutos. Después de esta etapa se inició el proceso de filtración en un embudo de placa sinterizada de tipo ASTM 10-15 M previamente secado en el horno (105°C durante 1 hora) y pesado.

El embudo de placa sinterizada que contiene el material insoluble fue llevado a la estufa de secado con recirculación de aire durante 4 horas a 80°C, después de este tiempo el embudo de placa sinterizada fue llevado a un desecador, donde permaneció hasta tener un peso constante, posteriormente fue llevado a la mufla durante 2 horas a 525°C y después llevado a un desecador hasta tener peso constante. En el proceso se consideró que toda la materia orgánica pérdida en el proceso era lignina insoluble. Con lo anterior la determinación de lignina insoluble calculada de acuerdo a la ecuación 12.

$$Lignina(\%) = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde mf es la masa de lignina (g) residual y mi es la masa inicial (g) de la muestra en base seca.

4.2.2. Determinación de lignina soluble

El volumen filtrado en la etapa de determinación de lignina insoluble fue realizado por el método de Klason, el cual fue utilizado para la determinación de lignina soluble. Este consistió en el uso de un espectrofotómetro HP UV-vis modelo 8453 a través de las medidas de absorbancia a 215 nm y 280 nm, siguiendo la metodología adaptada por (MARABEZI, 2009) Las concentraciones de lignina soluble fueron calculadas utilizando la ecuación 13.

$$C \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{300} \quad \text{Ecuación 13}$$

Esa ecuación es resultante de la solución simultánea de las siguientes dos ecuaciones

$$A_{280} = 0,68 CD + 18 CL$$

$$A_{215} = 0,15 CD + 70 CL$$

Donde;

A_{280} = valores de absorbancia de la solución a 280 nm

A215 = valores de absorbancia de la solución a 215 nm

CD = concentración de carbohidratos (g.L^{-1})

CL = concentración de lignina soluble (g.L^{-1})

Los valores de 0,68 y 0,15 son respectivamente las absorptividades molares de los productos de degradación de los carbohidratos en 280 nm y 215 nm, y los valores de 18 y 70 son absorptividades molares de la lignina soluble en 280 y 215 respectivamente.

4.2.3. Determinación de hemicelulosa y celulosa

La determinación de celulosa y hemicelulosa fue realizada a partir de la fracción filtrada resultante del proceso de determinación de lignina insoluble (Klason) y del hidrolizado resultante del pretratamiento del BC (ítem 4.1), esta se realizó por medio de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) identificando los siguientes compuestos: celobiosa, glucosa, xilosa, arabinosa, ácido fórmico, ácido acético, FF y HMF.

Los análisis de los azúcares fueron realizados en un HPLC modelo SHIMADZU equipado con detector de índice de refracción (RID-6^a SHIMADZU) y una columna Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm BIO-RAD). La solución de etapa móvil fue ácido sulfúrico 0,005 mol/L y el flujo en el cual la etapa móvil fue bombeada para el sistema con un caudal de 0,6 mL.min^{-1} . La temperatura de la columna fue mantenida en 55°C en un horno modelo CTO-10A SHIMADZU.

Las condiciones cromatográficas para la determinación de los ácidos orgánicos, FF y HMF fueron iguales a las usadas para la determinación de los azúcares, lo único que varió fue el tipo de detector empleado para la cuantificación de los compuestos. Los AGV y aldehídos fueron cuantificados utilizando un detector UV-Vis (SPD-10 A V SHIMADZU) operando en canal doble, siendo la longitud de onda para la determinación de los AGV 210 nm y para la determinación de FF y HMF 274 nm.

Después de la cuantificación de los compuestos por cromatografía, celobiosa y glucosa, estos compuestos fueron convertidos en cantidades de glucanas, xilosa y arabinosa en xilanas y arabinanas respectivamente. Por otro lado, el ácido acético fue convertido en grupos acetil y las concentraciones de HMF fueron convertidos en

glucanos y las de FF fueron convertidos en xilanos multiplicándose la cantidad de HMF y FF por los factores de hidrólisis 1,286 y 1,375 respectivamente. La conversión de los componentes de celulosa y hemicelulosa fueron realizados con base en la ecuación 14 y 15 respectivamente.

$$Celulosa \% = \left\{ \frac{(0,95C_{celob} + 0,9C_{gluc} + 3,52C_{acfórmico} + 1,29 C_{HMF}) * V_{H2SO4}}{mi} \right\} * 100$$

Ecuación 14

$$Hemicelulosas \% = \left\{ \frac{(0,88C_{xilosa} + 0,88C_{arabinosa} + 1,375C_{FF}) * V_{H2SO4}}{mi} \right\} * 100$$

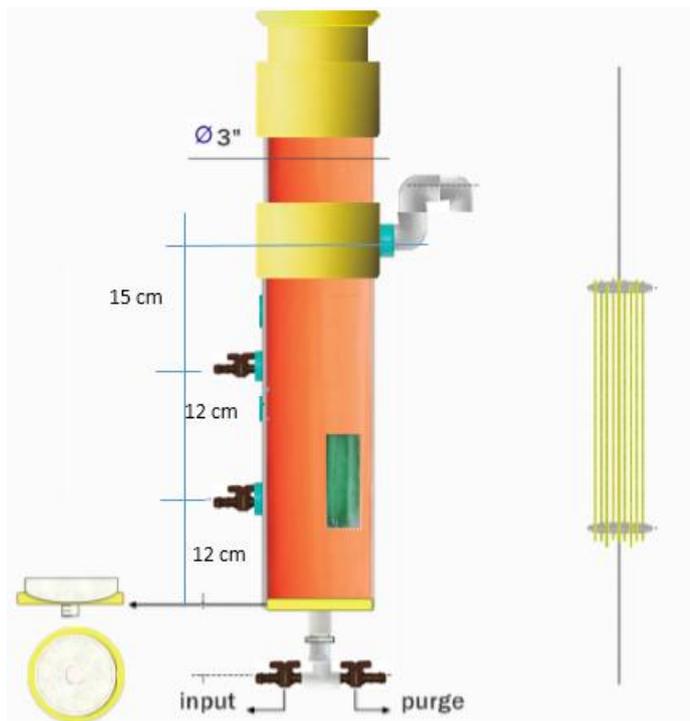
Ecuación 15

4.3 Reactores, monitoreo y técnicas analíticas

4.3.1 Diseño, inoculación y condiciones operacionales del reactor ASTBR

El ASTBR, es un reactor de flujo ascendente que fue construido con materiales de bajo costo (Policloruro de vinilo-PVC), el reactor contó con un volumen de trabajo de 1850 mL y un volumen de *headspace* de aproximadamente el 20% del volumen total del reactor, el diámetro interno del reactor fue de 5.8 cm. El diagrama del ASTBR se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Diagrama reactor ASTBR



Fuente: El autor

En la parte inferior, el ASTBR cuenta con una adaptación realizada con una botella PET (Polietilén tereftalato), la cual permitió la sedimentación de la biomasa dentro del reactor (Figura 3, a) el reactor contó con dos válvulas de monitoreo con una distancia entre cada una de 12 cm y una válvula de purga en la parte inferior del reactor (Figura 3,b), las válvulas fueron de bajo costo y fueron válvulas para manguera, estas fueron acopladas al reactor con adaptadores terminales de PVC y empaques hechos con caucho de silicona a partir de moldes diseñados e impresos en una impresora 3D en la universidad Antonio Nariño; por otro, lado el reactor contó con un sistema (sifón) que permitió la inundación parcial de salida del reactor, esto con el fin de disminuir las pérdidas de biogás (Figura 3.c). La temperatura del ASTBR se mantuvo monitoreada y controlada a partir de un circuito (termostato digital W1209) y un cordón de resistencia de 158 ohm.m^{-1} . La alimentación del reactor fue realizada con una bomba peristáltica marca Milan odelo BP 600, donde el sustrato fue inicialmente depositado en un tubo acoplado a la parte inferior del reactor (Figura 3,d).

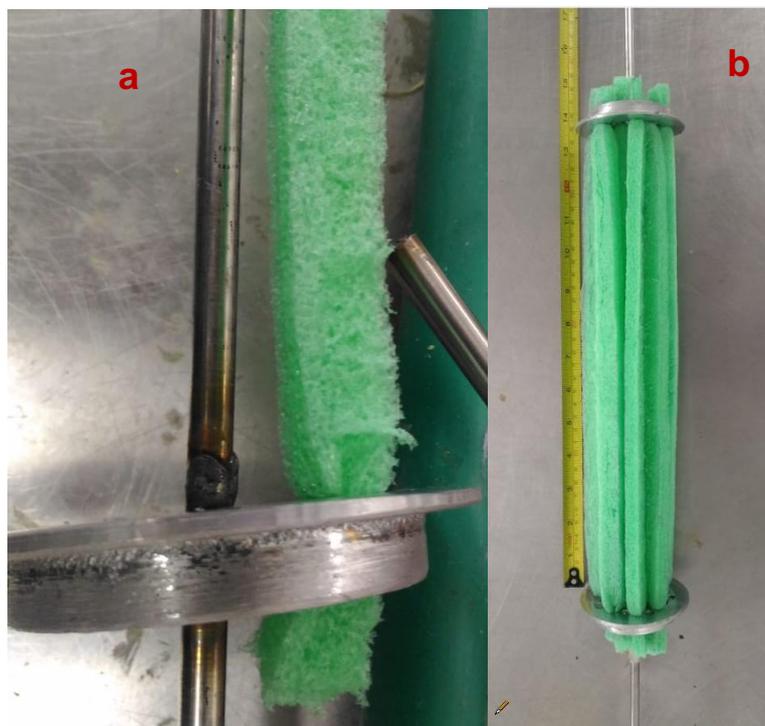
Figura 3. Partes del reactor ASTBR



a. adaptación de botella PET en la parte inferior del ASTBR; b Válvula de purga; c. sifón; d. acople de tubo para alimentación. Fuente: el autor.

El material del lecho estructurado fue espuma de polietileno, esta fue previamente pulida para obtener mayor porosidad, la espuma fue cortada en tiras de aproximadamente 1 cm de ancho y 36 cm de largo y adaptadas en rejillas de acero inoxidable, el diagrama se muestra en la Figura 4.a, la densidad de la espuma fue de 30 Kg.m^3 aproximadamente. En total se utilizaron 9 tiras durante la operación y una de estas tiras fue escogida aleatoriamente para monitorear los sólidos adheridos durante la operación Figura 4.b.

Figura 4. Medio de soporte, espuma de polietileno



a. acople espuma a la rejilla; b. Matriz de soporte reactor ASTBR. Fuente: el autor

Por otro lado, la inoculación del reactor se realizó con lodo proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas, para determinar el tiempo de contacto durante la etapa de inoculación, fue necesario realizar una prueba de adhesión donde se evaluaron 7 tiempos diferentes los cuales fueron 0.5, 1, 1.5, 2, 4,8 y 16 horas.

Para determinar la biomasa adherida a la espuma fue necesario, primero determinar la cantidad de sólidos totales volátiles (STV) presentes en la espuma nueva ($\text{g STV} \cdot \text{g}^{-1}$ espuma) siguiendo la Norma TAPPI om-02. Las espumas utilizadas en la prueba de adhesión, fueron cortadas de forma uniforme con dimensiones de 1 cm de ancho y 1.5 cm de largo y fueron pesadas (W_e). Posteriormente se colocaron las espumas en 7 diferentes vasos de precipitados llenos de lodo para los tiempos de monitoreo (0.5, 1, 1.5, 2, 4,8 y 16 horas) y se mantuvieron en agitación con perlas y un agitador magnético garantizando homogeneidad del lodo. Después de finalizado los tiempos de contacto se colocaron las espumas en cápsulas previamente pesadas y se siguió el procedimiento de determinación de STV descrito más adelante en el ítem.4.6 Para la determinación de biomasa adherida en la espuma, se utilizó la ecuación 16.

$$STV_{adheridos} = \frac{(P2 - P3) - E_i \left(\frac{g \text{ stv}}{g \text{ espuma}} \right) * (g \text{ espuma}) W_e}{(P1 - P_o) * (1 - \% \text{ Humedad})} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde

Po= peso de la cápsula seca

P1= peso de la cápsula seca + peso espuma + el porcentaje de humedad de la espuma

P2= peso de la cápsula seca + peso espuma + peso lodo adherido

P3= peso de la cápsula + cenizas correspondientes de la espuma y el lodo.

We= peso de la espuma colocada en el vaso de precipitado

Ei= gramos de STV por cada gramo de espuma

La inoculación se realizó con la recirculación del lodo en el reactor, utilizando una bomba peristáltica de alta tasa, con un caudal aproximado de $162 \pm 7,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durante el tiempo obtenido en la prueba de adhesión de biomasa. Posteriormente se adicionó una solución de hidrolizado diluido con agua potable con pH y DQO de aproximadamente 6,8 y $1200 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ y una solución de nutrientes, la cual fue recirculada durante 4 días con el objetivo de aumentar la fijación del inoculo a la espuma (TADEU, 2017)

En cuanto a las condiciones de operación del reactor este se mantuvo a una temperatura de 35°C , y se operó a dos condiciones o etapas, la primera etapa (etapa de adaptación) el reactor tuvo un tiempo de retención hidráulico de 8 horas y fue alimentado con hidrolizado hemicelulósico del BC con una DQO de $898 \pm 55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y operó a una carga orgánica (OLR) de $2.45 \pm 0.27 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ y en la segunda etapa se cambió la OLR a aproximadamente $2.25 \text{ DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, aumentando el TRH a 24 horas y la DQO del sustrato a $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. El pH del sustrato fue ajustado a $7 \pm 0,2$ con bicarbonato de sodio, para garantizar la alcalinidad en el sistema y se adicionó una solución nutriente cada vez que se alimentaba el reactor.

4.4 Ensayo de adsorción para el PAC

Para determinar la capacidad de adsorción del PAC sobre los compuestos inhibidores del hidrolizado del BC (HMF, FF), se realizó un ensayo de adsorción donde se evaluaron 5 diferentes concentraciones como se muestra en la Tabla 1. La concentración de PAC para los ensayos fue de 4 g.L⁻¹ (W_{ads}), el volumen de hidrolizado empleado en el ensayo fue de 45 mL, el tiempo de contacto y la temperatura, fueron los mismos valores empleados para la operación del RME (24 horas y 35°C) con el fin de mantener las mismas condiciones de operación del reactor. Los ensayos de adsorción se realizaron en erlenmeyer, manteniendo una agitación constante de 200 RPM, utilizando una incubadora orbital refrigerada marca TECNAL, Modelo TE-421.

Tabla 1. Concentraciones de HMF y FF del hidrolizado de BC en el ensayo de adsorción

Ensayo	mg FF.L ⁻¹	mg HMF.L ⁻¹
D1 ^a	5727.53	2824.47
D2	491.57	178.84
D3	314.27	120.05
D4	305.08	116.76
D5	237.98	98.64

a. Hidrolizado bruto

Para evaluar la adsorción de los compuestos inhibidores sobre el PAC se tomaron muestras de las concentraciones iniciales del hidrolizado y de la fracción soluble después de 24 horas (C_e). Estas muestras fueron analizadas por HPLC como se describió en el ítem 4.2.3. La ecuación 17 fue empleada para determinar la cantidad de inhibidores adsorbidos por unidad de adsorbente.

$$q_e = \frac{(c_i - c_f) * V}{W_{ads}} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde q_e es la cantidad de inhibidores (HMF, FF) adsorbidos en la etapa sólida (mg/g), C_i es la concentración inicial del hidrolizado (mg/L), C_f es la concentración de

la fracción líquida después de 24 horas de agitación (mg/L), V es el volumen de hidrolizado (L) y W_{ads} es la cantidad de CAP adicionado (g). El diagrama del montaje experimental se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Diagrama ensayo de adsorción del PAC



Fuente: el autor; C_i y C_f son alícuotas del hidrolizado antes y después del ensayo

Se definió el tipo de modelamiento siguiendo la metodología de (TSAI; JUANG, 1999) analizando la raíz media residual del error (RMSE) para esto fue utilizada la ecuación 18.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^m (q_e - q_i)^2}$$

Ecuación 18

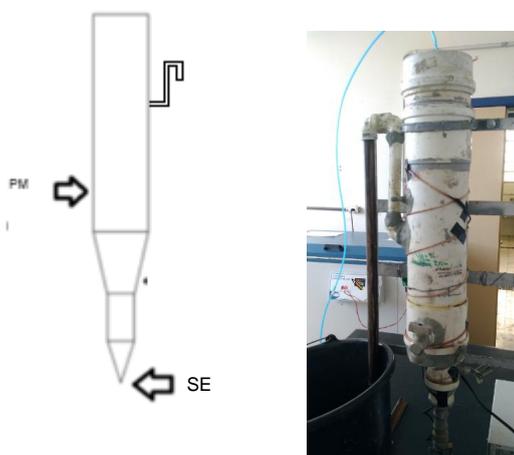
Donde q_e es el valor de compuestos inhibidores absorbidos por la fracción sólida obtenidos experimentalmente, y q_i es el estimado a partir de los modelos de isoterma

estudiados (Langmuir, freundlich, Temkin, SIPS). Un valor pequeño para RMSE indica un mejor ajuste en la curva.

4.5 Diseño, Inoculación y Parámetros Operacionales del RME

El RME utilizado para este trabajo fue un reactor operado por de Miranda (2018). Este reactor fue construido utilizando material de PVC el diagrama del reactor se muestra en la Figura 6.a. El reactor fue de flujo ascendente con un volumen de trabajo de 3 L y un volumen del *Headspace* aproximadamente el 15% del volumen total del reactor. Para la operación del reactor se realizaron algunas modificaciones en el diseño tales como, el sistema de inundación (sifón) en el efluente del reactor, el cual permitió menores pérdidas de biogás como se muestra en la Figura 6.b, y el sistema de calefacción se monitoreó y controló a partir de un circuito y un cordón de resistencia de 158 ohm.m^{-1} , el reactor contó con una válvula de monitoreo donde el volumen de influencia del punto de monitoreo fue de 1,69 L.

Figura 6. Diagrama de RME



PM: punto monitoreo; SE: salida efluente. Fuente: el autor

La inoculación del reactor fue realizada con una mezcla de estiércol bovino y lodo de un reactor UASB, a la cual se adicionó PAC con una relación de 4 g.L^{-1} .

4.6 Validación del desempeño de los reactores: métodos analíticos y cálculos

El desempeño de los reactores fue validado a partir del monitoreo de los parámetros tales como pH, DQO, STV, celulosa, hemicelulosa y ácidos grasos volátiles (AGV) para la etapa líquida y medición de CH₄ en el efluente gaseoso. Estos se aplicaron para los reactores ASTBR y RME en el efluente y los puntos de monitoreo. Los análisis de la etapa líquida se aplicaron tanto para el hidrolizado de bagazo de caña como para el efluente y los puntos de monitoreo, y la medición de biogás se realizó también para los dos reactores, La frecuencia de monitoreo es presentada en la tabla 2. A continuación, se describen los métodos utilizados.

- pH: el pH fue medido por medio de un pHmetro modelo 827, marca Metrohm, calibrado al uso.
- DQOs: esta se realizó siguiendo la metodología del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2005). utilizando el método colorimétrico de reflujó cerrado, las muestras fueron calentadas en un termoreactor Dry Block MA 4004, Marconi durante 2 horas a 148°C, después de terminada la digestión y colocar las muestras a temperatura ambiente, fueron entonces medidas en el espectrofotómetro HP UV-vis, modelo 8453 a una longitud de onda de 610 nm en un rango de 100-1000 mg.L⁻¹.
- Inorgánicos y STV: la determinación de inorgánicos (cenizas) y STV se realizó por duplicado siguiendo la Norma TAPPI T211 om-02. Las cápsulas se calcinaron en una mufla (Magnus®) a 525°C durante 1 hora y se llevaron a temperatura ambiente en un desecador, posteriormente la cápsula fue pesada (Po). Posteriormente se colocó una masa de la muestra, fueron pesados y se colocaron en la cápsula previamente tarada y se llevaron al horno durante 24 horas a 105°C. La cápsula con la biomasa fue llevada a temperatura ambiente en un desecador y posteriormente pesada (P1). Finalmente, la cápsula fue llevada a la mufla y calentada hasta 525°C, con una velocidad de calentamiento de 1,25°C.min⁻¹ durante un periodo de tiempo de 2 horas. Después de este

tiempo las cápsulas fueron nuevamente llevadas a temperatura ambiente en un desecador y pesadas (P2). Los inorgánicos y STV entonces se determinaron conforme la ecuación 19 y 20 respectivamente

$$Inorgánicos(\%) = \frac{P2 - P_0}{P1 - P_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 19}$$

$$STV (g/g) = \frac{P1 - P2}{masa muestra} \quad \text{Ecuación 20}$$

- Hemicelulosa y celulosa y AGV: la determinación de hemicelulosa, celulosa y AGV se realizó identificando los siguientes compuestos: celobiosa, glucosa, xilosa, arabinosa, FF, HMF, y los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico. Estos fueron analizados por medio de HPLC modelo SHIMADZU equipado con detector de índice de refracción (RID-6^a SHIMADZU) y una columna Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm BIO-RAD). Las especificaciones del método se encuentran en el ítem 4.2.3.

Tabla 2. Frecuencia de monitoreo

Reactor	Parámetro	Frecuencia de análisis	Método
ASTBR	pH	Diaria	Potenciométrico
	DQOs	3 x semana	Digestión/ Espectrofotometría
	STV	2 x mes	Gravimetría/Calcinación
	Hemicelulosa, celulosa y AGV	3 x semana	Cromatografía Líquida
	Composición del biogás	Diaria	Cromatografía gaseosa
RME	pH	Diaria	Potenciométrico
	DQOs	3 x semana	Digestión/ Espectrofotometría
	STV	1 vez	Gravimetría/Calcinación
	Hemicelulosa y celulosa	3 x semana	Cromatografía Líquida
	Composición del biogás	Diaria	Cromatografía gaseosa

En términos del monitoreo de la etapa gaseosa, el volumen de biogás producido diario se determinó por el principio de desplazamiento del agua, utilizando un medidor de gas automático construido en acrílico como se muestra en la Figura 7, la columna de agua del medidor de gas fue adaptada al sistema sifón de la salida del reactor (altura de columna de agua del medidor menor que la altura del sifón) con el fin de evitar desplazamiento del fluido dentro del reactor. La medición de la composición de gas fue realizada todos los días, el gas fue colectado del *Headspace* y analizado en un cromatógrafo gaseoso marca Shimadzu, modelo GC-2014, equipado con detector de conductividad térmica (TCD). La muestra de biogás tomada del *Headspace* del reactor fue separado en una columna Rt- Msieve 5^a (30m x 0.53 mm x 50 µm), usando nitrógeno como gas de arrastre, la temperatura de la columna trabajó a 120°C. Las

temperaturas del detector y del inyector se programaron en 120°C. Para la cuantificación de metano en los reactores ASTBR y RME, fue retirado diariamente un volumen de biogás de 1 mL del *Headspace* e inyectado en el cromatógrafo, por medio de una jeringa de vidrio GAS Tight 2.5 mL. La cuantificación de biogás fue a partir de una curva de calibración realizada mediante la inyección de un gas patrón, preparada por la empresa EGB gases especiales, el gas contenía una mezcla de CH₄, H₂, CO₂ y N₂, siendo la fracción molar de metano igual a 24,99%, el tiempo de corrida de cada muestra fue de aproximadamente 6 minutos.

Figura 7. Medidor de Biogás



Fuente: el autor

Las variables de respuesta para evaluar el desempeño de los reactores metanogénicos fueron, la eficiencia de remoción de la DQOs (ER, %); caudal de biogás producido (CBP, en mL.d⁻¹), producción volumétrica de metano (PVM, en mL CH₄ L⁻¹ d⁻¹), producción molar de metano (PMM, en mmol CH₄ L⁻¹ d⁻¹), rendimiento de metano (YM, en mL CH₄ g⁻¹ DQO), razón entre producción de ácido propiónico-ácido acético. Para el reactor ASTBR además se evaluó la biomasa adherida a la espuma y la concentración de biomasa en la purga. Para los valores presentados de producción de biogás estos están en condiciones normales de temperatura y presión (273,15 K y 1 atm), en la tabla 3 son presentadas los cálculos respectivos.

Tabla 3. Ecuaciones empleadas para la validación del desempeño de los reactores ASTBR y RME

Variable de desempeño	Unidad	Ecuación	Parámetros	Reactor
Eficiencia de remoción de DQOs (ER)	%	$ER = \frac{DQO_{in} - DQO_{out}}{DQO_{in}} * 100$	DQO _{in} , DQO afluente (mg.L ⁻¹) DQO _{out} , DQO efluente (mg.L ⁻¹)	ASTBR RME
Eficiencia de remoción en los puntos de monitoreo DQOs (ERPM)	%	$ERPM = \frac{DQO_{in} - DQO_{pm}}{DQO_{in}} * 100$	DQO _{in} , DQO afluente (mg.L ⁻¹) DQO _{pmt} , DQO punto de monitoreo (mg.L ⁻¹)	ASTBR RME
Caudal efluente líquido (Q)	$\frac{mL}{d}$	$Q = \frac{V_e}{t_m}$	V _e , volumen del efluente (mL) t _m , tiempo de medición (min)	ASTBR RME
Caudal de biogás producido (CBP)	$\frac{mL}{d}$	$CBP = \frac{V_{medidor}}{t}$	V _{medidor} , volumen de gas (mL) T _t , tiempo de medición (d)	ASTBR RME
Producción volumétrica de metano (PVM)	$\frac{mL CH_4}{L d}$	$PVM = \frac{CPV \cdot \%CH_4}{V_t}$	%CH ₄ , contenido de metano en el biogás (%) V _t , Volumen útil del reactor (L)	ASTBR RME
producción molar de metano (PMM)	$\frac{mmol CH_4}{d}$	$PMM = \frac{CBP * n_i}{V_t}$	n _i , número de moles de CH ₄ (mmol)	ASTBR RME

			V_t , Volumen útil del reactor (L)	
Tiempo de retención hidráulico (TRH)	horas	$TDH = \frac{V_{rx}}{Q}$	V_{rx} , volumen del reactor (mL)	ASTBR RME
Carga orgánica (OLR)	$\frac{g DQO}{L \cdot d}$	$OLR = \frac{DQO \cdot Q}{V_{rx}}$	DQO _{in} , DQOs del afluente (mg.L ⁻¹) Q, caudal efluente (mg.L ⁻¹) V_{rx} , volumen reactor (L)	ASTBR RME
Relación sustrato - microorganismos F/M	$\frac{mg DQO}{mg STV \cdot d}$	$\frac{F}{M} = \frac{OLR}{STV}$	STV, sólidos totales volátiles (mg.L ⁻¹)	RME
Relación sustrato - microorganismos F/M ₁	$\frac{mg DQO}{mg STV \cdot d}$	$\frac{F}{M_1} = \frac{OLR}{STV} * V_{rx}$	STV, sólidos totales volátiles (mg) V_{rx} , volumen del reactor (L)	ASTRBR
Producción de CH ₄ normalizado (NL)	L	$NL = \frac{n R T}{P} * V$	n,	ASTBR RME
Rendimiento de metano, RM (%)	$\frac{mL CH_4}{g DQO}$	$\%RM = \frac{NL}{OLR \frac{D * V_{rx} * \frac{ER}{100}}{0,35}}$		ASTBR RME

4.7 Balance de masa

Los balances de masa se realizaron en términos de DQO, para los dos reactores metanogénicos, donde los componentes de los azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa), los ácidos (fórmico, acético, propiónico, isobutírico, butírico, isovalérico) y los compuestos HMF y FF fueron transformados a $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, tanto para el efluente como el afluente y puntos de monitoreo.

Los factores de conversión de cada compuesto a unidades de DQO y reacciones de oxidación para cada compuesto están descritos en la Tabla 4.

Tabla 4. Factores de conversión a unidades de DQO

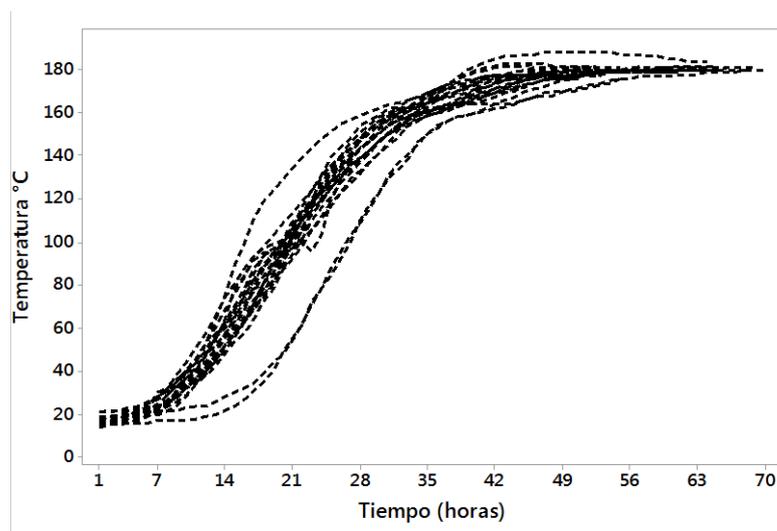
Compuesto	Reacción de oxidación	Factor de equivalencia g DQO. g compuesto
Glucosa $C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$	1.45
Xilosa $C_5H_{10}O_5$	$C_5H_{10}O_5 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	1.07
Arabinosa $C_5H_{10}O_5$	$C_5H_{10}O_5 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	1.07
Ácido fórmico CH_2O_2	$2CH_2O_2 + O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	1,39
Ácido acético $C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	1,07
Ácido propiónico $C_3H_6O_2$	$2C_3H_6O_2 + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	3,02
Ácido butírico $C_4H_8O_2$	$C_4H_8O_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	1,82
Ácido isobutírico $C_4H_8O_2$	$C_4H_8O_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	1,82
Ácido isovalérico $C_5H_{10}O_2$	$2C_5H_{10}O_2 + 13O_2 \rightarrow 10CO_2 + 10 H_2O$	4,08
5-Hidroximetilfufural $C_6H_6O_3$	$C_6H_6O_3 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	1,52
FF $C_5H_4O_2$	$2C_5H_4O_2 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O$	1,67
Metano CH_4	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	4

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Pretratamiento de autohidrólisis y caracterización de la fracción sólida y líquida

El pretratamiento de autohidrólisis realizado al bagazo de caña se realizó conforme a la metodología descrita en el ítem 4.1, durante la operación de los reactores se realizaron aproximadamente 30 pretratamientos, la temperatura promedio de los pretratamientos fue de 179,9°C y el tiempo de contacto de 60 minutos, en la Figura 8 se muestra el perfil de la velocidad de calentamiento en los ensayos de autohidrólisis.

Figura 8. Velocidad de calentamiento en los ensayos de autohidrólisis



En algunos ensayos la velocidad de calentamiento fue menor que el promedio, lo que llevó a obtener algunas temperaturas menores, hasta de 176°C lo cual afectó el índice de severidad obteniendo un valor de 3.9 ± 0.02 , el cual fue bajo. Aproximadamente el 90% de los ensayos de autohidrólisis obtuvieron un índice de severidad de 4.1 ± 0.08 que corresponde a un índice de severidad alto (VASCONCELOS, 2010).

Por otro lado, el promedio del pH del hidrolizado se mantuvo en 3.3 como se muestra en la Figura 9. Este valor bajo de pH se debe probablemente al ácido acético y ácido fórmico producidos durante el pretratamiento de autohidrólisis, el ácido fórmico probablemente debido al proceso de deshidratación de la glucosa a HMF y de la subsecuente hidratación a ácido fórmico (MARTON *et al.*, 2006), en la Figura 10 se muestra el mecanismo de esta serie de reacciones.

En cuanto al ácido acético, este es proveniente de las ramificaciones de grupo acetyl que tienen las hemicelulosa en su estructura. Por otra parte la formación de HMF, FF y su transformación se deben a los altos valores de factor de severidad en el proceso y al medio ácido, de acuerdo con (SILVA, A *et al.*, 2013) una manera de

reducir la formación de estos productos es manteniendo el pH entre 4-7, evitando la formación de monómeros.

Figura 9. pH del hidrolizado hemiceluloso

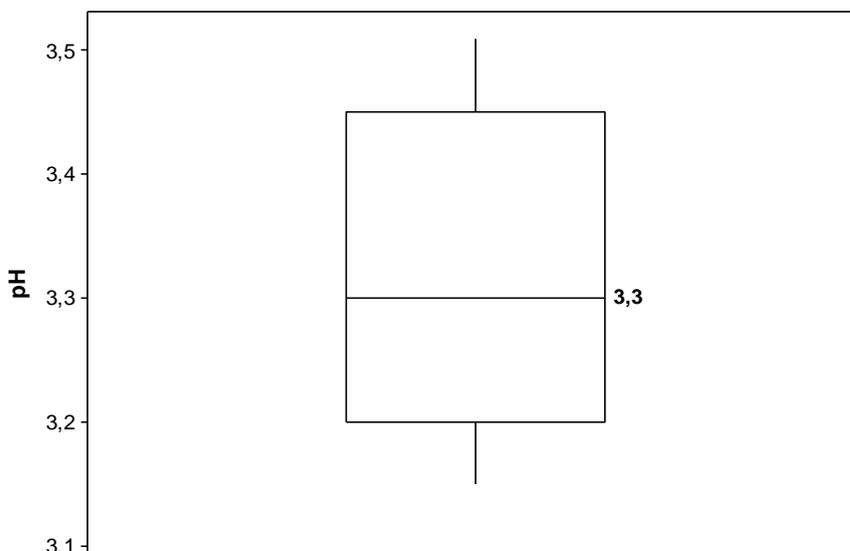
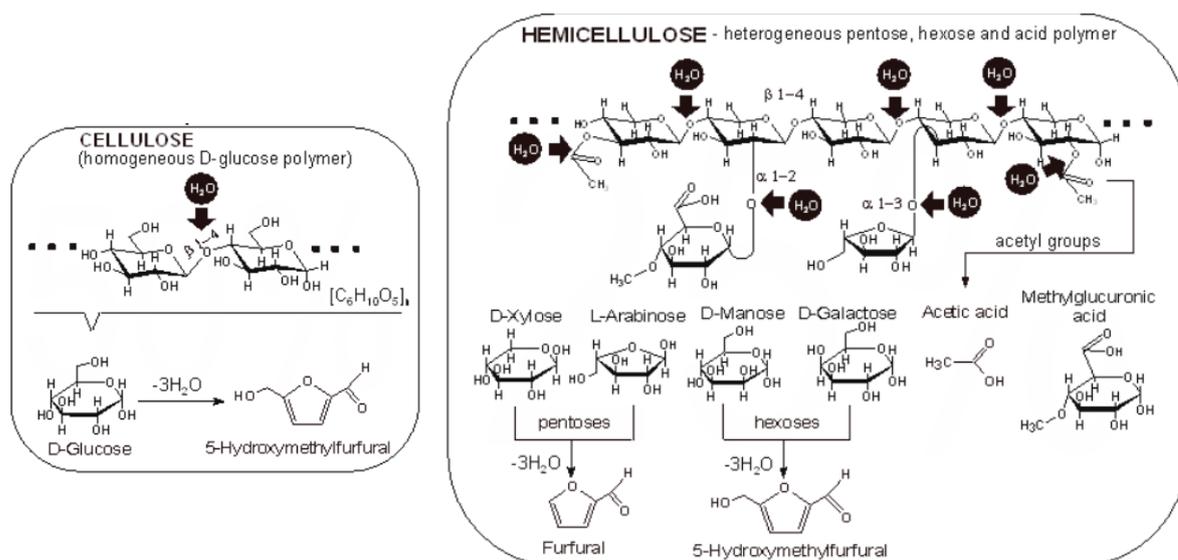


Figura 10. Reacciones de la celulosa y hemicelulosa en el proceso de autohidrólisis

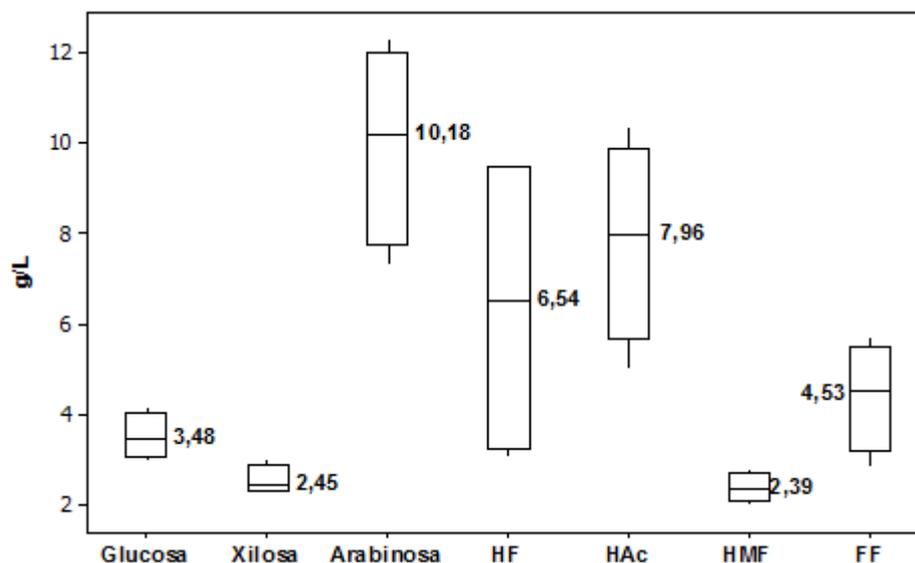


Fuente: adaptado de (MARTON *et al.*, 2006)

Por otro lado, como se muestra en la Figura 11, la composición del hidrolizado hemiceluloso, el azúcar con mayor concentración encontrado fue la arabinosa (9,99

$\pm 2.22 \text{ g DQO.L}^{-1}$), con respecto a los ácidos se encontraron concentraciones similares de ácido acético y fórmico, y mayores concentraciones de FF con respecto a las concentraciones de HMF.

Figura 11. Caracterización hidrolizado hemicelulósico



Una mayor concentración de arabinosa y ácido acético en el hidrolizado pueden ser debido a las condiciones del pretratamiento (factor de severidad $\sim 4,1$), donde la hemicelulosa tiende a hidrolizarse en mayor proporción (OVEREND; CHORNET; GASCOIGNE, 1987). En cuanto a las bajas concentraciones de glucosa, la cual es proveniente de la celulosa puede ser debido al grado de cristalinidad, donde estudios muestran que con índices de severidad altos en el pretratamiento la hemicelulosa es recuperada en un 70% mientras que la celulosa permanece casi intacta (YOSHIDA *et al.*, 2008).

De acuerdo con de Mirande (2018), quien trabajó con BC con condiciones similares de pretratamiento a las de este trabajo, encontró altas concentraciones de ácido fórmico ($28,36 \text{ g.L}^{-1}$) y bajas concentraciones de HMF ($1,25 \text{ g.L}^{-1}$) en el HH comparadas con las encontradas en este estudio, lo cual podría confirmar que el ácido fórmico encontrado es proveniente de la hidratación del HMF.

Una de las limitaciones del uso del hidrolizado hemicelulósico es que a pesar de las concentraciones de azúcares, presenta también compuestos inhibidores como lo son el HMF y el FF, incluso el ácido fórmico en altas concentraciones puede llegar a inhibir los microorganismos, además de esto la DQO del hidrolizado fue de

aproximadamente 77.73 ± 13.21 lo que también se convierte en limitante ya que los sistemas anaerobios trabajando con altas cargas pueden tener inhibición por sustrato, o sus rendimientos son bajos (BOLADO *et al.*, 2016; CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Finalmente, la caracterización de la fracción sólida proveniente del proceso de AH del BC, muestra como se esperaba, altos porcentajes de celulosa y lignina y bajas concentraciones de hemicelulosa, probablemente debido al factor de severidad alto.

Tabla 5. Caracterización fracción sólida del proceso de autohidrólisis de BC

Fracción sólida			BM
Lignina total			
%	Hemicelulosa%	Celulosa	103.67%
36.67	6.46	60.54	

El balance de masa para la fracción sólida, se estimó a partir de los valores de caracterización del BC bruto reportados por (DE MIRANDA, 2018) y la pérdida de biomasa de la fracción sólida a partir del trabajo realizado por Baêta (2010), en la cual se utilizó la misma metodología que en este trabajo, donde se mostró que los valores de celulosa, hemicelulosa, lignina total, extractivos y cenizas fueron 48.7%, 21.14%, 24.81%, 2.31% y 0.41% y el % de pérdida fue de 21.5%.

En la tabla 6, se muestra los porcentajes de lignina, celulosa y hemicelulosa que quedaron en la fracción sólida después del proceso de AH del BC. Donde se estimó que aproximadamente el 87% de la celulosa del BC quedó en la fracción sólida, por otro lado, aproximadamente el 78,7% de la hemicelulosa se solubilizó y en cuanto a la lignina esa sobre estimación se atribuyen a los errores experimentales.

Estos resultados muestran que, el proceso de autohidrólisis es efectivo para la solubilización de la hemicelulosa, y además que la fracción sólida que cuenta con altas concentraciones de celulosa puede ser también aprovechada, por ejemplo para la producción de etanol de segunda generación (BAÊTA, B *et al.*, 2016).

Tabla 6. % de lignina, celulosa y hemicelulosa en fracción sólida después del proceso de AH

Componente	%
Celulosa	87.64
Hemicelulosa	21.28
Lignina total	107.71

5.2 Diseño y construcción del reactor ASTBR y optimización del RME.

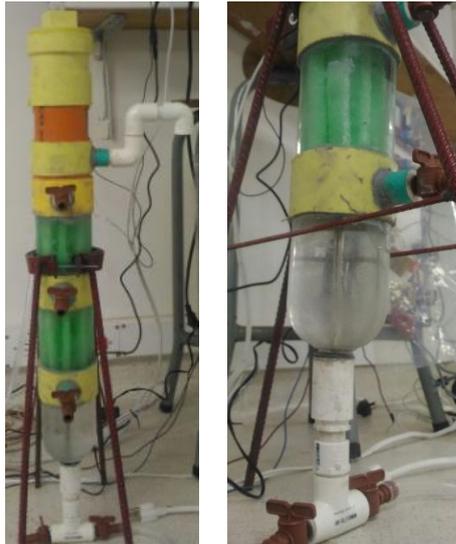
El diseño y la construcción del reactor ASTBR, se inició en la Universidad Antonio Nariño, con el objetivo de desarrollar prototipos de biorreactores de bajo costo para el laboratorio, y así poder desarrollar más experimentos con lo que se invertiría en la construcción de reactores convencionales, debido a que generalmente son construidos en materiales como acrílico, acero inoxidable y vidrio, y al realizar un diseño de experimentos, teniendo una mayor cantidad de reactores es posible disminuir el tiempo empleado en realizar los experimentos.

Los materiales usados para la construcción fueron inicialmente botellas PET con diámetros comerciales (3 pulgadas) transparentes y uniones de PVC (3 pulgadas) que son de fácil adquisición en el mercado comercial, selladas con silicona como se muestra en la Figura 12, sin embargo, durante la operación de los reactores se generaron fugas alrededor de las uniones realizadas con silicona, por lo tanto se buscó estandarizar el reactor con solo tubería PVC de diámetro nominal, en este caso de 3 pulgadas para la columna del ASTBR como se muestra en la Figura 13. En la parte superior del ASTBR, se utilizó una tapa de rosca que ajustó al diámetro de 3 pulgadas del tubo, la cual facilitó el monitoreo del medio de soporte y un sello con un empaque (*o-ring*) que permite un buen sellado.

En la figura 14 se muestra algunos detalles del reactor ASTBR, el acople de las válvulas de monitoreo a la columna del ASBTR se realizó con un orificio con rosca, para acoplar tubería de ½ pulgada (diámetro nominal) de tubería eléctrica (Figura 14.a) y empaque que permitió realizar un buen sello. Las válvulas que se encontraron comercialmente fueron de tubería de ½ pulgada de manguera tipo mariposa, pero el

diámetro no coincidía con la tubería eléctrica, para resolver este problema se realizó un empaque de caucho de silicona, donde se diseñó un molde con las medidas respectivas impreso en la impresora 3D y se le adicionó el caucho de silicona con el catalizador y se obtuvieron los empaques herméticos para acoplar las válvulas (Figura 14.b).

Figura 12. ASTBR primer diseño material PET



En la parte inferior se acondicionó la parte cónica de la botella PET al interior del tapón de 3 pulgadas, de tal forma que se facilite la sedimentación del lodo (Figura 14.c). A este mismo tapón se le acondicionó una unión de $\frac{3}{4}$ de pulgada en la parte exterior y se redujo la tubería a $\frac{1}{2}$ pulgada, la cual sirvió para colocar una T lisa, en la T se acoplaron dos válvulas una para manguera (válvula de purga) y otra universal por donde se conduce el sustrato al reactor (Figura 14.d)

Figura 13. Reactor ASTBR con material de PVC



Para la construcción del ASTBR en la Universidad Federal de Ouro Preto (UFOP) se tuvo que hacer varias modificaciones debido a que los diámetros nominales de la tubería en Colombia son diferentes a los diámetros nominales de Brasil, pero solo para la columna del ASTBR como se muestra en la Figura 15.

Figura 14. Detalles de construcción del reactor ASTBR



- a. Tubería eléctrica; b. Empaques herméticos; c. botella pet acoplada a la tapa de PVC; b. Acople válvulas inferiores

El lecho estructurado también fue diseñado y construido con material de bajo costo como se describió en el ítem 4.3.1. Adicionalmente a estos ASTBR se les implementó

un sistema sifón, para inundar la salida y permitir una mejor separación de la etapa gas líquido. Como otra parte de la cooperación entre las dos universidades se implementó el sistema de calentamiento con un cordón de resistencia y un circuito acoplado a una termocupla en el interior del ASTBR como se describió en el ítem 4.3.1.

El circuito de calentamiento y el sistema sifón fueron adaptados al REM que se tenía construido en la UFOP, para mejorar la operación, especialmente en la separación de la etapa gas líquido, como se muestra en la Figura 16.

Los ASTBR y REM contruidos tanto en Colombia como en Brasil han demostrado que pueden operar por más de 4 meses sin ningún inconveniente. Además del bajo costo, estos reactores ASTBR y REM han demostrado ventajas adicionales como la facilidad de construcción en tiempos cortos, la versatilidad de ser operados y contruidos por los estudiantes y una durabilidad para trabajar en el laboratorio. Esto también demuestra la transferencia de tecnología entre las dos universidades mediante el convenio marco de cooperación entre Colombia y Brasil, reflejándose en la implementación de estos en la investigación.

Figura 15. Reactor ASTBR
construido en Brasil (PVC)



Figura 16. Adaptaciones al RME



5.3 Inoculación del reactor metanogénico ASTBR

La espuma de polietileno que fue utilizada como matriz de soporte, cuenta con 0,99 g STV. g⁻¹ espuma y una humedad de aproximadamente 0,02%

Los primeros resultados obtenidos en esta etapa fueron los del ensayo de inmovilización de biomasa sobre la espuma, en la Tabla 7 se muestran los tiempos de contacto evaluados y la cantidad de biomasa inmovilizada por cada gramo de espuma.

Para el ensayo, la mayor cantidad de biomasa adherida a la espuma se da después de 4 horas de contacto.

Tabla 7. Relación entre biomasa inmovilizada y tiempo de contacto

Tiempo (horas)	Inmovilización de la biomasa mg STV/g esp
0,5	36.6
1	179
1,5	66.5
2	181
4	475.2
8	93.3
16	281.0

De esta forma, la inoculación del reactor ASTBR se realizó con la recirculación del inóculo durante el tiempo óptimo de inmovilización de biomasa encontrada en el ensayo (4 horas). La cantidad de biomasa inmovilizada en las 8 espumas de polietileno que conforman el lecho estructurado fue de aproximadamente 1939.49 mg STV. En la Figura 17 se muestra el medio de soporte después de la inoculación.

Figura 17. Medio de soporte después de la inoculación



5.4 Adsorción de HMF y FF sobre el PAC

Las isothermas de adsorción del PAC se realizaron para el FF en el rango de concentración de 237-5727 mg.L⁻¹ y para HMF en el rango de concentración de 98-2824 mg.L⁻¹, los valores obtenidos de q_e y C_e para el HMF y FF para cada ensayo se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Valores de C_e y q_e para HMF y FF

Ensayo	q_e FF mg.g ⁻¹	C_e FF mg.L ⁻¹	q_e	C_e
			HMF mg.g ⁻¹	HMF mg.L ⁻¹
D1	79.95	5407.75	28.32	2711.18
D2	79.22	174.68	25.89	75.27
D3	63.14	61.71	20.34	38.67
D4	62.71	54.25	19.78	37.69
D5	52.26	28.93	16.79	31.46

Los modelos de adsorción utilizados fueron el modelo de Langmuir, Freundlich, Temkin y Sips, las ecuaciones de cada uno de los modelos usados y sus respectiva linealización fue descrita en el ítem 3.9. Los valores de los parámetros calculados para los modelos de isothermas de los inhibidores HMF y FF sobre el PAC se muestran en la Tabla 9 para los modelos Langmuir no lineal (LNL), Langmuir lineal (LL), Freundlich no lineal (FNL), Freundlich lineal (FL), Temkin no lineal (TNL), Temkin lineal (TL), Sips no lineal (SNL) y Sips lineal (SL).

Como se discutió en la revisión bibliográfica para el modelo de LL es posible calcular el factor de repartición (RL) el cual depende de la concentración inicial de HMF y FF y de la constante de equilibrio de Langmuir, el cual indica la reversibilidad, favorabilidad y linealidad del modelo. De acuerdo a los valores de RL presentados en la Tabla 9 para el HMF y FF están en el rango entre 0 y 1, lo cual indica la favorabilidad de la isoterma de adsorción de los inhibidores HMF y FF sobre el PAC. De acuerdo a (TSAI; JUANG, 1999) el parámetro RMSE es posible utilizarlo para comparar los modelos de isothermas lineales con los no lineales, por lo tanto, el valor de RMSE muestra que en ambos casos para FF y HMF el mejor modelo es el de LNL.

Para el modelo de isothermas de adsorción de Freundlich de HMF y FF sobre el PAC, para el modelo de FL es posible calcular el término $1/n$, el cual indica la intensidad de adsorción o efectividad de la adsorción, donde un valor menor a 1 indica que la adsorción es favorable. Con los valores de n para el HMF y FF es posible calcular el parámetro $1/n$ e indica que tanto para el HMF y FF el modelo es favorable.

De acuerdo al parámetro RMSE, el modelo de isoterma de adsorción que mejor describe los datos experimentales para el HMF y FF es el modelo de FNL.

Por otro lado, los parámetros calculados para el modelo de isoterma de adsorción de Temkim para HMF y FF los valores de RMSE muestra que tiene un mejor comportamiento sobre los datos experimentales para los inhibidores HMF y FF sobre el PAC es el modelo de TNL.

Y por último, para el modelo de isoterma de adsorción de Sips para HMF y FF sobre el PAC, se determina para el modelo de isoterma de adsorción lineal de SIPS el factor de heterogeneidad (n), para los inhibidores HMF y FF, los cuales presentan valores mayores a 1, que indican la heterogeneidad del sistema para los dos inhibidores (HMF y FF). De acuerdo al criterio de comparación del valor de RMSE es posible decir que el modelo de adsorción más representativo para los datos experimentales de HMF y FF es el modelo SNL.

(TSAI; JUANG, 1999) Lo anterior muestra que para los cuatro modelos seleccionados en este trabajo el modelo más representativo para los datos experimentales fueron los modelos no lineales, algunos estudios también han encontrado que para modelos de isotermas de adsorción de diferentes compuestos el mejor comportamiento fue el modelo no lineal (TSAI; JUANG, 1999). Utilizando el mismo criterio de RMSE entre los 4 modelos seleccionados es posible decir que el modelo de adsorción que mejor describe los datos experimentales para los inhibidores HFM y FF sobre el PAC fue el modelo de SNL con valores de RMSE de 0.71 y 2.64 para el HMF y FF respectivamente, donde el q_{max} fue de 29.41 y 82.39 $mg.g^{-1}$. Otro modelo que puede representar la isoterma de adsorción para el HMF y FF sobre el PAC de acuerdo al criterio de RMSE es el modelo de LNL.

Algunos autores como Taylor et.al (2013) estudiaron la adsorción de FF sobre el carbón activado y encontraron que el modelo que más se ajusta a los datos experimentales fue Redlich Peterson. Otros autores como Lucas et.al (2004) donde estudiaron la adsorción del FF obtenido de un CO_2 supercrítico sobre el carbón activado y encontraron que los mejores modelos para la isoterma de adsorción fueron el modelo de Langmuir y de Freundlich. En este estudio el mejor modelo fue el de SNL seguido del modelo de LNL, las diferencias con los trabajos anteriores pueden ser posible porque, el objetivo era identificar las isotermas de adsorción de los inhibidores

Tabla 9. Parámetros para los modelos de isotermas de adsorción para el HMF y FF para el HMF y FF sobre el PAC

Modelo	Parámetro	HMF	FF
	qmax		
	(mg.g ⁻¹)	29.41	82.40
Langmuir	b	0.05	0.059
No Lineal (LNL)	RMSE	1.75	2.83
	qmax	28.49	80
Langmuir	b	0.06	0.08
Lineal (LL)	RMSE	1.88	4.23
	RL	0.0054-0.14	0.0021-0,05
Freundlich			
No Lineal (FNL)	K	15.05	49.30
	n	12.08	16.44
	RMSE	3.17	8.48
Freundlich			
Lineal (FL)	K	15.05	47.18
	n	12.08	14.64
	RMSE	13.89	8.60
Temkin No			
Lineal (TNL)	KT	428.11	49.30
	qm	2.09	16.44
	RMSE	3.06	8.48
Temkin			
Lineal (TL)	KT	424.05	47.18
	qm	2.09	14.64
	RMSE	3.06	8.60

Sips No Lineal (SNL)	qmax		
	(mg.g ⁻¹)	29.41	82.39
	b	0.038	0.05
	n	0,50	0.89
	RMSE	0.71	2.64
Sips Lineal (SL)	qmax	28.49	80
	b	9.32	4.59
	n	1.67	1.84
	RMSE	8.88	17.03

del hidrolizado HFM y FF y es importante tener en cuenta que en el hidrolizado se tienen otras sustancias que también pueden ser adsorbidas por el PAC como los AGV (BAËTA, BRUNO, 2012), lo cual podría establecer las diferencias con los estudios previos.

5.5 Desempeño de los Reactores Metanogénicos RME y ASTBR

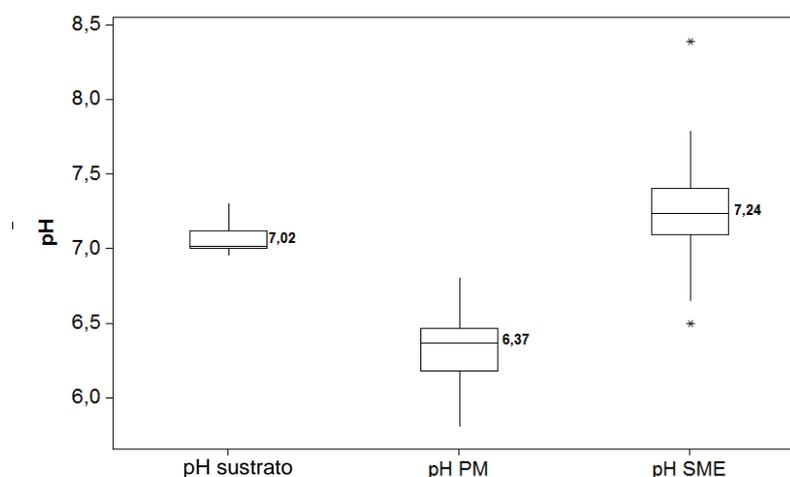
A continuación, se realiza la discusión sobre los parámetros operacionales medidos durante el tiempo de operación para los reactores RME y ASTBR.

5.5.1 pH

El RME operó durante 46 días, en la Figura 18, se muestran las condiciones de operación del parámetro del pH del sustrato (hidrolizado hemicelulósico), del punto medio (PM) del RME y del efluente (SME). El pH del sustrato muestra una pequeña variación debido a que fue ajustado diariamente con una solución de bicarbonato de sodio, con el fin de mantener el sistema carbonatado y evitar la acidificación del reactor.

La Figura 18, muestra que el pH del PM del RME tuvo un valor de la mediana de 6.37 durante la operación, a diferencia del pH del sustrato y del SME los cuales se mantuvieron entre 7 y 7.2. Es probable encontrar valores de pH bajos en el punto de monitoreo debido a la producción de AGV, algunos autores (BENGTSSON *et al.*, 2008; SILVA, F C *et al.*, 2013) reportan el rango de pH entre 5.5 y 6.0 en reactores donde el efluente tiene altas concentraciones de AGV. Al comparar el pH del PM con el pH del SME, se evidencia un aumento del pH, el cual puede ser atribuido al consumo o cambio de las concentraciones de los AGV. Por otro lado, el valor de la mediana del pH del SME (7.24) puede ser un indicador de que la etapa de metanogénesis ocurrió, ya que se encuentra en el rango reportado en la literatura para reactores metanogénicos el cual está entre 6.8 y 7.4 (KHAN, M; *et al.*, 2016).

Figura 18. pH sustrato, PM y SME



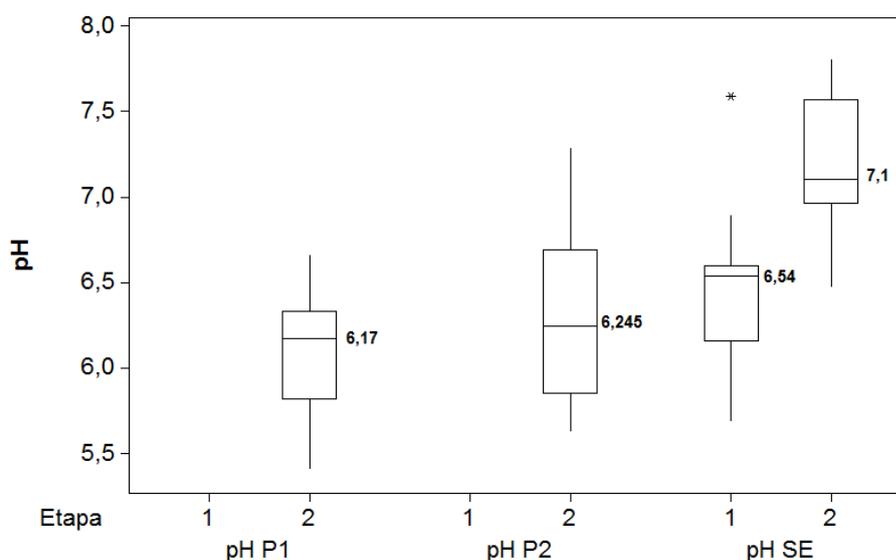
El ASTBR operó durante 46 días, de los cuales 22 días fueron para la etapa 1 y 24 para la etapa 2, las diferencias entre los parámetros de operación de las dos etapas se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Principales parámetros de operación para las 2 etapas del reactor ASTBR

Parámetro	Etapla 1	Etapla 2
Caudal (mL/min)	3.4 ± 0,17	1.3± 0.16
TRH (h)	8.8	23.72 ± 1.84
DQO sustrato	898 ± 55	2223.62 ± 212.45
OLR (kg/m ³ .d)	2.45 ± 0.27	2.25 ± 0.44

En la Figura 19, se muestra el pH durante la operación del ASTBR, los cuales se midieron para la etapa 1 en el sustrato (pH S) y en el efluente (pH SE) y para la etapa 2 además del pH S y pH SE se midieron en los dos puntos de muestreo, el punto inferior (pH p1) y el punto superior (pH p2). Para la etapa 1 el pH de sustrato tuvo una mediana de $7,0 \pm 0,02$ este pH fue corregido diariamente. En la Figura 19 se muestra la variación del pH para la etapa 1 y 2, donde en la etapa 1 el pH S (7.0) fue mayor que el pH SE (6.54), esta leve caída del pH puede ser explicada debido al bajo TRH (8.8 h) utilizado en la operación de esta etapa. En cuanto a la etapa 2 el aumento en el TRH (~24 h) reflejó un aumento del pH SE (7.29) respecto al pH S (7.0), lo cual es un indicador de la dependencia del pH con el TRH. Para la etapa 2 los valores de pH para p1 y p2 en la Figura 19 no muestra diferencias significativas, pero sí se presentó un menor valor de pH para estos puntos con respecto al pH S y el pH SE, lo cual puede indicar la producción de AGV (acidogénesis).

Figura 19. pH ASTBR



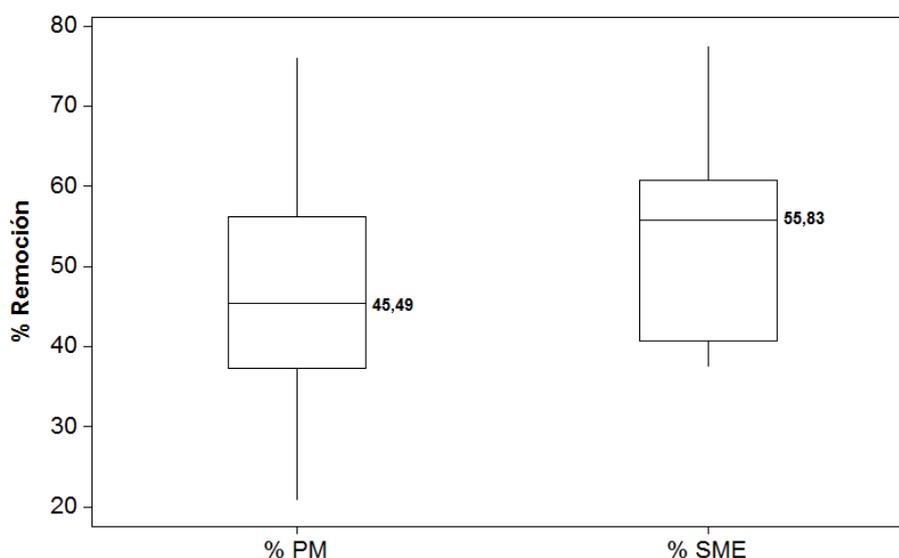
Respecto al parámetro del pH basado en los datos presentados en las Figuras 18 y 19 para el RME y el ASTBR, es posible decir que presentan valores de pH muy similares en cada uno de los puntos de medición de los dos reactores, donde sin importar la configuración del reactor es posible establecer que, en la parte inferior del reactor, se lleva a cabo la producción de AGV y en la parte superior presenta valores de pH característico de la etapa metanogénica de la digestión anaerobia. Una de las posibles causas de este fenómeno puede ser que en ambas configuraciones en la parte inferior de los reactores se encuentre la mayor cantidad de biomasa, comparado

con la parte superior, lo que puede ocasionar que la conversión de azúcares a AGV se de en esta sección, por otro lado, la similitud de la configuración entre estos dos tipos de reactores es que son de flujo ascendente.

5.5.2 Porcentaje de remoción de DQO

En cuanto a la remoción de DQO del RME, los resultados se muestran en la Figura 20, tanto para el punto medio (% PM) como para el efluente (% SME), los porcentajes de remoción para cada uno de los puntos de medición se realizaron con respecto al valor de la DQO del sustrato. Los valores de porcentaje de remoción del RME para los puntos de monitoreo PM y SME muestran que los valores de la mediana son mayores para el punto SME comparado con el valor del PM, sin embargo, se evidencia que la mayor parte de remoción de DQO se presentó en la parte inferior del RME, este comportamiento de remoción de DQO puede justificarse debido a que la biomasa se encuentra asentada en la parte inferior, por ende es donde existe la mayor actividad de los microorganismos.

Figura 20. % Remoción de DQO en RME

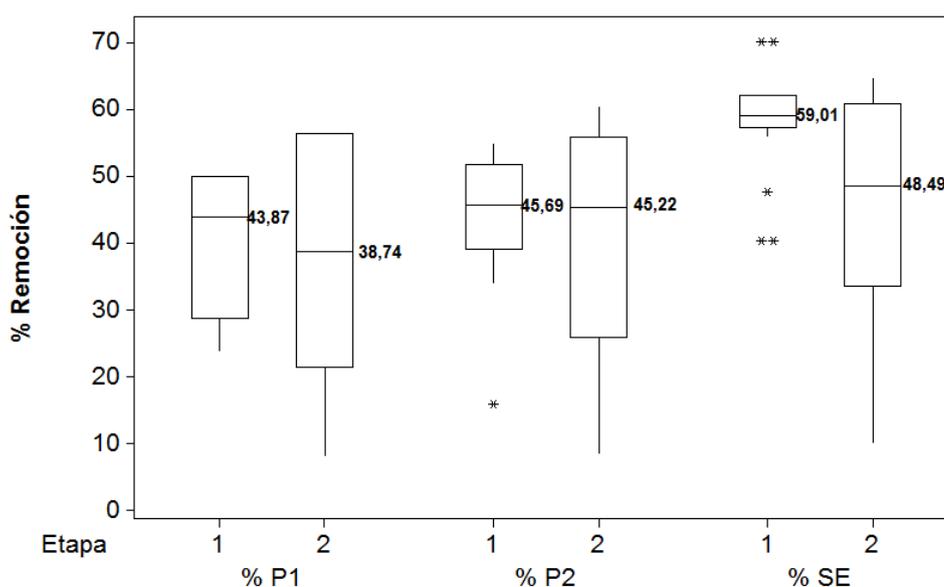


Para el ASTBR los porcentajes de remoción de DQO para cada uno de los puntos de medición y de cada etapa, se muestran en la Figura 21. Los datos muestran que para la etapa 1 del reactor ASTBR no existen diferencias significativas entre los puntos 1 y 2, pero sí existen diferencias significativas entre el punto 2 y el porcentaje de

remoción del efluente (SE), lo cual indica que en la altura del punto 1 se tiene la mayor parte de remoción de DQO del sistema.

Para la etapa 2 de operación del ASTBR los resultados de porcentaje de remoción de la Figura 21, muestran que no existe diferencias significativas entre el P1, P2 y el SE, además los datos para esta etapa muestran una mayor variación en todos los puntos comparados con la etapa 1. Al comparar las dos etapas de operación del ASTBR en términos de porcentaje de remoción de DQO, es posible observar que el mayor porcentaje de remoción ocurrió en la etapa 1, teniendo en cuenta que para la etapa 1 la concentración de DQO del sustrato fue menor (898 mg.L^{-1}) que la de la etapa 2 (2223 mg/L) y un TRH de 8.8 h y aproximadamente 24 h para la etapa 1 y la etapa 2 respectivamente.

Figura 21. % Remoción para el reactor ASTBR



El mayor porcentaje de remoción de DQO se presentó en el ASTBR para la etapa 1 (59.01%), seguido del RME (55.83%) y el ASTBR para la etapa 2 (47.93%). Es importante tener en cuenta las condiciones de operación para cada uno de los reactores donde, para el ASTBR para la etapa 1 el TRH fue de 8.8 h, la OLR de 2.45 g.L.d^{-1} y una concentración de DQO de 898 mg.L^{-1} , para el RME el TRH fue de 22 h, una OLR de 3.02 g.L.d^{-1} , y una concentración de DQO de 2776 mg.L^{-1} y para el ASTBR para la etapa 2 el TRH fue de aproximadamente 24 h, la OLR $2.25 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ y la concentración de DQO de $2223.65 \text{ mg.L}^{-1}$, la OLR del ASTBR en las dos etapas de operación no presentaron una gran variación, sin embargo, el ASTBR tuvo una mayor

remoción de DQO cuando se trabajó con concentraciones de sustrato bajas con un TRH bajo con respecto al TRH de la segunda etapa, el cual fue aproximadamente 24 horas y una DQO en el sustrato 2.4 veces mayor. Para el RME tuvo una buena remoción de DQO siendo el reactor que trató la mayor OLR y concentración de DQO. Además para los tres condiciones evaluadas en los reactores el mayor porcentaje de remoción de DQO se presentó en los puntos de monitoreo bajos de los reactores, este mismo patrón se evidenció en el trabajo realizado por Luna, et. al (2014) donde trabajaron con un reactor de membrana sumergida y en el punto de monitoreo más cercano al afluente obtuvo un porcentaje de remoción de aproximadamente el 83%.

5.5.3 Sólidos totales volátiles para el ASTBR

La biomasa para el ASTBR se cuantificó por medio de la medición de los STV inmovilizados en el medio de soporte y en la purga del reactor, que fue considerada como un volumen de 154.23 mL en la parte inferior del ASTBR. Los resultados del seguimiento de la biomasa para el ASTBR se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Seguimiento de la biomasa en el ASTBR

Etapa	Día operación	mg STV en el medio de soporte	mg/L en la purga	Biomasa en el sistema (mg STV)
Inóculo	0	1939	-	1939
Etapa 1	7	9738	860	9870
	18	9738	8733	11085
Etapa 2	10	7635	8733	8982
	17	10184	7285	11308

La Tabla 11 muestra que para el ASTBR se realizó la medición de los mg STV en el inóculo y dos mediciones en cada etapa, tanto para el medio de soporte como para la purga. Para las dos etapas, se muestra un crecimiento de la biomasa en el reactor ASTBR, donde para el día de operación 18 de la etapa 1 se obtuvo un valor de biomasa de 11085 mg STV y para el día de operación 17 de la etapa 2 un valor de 11308 mg STV. Es importante resaltar que en el momento de tomar las muestras se tenía una pérdida de biomasa.

El aumento de la biomasa en el ASTBR puede explicar que parte de la DQO removida fue utilizada para reproducción celular. En la etapa 1 de operación se puede

evidenciar el aumento de la biomasa en la purga, donde la concentración aumentó en 11 días aproximadamente 10 veces con respecto a la inicial (860 mg.L^{-1}) en esta etapa. En cuanto a la etapa 2 se observa un patrón similar en la generación de biomasa, en el medio de soporte la biomasa adherida aumentó considerablemente, posiblemente la biomasa del medio de soporte pudo pasar a la purga cuando se llegó al límite del espesor de la biopelícula. Esto se puede relacionar con los valores obtenidos de pH y de porcentaje de remoción en los puntos de medición discutidos anteriormente. El crecimiento de la biomasa depositado en la purga (parte inferior del ASTBR) puede explicar el alto porcentaje de remoción de DQO y que parte de esta biomasa puede ser biomasa acidogénica, lo cual explicaría la disminución del pH.

5.5.4 Producción de metano

En cuanto a la producción de metano, en la Figura 22 se muestra el porcentaje y la producción acumulada en normal litro (NL) de metano tanto en el ASTBR como en el RME. En el RME el porcentaje de producción de metano durante la operación tuvo una mediana de 57,74% (Figura 23.a) y la producción acumulada en NL como se muestra en la Figura 22.b, fue aumentando progresivamente desde el primer día de operación, sin embargo durante los días de operación entre el día 18 al día 27 presentó una disminución en la producción, esto puede ser atribuido a una falencia en la medición del caudal durante ese periodo de tiempo, y que llevó al RME a operar a un TRH de aproximadamente 16 horas, entonces posiblemente la baja producción volumétrica de metano puede ser atribuida al bajo TRH. El RME durante toda la operación tuvo una producción acumulada de 17.95 NL de metano.

Por otro lado, el ASTBR presentó en la primera etapa un porcentaje de metano de aproximadamente 30% como se muestra en la Figura 22.c, mucho menor con respecto a la segunda etapa de operación donde el porcentaje fue más del doble de la primera etapa, en cuanto a la producción acumulada de metano en NL mostrada en la Figura 23.d, donde se muestra el perfil de la producción de biogás, el cual para la primera etapa fue durante todo el tiempo casi nulo, comenzando a producir pequeñas cantidades desde el día 8 de operación ($\sim 0,017 \text{ L}$), por otro lado en la segunda etapa de operación (Figura 23.d) desde el primer momento la producción de biogás comienza a aumentar, presentando un patrón de incremento en la cantidad de biogás, solo hasta unos días antes de terminar la operación del ASTBR fue donde se

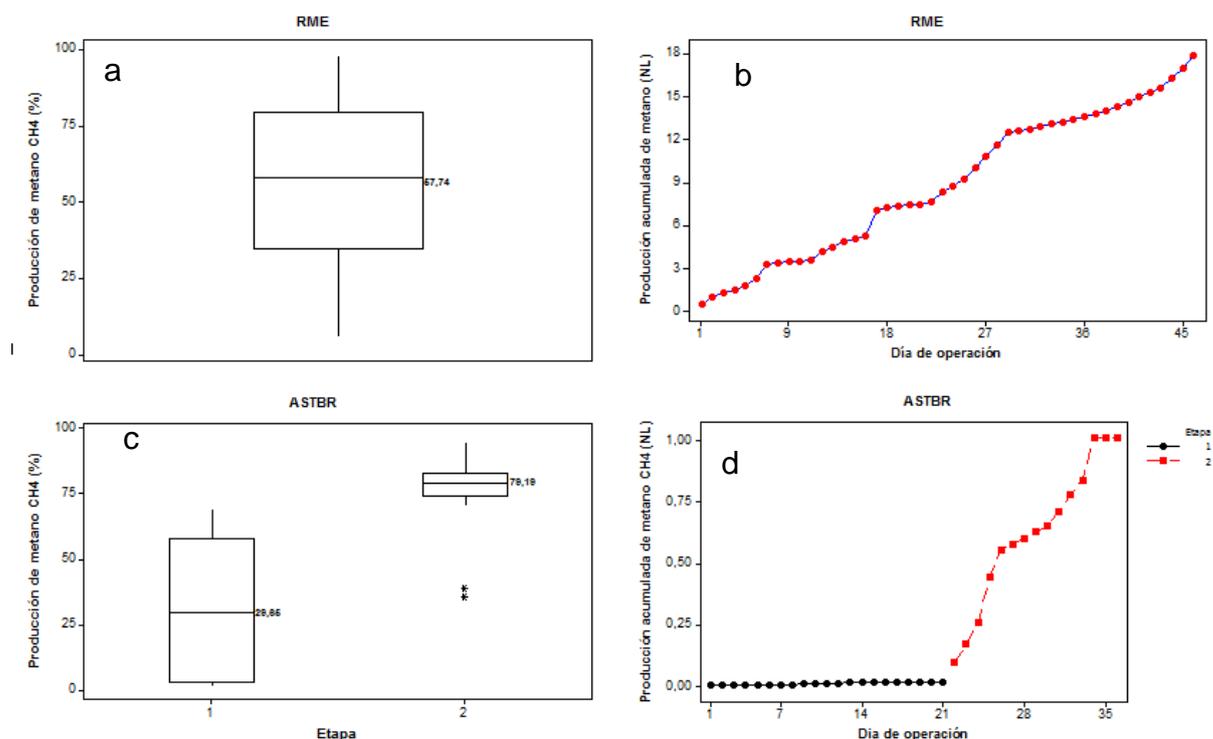
presentaron algunas complicaciones con el medidor de caudal de biogás; el biogás producido durante toda la operación fue de aproximadamente 1 L de metano.

La producción de metano del RME y el ASTBR, presentaron porcentajes y perfiles de metano diferentes, esto teniendo en cuenta que el inóculo del RME se encontraba adaptado al sustrato y a condiciones similares de operación, lo que explica el aumento de la producción de metano desde el primer día, por otra parte, el ASTBR, durante la primera etapa presentó valores bajos en términos de porcentaje y volumen de metano. donde solo aproximadamente el 0,1% de la DQO total fue transformada en metano probablemente por dos razones, la primera razón es que la biomasa no se encontraba adaptado a ese tipo de sustrato y la segunda que durante esta primera etapa como se discutió anteriormente, la producción de biomasa fue alta, junto con el porcentaje de remoción de DQO, lo que lleva a concluir que probablemente la biomasa durante el proceso de adaptación tomó la mayor parte de carbono del sustrato para la reproducción celular y no para la producción de metano.

En cuanto a la segunda etapa de operación del ASTBR el porcentaje de metano fue mayor con respecto al porcentaje del RME de aproximadamente 80% y 58% respectivamente, sin embargo, igual que en la primera etapa en el ASTBR la producción de biogás en términos de volumen (NL) fue menor posiblemente debido a la adaptación del sistema a las nuevas condiciones de operación y al aumento de biomasa.

Por último se puede inferir también que las condiciones operacionales del ASTBR en la etapa 1 no favorecieron la producción de metano, un TRH y la concentración de DQO del sustrato bajas, a diferencia de la segunda etapa donde el TRH y la DQO fueron más del doble que las iniciales, sin embargo, teniendo en cuenta las observaciones discutidas anteriormente que posiblemente también influyeron y dieron como resultado este comportamiento en la producción de metano en el ASTBR.

Figura 22. % de metano y producción acumulada (NL) de metano para RME y ASTBR



a. Producción de metano (%) en el RME; b. Producción de metano (NL) en el RME; c. Producción de metano (%) en el ASTBR; d. Producción de metano (NL) en el ASTBR

5.5.5 Ácidos grasos volátiles

Los AGV producidos durante la etapa de operación de los reactores son analizados en esta sección. La caracterización del sustrato para el RME se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Caracterización sustrato RME

Glucosa	Xilosa	Arabinosa	Ácido fórmico	Ácido acético	HMF	FF
mg						
DQO.L ⁻¹						
18544	840.35	130.78	251.33	670.87	200.40	1471.12

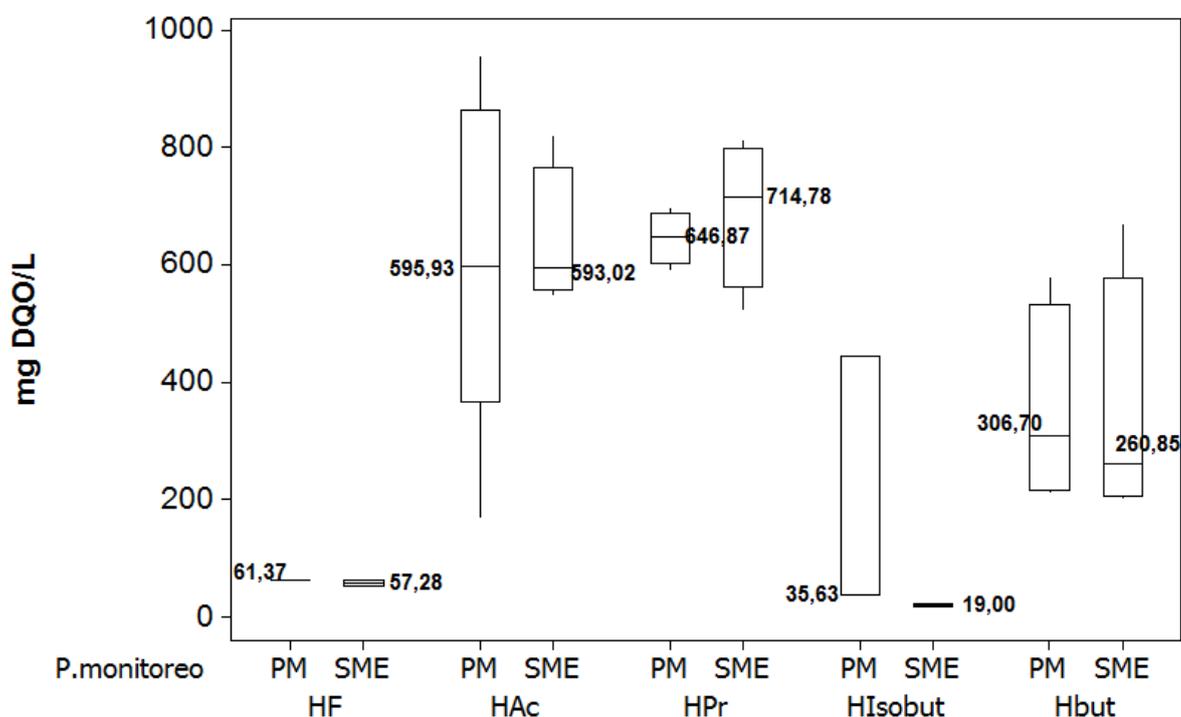
En la Figura 23 se muestran los AGV durante la operación del RME, donde el ácido fórmico (HF) en el SME fue consumido casi en un 77.20%, sin embargo, la mayor

parte del consumo de HF ocurrió en la parte inferior del RME, el porcentaje de remoción del HF desde el PM hasta el SME fue aproximadamente del 2%. Por otro lado, se permite inferir que las concentraciones de HF en el sustrato no presentaron efectos inhibitorios en el sistema, y que este ácido fue consumido casi en su totalidad. En cuanto al ácido acético (HAc) en los dos puntos de monitoreo presentaron concentraciones similares, sin embargo, la desviación estándar para el PM fue mayor, estas concentraciones a pesar de ser altas en los dos puntos son menores que las del sustrato.

La producción de AGV en el RME (Figura 23) se dio en mayor proporción para el ácido propiónico (Hpr) y butírico (Hbut), donde la concentración de Hpr aumenta del PM al SME, y la del Hbut disminuye en aproximadamente 15% probablemente porque está ocurriendo la transformación del ácido en cadenas más cortas. El comportamiento del ácido isobutírico (Hlsobut) presentó el mismo patrón de disminución que el Hbut, sin embargo, las concentraciones del Hlbut fueron mucho más bajas.

En general la mayor concentración encontrada de AGV en el RME tanto en el PM como en el SME, fueron del HAc, Hpr y Hbut, donde la relación HPr/HAc, en el sistema es de aproximadamente 0.42, lo que indica que a pesar de que la concentración de Hpr en el reactor fue alta, no presenta inestabilidad operacional, conforme lo establecido por Hill & Bolte (1987) donde como parámetro de monitoreo para establecer la estabilidad del sistema utiliza la relación de HPr/HAc donde valores de 1.4 pueden predecir la inestabilidad del sistema y valores mayores a este valor indican el desequilibrio. La concentración total de los AGV en el PM fue de 1646 mg.L⁻¹ y para el SME fue de 1644 mg.L⁻¹, estas concentraciones totales de los AGV se mantuvieron similares

Figura 23. AGV en el RME durante el periodo de operación



En cuanto a la producción de AGV, para el ASTBR en la tabla 13 se presentan las características del sustrato

Tabla 13. Características del sustrato ASTBR

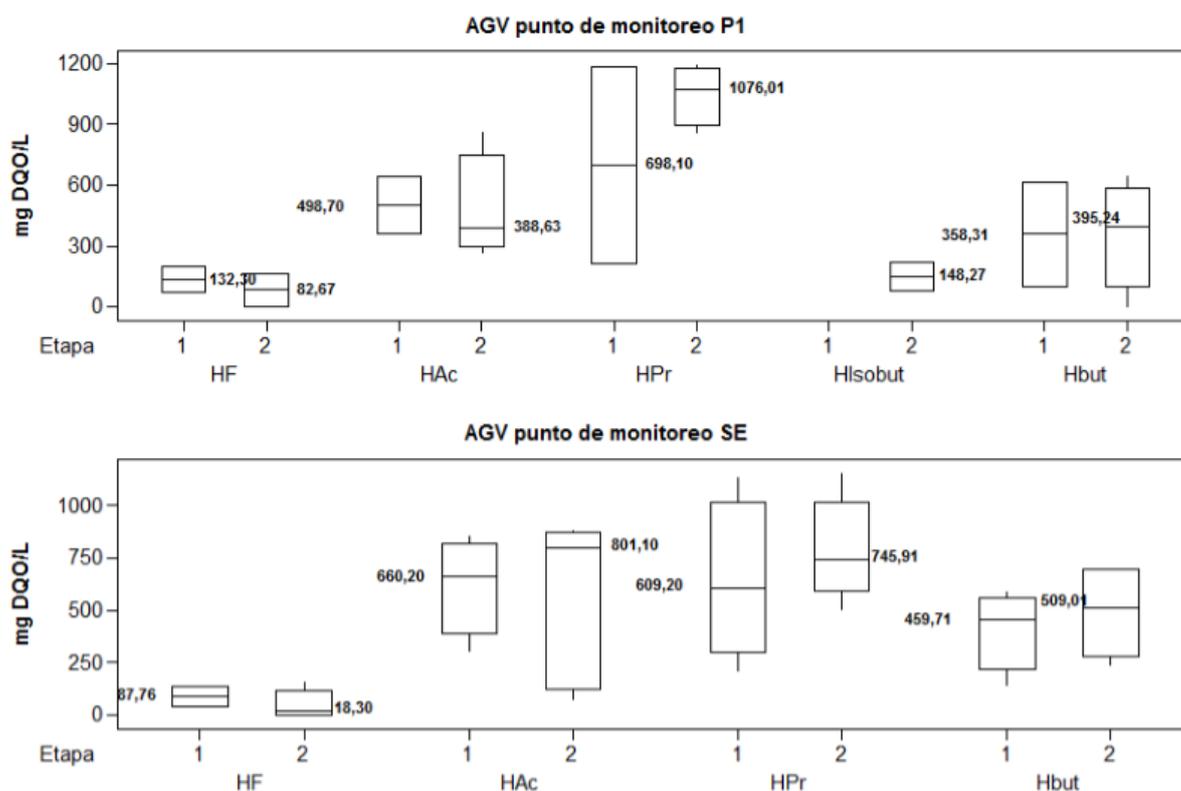
Etapa	Glucosa mg DQO.L ⁻¹	Xilosa mg DQO.L ⁻¹	Arabinosa mg DQO.L ⁻¹	Ácido fórmico mg DQO.L ⁻¹	Ácido acético mg DQO.L ⁻¹	HMF mg DQO.L ⁻¹	FF mg DQO.L ⁻¹
1	24.47	130.97	4.44	30.65	105.54	75.50	641.05
2	86.57	485.65	98.93	487.11	369.22	166.43	469.12

En la Figura 24, se muestra la composición de AGV durante el periodo de operación del ASTBR durante las dos etapas para el P1. En la Figura 24, Se evidencia para la etapa 1 la producción de HF, en cuanto al HAc se encuentran concentraciones en la etapa 1 aproximadamente 4 veces mayores con respecto a la del sustrato, posiblemente por la conversión de los azúcares a AGV y de los ácidos de cadena larga a HAc. Por otro lado, la concentración de los AGV producidos fue mayor para

HPr y Hbut, presentando el mismo patrón que para el RME. En la etapa 1 no se encuentran concentraciones de Hlbut. En cuanto al HF es posible decir que en la etapa 1 del ASTBR el HF fue consumido y en la etapa 2 fue producido, mientras que para el HAc se encontraron menores concentraciones en la segunda etapa, posiblemente por la conversión a metano. Para el HPr y Hbut presentaron mayores concentraciones en la etapa 2 del punto 1.

En el punto SME, para el HF en las dos etapas se presentó una disminución en la concentración con respecto al punto de monitoreo p1, y también se muestra un incremento en la concentración de HAc en las dos etapas de operación con respecto al HPr, tanto para el P1 como para el SE se mantienen las concentraciones y se evidenció un incremento de aproximadamente 100 mg/L de Hbut. Por otro lado para la etapa 1 de operación la relación HPr/HAc para el punto medio fue de 0.63 y para la SE fue de 0.32, en la etapa 1 al parecer no existe una influencia negativa por parte de la producción de HPr, mientras en la segunda etapa de operación el HAc también presentó el mismo patrón de incremento y a diferencia de la primera etapa el HPr no permaneció intacto sino que tuvo una disminución en la concentración. En cuanto al Hbut también incrementó la concentración, la relación HPr/HAc en la segunda etapa para el P1 y SE fue de 2.77 y 0.93 respectivamente, en las dos etapas la relación HPr/HAc presentan una mayor razón para los puntos de monitoreo, esto probablemente porque en este punto es donde se da la mayor conversión del sustrato a AGV, para posteriormente convertirse en metano.

Figura 24. AGV en el ASTBR durante el periodo operación



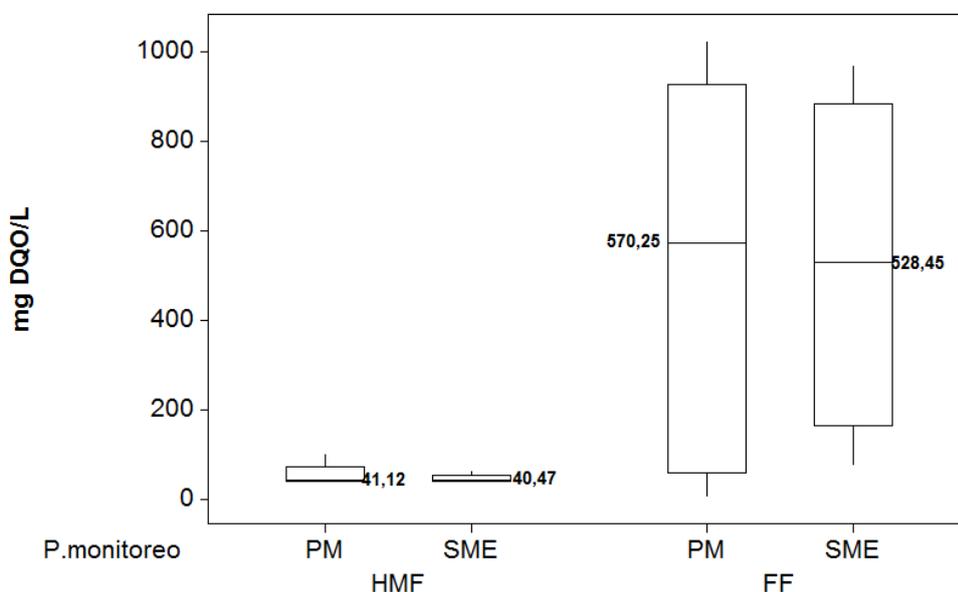
En cuanto a la producción de AGV total en el reactor para la etapa 1 en p1 fue de 1687 mg DQO.L⁻¹ y para la etapa 2 en este mismo punto fue de 2090 mg DQO.L⁻¹, mientras que el punto de SE para la etapa 1 la concentración total de AGV fue de 1816 y para la etapa 2 fue de 1254 mg DQO.L⁻¹. Para la etapa 1 la concentración de AGV en SE fue mayor que en el P1, con la concentración de HAc predominando en el punto SE.

5.5.6 HMF y FF

Durante la etapa de operación del RME se presentó una disminución del HMF en el punto de monitoreo PM aproximadamente el 80% con respecto a la entrada, en cuanto al FF la concentración medida en el PM fue aproximadamente 61% menor con respecto a la concentración de la mediana del afluente, por otra parte la concentración de los dos compuestos en el SME fueron menores que las medidas en el PM, sin embargo, la disminución no fue tan significativa con respecto a la diferencia del compuesto inhibitor en la entrada y PM, se puede decir entonces que la mayor parte

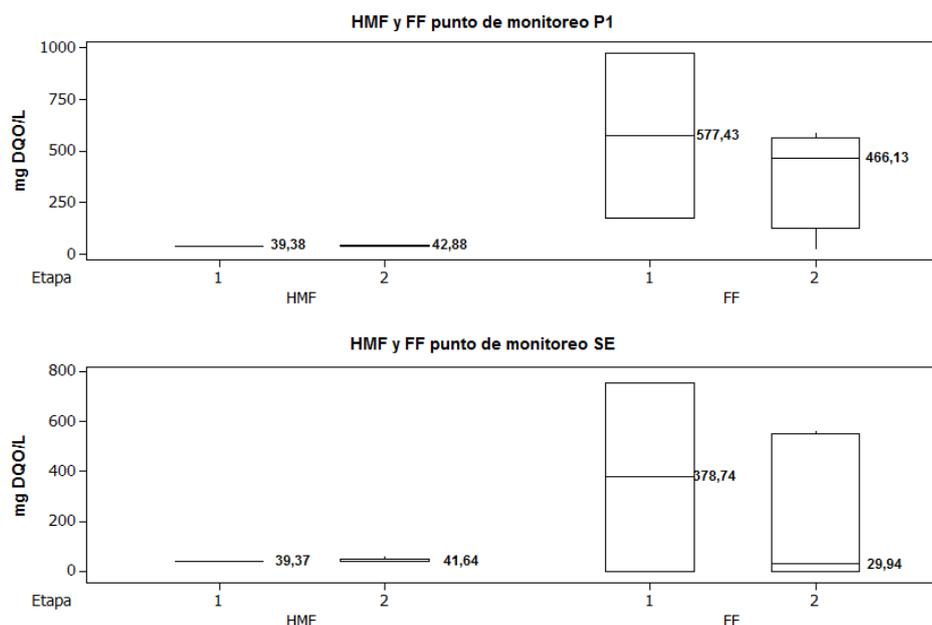
del HMF y FF fue retenido en la parte inferior del reactor, pues la concentración en el punto de monitoreo 1 presentó concentraciones muy bajas con respecto a la entrada.

Figura 25. HMF y FF durante la operación del RME



En cuanto a los compuestos inhibidores HMF y FF presentes en la etapa 1 en el punto de monitoreo P1 se muestran en la Figura 27.a, el HMF presentó una disminución de aproximadamente del 47% con respecto a la concentración inicial de y en el punto SE la concentración se mantuvo, en cuanto al FF presenta una disminución de cerca del 10% evaluada en el punto de monitoreo P1 y en el punto SE con respecto a la salida una disminución de cerca del 41%. En cuanto a la etapa 2 la disminución del HMF en el punto 1 fue aproximadamente del 75% manteniéndose la concentración en el punto SE, en cuanto a la concentración de FF en el p1 fue aproximadamente 1%, sin embargo, la concentración de este compuesto en el punto 2 fue cerca del 94%.

Figura 26. Concentración de HMF y FF durante la operación del ASTBR



En general para los compuestos HMF y FF en el RME se encontró que su disminución se dio en mayor porcentaje en la parte inferior del RME (PM); y por otro lado, para el ASTBR, se evidenció que para la etapa 1 y 2 el HMF fue independiente del rango de concentraciones iniciales. La concentración de HMF en el P1 fue similar en las dos etapas, teniendo para la etapa 1 y 2 el 47% y 75 % de disminución respectivamente. El FF para la etapa 1 tuvo una mayor concentración inicial y la remoción fue baja con respecto a la etapa 2, donde la concentración inicial fue baja y alcanzó el mayor porcentaje de disminución del compuesto FF, sin embargo, a pesar de las diferencias en los porcentajes de disminución del compuesto, el FF en el punto SE del ASTBR para las dos etapas presentaron un comportamiento similar, donde la mayor parte de la disminución de la concentración se dio del punto P1 al punto SE, donde posiblemente el medio de soporte (espuma de polietileno) esté funcionando como medio de adsorción de estos compuestos y a diferencia del SME donde se encontró que la mayor parte de disminución se dio en la parte inferior del reactor donde se encuentra depositado el inóculo.

El autor Rechi, (2015) encontró que concentraciones de $0,48 \text{ g.L}^{-1}$ HMF y $0,62 \text{ g/L}$ de FF puede inhibir los procesos de digestión anaerobia, a partir de lo anterior y con las concentraciones trabajadas con el RME y ASTBR se podría decir que para el RME probablemente tuvo influencia debido a que las concentraciones de FF en el sustrato fueron de aproximadamente $1,48 \text{ g.L}^{-1}$.

En cuanto al ASTBR, para la primera etapa se obtuvieron valores en las concentraciones de FF en el sustrato similares a las concentraciones reportadas donde se presentó inhibición en el proceso ($0,65 \text{ g.L}^{-1}$), lo cual también pudo tener influencia en el proceso. Por otro lado, el porcentaje y volumen de producción de metano en el RME no fue tan bajo con respecto a otros trabajos encontrados (DE MIRANDA, 2018), probablemente por la adición del carbón activado, donde autores como Baêta (2013) demostraron el mejoramiento del desempeño de un reactor de membrana con la adición de carbón activado.

Ahora bien, como se había mencionado anteriormente el RME cuenta con PAC mezclado con la biomasa utilizada como inóculo con una concentración de 4 g.L^{-1} , esto probablemente favoreció la adsorción de estos compuestos, teniendo en cuenta que la mayor parte del lodo más el PAC se encuentra también en la parte inferior del reactor.

Tabla 14. q_{\max} de HMF y FF sobre el PAC

Compuesto	q_{\max} (mg DQO .g⁻¹)
HMF	44.71
FF	137.59

Con base en la concentración de PAC adicionada en el RME (4g.L^{-1}), se determinó que la cantidad máxima de inhibidores adsorbidos por el PAC tendría que ser de 536.4 mg HMF-DQO y 1651 mg FF-DQO, sin embargo, se evidencia que la disminución de FF supera la capacidad de adsorción del carbón activado (remoción de $2714.88 \text{ mg DQO.L}^{-1}$), se puede suponer entonces que existen otros mecanismos de remoción de este compuesto dentro del reactor, ya sea por actividad biológica o por reacciones físico químicas, por ejemplo Aksu, (2005) estudió la adsorción de compuestos recalcitrantes utilizando lodo para la remoción de estos y encontró que los compuestos fenólicos pueden ser adsorbidos y que durante el proceso de adsorción los compuestos son retenidos en la pared celular de las células presentes en el lodo, esto podría explicar parte de la remoción de HMF y FF.

6 CONCLUSIÓN

El hidrolizado de BC se caracterizó en términos de celulosa, hemicelulosa y lignina tanto para la fracción líquida y sólida, con lo cual se realizó el balance de masa para el proceso de autohidrólisis, estos resultados demostraron ser similares a los encontrados en la literatura, conforme los parámetros de pretratamiento de temperatura y tiempo de contacto.

Se logró construir prototipo de un ASTBR de bajo costo y con materiales de fácil obtención en el mercado, el cual operó y sirvió para la evaluación de este trabajo en las universidades Antonio Nariño y Universidade Federal de Ouro Preto, como resultado de la cooperación de las dos Universidades. Este prototipo podrá servir como modelo para continuar con las diversas investigaciones en el área que se tienen en las dos Universidades y ampliar el alcance de las investigaciones en cuanto a la realización de una mayor cantidad de experimentos en reactores a un costo más bajo. El ASTBR en este trabajo demostró ser funcional y además de la construcción se implementó el sistema sifón para la mejora de la separación y medición del biogás en este tipo de reactores, también se implementó el sistema de control de calentamiento el cual no tuvo ningún inconveniente durante la operación.

En cuanto al RME se logró mejorar la operación de este prototipo también de bajo costo por medio de la implementación del sistema sifón y del sistema de calentamiento, lo cual demostró la transferencia de tecnología en el marco de la cooperación de las dos Universidades.

Para la adsorción de HF y del HMF sobre el PAC, se realizaron los ensayos de las isothermas de adsorción y se utilizaron 4 modelos de los más representativos para encontrar la mejor isoterma que representara los resultados experimentales. El modelo que mejor representó fue el no lineal para los cuatro modelos seleccionados y el modelo no lineal que más se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de SIPS no Lineal segundo del modelo no lineal de Langmuir.

En cuanto al desempeño de los reactores ASTBR y RME se monitorearon variables de importancia como el pH, el porcentaje de remoción de DQO y los sólidos volátiles del ASTBR. Los resultados para los dos reactores mostraron una característica particular del pH bajo en los puntos de monitoreo en los dos reactores con respecto al

pH del sustrato y del efluente, solo se evidenció lo contrario en el ASTBR en la fase 1 donde las condiciones de operación fueron con una DQO del sustrato y TRH bajos con respecto a la etapa 2. En cuanto a la remoción de DQO para los tres reactores el mayor porcentaje de remoción se obtuvo en los puntos de monitoreo, esto atribuido a que existe gran cantidad de biomasa asentada en la parte inferior del reactor, el mayor % de metano obtenido fue en el RME, sin embargo teniendo en cuenta que el reactor se encontraba adaptado a ese tipo de sustrato y a condiciones similares de operación.

Por otra parte, los compuestos inhibidores dentro del reactor HMF y FF pudieron haber afectado el desempeño de los reactores, en los dos reactores se evidencia reducción de estos compuestos, sin embargo, en el ASTBR a diferencia del RME el FF es removido en su mayor parte desde el punto P1 hasta el efluente, donde se encuentra el lecho estructurado (espuma de polietileno), el cual pudo haber contribuido a la adsorción del FF, pero al mismo tiempo haber inhibido la actividad de los microorganismos dentro del reactor. En cuanto al RME el cual trabajó con PAC, a partir de los valores obtenidos de q_{max} para los dos compuestos fue posible concluir que el PAC en toda la etapa de operación del reactor no llegó a la capacidad máxima de adsorción del HMF, a diferencia del FF donde se encuentran valores de disminución del compuesto que superan la capacidad de adsorción del PAC, entonces puede ser atribuida esta reducción a otros mecanismos como biológicos, o físico-químicos, ocurriendo dentro del reactor y que necesitan ser investigados con mayor detalle.

RECOMENDACIONES

- Operar los biorreactores ASTBR y RME por más tiempo y aumentar la OLR con el fin de tratar el hidrolizado hemicelulósico con factores de dilución menores.
- Realizar las isotermas de adsorción para los otros compuestos de interés del hidrolizado hemicelulósico como los AGV para evaluar el efecto de adsorción no solo de los compuestos inhibidores sino de todos los componentes del hidrolizado hemicelulósico.
- Realizar las isotermas de adsorción de los compuestos inhibidores y de los otros componentes del hidrolizado del BC sobre la espuma de polietileno.
- Realizar con una mayor frecuencia las mediciones de los STV del REM y mejorar el método de medición de STV del medio de soporte del ASTBR y con una mayor frecuencia con el fin de obtener una mejor estimación del crecimiento y la adhesión de la biomasa en el medio de soporte y en la purga del ASTBR.
- Utilizar los prototipos de los biorreactores para evaluar otra biomasa lignocelulósicas.

REFERENCIAS

ABDELRASOUL, A; AL-HADAD, A; KHAN, A R. Oil refineries emissions impact on urban localities using AERMOD. *American Journal of Environmental Sciences*, v. 6, n. 6, p. 505–515, 2010.

ADARME, Oscar *et al.* Methane and hydrogen production from anaerobic digestion of soluble fraction obtained by sugarcane bagasse ozonation. n. 2017, p. 2018, 2018.

ALVIRA, P; BALLESTEROS, M; NEGRO, M J. Bioresource Technology Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis : A review. v. 101, p. 4851–4861, 2010.

APARECIDA, Karla *et al.* Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 133, p. 332–342, 2014.

ARAUJO, I.R.C *et al.* Methane production from cassava starch wastewater in packed-bed reactor and continuous flow. v. 38, p. 4430, 2018.

ARENAS, P *et al.* Current Pretreatments of Lignocellulosic Residues in the Production of Bioethanol. *Waste and Biomass Valorization*, v. 8, n. 1, p. 161–181, 2017.

BAÊTA, B *et al.* Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, v. 200, p. 137–146, 2016.

BAÊTA, Bruno *et al.* Steam explosion pretreatment improved the biomethanization of coffee husks. *Bioresource Technology*, v. 245, n. August, p. 66–72, 2017.

BAÊTA, Bruno. “*Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil Utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem Carvão Ativado em Pó (CAP)*” Bruno Eduardo Lobo Baêta. 2012. 2012.

BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo *et al.* Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysates by two-stage anaerobic digestion process. *Bioresource Technology*, v. 218, p. 436–446, 2016.

BENGTSSON, S; *et al.* Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical*

Engineering Journal, v. 40, n. 3, 2008.

BEZERRA, Tais Lacerda.; RAGAUSKAS, Art J. *A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production*. [S.l: s.n.], 2016.

BOLADO, Silvia *et al.* Effect of thermal , acid , alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. v. 201, p. 182–190, 2016.

CHAI, Sheli *et al.* Desalination and Water Treatment Anaerobic treatment of winery wastewater in moving bed biofilm reactors. n. March 2014, 2015.

CHAN, Yi Jing *et al.* A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1–2, p. 1–18, 2009.

CHÁVEZ, Marvin; DOMINE, Marcelo. LIGNINA , ESTRUCTURA Y APLICACIONES : MÉTODOS DE DESPOLIMERIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS AROMÁTICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL LIGNIN , STRUCTURE AND APPLICATIONS : DEPOLYMERIZATION METHODS FOR. v. 4, n. 4, p. 15–46, 2013.

CHEN, Ye; CHENG, Jay J; CREAMER, Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CHERIK, D; LOUHAB, K. A kinetics , isotherms , and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones. v. 39, p. 1932691, 2018.

CHIEKO, M *et al.* REMOÇÃO DE Pb²⁺ E Cr³⁺ EM SOLUÇÃO POR ZEÓLITAS NATURAIS ASSOCIADAS A ROCHAS ERUPTIVAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL, BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ Mirian. v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009.

CONTRERAS, M *et al.* Effect of ultrasound pre-treatment on the physicochemical composition of *Agave durangensis* leaves and potential enzyme production. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 439–446, 2018.

CRUZ, G *et al.* Investigation into the physical – chemical properties of chemically pretreated sugarcane bagasse. v. 132, p. 10973, 2018.

DAS, D; MEIKAP, B.C. Comparison of adsorption capacity of mono-ethanolamine

and di-ethanolamine impregnated activated carbon in a multi-staged fluidized bed reactor for carbon-dioxide capture. p. 2018, 2018.

DE MIGUEL, Carlos; TAVARES, Marcia. *El desafío de la sostenibilidad ambiental en América Latina y el Caribe*. [S.l: s.n.], 2015.

DE MIRANDA, P.H. *AVALIAÇÃO DA BIOMETANIZAÇÃO DO HIDROLISADO HEMICELULÓSICO OBTIDO PELA AUTO-HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM SISTEMAS ANAERÓBIOS DE DUPLO ESTÁGIO E UM ESTÁGIO NA PRESENÇA DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ*. 2018. 2018.

DIAZ, Álvaro; CARVAJAL, Yesid. Agrocombustibles y soberanía alimentaria en Colombia*. v. 24, p. 43–60, 2015.

DINIZ, David dos santos. *PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO UTILIZANDO COMO MATÉRIAS PRIMAS RESÍDUOS FLORESTAIS e AGRÍCOLAS*. 2008.

FLISBERG, Kristina; CHAMPAGNE, Pascale. *Anaerobic Co-digestion of Algae , Sewage Sludge and Coffee Ground*. 2016.

FUESS, Lucas Tadeu *et al.* Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. *Applied Energy*, v. 189, p. 480–491, 2017.

GARCIA, Luis. *Análisis de la situación actual, problemática y alternativas para la producción y uso de etanol en México*. 2014.

GOBI, K.; VADIVELU, V. M. By-products of palm oil mill effluent treatment plant - A step towards sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 788–803, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.049>>.

GUARNIZO, Anderson; MARTÍNEZ, Pedro Nel. *PRETRATAMIENTOS DE LA CELULOSA Y BIOMASA PARA LA SACARIFICACIÓN* . Biomass and cellulose pretreatments for saccharification a b. n. 42, p. 284–289, 2009.

HAMDAOUI, Oualid *et al.* Sorption of malachite green by a novel sorbent , dead leaves of plane tree : Equilibrium and kinetic modeling. v. 143, p. 73–84, 2008.

HULSHOFF, Look. *Arranque y operación de reactores UASB*. 1987.

ISIKGOR, Furkan H; BECER, C Remzi. *Lignocellulosic Biomass : A Sustainable*

Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. 2015.

IYER, V G; MASTORAKIS, N E. Unsafe petrochemical refinery air pollution and its environmental impact assessment. 2009, Dr.M.G.R.University, 13/14 A ,Tharachand Nagar Second Street, Virugambakkam, Chennai-92, India: [s.n.], 2009. p. 525–532.

JOHNSON, Robert D; ARNOLD, Frances H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption Robert. v. 1247, p. 293–297, 1995.

KAM, S; KANG, K; LEE, M. Adsorption characteristics of acetone , benzene and methyl mercaptan according to the surface chemistry and pore structure of activated carbons prepared from waste citrus peel in the fixed bed adsorption reactor. v. 29, p. 14478, 2018.

KANDHOLA, G *et al.* Pretreatments for Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Pinewood : a Review. v. 10, n. 2017, p. 12155, 2018.

KHAN, Abdul. Evaluation of thermodynamic parameters of cadmium adsorption on sand from Temkin adsorption isotherm. v. 36, p. 437–443, 2012.

KHAN, M; *et al.* Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 219, p. 738–748, 2016.

KLEEREBEZEM, Robbert; VAN LOOSDRECHT, Mark CM. *Mixed culture biotechnology for bioenergy production. Current Opinion in Biotechnology.* [S.l: s.n.]. , 2007

LE, X *et al.* Anaerobic digestion characteristics and microbial structure of agricultural wastes under gradient organic loadings. p. 11975, 2018.

LEE, W.S. *et al.* Influence of temperature on the bioconversion of palm oil mill effluent into volatile fatty acids as precursor to the production of polyhydroxyalkanoates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 89, n. 7, 2014.

LÓPEZ, L *et al.* Influence of organic loading rate on methane production in a CSTR from physicochemical sludge generated in a poultry slaughterhouse. p. 10934529, 2018.

MALKOC, Emine; NUHOGLU, Yasar. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. v. 46, p. 1020–1029, 2007.

MANDEGARI, Mohosen; FARZAD, Somayeh; GÖRGENS, Johann. Recent trends on techno-economic assessment (TEA) of sugarcane biorefineries. *Biofuel Research Journal*, v. 4, n. 3, p. 704–712, 2017.

MARABEZI, Karen. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar. 2009.

MARTINEZ-HERNANDEZ, Elias; SAMSATLI, Sheila. Biorefineries and the food, energy, water nexus — towards a whole systems approach to design and planning. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 18, n. September, p. 16–22, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2017.08.003>>.

MARTINS, R; BOAVENTURA, R; PAULISTA, L. Treatment and Energy Valorisation of an Agro-Industrial Effluent in Upflow Anaerobic Sludge Reactor (UASB). v. 95, n. 042045, p. 42045, 2018.

MARTON, J M *et al.* EVALUATION OF THE ACTIVATED CHARCOALS AND ADSORPTION CONDITIONS USED IN THE TREATMENT OF SUGARCANE BAGASSE HYDROLYSATE FOR XYLITOL PRODUCTION. v. 23, n. 01, p. 9–21, 2006.

MIETZNER, M; BERL, R; GUNDERSON, E. *Variable diameter bioreactors*. . [S.l: s.n.], 2017

MITA, L *et al.* Bisphenol A removal by a *Pseudomonas aeruginosa* immobilized on granular activated carbon and operating in a fluidized bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 291, p. 129–135, 2015.

MONCADA, Jonathan; TAMAYO, Johnny A.; CARDONA, Carlos A. Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery. *Chemical Engineering Science*, v. 118, p. 126–140, out. 2014a.

MONCADA, Jonathan; TAMAYO, Johnny; CARDONA, Carlos a. Evolution from biofuels to integrated biorefineries: Techno-economic and environmental assessment

of oil palm in Colombia. *Journal of Cleaner Production*, v. 81, p. 51–59, 2014b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.021>>.

NIZAMI, A. S. *et al.* Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. *Bioresource Technology*, v. 241, p. 1101–1117, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.097>>.

OVEREND, R P; CHORNET, E; GASCOIGNE, J A. Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments [and Discussion]. n. April, 1987.

ÖZDENKÇI, Karhan *et al.* A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass. v. 149, p. 974–987, 2017.

PASSOS, Fabiana *et al.* Anaerobic co-digestion of coffee husks and microalgal biomass after thermal hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 253, p. 49–54, 2018.

PAVLOSTATHIS, S G; GIRALDO-GOMEZ, E. Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, Cited By (since 1996): 173Export Date: 10 October 2012Source: Scopus, v. 24, p. 35–59, 1991. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025814819&partnerID=40&md5=5dda0ac412cfac2640ac5e901d631ad2>>.

RABELO, S C *et al.* Production of bioethanol , methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011.

RATTANAPORN, K. *et al.* Organic acid pretreatment of oil palm trunk : Effect on enzymatic saccharification and ethanol production. v. 41, p. 2018, 2018.

RIBEIRO, F.R *et al.* Anaerobic digestion of hemicellulose hydrolysate produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. p. 2018, 2018.

RIBEIRO, Fernanda *et al.* Anaerobic digestion of hemicellulose hydrolysate produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. *Science of the Total Environment*, v. 584–585, p. 1108–1113, 2017.

RODRIGUEZ, D; ANRÍQUEZ, G; RIVEROS, J. Food security and livestock : The case of Latin America and the Caribbean. v. 43, n. 2016, p. 4067, 2018.

ROMERO PADILLA, Arely *et al.* Impacto en el mercado mexicano de maíz en ausencia de políticas de producción de biocombustibles en Estados Unidos de América. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, v. 6, n. 5, p. 1023–1033, 2015.

SANTIAGO, B.L; RODRIGUES, F.A. PROCESSAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL : UMA REVISÃO. v. 03, p. 1011–1022, 2017.

SAWATDEENARUNAT, Chayanon *et al.* Bioresource Technology Decentralized biorefinery for lignocellulosic biomass: Integrating anaerobic digestion with thermochemical conversion. v. 250, n. November 2017, p. 140–147, 2018.

SAYYAHZADEH, A H; GANJIDOUST, H; AYATI, B. MBBR system performance improvement for petroleum hydrocarbon removal using modified media with activated carbon. *Water Science and Technology*, v. 73, n. 9, p. 2275–2283, 2016.

SCHULTZ, J; PINHEIRO, A; DA SILVA, J. D. Textile biological sludge treatability and biogas production in UASB reactor under different temperatures [Article @ Tratabilidade do lodo biológico têxtil e produção de biogás em reator UASB em diferentes temperaturas]. v. 23, p. 2018, 2018.

SHAFQAT, Mustafa N; PIERZYNSKI, Gary M. Chemosphere The Freundlich adsorption isotherm constants and prediction of phosphorus bioavailability as affected by different phosphorus sources in two Kansas soils. *Chemosphere*, v. 99, p. 72–80, 2014.

SILVA, A. J. *et al.* Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe*, v. 12, n. 2, p. 93–98, 2006.

SILVA, A *et al.* Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production. 2013.

SILVA, F C *et al.* Acidogenic Fermentation Towards Valorisation of Organic Waste Streams into Volatile Fatty Acids. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 11, n. 4, p. 467–476, 2013.

SILVEIRA, E *et al.* Mass and energy allocation method analysis for an oil refinery characterization using multi-scale modeling. *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 22, n. 11, p. 1815–1822, 2017.

SYAFIUDDIN, A *et al.* Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. p. 2018, 2018.

TADEU, Lucas. *BIODIGESTÃO ANAERÓBIA TERMOFÍLICA DE VINHAÇA EM SISTEMAS COMBINADOS DO TIPO ACIDOGÊNICO-METANOGÊNICO PARA POTENCIALIZAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE BIOENERGIA EM BIORREFINARIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR DE PRIMEIRA GERAÇÃO* Tese apresentada à Escola de Engenharia de São C. 2017. 2017.

TAHERZADEH, Mohammad J; KARIMI, Keikhosro. *Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production : A Review*. [S.l: s.n.], 2008.

TSAI, Chin-shih; JUANG, Kai-Wei. *Comparasion of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite*. . [S.l: s.n.]. , 1999

TZABAR, Nir; BRAKE, H J M. Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen , methane , ethane , and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. *Adsorption*, 2016.

VANRAES, P *et al.* Removal of alachlor , diuron and isoproturon in water in a falling film dielectric barrier discharge (DBD) reactor combined with adsorption on activated carbon textile : Reaction mechanisms and oxidation. p. 2018, 2018.

VARGAS, Rogelio. *Biorefinerías para la producción de biocombustibles de segunda generación*. 2012. 78 f. 2012.

VASCONCELOS, F. Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana. 2010.

YOSHIDA, Makoto *et al.* Effects of Cellulose Crystallinity, Hemicellulose, and Lignin on the Enzymatic Hydrolysis of Miscanthus sinensis to Monosaccharides. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, v. 72, n. 3, p. 805–810, mar. 2008.

ZHANG, Q *et al.* PAC addition for MBR start up in micro-polluted water treatment. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, v. 22, n. 3, p. 40–47, 2015.

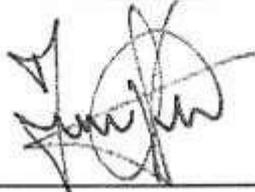
Certifico que a aluna Jineth Andrea Arango Oviedo, autora do trabalho de conclusão de curso intitulado "EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE METANO EN UN REACTOR ESCALONADO CON CARBÓN ACTIVADO EN POLVO Y EN UN REACTOR DE LECHO FIJO ESTRUCTURADO UTILIZANDO EL HIDROLIZADO DE BAGAZO DE CAÑA COMO SUSTRATO", efetuou as correções sugeridas pela banca examinadora e que estou de acordo com a versão final do trabalho.



Bruno Eduardo Baêta Lobo



Héctor Javier Luna Wandurraga



Juan Daniel Valderrama

Ouro Preto, 17 de julho de 2018