

INFLUENCIA DEL TRH Y LA CARGA ORGÁNICA SOBRE LA PRODUCCIÓN ANAEROBIA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ESTIERCOL PORCINO

Mario Andrés Hernández Pardo*, Sara Vera Botero, Fernando Andrés Cardona Paredes
Manuel Rodríguez Susa

Universidad de los Andes, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Kr 1 Este 19A
40 Edificio Mario Laserna, Bogotá, CO

*Tel (571)3394949-3440, Fax (571) 3324313, mario-h1@uniandes.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de dos parámetros operativos, el tiempo de retención hidráulico (TRH) y la carga orgánica, sobre la producción de hidrógeno a través de la digestión anaerobia del estiércol de porcino. El estudio se desarrolló en dos fases consecutivas: la primera involucró la variación del TRH (9, 12, 24 y 36 h) con la modificación implícita de la carga orgánica (136.3, 96.4, 48.2, 32.1 kg SV/m³d) para cada tiempo. Posteriormente la segunda fase evaluó la influencia individual de cada parámetro, estudiando tiempos de retención de 12 y 24 h con cargas de 15 y 19 kg SV/m³d cada uno. Los resultados mostraron que la producción de hidrógeno incrementó con la disminución del tiempo de retención hidráulico, mientras que valores elevados de carga orgánica promovieron un aumento de la producción de hidrógeno. La variación individual de los parámetros (fase II) permitió confirmar la importancia del TRH, aunque no mostró una respuesta clara en el caso de la carga orgánica. Los experimentos mostraron que hay un límite de concentración de hidrógeno relativo a este tipo de sustrato. El seguimiento de los AGV individuales esclareció los comportamientos mostrados en la producción de hidrógeno. El efecto de ambos parámetros condujo a la inhibición de la metanogénesis evitando el consumo de hidrógeno por esta vía.

1.- Introducción

En la actualidad la principal fuente de energía son los combustibles fósiles; el uso de estos incrementa el impacto ambiental producido por su combustión. Esto se asocia en parte por la generación de gases contaminantes y de efecto invernadero. Por tal razón en las últimas décadas se ha incursionado en la búsqueda de vectores energéticos con menor impacto en el ambiente. Bajo esta reflexión el hidrógeno se ha presentado como una alternativa, pues el producto de su combustión es vapor de agua. La producción de hidrógeno se logra a través de diferentes métodos químicos y biológicos; entre los primeros se encuentra la electrólisis, el reformado de gases y la gasificación [1-3], en los segundos se encuentra la digestión anaerobia y los procesos fotoquímicos [4,5]. Los procesos biológicos involucran una menor cantidad de energía para la producción de hidrógeno. Entre estos la digestión anaerobia tiene características robustas como: independencia de la radiación solar, baja generación de biomasa y uso de residuos con cargas orgánicas elevadas como materia prima.

Los residuos provenientes de la industria porcina dado su alto contenido energético, generación constante y alto impacto ambiental asociado a una inadecuada disposición, pueden convertirse en una alternativa para la producción de hidrógeno. El estiércol de porcino tiene características como: alta alcalinidad esencial en la regulación del pH durante la generación de ácidos grasos volátiles (AGV), presencia de microorganismos propios de las etapas productoras de hidrógeno, alta carga orgánica que limita la acción de otros microorganismos y diversas investigaciones en digestión anaerobia tradicional [6,7]. En Colombia se ha presentado un aumento en el consumo de carne de porcino en los últimos años, pasando de 2.40 kg/hab/año para el año 2000 a 4.5 kg/hab/año para el año 2007. Este hecho está reflejado en el crecimiento de esta industria, principalmente en los departamentos de Antioquia, Valle del Cauca, Risaralda, Quindío y Caldas [8,9].

La digestión anaerobia orientada a la producción de hidrógeno es dependiente de las condiciones del proceso. En cuanto a la carga orgánica, la producción de hidrógeno se incrementa cuando se trabajan cargas elevadas [10], aunque esto puede aumentar el tiempo de respuesta (TRH) [11]. Los sustratos complejos pueden tener altas cargas orgánicas, sin embargo parte de esta materia se encuentra particulada y el proceso de degradación

requiere mayor tiempo. Éste parámetro se usa para controlar los microorganismos consumidores de hidrógeno a través de choques de carga orgánica. El efecto alcanzado es una inhibición de la actividad de las bacterias consumidoras, mientras que las bacterias acetogénicas crecen rápidamente produciendo grandes cantidades de ácido acético. Esto disminuye el pH favoreciendo la liberación de hidrógeno [12-14]. Bajo estas condiciones se puede presentar inhibición de las bacterias productoras, debido a la rápida acumulación de los AGV, conduciendo el sistema a la generación de ácido propiónico y solventes [15,16].

El TRH en la digestión anaerobia tradicional de estiércol está entre 5-15 días [17]. Al presentarse tiempos cortos se evitan las reacciones de consumo del hidrógeno producido [18]. Sin embargo esto puede limitar la etapa hidrolítica y la formación de los AGV, disminuyendo la obtención de hidrógeno. En la producción de hidrógeno sustratos simples como la glucosa, sacarosa y almidón requieren tiempos de 6-8 h para alcanzar la máxima producción [19]. Mientras que sustratos complejos como residuos orgánicos y lodos residuales requieren tiempos superiores a 12 h [20,21]. Estos tiempos para la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) se acercan a las 20 h, cuando se alcanza la máxima producción de hidrógeno [22,23]. En procesos de codigestión entre FORSU y lodos los tiempos están entre 24 y 48 h [24,25]. El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de dos parámetros operativos, carga orgánica y TRH, sobre la producción de hidrógeno usando estiércol de porcino como sustrato de trabajo. Para tal fin se estudio el efecto individual y combinado de ambos parámetros evaluando la respuesta en la composición del biogás y la tasa de producción de hidrógeno principalmente. Todos los experimentos se desarrollaron con la finalidad de mejorar la producción de hidrógeno y limitar los procesos de consumo durante la digestión anaerobia de residuos orgánicos.

2.- Parte experimental

2.1.- Metodología

El presente estudio fue desarrollado en dos fases: La primera involucró la variación del TRH (9, 12, 24 y 36 h) con la concerniente modificación de la carga orgánica (136.3, 96.4, 48.2, 32.1 kg SV/m³d) para cada tiempo. Mientras tanto la segunda fase evaluó la influencia individual de cada parámetro, estudiando tiempos de retención de 12 y 24 h, cada

uno para cargas de 15 y 19 kg SV/m³d. El alimento de la primera fase mantuvo la concentración de sólidos volátiles (SV), razón de la variación de carga orgánica durante la disminución del TRH. En la segunda fase esta concentración de SV se varió para mantener la carga orgánica independiente de la variación del TRH. Cada experimento individual tuvo una duración entre 8 y 12 días. Debido a la diferencia de los TRH estudiados, los resultados se presentaron en relación a ciclos o cochadas. Todos los ensayos iniciaron por la mayor condición del TRH y la carga orgánica.

2.2.- Sustrato

Las características de la suspensión de estiércol de porcino utilizada en cada fase se muestran en la Tabla I. La fase I tuvo una única composición buscando alcanzar los cambios en la carga orgánica durante la disminución del TRH. El elevado contenido de sólidos totales y volátiles permitió evaluar cargas orgánicas elevadas durante la fase I, mientras que esta concentración se redujo en la fase II para el estudio de cargas bajas. En esta fase se tuvo dos composiciones a fin de mantener la carga independiente del TRH evaluado. La diferencia entre los sustratos para 12 y 24 h (Tabla I) fue alrededor de la mitad.

Tabla I. Caracterización del estiércol de porcino para cada fase de experimentos

Parámetro	Unidad	Fase I	Fase II - 24 h	Fase II - 12 h
DQO	g/L	62–78	49-58	30-47
ST	g/L	81–95	28-38	14-19
SV	g/L	65-77	11-15	22-31
%SV		±80	±78	±78
NTK	g/L	0.65–2.92	1.53	-
NH ₃	g/L	0.29–0.51	0.77	-
SO ₄ ⁼	g/L	-	0.46	-
S ⁻	mg/L	40-70	-	-

El contenido de nitrógeno para todas las muestras estuvo en rangos por debajo de otras caracterizaciones [26-28]. Así mismo el amoniaco estuvo por debajo de los límites considerados umbrales para el inicio de inhibición [7,26,27]. El valor encontrado de

sulfuros (Fase I) estuvo por debajo de 250 mg/L, concentración considerada inhibitoria para el crecimiento microbial en un proceso metanogénico [14].

2.3.- Inóculo

El inóculo utilizado fue obtenido a partir de los microorganismos presentes en el sustrato de trabajo [29]. Para tal fin, se partió de biomasa en condiciones mesofílicas (35 °C); esta microflora se obtuvo del estiércol de porcino en un digestor anaerobio tradicional. La posterior selección de microorganismos se realizó manipulando parámetros operativos. De esta manera se operó el reactor en temperatura termofílica de 55 °C [22, 30] y un pH ácido alrededor de 5.5 [31,32]. Estas condiciones favorecieron la presencia de microorganismos productores de hidrógeno, como el género *Clostridium*, que son resistentes por su habilidad para formar esporas [33]. Mientras tanto estos parámetros inhibieron las bacterias metanogénicas. La selección finalizó cuando la concentración de H₂ pasó de 1 a 4 % v/v.

2.4.- Diseño experimental

Los experimentos fueron realizados en un reactor de acero inoxidable con un volumen efectivo de 6 L y un volumen total de 7.2 L. El proceso de alimentación consistió en una purga de 4 L renovado por la misma cantidad de sustrato fresco. La operación se realizó a través de bombas neumáticas. En el reactor se dejó un volumen de 2 L para la preservar el inóculo. El reactor fue agitado constantemente a ± 250 rpm, dado el elevado contenido de sólidos. El pH se estableció en 5.5 a través de un sistema de control que adicionaba HCl (2N) o NaOH (2N). La temperatura de trabajo fue de 55 °C controlada por una chaqueta de calentamiento alrededor del reactor. El biogás era recolectado en bolsas Tedlar de 1 y 5 L para su cuantificación y composición. En cada condición se monitoreó el volumen y composición de biogás y AGV. En la segunda fase se analizaron AGV individuales.

2.5.- Métodos analíticos

El H₂ fue medido usando un cromatógrafo de gases (GC, Hewlett Packard 5890 series II) equipado con un detector de conductividad térmica (TDC) y una columna empacada de acero inoxidable con Carbosieve S-II (100/120 10'×1/8" stainless column). Las temperaturas del puerto de inyección y el detector fueron 250 °C. Helio fue usado como gas

de arrastre (30 mL/min). En la fase II el H₂ fue medido usando HY-OPTIMA 700 H2Scan con un rango entre 0.5 to 100%. Las concentraciones CH₄ y CO₂ fueron registradas en línea con un analizador de gases infrarrojo (Geotechnical Instruments - MK IIC). Los AGV individuales fueron determinados por cromatografía de gases en el equipo HP6890 Serie G1530A con detector de ionización en llama (FID). Argón fue utilizado como gas de arrastre con un flujo de 0.9 mL/min. La temperatura del detector fue 300 °C y la temperatura de inyección 250 °C. La demanda química de oxígeno (DQO), AGV, nitrógeno total Kjeldahl (NTK), amoníaco, sulfuro, sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) fueron medidos de acuerdo al Standard Methods [34].

3.- Resultados y discusión

3.1.- Efecto combinado del TRH y carga orgánica sobre la producción de hidrógeno

La Fase I involucró los TRH de 9, 12, 24 y 36 h con una variación implícita de la carga orgánica a 136.3, 96.4, 48.2 y 32.1 kg SV/m³d respectivamente. En la Figura 1 se observa que la concentración de AGV tiene una tendencia de estabilidad para cada condición. La producción promedio fue de 7802 ± 3275, 10231 ± 524, 9779 ± 2830 y 7751 ± 966 mg AA/L para los TRH de 9, 12, 24 y 36 h respectivamente. Estos valores mostraron la estabilidad de la condición de 12 h, que tuvo una desviación estándar baja comparada con los TRH de 24 y 36 h. En cambio el TRH de 9 h se mostró con alta inestabilidad dada las variaciones de concentración. Los AGV para 12 h se mantuvieron constantes mientras el flujo y la concentración de H₂ variaron (Figura 1). Mientras tanto en 24 h se presentaron máximos de 13873 mg AA/L; esta acumulación afectó la biomasa dentro del reactor inhibiéndola, por la acumulación de producto de las reacciones acidogénicas, y limitando de esta manera la producción de H₂. Los AGV para un TRH de 36 h estuvieron por debajo del promedio de 12 y 24 h; esto fue un claro indicador de las limitaciones que tuvo el proceso durante esta condición. En los primeros ciclos de 9 h se presentó una producción promedio de 5461 mg AA/L, cambiando a 11705 mg AA/L a partir del ciclo 5. Este cambio se asoció a la activación de un proceso homoacetogénico que incrementó la concentración de AGV por la formación de acético. En todas las condiciones el elevado contenido de ácidos grasos fue un factor fundamental para la inhibición de la metanogénesis.

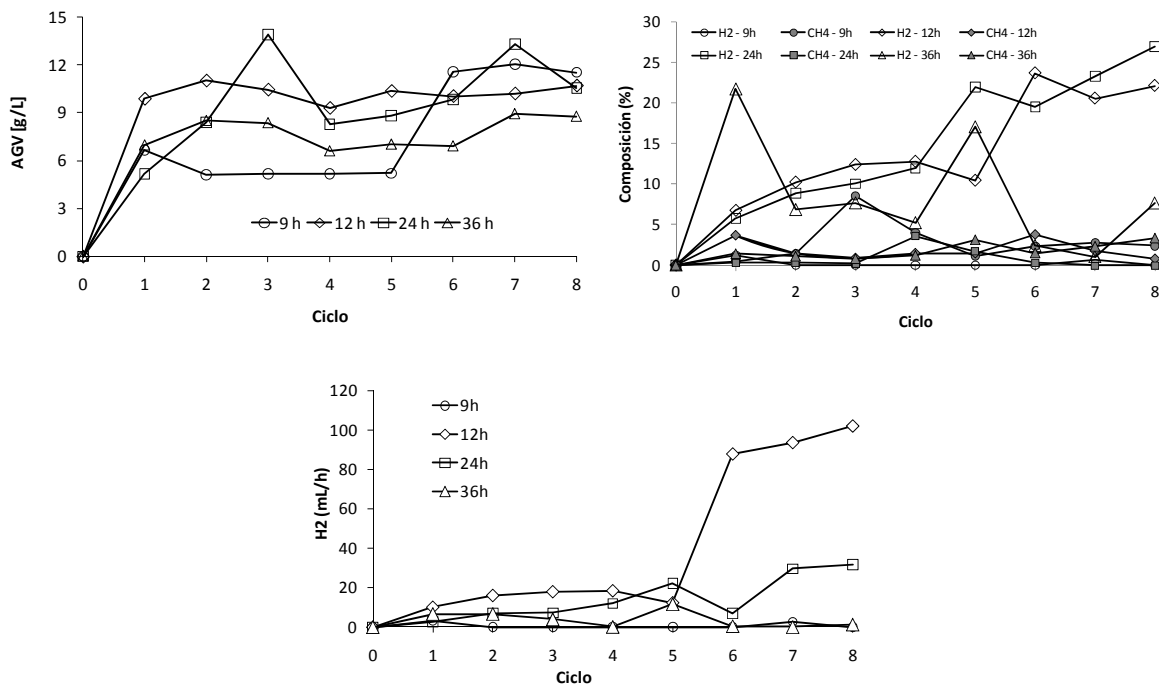


Figura 1. Comportamiento de los AGV, composición del biogás y flujo de hidrógeno para los TRH de 12, 24 y 36 h.

El H_2 en el biogás se incrementó con la reducción del TRH, salvo para el tiempo de 9 h; los valores máximos alcanzados fueron 1.2, 23.6, 26.9 y 21.7 % para 9, 12, 24 y 36 h respectivamente. En 12 y 24 h la composición de H_2 en el biogás alcanzó valores superiores al 20.0% a partir del cuarto ciclo de operación. La tendencia de incremento se mantuvo hasta el final de los ensayos para 24 h. Mientras que para 12 h se presentó un leve decaimiento hasta 22.1 % (Figura 1). En 9 h se observó un decaimiento de la concentración de H_2 , asociado a un proceso de lavado de los microorganismos. Esto fue resultado de la reducción del TRH que limitó el crecimiento de las bacterias a proporciones similares del TRH de 12 h. El caso de 36 h mostró un decaimiento en el porcentaje de H_2 después del máximo (ciclo 1). Al final de la condición el H_2 en el biogás se redujo hasta 7.6%.

El incremento de la carga orgánica en cada TRH, salvo para 9 h, favoreció la concentración de H_2 en el biogás. Esto fue asociado a la respuesta de la biomasa por el choque de carga orgánica que pasó de 32.1 hasta 96.4 kg SV/m³d. El efecto causado por esta variación fue un incremento en la formación de H_2 y CO_2 . El incremento hasta 136.3 kg SV/m³d causó una inhibición de las bacterias a excepción de las bacterias homoacetogénicas asociadas al

incremento de AGV. Las concentraciones de CO₂ estuvieron entre 50 - 56% para 9 y 36 h y por encima de 75% para 12 y 24 h. Estos experimentos mostraron que independientemente de la variación de los dos parámetros, el valor máximo de concentración en H₂ se ubicó en un rango de 23.6 – 26.9 % para las dos mejores condiciones 12 y 24 h respectivamente, con cargas asociadas de 96.4 y 48.2 kg SV/m³d.

De otro lado la tasa de producción de H₂ se mantuvo por debajo de 20 mL H₂/h. Sin embargo esta tendencia cambió a partir del quinto ciclo, para los TRH de 12 y 24 h las tasas máximas registradas fueron de 102.1 y 31.8 mL H₂/h. Mientras que para 36 h el valor decayó hasta tasas por debajo de los 5 mL H₂/h. El caso especial ocurrió para las 9 h donde la producción máxima solo alcanzó los 3.1 mL H₂/h. Los resultados mostraron que la variación de los parámetros no tiene una respuesta proporcional, ya que para un cambio a la mitad del tiempo (12 h) y el doble de carga (96.4 kg SV/m³d) la tasa de producción de H₂ se incremento 3.2 veces a la obtenida para 24 h y 48.2 kg SV/m³d. También se observó que para TRH > 9h la biomasa no sufrió procesos de lavado, ya que la producción de H₂ se incrementó principalmente a las 12 h (Figura 1).

La variación de los parámetros fue eficaz en la inhibición de la actividad metanogénica, donde la concentración máxima de CH₄ fue de 3.4 % en todas las condiciones. Además esta disminuyó hacia el final de los experimentos por debajo del 1 % para 12 y 24 h. En cambio el TRH de 9 y 36 h al final reportaron 2.4 y 3.3 % respectivamente. No obstante estos porcentajes fueron poco influyentes en las variaciones del H₂. Por esta razón la variabilidad en la producción de H₂, para 9 y 36 h, fue asociada a inestabilidad de la biomasa, ya que los procesos de consumo estuvieron inhibidos. Por otro lado, todas las concentraciones de CH₄ estuvieron por debajo de 2 – 5% reportadas en un estudio similar [35].

3.2.- Efecto individual del TRH y la carga orgánica sobre la producción de hidrógeno

3.2.1.- Fase II: Tiempo de retención de 24h – Carga orgánica de 15 y 19 kg SV/m³d

Los experimentos iniciaron con la carga orgánica de 15 kg SV/m³d y siguieron con 19 kg SV/m³d; estas cargas se denominaron C1 y C2 respectivamente. La Figura 2 muestra hacia el final de los experimentos una mayor concentración de AGV para C2 frente a C1. Sin

embargo la producción promedio de AGV fue de 10437 ± 1004 y 11042 ± 1737 mg AA/L para las cargas C1 y C2 respectivamente. La similitud en las concentraciones de AGV para las dos fases (24 h), evidenció la existencia de una producción máxima independiente de la carga orgánica. A partir de este punto ocurre una inhibición por acumulación de ácidos grasos limitando el proceso acidogénico, esto puede darse cuando las concentraciones de AGV totales son superiores a 8770 mg/L [36]. Cabe resaltar que aunque en la fase I se presentó acumulación de AGV al mismo nivel, la concentración y producción de H_2 no decayó. Esta situación se asoció a la elevada carga orgánica ($48.2 \text{ kg SV/m}^3\text{d}$) que produjo una respuesta inmediata en la generación de AGV y subproductos ligados a esas reacciones.

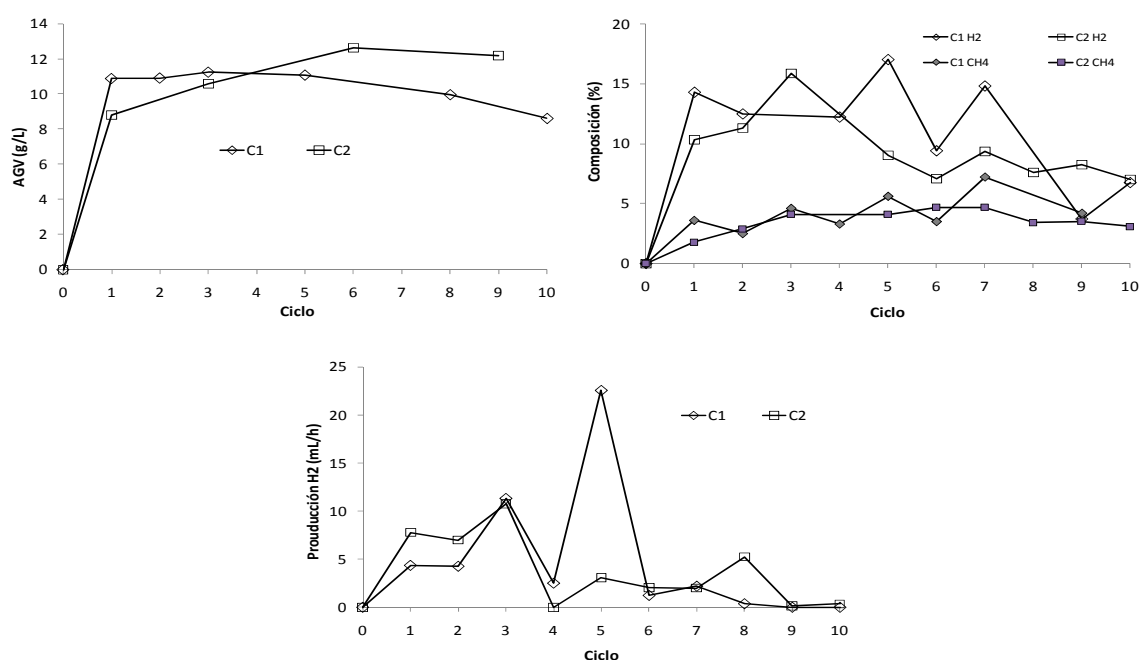


Figura 2. Comportamiento de los AGV, composición del biogás y flujo de hidrógeno para un TRH de 24 h y cargas de 15 (C1) y 19 (C2) $\text{kg SV/m}^3\text{d}$.

El aumento en la carga orgánica de 15 a $19 \text{ kg SV/m}^3\text{d}$ no causó una clara distinción entre las concentraciones máximas de H_2 , pues estas fueron 17.0 y 15.9 % respectivamente. La Figura 2 muestra que para C1 y C2 las concentraciones fueron superiores al 10 % hasta el quinto ciclo. Después de este punto las concentraciones decayeron a valores de 6.8 y 7.0 % respectivamente. Sin embargo la carga C2 mostró un comportamiento estable a pesar de los

valores alrededor de 8.0%. La condición C1 tuvo una amplia fluctuación entre ciclos pasando de su máximo (17 %) a valores de 3.7 % de H_2 en el biogás. Las concentraciones en estos experimentos estuvieron por debajo del 26.9 % registrado en la fase I para 24 h. Los resultados mostraron que una variación de 4 kg SV/m³d en la carga orgánica, entre C1 y C2, causó apenas una diferencia del 1.1% en el H_2 . En cambio la comparación con la carga orgánica en la fase I, que fue 2.5 y 3.2 veces superior a C1 y C2 respectivamente, mostró una diferencia de 9.1 % en los niveles máximos. Esto evidenció la relación que tiene una carga orgánica elevada con la respuesta en la concentración de H_2 .

En la Figura 2 se observa la tasa de producción de H_2 que mostró una alta inestabilidad en cuanto a la reproducibilidad de la respuesta, ya que las mayores tasas se lograron en los primeros ciclos decayendo posteriormente. En el cuarto ciclo para C1 se presentó la máxima tasa de producción de H_2 con 22.6 mL H_2 /h, después la producción cayó drásticamente hasta 1.2 mL H_2 /h. Mientras tanto la tasa de producción para C2 alcanzó los 7.8 mL H_2 /h como respuesta al cambio de carga orgánica, esta tendencia se conservó hasta el tercer ciclo donde la producción aumentó a 10.8 mL H_2 /h. De igual forma que en C1, para C2 se presentó un decaimiento en la tasa de producción después de este ciclo. La tasa máxima en C1 estuvo cercana a la de 24 h en la fase I (22.6 frente a 31.8 mL H_2 /h). La diferencia de producción estuvo relacionada al uso de cargas orgánicas por debajo del valor operado en la fase I. Adicionalmente la respuesta en los primeros ciclos, de las dos condiciones (C1 y C2), se relacionó al efecto de los choques de carga orgánica. Durante estos choques se presenta una acumulación rápida de metabolitos (AGV, H_2 y etanol) alcanzando a su vez un estado semi-estable [37]. Sin embargo en estos experimentos el incremento de carga, contrario a los primeros ciclos, condujo a la inestabilidad del proceso. Durante la variación de carga, la concentración de CH_4 presentó máximos de 7.2 y 4.7 % para C1 y C2 respectivamente, cayendo hasta 4.2 y 3.1 % al final de los experimentos para cada condición. Aunque estos valores estuvieron en rangos reportados [38] fueron superiores a las concentraciones menores a 1% de la fase I. Este hecho evidenció el efecto claro de la carga orgánica sobre la inhibición de la metanogénesis. Por último la variabilidad conjunta de las concentraciones de CH_4 y H_2 evidenció que la biomasa no logró adaptarse a estas condiciones.

3.2.2.- Fase II: Tiempo de retención de 12h – Carga orgánica de 15 y 19 kg SV/m³d

Estos experimentos partieron de una carga de 19 kg SV/m³d (C2) reduciéndola posteriormente a 15 kg SV/m³d (C1). El promedio de AGV fue de 4926 ± 1482 y 7112 ± 481 mg AA/L para las cargas C1 y C2 respectivamente. La concentración para C2 fue 1.4 veces la registrada para C1. Esta baja producción de AGV para C1 se asoció a una limitación en la actividad del reactor, dado que el proceso se mostró estable para C2 con una concentración de AGV elevada. La Figura 3 muestra que esta diferencia se presentó en todos los parámetros de seguimiento. En general la disminución del TRH condujo a una menor acumulación de los AGV que pasó de 10437 y 11042 mg AA/L en 24 h para C1 y C2 respectivamente, a 4926 y 7112 mg AA/L en 12 h para C1 y C2. Esta reducción de AGV se manifestó en la estabilidad del proceso a diferencia de los experimentos en 24 h. Sin embargo para la fase I (TRH de 12 h) no se observó inestabilidad a pesar de trabajar cargas 5 veces mayores a las del TRH de 24 h en fase II. Finalmente el cambio de C2 a C1 generó un decaimiento en la concentración de AGV asociada a la inactividad en el reactor, puesto que la misma carga para 24 h tuvo concentraciones similares a las otras condiciones.

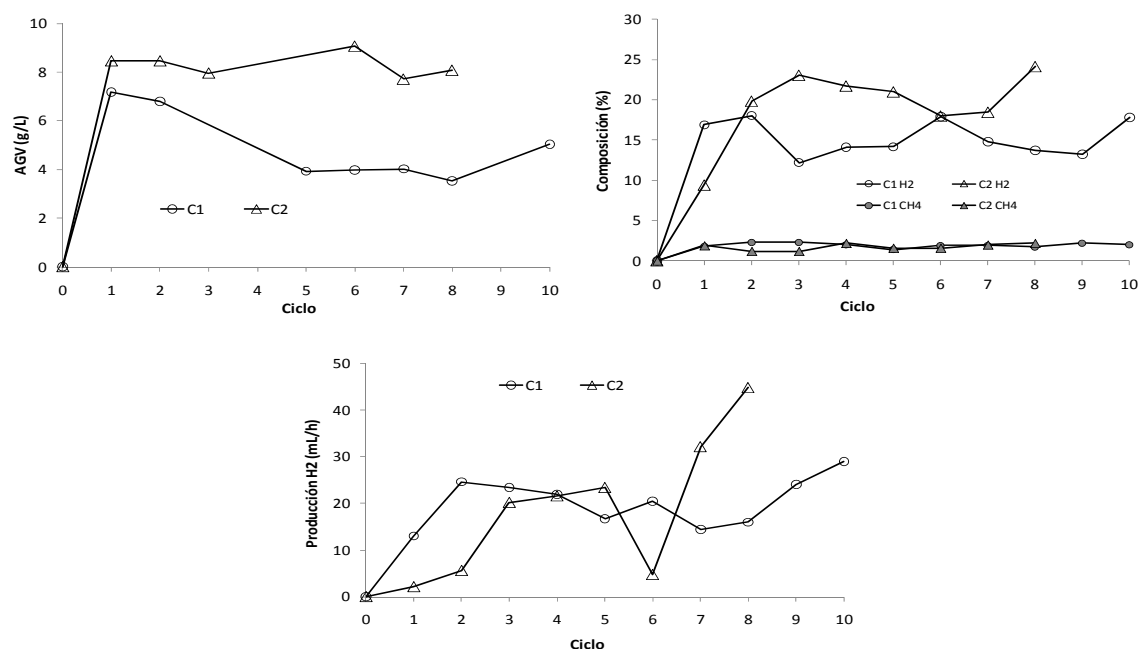


Figura 3. Comportamiento de los AGV, composición del biogás y flujo de hidrógeno para un TRH de 12 h y cargas de 15 (C1) y 19 (C2) kg SV/m³d.

El cambio de la condición C2 a C1 causó una disminución de la concentración de H_2 en el biogás (Figura 3). La concentración promedio de H_2 registrada fue de 15.3 y 19.0 % para C1 y C2 respectivamente. Las dos condiciones mostraron un comportamiento variable, aunque al final de los ciclos el porcentaje de H_2 tuvo una tendencia de incremento. Las máximas concentraciones registradas fueron 18.0 y 24.2 % para 15 y 19 kg SV/m³d respectivamente. La concentración máxima encontrada en 12 h (C2) estuvo 7% por encima del valor máximo para 24 h (C1). Este aspecto confirmó que la reducción en el TRH mejoró la respuesta de la concentración de H_2 en el biogás. Sin embargo el efecto de la carga no fue claro para cada TRH, ya que para 24 h la mayor concentración la reportó la menor carga y para 12 h el caso fue contrario. El valor máximo encontrado (24.2 %) fue similar al reportado para 12 h en la fase I (23.6 %). Esta proximidad en los datos muestra una independencia de la máxima concentración de H_2 frente a la carga orgánica aplicada.

La tasa de producción de H_2 se mantuvo por encima de 14 mL H_2 /h a partir del ciclo 3; después del séptimo ciclo la tasa tuvo una tendencia de incremento, al igual que con la composición de H_2 en el biogás (Figura 3). A partir de este periodo se registraron las máximas tasas de producción, 29.0 mL H_2 /h y 44.8 mL H_2 /h para C1 y C2 respectivamente. En esta ocasión ocurrió una respuesta débil ante la disminución de la carga orgánica reduciendo la tasa de H_2 . Los máximos obtenidos en esta etapa estuvieron 2.2 y 3.5 veces por debajo del valor para 12 h (Fase I). Esto fue una clara evidencia del efecto de cargas orgánicas elevadas sobre la producción de H_2 . Al igual que en la fase I la reducción del TRH permitió alcanzar las máximas tasas de producción de H_2 .

A diferencia de lo sucedido para una TRH de 24 h, en esta condición de operación, se logró una mayor inhibición de las bacterias metanogénicas. La máxima concentración en CH_4 fue de 2.3 y 2.2 % para C1 y C2 respectivamente (Figura 3). Aunque estos valores fueron superiores a los reportados para la fase I, se observó una clara reducción en comparación con el TRH de 24 h. Esto sugirió que un TRH corto dirige el proceso a la producción de H_2 , evitando consumo por bacterias metanogénicas. En general las cargas bajas no limitaron la producción de CH_4 , aun con condiciones adversas de pH (5.5) y temperatura (55 °C).

3.2.3.- Comportamiento de los AGV individuales para la fase II

La producción de ácidos grasos estuvo dominada por acético, butírico, propiónico, valérico y caproico para todas las condiciones [Tabla II]. La presencia de ácido acético y butírico se asocia a la producción de H₂. La mayor producción de ácidos grasos y en particular los dos mencionados fue para C2-24h, aunque esto no se reflejó en la tasa máxima de H₂. De acuerdo a esto la elevada presencia de ácidos causó una inhibición ya que la concentración total de ácido sin disociar fue de 14 mM [39]. Mientras tanto las otras tres condiciones tuvieron 9.6, 8.7 y 8.3 mM para C1-24h, C1-12h y C2-12h respectivamente. A medida que estos valores decrecieron la tasa máxima de producción de H₂ se incrementó (Tabla II). También se estudió la relación acético/butírico la cual debe estar alrededor de dos, esto indicaría que la ruta metabólica está orientada a la formación de H₂ [40]. Las relaciones de acético/butírico fueron 1.9, 1.7, 1.6 y 1.9 para C1-24h, C2-24h, C2-12h y C1-12h respectivamente. Sin embargo la menor relación (C2-12h) tuvo la tasa máxima de H₂, por lo tanto esta relación no se mostró adecuada trabajando con este tipo de sustratos complejos.

Tabla II. Comportamiento de los AGV individuales relacionados con la producción de hidrógeno (mg/L)

Condición	Ac	Prop	But	Val	Cap	H ₂ ^a / mL h ⁻¹
C1-24h	1998±7	967±206	1054±176	146±38	39±13	22.6
C2-24h	2841±664	1306±308	1657±255	233±20	142	10.8
C2-12h	1840±174	844±11	944±83	193±1	145±3	44.8
C1-12h ^b	1650	802	1054	166	139	29.0

Ac = acético; Prop = propiónico; But = Butírico; Val = Valérico; Cap = Caproico

^a Valores máximos de flujo de hidrógeno; ^b Resultados de una única medición

4.- Conclusiones

La presente investigación demostró la influencia que tiene el TRH y la carga orgánica sobre la concentración y tasa de producción de H₂. Los máximos valores de estos parámetros se alcanzaron durante la disminución del TRH (12 h) y el incremento de la carga orgánica (96.4 kg SV/m³d). Sin embargo a bajos TRH (9 h) y a cargas orgánicas elevadas (136.3 kg SV/m³d) se presentó lavado de biomasa acompañado de acumulación de AGV; ambas situaciones desembocaron en la inestabilidad del sistema. Individualmente se encontró que

el TRH tuvo mayor influencia en la producción de H_2 que la carga orgánica, aunque comparando las fases, las cargas elevadas mostraron estar asociadas con la respuesta de los microorganismos, sin embargo el estudio a cargas bajas no mostró la misma claridad teniendo respuestas cruzadas. La tasa de producción máxima de H_2 fue de 102.1 mL H_2 /h mientras que la composición máxima de H_2 estuvo en el rango de 23.6 a 26.9 %. Este hecho planteó la existencia de un límite de concentración de H_2 relativo a este tipo de sustrato, independiente de las variables evaluadas. Finalmente la medición de AGV individuales aportó características, como la concentración de ácidos sin disociar y la relación entre ácido acético y butírico, para la descripción adecuada del proceso de producción de H_2 .

5.- Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Facultad de Ingeniería, el Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental y el Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental (CIIA) de la Universidad de los Andes por el apoyo económico e institucional para el desarrollo de la temática de investigación. Igualmente a los integrantes del Laboratorio de Ingeniería Ambiental por su constante apoyo en los análisis realizados.

6.- Referencias

- [1] C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij, *J Power Sources*, 111, 1, (2002).
- [2] A. M. Matthew, R. Melnicki, *Int J Hydrogen Energy*, 31, 1563, (2006).
- [3] M. Ni, D. Leung, M. Leung, K. Sumathy, *Fuel Process Technol*, 87, 461, (2006).
- [4] D Das, T. N. Veziroğlu, *Int J Hydrogen Energy*, 26, 13, (2001).
- [5] P. Hallenbeck, J. Benemann, *Int J Hydrogen Energy*, 27, 1185, (2002).
- [6] D. Georgacakis, D. M. Sievers, E. L. Iannotti, *Agricultural Wastes*, 4, 427, (1982).
- [7] K. H. Hansen, I. Angelidaki, B. K. Ahring, *Wat Re.*, 33, 1805, (1999).
- [8] J. Estrada, http://www.agrocadenas.gov.co/eventos/ponencias/ACP_Porcinos_Contexto_ABA.pdf, *Agrocadenas*, (2005).
- [9] J. F. Altamar, http://www.portafolio.com.co/economia/economiahoy/2008-05-06/ARTICULO-WEB-NOTA_INTERIOR_PORTA-4145404.html, *Portafolio*, (2008)
- [10] C. Wen-Ming, T. Ze-Jing, L. Kuo-Shing, C. Jo-Shu, *Int J Hydrogen Energy*, 30, 1063, 2005.
- [11] L. Kuo-Shing, H. Yao-Feng, L. Yung-Chung, L. Ping-Jei, L. Chiu-Yue, C. Jo-Shu, *Int J Hydrogen Energy*, 33, 1565, 2008.
- [12] R. Borja, C. Banks, *J Biotechnol*, 39, 251, (1995).

- [13] R. Voolapalli, D. Stuckey, *Water Res.*, 35, 1831, (2001).
- [14] M. Díaz-Báez, S. Espitia, F. Pérez, *Digestión anaerobia una aproximación a la tecnología*, 88, 92, UNIBIBLOS, Bogotá, (2002).
- [15] H. Chua, W. Hu, P. Yu, M. Cheung, *Bioresour Technol*, 61, 79, (1997).
- [16] J. Xing, C. Criddle, R. Hickey, *Water Res*, 31, 2195, (1997).
- [17] IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía), *Biomasa: Digestores anaerobios*, c/ Madera, Madrid, (2007).
- [18] F. Hawkes, R. Dinsdale, D. Hawkes, I. Hussy, *Int J Hydrogen Energy*, 27, 1339, (2002).
- [19] I. Kapdan, F. Kargi, *Enzyme Microb Technol*, 38, 569, (2006).
- [20] T. Noike, O. Mizuno, *Water Sci Technol*, 42(12), 155, (2000).
- [21] J. Massanet-Nicolau, R. Dinsdale, A. Guwy, *Bioresour Technol*, 99, 6325, (2008).
- [22] HS. Shin, JH. Youn, SH. Kim, *Int J Hydrogen Energy*, 29, 1355, (2004).
- [23] I. Valdez-Vásquez, R. Sparling, D. Risbey, N. Rinderknecht-Seijas, H. Poggi-Varaldo, *Bioresour Technol*, 96, 1907, (2005).
- [24] JJ. Lay, YJ. Lee, T Noike, *Water Res*, 33(11), 2579, (1999).
- [25] SH. Kim, SK. Han, HS. Shin, *Int J Hydrogen Energy*, 29, 1607, (2004).
- [26] A. G. Hashimoto, *Agricultural Wastes*, 6, 175, (1983).
- [27] R. Boopathy, *Bioresour Technol*, 64, 1, (1998).
- [28] J. Nohra, S. Barrington, J. Frigon, S. Guiot, *Resour Conserv Recy.* 38, 23, (2003).
- [29] J. Zhu, *Agric Ecosyst Environ.*, 78, 93, (2000).
- [30] I. Valdez-Vázquez, E. Ríos-Leal, F. Esparza-García, F. Cecchi, H. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 30, 1383, (2005).
- [31] S. Van Ginkel, S. Sung, JJ. Lay, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4726, (2001).
- [32] XJ. Zheng, HQ. Yu, *Applied Biochemistry Biotechnol*, 112, 79, (2004).
- [33] S. Sung, L. Raskin, T. Duangmanee, S. Padmasiri, J. Simmons, *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*. (2002).
- [34] APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, Washington, D. C., (2005).
- [35] J. Zhu, X. Wu, C. Miller, F. Yu, P. Chen, R. Ruan, *J Environ Sci Health Part B*, 42, 393, (2007).
- [36] Y. Wang, Y. Zhang, L. Meng, J. Wang, W. Zhang, *Biomass & Bioenergy*, 33, 1131, (2009).
- [37] J. Xing, C. Criddle, R. Hickey, *Water Research*, 9, 2195, (1997).
- [38] J. Zhu, Y. Li, X. Wu, C. Miller, P. Chen, R. Ruan, *Bioresour Technol*, 100, 5472, (2009).
- [39] S. Van Ginkel, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol*, 39, 9351, (2005).
- [40] X. Wu, J. Zhu, C. Dong, C. Miller, Y. Li, L. Wang, W. Yao, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 6636, (2009).