



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE
FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO-
HIDRÓGENO CON LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN
GAMMA.”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: CASTILLO CÁRDENAS DORIS LORENA

DIRECTOR: Dr. CELSO GUILLERMO RECALDE MORENO

Riobamba – Ecuador

2020

2020, Doris Lorena Castillo Cárdenas

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Doris Lorena Castillo Cárdenas, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados. Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Riobamba, 26 de Febrero de 2020

A photograph of a handwritten signature in blue ink on a light-colored surface. The signature is stylized and appears to read 'Doris Lorena Castillo Cárdenas'.

Doris Lorena Castillo Cárdenas

C.I 060479175-6

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación, Tipo: Proyecto de Investigación “**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN GAMMA**”, realizado por la señorita **Doris Lorena Castillo Cárdenas**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación

	FIRMA	FECHA
Dr. Bolívar Edmundo Flores Humanante PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	-----	2020-02-26
Dr. Celso Guillermo Recalde Moreno DIRECTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN	-----	2020-02-26
Ing. Paúl Gustavo Palmay Paredes MIEMBRO DEL TRIBUNAL	-----	2020-02-26

DEDICATORIA

A Dios por su amor infinito por entregarme TODO sin medida, por la escalera de milagros en mi vida, por su eterno y reconfortante abrazo en mis días de soledad y tristeza, A mí amada familia que surco cada adversidad para estar juntos y tener un mejor nivel de vida y darme todo lo que en sus manos era posible. A mi padre por enseñarme la adversidad, mi madre por su amor paciente y En especial a mi Hermano Marcelo por su protección, apoyo, enseñanza espiritual, A una persona maravillosa que la vida me dio Oscar por su paciencia, tolerancia por acompañarme en toda mi trayectoria politécnica, por ser mi fortaleza y mi hombro para seguir, por ser luz en las noches más oscuras...

Lorena

AGRADECIMIENTO

Infinito agradecimiento a Dios por darme una segunda oportunidad de vida por hacerme comprender que la vida con cada detalle es hermosa por tener a mi lado a mis seres queridos, A mi padre, madre y hermano por su comprensión, amor, apoyo, empeño y por estar incondicionalmente en mí proceso educativo, A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, por contribuir con todos los factores para dar a la sociedad excelentes profesionales y ciudadanos con ética profesional, Al GEAA (Grupo de Energías Alternativas y Ambiente) por su trabajo arduo y dedicación en cada tesis y proyectos además de sus enseñanzas compartidas a través de la educación y experiencia al Ing. Romel Palaguachi por hacer divertido el trayecto de pruebas, experimentos y errores ocurridos en el proceso para el presente tema de titulación y a todos los Ingenieros que durante la elaboración de mi tesis contribuyeron con su contingente, que con los años se convirtieron en amigos, Denys, Gilson, Carina, Luis, Cristina, Eddy, Diana, Gaby los llevare siempre en mi corazón, Al Dr. Celso Recalde, y el Ing. Msc. Paúl Palmay por colaborar en este proyecto de titulación innovador y de alto impacto, por su amistad sincera desde hace muchos años a quienes agradeceré eternamente y valoro su amistad y profesionalismo, Agradecimiento especial a la Bioquímica Alicia Zabala y al Laboratorio de Bromatología de la Facultad de Ciencias Pecuarias por abrimme las puertas y acogerme con mucho cariño durante estos 7 meses de análisis de medición de metales y todas las experiencias adquiridas.

Lorena

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE GRÁFICOS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE ANEXOS	xv
RESUMEN	xvi
SUMMARY	xvii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	4
1.1. Antecedentes de la investigación	4
1.2. Estudios previos con Radiación Ionizante	5
1.3. Tratamiento por radiación a muestras de lodo y aguas residuales	6
1.4. Hidrógeno	8
1.5. Lodos	9
1.5.1 Origen de lodos	9
1.5.1.1 <i>Lodos provenientes de tratamiento de agua potable.</i>	9
1.5.1.2 <i>Lodos provenientes de tratamiento de aguas residuales</i>	9
1.5.2 Características y especificidad de lodos residuales	10
1.5.3 Tipos de lodos residuales	10
1.5.4 Clasificación de lodos residuales	11
1.6 Producción de biohidrógeno	12
1.7 Biofotólisis	13
1.8 Fotofermentación	13
1.9 Fermentación oscura	13
1.10 Digestión anaerobia	14
1.10.1 Acción microbológica de la fermentación anaerobia	15
1.11 Hidrólisis	16
1.12 Cinética de reacción	17
1.13 Acidogénesis	18
1.14 Acetogénesis	18
1.14.1 Acetogénesis por deshidrogenación	18

1.14.2	<i>Acetogénesis por hidrogenación</i>	19
1.15	Metanogénesis	19
1.15.1	<i>Metanogénesis acetoclástica</i>	19
1.15.2	<i>Metanogénesis hidrogenotrófica</i>	19
1.16	Modelos cinéticos de generación de hidrógeno	20
1.17	Modelación del proceso de inhibición	22
1.18	Factores que afectan la generación de biohidrógeno	23
1.18.1	<i>Reactor</i>	23
1.18.2	<i>Diseño de un reactor</i>	25
1.18.3	<i>Tipo de operación del proceso</i>	25
1.18.4	<i>Tipos de reactor</i>	26
1.18.4.1	<i>Reactor tanque agitado</i>	26
1.18.4.2	<i>Reactor tubular</i>	27
1.18.4.3	<i>Reactor de lecho fijo</i>	27
1.18.4.4	<i>Reactor de lecho móvil</i>	27
1.18.4.5	<i>Reactor de lecho fluidizado</i>	27
1.18.5	<i>Inóculo</i>	27
1.18.6	<i>Tratamiento del inóculo</i>	28
1.18.6.1	<i>Pretratamiento térmico</i>	29
1.18.6.2	<i>Pretratamiento con compuestos químicos inhibidores</i>	29
1.18.7	<i>pH del cultivo</i>	30
1.18.8	<i>Sustrato</i>	31
1.18.9	<i>Temperatura</i>	32
1.18.10	<i>Tamaño de partícula</i>	33
1.18.11	<i>Nutrientes</i>	33
1.18.12	<i>Tiempo de residencia</i>	33
1.18.13	<i>Carga orgánica</i>	35

CAPÍTULO II

2	MARCO METEOROLÓGICO	36
2.1	Hipótesis	36
2.1.1	<i>Hipótesis General</i>	36
2.1.2	<i>Hipótesis Específicas</i>	36
2.2	Identificación de variables	36
2.2.1	<i>Variables Dependientes</i>	36

2.2.2	<i>Variables Independientes</i>	36
2.2.3	<i>Determinación de la concentración de bio hidrógeno</i>	37
2.3	Operacionalización de variables	38
2.4	Tipo y Diseño de Investigación	40
2.4.1	<i>Tipo de investigación</i>	40
2.4.1.1	<i>Método Deductivo</i>	40
2.4.1.2	<i>Método Inductivo</i>	40
2.4.2	<i>Diseño de la investigación</i>	40
2.4.2.1	<i>Unidad de análisis</i>	41
2.4.2.2	<i>Población de estudio</i>	41
2.4.2.3	<i>Tamaño de la muestra</i>	41
2.4.2.4	<i>Selección de la muestra</i>	42
2.5	Desarrollo experimental	42
2.6	Localización del experimento	43
2.7	Materiales, equipos y productos Químicos	44
2.7.1	<i>Materiales</i>	44
2.7.2	<i>Equipos</i>	44
2.7.3	<i>Productos Químicos</i>	44
2.8	Procedimiento Experimental	45
2.8.1	<i>Diseño del reactor</i>	45
2.8.2	<i>Elección de los materiales adecuados para la construcción del reactor</i>	46
2.8.3	<i>Parámetros físicos del reactor prototipo</i>	46
2.8.4	<i>Mecanizado</i>	47
2.8.5	<i>Construcción del reactor</i>	48
2.8.6	<i>Implementación del sistema Eléctrico para la Recolección de Datos</i>	49
2.8.7	<i>Hermeticidad del Equipo y Prueba con Válvulas de paso</i>	50
2.8.8	<i>Purgado con Nitrógeno</i>	51
2.9	Lodos	52
2.10	Irradiación utilizada como pretratamiento a la muestra	53
2.11	Procedimiento inicial para la producción de biohidrógeno	53
2.11.1	<i>Curvas de Producción</i>	53
2.11.1.1	<i>Curva de detección de Hidrógeno con el sensor MQ-8</i>	54
2.11.2	<i>Procedimiento para la medición de metales pesados</i>	55
2.11.3	<i>Análisis Computacional-Estadístico</i>	56
2.11.4	<i>Análisis sensoriales</i>	56
2.11.5	<i>Análisis de concentración</i>	56

2.12	Diseño y experimentación	57
2.12.1	<i>Diseño, características, variables</i>	57
2.12.1.1	<i>Diseño del Reactor</i>	57
2.12.1.2	<i>Modelado Matematico para el Reactor de Fermentación Oscura</i>	57
2.12.1.3	<i>Cálculos estequiométricos del reactor con sustrato glucosa</i>	58
2.12.2	<i>Balance de masa en función de la concentración del sustrato</i>	58
2.12.3	<i>Ecuaciones de estado</i>	59
2.13	Construcción de los reactores	66
2.13.1	<i>Características del Nylon Grilon 30</i>	67
2.13.2	<i>Configuración de los reactores</i>	69
2.13.3	<i>Preparación de los reactores para almacenar los lodos</i>	69
2.14	Balance de masa del proceso	71
2.15	Muestra problema	72
2.15.1	<i>Pre-tratamiento</i>	74
2.16	Etapa de generación de biohidrógeno	75
2.17	Medición de la concentración de metales	78

CAPÍTULO III

3	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	80
3.1	Diseño en el software SOLID WORKS y mecanizado	80
3.2	Geometría, labrado y mecanizado del equipo	80
3.3	La construcción y los materiales utilizados	82
3.3.1	<i>Volumen del reactor</i>	82
3.4	Pre-tratamiento al que fueron sometidos los lodos	82
3.5	Producción de hidrógeno	83
3.6	Medición de metales pesados en la muestra	86
3.7	Balance de masa del proceso	87
3.8	Validación del equipo	88
	CONCLUSIONES	94
	RECOMENDACIONES	95
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Esquema de los principales tipos de tintes de acuerdo al tipo de ionización	7
Tabla 2-1:	Propiedades físico-químicas del hidrógeno.....	8
Tabla 3-1:	Tipos de lodos residuales.....	10
Tabla 4-1:	Clasificación de lodos residuales	11
Tabla 5-1:	Concentración de metales pesados según EPA	11
Tabla 6-1:	Clasificación de lodos residuales según su contenido de microorganismos patógenos.....	12
Tabla 7-1:	Ventajas y desventajas de la fermentación oscura	14
Tabla 8-1:	Ventajas y desventajas de la digestión anaerobia.....	14
Tabla 9-1:	Constantes cinéticas de hidrólisis para carbohidratos, proteínas y lípidos.	17
Tabla 10-1:	Efecto de la carga orgánica en la producción de hidrógeno a partir de residuos sólidos orgánicos en un reactor continuo	24
Tabla 1-2:	Propiedades del equipo.....	46
Tabla 2-2:	Datos del análisis estático con un tamaño de malla de 2,978 mm.....	46
Tabla 3-2:	Características del sensor MQ-8	54
Tabla 4-2:	Propiedades mecánicas del Nylon Grillon	68
Tabla 5-2:	Propiedades Térmicas del Nylon Grillon	68
Tabla 6-2:	Propiedades Electricas del Nylon Grillon	68
Tabla 7-2:	Propiedades Químicas del Nylon Grillon	69
Tabla 8-2:	Masas de lodo pesadas al inicio y final del proceso	71
Tabla 9-2:	Condiciones de Diseño	73
Tabla 10-2:	Equipo irradiador y sus muestras	74
Tabla 11-2:	Dosis requerida y tiempo de irradiación de la muestra	74
Tabla 12-2:	Características de los sensores de humedad y temperatura.	77
Tabla 13-2:	Especificaciones técnicas y características del sensor de hidrógeno	78
Tabla 14-2:	Concentración de acuerdo al estándar para medición de metales pesados	78
Tabla 1-3:	Datos del equipo de acuerdo al material	80
Tabla 2-3:	Dimensiones finales del reactor de FO	82
Tabla 3-3:	Análisis estadístico de los.....	84
Tabla 4-3:	Análisis estadístico de los.....	84
Tabla 5-3:	Análisis estadístico de	85
Tabla 6-3:	Análisis estadístico de	85
Tabla 7-3:	Concentraciones obtenidas de los metales	86

Tabla 8-3:	Balances de masa del proceso para cada reactor	87
Tabla 9-3:	Tabla de concentraciones.....	90

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1.	Producción de Hidrógeno	31
Gráfico 2-1.	Tasa de Producción de hidrógeno	34
Gráfico 1-2.	Curva de concentración de Hidrógeno	55
Gráfico 1-3.	Producción de bio hidrógeno de los 4 reactores.....	83
Gráfico 2-3.	Concentración total cromo III.....	86
Gráfico 3-3.	Concentración total cromo VI	86
Gráfico 4-3.	Concentración total Hierro II.....	86
Gráfico 5-3.	Concentración total Cinc	86
Gráfico 6-3.	Líneas de tendencia en la producción de hidrógeno	88
Gráfico 7-3.	Producción de hidrógeno reactor A1	88
Gráfico 8-3.	Producción de hidrógeno reactor A2	89
Gráfico 9-3.	Producción de hidrógeno reactor B1	89
Gráfico 10-3.	Producción de hidrógeno reactor B2	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1.	Producción de hidrógeno	12
Figura 2-1.	Esquema de la digestión anaerobia	16
Figura 3-1.	Etapas para el tratamiento del inóculo	29
Figura 1-2.	Localización de la planta	43
Figura 2-2.	Ubicación Geográfica de la Fábrica Jean´s Fashion Color	43
Figura 3-2.	Diseño del reactor.....	45
Figura 4-2.	Mecanizado del equipo.....	47
Figura 5-2.	Cuerpo del reactor de FO	47
Figura 6-2.	Herramientas para el mecanizado	48
Figura 7-2.	Tapa del reactor con el sistema electrónico	49
Figura 8-2.	Mapa electrónico sistema arduino	49
Figura 9-2.	Prueba de los equipos armados.....	51
Figura 10-2.	Purga con nitrógeno.....	51
Figura 11-2.	Piscinas del lodo textil de la empresa	52
Figura 12-2.	Obtención de las muestras de lodo textil de la empresa Jean´s Fashion Color..	52
Figura 13-2.	Procedimiento para detección de metales pesados.....	56
Figura 14-2.	Simulación del reactor y Construcción del reactor	66
Figura 15-2.	Barras de nylon sin mecanizar	67
Figura 16-2.	Autoclave y Laboratorio estéril	70
Figura 17-2.	Incorporación de pernos y Recolección de los lodos en los reactores.....	73
Figura 18-2.	Equipo Irradiador J.L SHEPARD MODEL 109 COBALTO-60	74
Figura 19-2.	Lodos irradiados	75
Figura 1-3.	Reactor FO con especificaciones técnicas	81

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Muestra De Lodo

ANEXO B: Diseño del Reactor (SOLID WORKS 2018)

ANEXO C: Mecanizado Equipo

ANEXO D: Equipos utilizados para Análisis de la muestra

ANEXO E: Laboratorios de la Facultad Ciencias

ANEXO F: Equipo de medición para la concentración de metales pesados

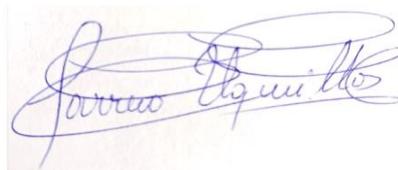
ANEXO G: Certificado de Irradiación de Muestras

ANEXO H: Script de Phyton para la obtención de datos de los sensores

RESUMEN

El objetivo de la investigación fue la generación de bio hidrógeno mediante fermentación oscura, procedimiento que se desarrolló con éxito tomando como materia prima lodos producidos por la empresa Jean's Fashion Colors, utilizando radiación gamma para la activación de los mismos, diseño y construcción del reactor, análisis estadístico para su cuantificación. La metodología tubo varias etapas; se diseñó y construcción de cuatro reactores con capacidad de almacenamiento de 1 litro para el almacenamiento de lodos de textilera irradiados con radiación gamma, los cuales son generados en la empresa mencionada en el cantón Pelileo, Provincia de Tungurahua. Se recolecto 4 litros de lodo los cuales fueron pre-tratados con radiación y posteriormente controlar parámetros como el pH, temperatura, humedad para su producción. Formándose así dos grupos de lodos, 2 litros de ellos fueron irradiados a una dosis de 350 Gys en el equipo J.L.SHEPARD modelo 109 con una fuente de 60 Co, perteneciente al SCAN (MEER); cada litro irradiado es almacenado en un reactor para Fermentación Oscura y los otros dos litros no son irradiados (blanco) para la comparación en la producción final, la cantidad de gas producido dentro de los reactores se cuantifico mediante un sensor electrónico MQ8, la información recabada de dos meses de monitoreo se almacenó en un computador a través de un Arduino. La producción de bio hidrógeno en el reactor A1 fue de 980 ppm, la de A2 con la mitad de masa 440 ppm, demostrándose que en los reactores donde se almacenaron los lodos irradiados a una dosis de 350 Gys es mayor la producción de biogás, mientras que para los no irradiados en ambos casos la máxima producción fue de 280 ppm. Se concluye que la irradiación gamma favorece a la producción de bio hidrógeno en una dosis de 350 Gys en un tiempo de dos meses teniendo pleno control de las propiedades fisicoquímicas siendo un proceso de recuperación energética económica y viable. Se recomienda la fermentación oscura y la irradiación gamma de lodos textiles para la producción de bio hidrógeno de manera eficiente y amigable con el ambiente.

Palabras clave:<INGENIERÍA TECNOLÓGICA QUÍMICA> <BIOHIDRÓGENO>
<FERMENTACIÓN OSCURA> <RADIACIÓN GAMMA> <SENSOR DE
BIOHIDRÓGENO> <LODOS TEXTILES> <BIOGÁS>



15-06-2020

0056-DBRAI-UPT-2020

SUMMARY

The objective of the research was the generation of bio hydrogen through dark fermentation, a procedure that was successfully developed using sludge produced by Jean's Fashion Colors as raw material, using gamma radiation to activate them, design, and build the reactor, statistical analysis for its quantification. The methodology had several stages; the design and construction of four reactors with a storage capacity of 1 liter for the storage of textile muds irradiated with gamma radiation, which is generated in the aforementioned company in Pelileo canton, Tungurahua province. Four liters of sludge were collected, which were pre-treated with radiation and later control parameters such as pH, temperature, humidity for its production. Thus forming two groups of sludge, 2 liters of them were irradiated at a dose of 350 Gys in the J.L.SHEPARD model 109 equipment with a source of ^{60}Co , belonging to SCAN (MEER); each irradiated liter is stored in a reactor for Dark Fermentation and the other two liters are not irradiated (white) for comparison in the final production, the amount of gas produced within the reactors was quantified by an MQ8 electronic sensor, the information collected two-month monitoring was stored on a computer through an Arduino. The production of bio hydrogen in reactor A1 was 980 ppm and A2 with half the mass 440 ppm, showing that in the reactors where the irradiated sludge was stored at a dose of 350 Gys, the production of biogas is greater, while for the non-irradiated in both cases the maximum production was 280 ppm. It is concluded that gamma irradiation favors the production of bio hydrogen in a dose of 350 Gys in a time of two months, having full control of the physicochemical properties, being a process of economic and viable energy recovery. Dark fermentation and gamma irradiation of textile sludge are recommended for the production of bio hydrogen in an efficient and environmentally friendly way.

Keywords: <CHEMICAL TECHNOLOGY ENGINEERING> <BIOHYDROGEN>
<DARK FERMENTATION> <GAMMA RADIATION> <BIOHYDROGEN
SENSOR> <TEXTILE SLUDGE> <BIOGAS>

INTRODUCCIÓN

A través del tiempo el crecimiento poblacional y la demanda de industrias a nivel mundial con sus ambiciosas cantidades energéticas requeridas ha dado como consecuencia que se necesiten inimaginables sumas de recursos petrolíferos como consecuencia de esto ha desencadenado factores que afectan el desarrollo ambiental, como lluvias ácidas, desertización, contaminación de agua, aire, entre otros, llevando esto a examinar nuevas alternativas energéticas que sean eco-amigables para ir las poco a poco dando un nuevo lugar como esperanza

Es por ello que se presenta este trabajo de titulación denominado “Diseño y construcción de un reactor de fermentación oscura para producción de bio hidrógeno con lodos irradiados por radiación gamma” en el cual se bosqueja y edifica un reactor de fermentación oscura analizando todos los parámetros de funcionamiento del reactor para la producción de bio hidrógeno en la cual se aprovechan desechos como lodos de la empresa textilera Jean’s Fashion Color, este residuo es sometido a un pretratamiento, el cual consistió en irradiar las muestras con radiación Gamma a una dosis de 350 Gy en un equipo de cobalto 60, que se encuentra en la ciudad de Quito perteneciente al Ministerio de Energía y al SCAN, (Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares). Investigando y revisando en bibliografía no existen muchos estudios en la actualidad sobre radiación Gamma para producción de bio hidrógeno aún menos para ser utilizadas en reactores de Fermentación Oscura (FO). El trabajo de titulación se lo organizo en tres capítulos, en el Capítulo I se redactó el marco teórico con su diseño metodológico además de un conocimiento profundo sobre estudios que lo antecedieron generándose nuevos conocimientos.

En el Capítulo II se detalla los procesos a realizar para encontrar solución al problema planteado, permitiendo determinar si las herramientas utilizadas solucionarían el problema de forma factible con una secuencia ordenada de pasos y métodos, tomándose en cuenta factores, contextos, condiciones, cambios y principios, llevándose a cabo la conversión de la teoría en práctica.

En el capítulo III se especifica la muestra poblacional, el número de experimentos reales realizados y los blancos para comparar, casos, controles, análisis estadístico de los datos, como resultados de análisis de laboratorio considerando finalmente los resultados como un sistema de conocimientos probándose las teorías existentes y abordando nuevas, dando explicación a la investigación dentro del cual se incluye localización e ingeniería del proyecto, la determinación de variables del proceso, los cálculos de ingeniería para llegar a cumplir los objetivos y en si las variables del diseño, la validación del equipo en la parte final se dieron a conocer los resultados alcanzados las conclusiones y recomendaciones.

Justificación del Proyecto

El GEAA (Grupo de Energías Alternativas y Ambiente) grupo de investigación que desde su inicio, mantiene un compromiso con la colectividad en brindar tesis, proyectos y servicios de investigación de calidad, innovando y buscando mejores tecnologías que sean eco-amigables para producción de nuevos tipos de energías que permitan hacer un cambio a las ya conocidas. Sus líneas de investigación permiten procesar y publicar tesis de investigación entre ellas está la producción de bio hidrógeno en base a celdas microbianas (CEMS) o en reactores de fermentación oscura (FO)

El trabajo de tesis de investigación genera una idea para que en el futuro este gas después de un proceso químico posiblemente sea utilizado como biocombustible reemplazable a los tradicionales, generando y produciendo bio hidrógeno con lodos de textilera en reactores de fermentación oscura, tratando de comprometer lo menor posible el daño al medio ambiente.

Investigaciones precedentes de producción de bio hidrógeno en una indagación teórica exhaustiva se ha determinado que tiene resultados efectivos, usando pretratamientos como es la irradiación con radiación gamma, de acuerdo a la capacidad de los equipos de irradiación existentes en el país en el SCAN (Subsecretaria de Control y Aplicaciones Nucleares) el equipo que permitió la irradiación a las muestras se lo encuentra en el (MEER) Ministerio de Electricidad y Energías Renovables, es una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co), las dosis efectivas que se pueden dar a las muestras se evalúan entre los 600 , 350, 0 Gys, recomendándose por bibliografía la dosis de 350 Gys

En el Laboratorio de Mecanizado de la Facultad de Mecánica en la ESPOCH y el Instituto Tecnológico Superior Carlos Cisneros, se realizó el diseño y la construcción de los cuatro reactores de FO. Los análisis químicos se los hizo gracias al apoyo del Laboratorio de Bromatología de la Facultad de Ciencias Pecuarias, CESSTA, Recursos Naturales, y el monitoreo se lo llevo a cabo en las instalaciones del GEAA de la Facultad de Ciencias

La investigación será de beneficio para las industrias textiles de manera que les permita reutilizar una gran parte de sus desechos como una fuente energética para la creación de bio hidrógeno, eliminando las grandes masas de lodo que se producen ayudando con el control y evaluación de

concentraciones elevadas en metales pesados como es el Zinc, Hierro, Cromo que se encuentran en estos lodos como es el ejemplo del Cromo VI que es un elemento altamente contaminante.

Objetivos del proyecto

Objetivo General

- Realizar el diseño y construcción de un reactor de fermentación oscura para la producción de bio hidrógeno con lodos irradiados por radiación gamma

Objetivos Específicos

- Determinar las variables de diseño del reactor de fermentación oscura mediante pruebas de ensayo en el laboratorio
- Dimensionar el reactor de fermentación oscura en función de las variables y la información obtenida
- Validar el equipo mediante caracterización del bio hidrógeno obtenido en el proceso
- Monitorear la concentración de bio hidrógeno generado por el reactor

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Antecedentes de la investigación

La participación de las energías renovables como fuentes en el consumo final de energía en el año 2010 a nivel mundial sitúa la biomasa y residuos con el mayor porcentaje de participación (4,2%), seguida de la eólica (3,8%), la hidráulica (2,8%), los biocombustibles (1,5%), la solar (0,8%), y la geotérmica (0,02%). Respecto a la producción de electricidad, la producción eléctrica renovable fue aportada mayoritariamente por la energía eólica (15%) y por la energía hidroeléctrica (14,5%), seguida de la energía fotovoltaica (2,2%), la biomasa y residuos (1,4%) y la termoeléctrica (0,2%) (IDAE, 2011).

Entre las consecuencias más relevantes del presente escenario energético están la reducción de la dependencia energética, la sostenibilidad de sus fuentes y la reducción de las emisiones dañinas con el medio ambiente. En relación a la reducción de las emisiones contaminantes, según la Agencia Internacional de la Energía, para alcanzar el escenario 450 ppm (que es el necesario para limitar el incremento de la temperatura global por debajo de 2 °C y que plantea una reducción de las emisiones globales de Gases de Efecto Invernadero en 2050 cercana al 50% frente al año 1990) las energías renovables son un instrumento prioritario responsable de casi un 20% de la reducción de emisiones. Por ello, las energías renovables son consideradas un elemento crucial para luchar contra el cambio climático (AIE, 2009).

Todos los recursos utilizados para obtener energía al transcurrir el tiempo se han agotado de modo que sea ha desestabilizado por completo el medio ambiente generando gases tóxicos que han provocado el muy temido calentamiento global. Desde el año 2003, el Premio Nobel al Dr. Richard Smalley declaró que “la energía es el desafío más crítico que enfrenta la humanidad”, la gran mayoría de la energía (>86%) son provenientes de combustibles fósiles. Se pretende con el diseño y la construcción del reactor introducir y promover iniciativas que disminuyan un problema tan grave.

Buscar alternativas que brinden oportunidades debería ser el lema de todo tipo de poblaciones desde la estudiantil, textil, mercantil y aun mas de las grandes industrias donde sus desechos

finales son de grandes masas y volúmenes súper tóxicos, entre la gran variedad de opciones de remediación para minimizar la huella de carbono y posible obtención de nuevos combustibles esta la producción de bio hidrógeno siendo un método completamente innovador y no tan común proponiendo una alternativa para la re utilización de lodos de textilera que por su cantidad, composición y su disposición final es un desecho altamente concentrado. Otro inconveniente dentro de estos despojos es su alto contenido en componentes químicos y elementos no biodegradables, entre ellos están tintes, detergentes, solventes, sales, y entre los químicos utilizados se encuentran ácidos, bases, agentes oxidantes. De acuerdo a estudios la cantidad abundante de agua utilizada en la industria textil de lodos de textilera especialmente en la zona de Pelileo en la Provincia de Tungurahua que se producen en la actualidad carece de un tratamiento luego de llegar a las piscinas donde estarán reposando (Laura Martinez 2010)

Al ser un residuo que se produce a gran escala en este tipo de industrias y no disponer de una buena disposición final, utilizarlos en este tipo de investigaciones representaría una opción de reutilización ya que para la obtención de bio hidrógeno se convierte no en un desecho sino más bien en la materia prima de un ciclo de vida.

1.2. Estudios previos con Radiación Ionizante

Las radiaciones ionizantes no eran conocidas hasta el año de 1970 cuando por primera vez se utilizaron con lodos residuales (Yin y Wang 2016: pp. 434-439), el tratamiento fue utilizado para desinfección de lodos, mejorando la solubilidad, materiales peligrosos y altamente contaminantes minimizando su producción y desintegrando flóculos de lodo y liberar proteínas, polisacáridos y enzimas extracelulares en la solución (Lu et al. 2019) permitiendo la eliminación de microorganismos y conversión de microorganismos ayudando en el tratamiento de lodos residuales (Rahman Bhuiyan et al. 2016), la radiación gamma utilizada como pretratamiento de lodos residuales anaerobios en baterías para producción de bio hidrógeno fueron irradiadas en una fuente de ^{60}Co demostrando que las condiciones óptimas fueron de 0.5, 5, 10 Kgys con tasas de producción máxima 37,25 ml/h con un pH neutro y la glucosa inmiscuida como sustrato de 10 g/l (Yin y Wang 2016). Para que la producción de bio-hidrogeno sea eficiente se debe añadir residuos de lodos pre-tratados con glucosa, concluyendo que el lodo desintegrado es un sustrato de costo ínfimo considerado como un desecho que permite una acumulación de producción de 31,97 ml (Yin y Wang 2016). Al introducir estos residuos en los reactores de fermentación oscura se pretende contribuir con un buen tratamiento para una disposición final, que si bien su toxicidad no se elimina, pero permite encapsular los componentes tóxicos como metales pesados mediante la radiación gamma.

1.3. Tratamiento por radiación a muestras de lodo y aguas residuales

El uso de radiación ionizante es un método utilizado actualmente para desinfectar lodos y aguas residuales, además de reciclar los recursos naturales y los subproductos, es conocido como un método radiolítico con aceleradores de haz de electrones Co 60 con una fuente de rayos Gamma que brinda la capacidad de excluir contaminantes orgánicos y biológicos tanto de desechos en estado sólido o líquido sugiriéndose dosis de radiación según sea el caso (Yin y Wang 2016)

El principal inconveniente de un lodo textil es que está conformado por grandes cantidades de agua un sinónimo de cloro y cromo, dos de los productos utilizados en la industria textil el primero para tratar las telas y el segundo para la impregnación del colorante (Walters, Santillo y Johnhston 2005) La disposición final en la empresa Jean's Fashion Color, ya que es quizá el método más común y barato utilizado hasta hoy, si determinamos los efectos de este tratamiento se obtendrán (DBP) los conocidos como subproductos de desinfección, el efecto de ellos es desalentador ya que se considera que son cancerígenos además de tener efectos toxicológicos, los agentes patógenos existentes que no se desactivan utilizándolos encontrándonos en la necesidad de buscar alternativas al uso del cloro y cromo.(Biohidr et al. 2017). El problema de los lodos en la textilera es que presentan grandes cantidades de agua con metales pesados y están en estrecha relación con aguas superficiales y subterráneas además los fangos residuales están influenciados por una alta demanda biológica de oxígeno (DBO) y (DQO) con altas concentraciones de cloro, cromo III y VI, Zn y Fe II que durante el proceso fueron utilizados como disolventes, tintes e impregnantes, químicos comunes usados en la textilera, compuestos conocidos por su baja biodegradabilidad incluyéndose que la contaminación conocida es que actualmente su disposición final es estar directamente expuesto a áreas de agricultura y ganadería.

La radiación hecha en el residuo de la textilera es un tratamiento de purificación utilizando los lodos irradiados como plan piloto, comúnmente se lo combina con ozonización que hace más eficiente la degradación del contaminante pero no se lo realizo en el presente trabajo de investigación, para muestras de lodo con concentraciones aproximadas de 1mol.dm^{-3} se realiza radiolisis directa y los cambios en el sistema se reflejan en los intermedios reactivos, los haloalcanos uno de los principales componentes de los tintes por el cual el tratamiento de aguas y lodos de textilera es compleja sin un tratamiento adecuado, primero no es estable y segundo permanece por periodos de tiempo largos, además la alteración de la estructura química resultando en compuestos xenobióticos, compuestos tóxicos y las conocidas demandas químicas de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), este tipo de componentes del color generalmente son eliminado por procesos costosos como métodos físico químicos,

absorción, coagulación, oxidación, y métodos electroquímicos, quizá el inconveniente mayor sea las grandes cantidades que contiene y que se produce de lodo, mientras que los tratamientos biológicos y radiológicos son conocidos por ser eficientes y de bajo costo, con capacidad de reducir tanto DBO como DQO y equilibrar la concentración de metales pesados. Los tintes están compuestos por grupos cromóforos, que son compuestos aromáticos con estructuras de anillos *aril* con sistemas de electrones deslocalizados los cuales absorben la radiación dependiendo de la energía de las nubes electrónicas (Peñañiel 2011)

El color índigo utilizado ampliamente en la industria del *blue jean* y otros productos de la industria del denim azul característico por tener altos puntos de fusión (390-392 °C), INSOLUBLE en agua, alcohol o éter, compuestos como nitrobenzeno, cloroformo, y ácido sulfúrico concentrado son los únicos en los que es soluble (Dra et al. 2006), como se observa en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1: Esquema de los principales tipos de tintes de acuerdo al tipo de ionización

TIPO DE IONIZACIÓN	EJEMPLO	TIPO DE IONIZACIÓN	EJEMPLO	TIPO DE IONIZACIÓN	EJEMPLO
Ácidos Ej.: Magenta ácido		Mordantes Ej.: Solochrome cyanin R		Directos Ej.: Congo Red	
Básicos Ej.: azul de metileno		Naturales Ej.: Carmine		Solvente Ej.: Sudan III	

Fuente: (Quintero, 2019)

Revisión bibliográfica demuestra que los haloalcanos pueden ser descompuestos por radiación ionizante probada con radiolisis, consistiendo en la deshalogenación de los radicales peroxi a escalas mínimas experimentales con concentraciones en el inicio de 100 µg.dm⁻³ dosis de irradiación de 1 kGy es suficiente para eliminar el 98 % de la THM (Sampa et al. 2007)

1.4. Hidrógeno

El hidrógeno se simboliza como H₂, es el elemento más abundante del universo con una composición del 75% aproximadamente, se lo caracteriza como un gas inflamable, incoloro, inodoro e insoluble al agua se lo categoriza como el número uno en la tabla periódica, aunque su ubicación es controversial debido a sus variadas propiedades. Se lo obtiene a partir del refinamiento de petróleo debido a la rareza de encontrarlo molecularmente en la naturaleza además de la electrolisis de agua. Su importancia radica en el intercambio de protones un hecho muy importante en las reacciones químicas, juega un papel indispensable en la metalurgia al ser soluble en una variedad de metales así como en compuestos constituidos con tierras raras y metales de transición gracias a los distorsionamientos e impurezas q pueda contener la estructura cristalina del metal. Murphy, A (2009)

Tabla 2-1: Propiedades físico-químicas del hidrógeno

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL HIDRÓGENO	DEL
Masa atómica	1,00797 unidad de masa atómica
Estado de oxidación	-1, 1, 0
Símbolo químico	H ₂
Peso molecular	2,016
Volumen molar	22,42×10 ⁻³ m ³ /mol
Estructura cristalina	Hexagonal
Punto de inflamabilidad	-18 °C
Punto de fusión	-259,1 °C
T. ebullición (1 atm)	-252,8 °C
T. critica	-239,9 °C
Presión critica	1 atm
Densidad estado gaseoso (20 °C, 1 atm)	0,08342 kg/m ³
Densidad en estado líquido (p.e. 1 atm)	70,96 kg/m ³
Peso específico (aire=1)	0,0696

PROTIO
0 neutrones
1 masa atómica
Estable
99.99 % del H terrestre

DEUTERIO
1 neutrón
2 masa atómica
Estable
0.01 % del H terrestre

TRITIO
2 neutrones
3 masa atómica
Radioactivo
0.000001 % del H terrestre

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL HIDRÓGENO	DEL
Masa atómica	1,00797 unidad de masa atómica
Estado de oxidación	-1, 1, 0
Símbolo químico	H ₂
Peso molecular	2,016
Volumen molar	22,42×10 ⁻³ m ³ /mol
Estructura cristalina	Hexagonal
Punto de inflamabilidad	-18 °C
Punto de fusión	-259,1 °C
T. ebullición (1 atm)	-252,8 °C
T. critica	-239,9 °C
Presión critica	1 atm
Densidad estado gaseoso (20 °C, 1 atm)	0,08342 kg/m ³
Densidad en estado líquido (p.e. 1 atm)	70,96 kg/m ³
Peso específico (aire=1)	0,0696

Fuente: Murphy, Ana Carolina (2009).

1.5. Lodos

Se lo conoce como un sólido cuya humedad varía entorno a su fuente de origen de allí su tratamiento depende del tipo de componentes a tratar para su estabilización y disposición final, se suele referir como lodo a los desechos sólidos sedimentables de plantas de tratamiento de aguas, curtiembres, industrias textiles, etc. (Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002)

Se lo denominan lodos aquellos semisólidos residuales producto de procesos de tratamiento de aguas, cuyos componentes varían entre materia orgánica no descompuesta, metales pesados, microorganismos patógenos, detergentes, compuestos no biodegradables tóxicos, sales resultado de la purificación de agua, etc. (Ortiz-Hernández, Gutiérrez-Ruiz, & Sanchez-Salinasi, 1995).

1.5.1 Origen de lodos

1.5.1.1 Lodos provenientes de tratamiento de agua potable.

Los lodos generados en los procesos de tratamiento de agua potable y lodos se los considera como un residuo de tipo peligroso por lo tanto se requieren de técnicas y métodos de reutilización como es el caso de los lodos de la textilera Jean's Fashion Color de estabilización para su posterior disposición final asegurando la reducción del impacto ambiental en afluentes como ríos y lagos. (Bermeo & Idrovo, 2014). El tratamiento de los lodos depende de las características del agua cruda original y del método de potabilización del agua, los lodos son generados en su mayoría principalmente en la coagulación de sólidos suspendidos, sales, óxidos, hidróxidos, etc. (Luciano et al., 1998).

1.5.1.2 Lodos provenientes de tratamiento de aguas residuales

Los lodos resultados de tratamiento de agua residuales poseen una característica principal que es su alta concentración de materia orgánica y con ella altos DBO, DQO, microorganismos generalmente patógenos, metales pesados, etc. Por lo que es indispensable su estabilización para su disposición final, la concentración de sólidos presente en estos fluidos varía entre 0.5-10%. (Bermeo & Idrovo, 2014).

1.5.2 Características y especificidad de lodos residuales

Los flujos resultantes de un proceso de tratamiento de agua tanto de potabilización como residuales presentan características muy parecidas en común tales como: desechos orgánicos e inorgánicos, sólidos suspendidos, emulsiones, etc., todos estos componentes constituyen a los lodos residuales y es en este punto al cual se lo debe estudiar y tratar adecuadamente para evitar la afectación a la población circundante y al ambiente.

Dichos lodos dependen del flujo de agua cruda original, su utilización dentro del proceso y su tratamiento final por lo que este último paso dependerá en gran medida de las características presentes tales como tiempo de estancamiento, color, turbidez, composición bio-química, etc. La estabilización de lodo debe depender inicialmente de la cantidad del mismo generado en el proceso y debe ser estabilizado para reducir al mínimo la cantidad de agentes patógenos presentes en el lodo final, así su disposición final será segura y favorable. (Galvis & Rivera, 2013).

1.5.3 Tipos de lodos residuales

Los lodos residuales producidos en el tratamiento de agua de forma general son sometidos a varios procesos tanto primarios, secundarios, biológicos, químicos, etc., por lo tanto, dichos lodos dependen en forma general del nivel de tratamiento a los cuales son sometidas las aguas residuales, entre los principales tipos tenemos: (Ramalho, Beltrán, & Lora, 1990)

Tabla 3-1: Tipos de lodos residuales

TIPO DE LODO	DEFINICION
Lodo crudo	Es aquel lodo que puede extraerse de los procesos de tratamiento de aguas el cual no ha sido tratado ni estabilizado, produciendo acidificación y malos olores.
Lodos primarios	Los lodos primarios se obtienen de procesos primarios de sedimentación, están constituidos por arena fina, sólidos orgánicos e inorgánicos, materia vegetal, etc. Su principal característica radica en que su porcentaje de agua varía entre 93-97% constituyéndose un fluido denso de color grisáceo que fácilmente produce mal olor, típico de aguas sépticas. (Cardoso & Ramírez, 2000.)
Lodo activo	es aquel lodo resultante de procesos de tratamiento biológico, por lo que su característica principal es la alta concentración de microorganismos
Lodos secundarios	Se les conoce a aquellos lodos producidos por tratamientos secundarios biológicos, es decir a aquellos compuestos que atraviesan descomposición biológica transformándose en biomasa y sólidos suspendidos los cuales no fueron sedimentados en el proceso primario, su característica principal es su estabilidad en

	la formación de malos olores pero una vez que inicia la descomposición el olor es similar al producido por los lodos primarios. (Cardoso & Ramírez, 2000.)
Lodo digerido	Se les conoce aquellos lodos los cuales han atravesado procesos de descomposición anaerobia, generalmente producen altas cantidades de gas, se caracteriza por tener un color negro con baja o ninguna producción de malos olores, utilizable como abonos de enriquecimiento al suelo pues contienen un concentración de materia orgánica de entre 40-60% (Valderrama Pedraza, 2013)

Fuente: (Cardoso & Ramírez, 2000.)

1.5.4 Clasificación de lodos residuales

Según la Environmental Protection Agency (EPA), los lodos se clasifican según la composición de su estructura tales como metales pesados y microorganismos, agentes patógenos causantes de altos niveles de contaminación ambiental y salud.

Tabla 4-1: Clasificación de lodos residuales

Concentración de metales pesados	Peligrosos	Aquellos lodos con concentraciones de metales pesados son Superiores a los estipulado los la EPA
	No peligrosos	Aquellos lodos con concentraciones de metales pesados son inferiores a los estipulado los la EPA
Contenido microbiológico de lodos	Lodo clase A	Aquellos lodos que no presentan niveles detectables de agentes patógenos y además cumplen los parámetros estrictos de reducción de atracción de vectores.
	Lodo clase B	Aquellos lodos que presentan niveles detectables de agentes patógenos los cuales deben ser tratados adecuadamente y aun así presentan parámetros estrictos de reducción de atracción de vectores..

Fuente: Castillo D, 2020

Tabla 5-1: Concentración de metales pesados según EPA

ELEMENTOS	Valores limite Mg/kg materia seca	Tasa de carga acumulativa Kg/ ha	Concentración del componente para una calidad excepcional (mg/kg)	Tasa de carga anual del elemento (kg/ha/año)
Arsénico	75	41	41	2.0
Cadmio	85	39	39	1.9
Cromo	-	-	-	-
Plomo	4300	1500	1500	75
Mercurio	57	17	17	0.85
Molibdeno	75	-	-	-
Níquel	420	420	420	21

Fuente: EPA (Valderrama Pedraza, 2013)

Tabla 6-1: Clasificación de lodos residuales según su contenido de microorganismos patógenos

PARAMETRO	LODO CLASE A	LODO CLASE B
Coliformes fecales o <i>salmonella</i>	<1000 NMP/g o UFC/g	<2000000 NMP/g o UFC/g
Huevos de helminto	1 huevo viable/ 4g	-

Fuente: EPA (Valderrama Pedraza, 2013)

1.6 Producción de biohidrógeno

El bio hidrógeno se puede producir por diferentes procesos los cuales pueden ser en general categorizados en dos grupos distintos, los procesos dependientes de luz y la fermentación oscura. Los procesos que dependen de la luz incluyen la biofotólisis y la foto-fermentación, mientras la fermentación oscura es el principal proceso independiente de luz.

Todas tecnologías de producción de biohidrógeno dependen de la hidrogenasa o nitrogenasa para la producción de hidrógeno y generación de energía directamente de la energía lumínica o indirectamente por el consumo de compuestos de carbono fotosintéticamente. Una comparación de los tres principales tipos de tecnologías de producción de H₂ se presentan en el esquema Cada enfoque tiene aspectos positivos o negativos y cada uno tiene barreras técnicas que necesitan ser superadas antes de ponerse en práctica como se indica en figura 1-1.

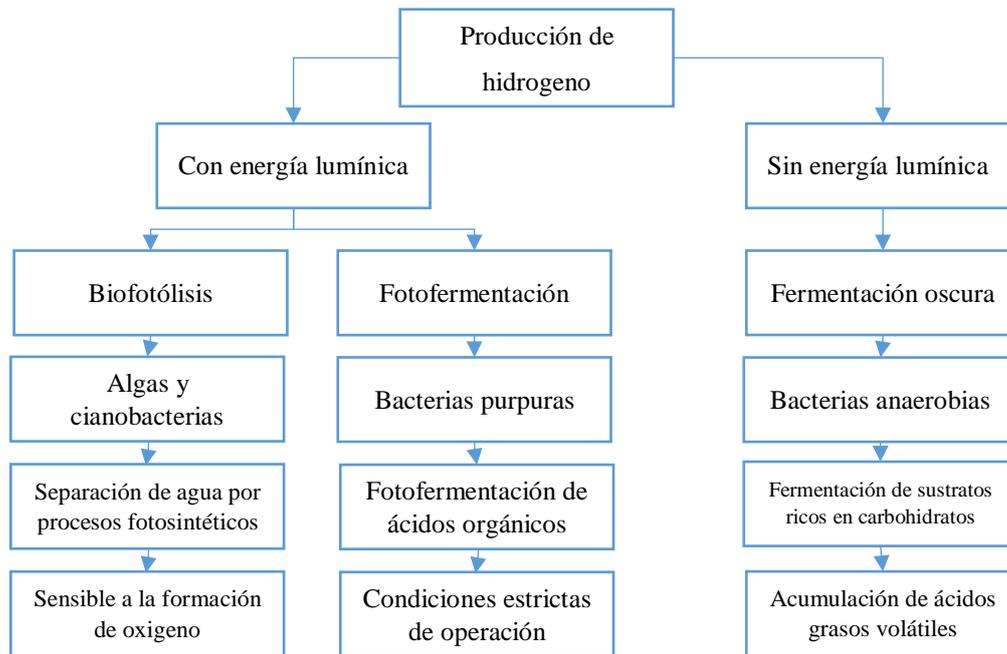


Figura 1-1. Producción de hidrógeno

Fuente: Castillo, D 2020

Elaborado por: Castillo, D 2020

1.7 Biofotólisis

El hidrogeno se lo puede obtener mediante procesos de hidrolisis de agua a través de la capacidad fotosintética de algas y cianobacterias, este proceso ocurre en presencia de absorción directa de luz y transferencia de electrones a enzimas como la hidrogenasa y nitrogenasa. Dicho proceso ocurre bajo condiciones anaerobias o con exceso de energía es decir que los electrones liberados por el organismo convierten los iones de hidrogeno en hidrogeno molecular. (Show *et al*, 2011).

En cuanto al proceso de hidrolisis de agua los protones y electrones liberados por la división molecular son recombinados por cloroplastos hidrogenasa en la formación de gas hidrogeno. (Hamkamer *et al*, 2007)

1.8 Fotofermentación

Es un proceso generado gracias a las bacterias purpuras fotosintéticas aquellas con la capacidad de producir hidrogeno molecular a partir de sustratos orgánicos mediante la fotofermentación, a diferencia del proceso anterior, las bacterias purpuras no tiene la capacidad de dividir el agua debido a su estructura fotosintética pero tienen la capacidad de usar como donadores de electrones a ácidos orgánicos o iones de sulfato en condiciones anaerobias (Akkerman *et al*, 2002).

1.9 Fermentación oscura

La fermentación oscura es un proceso orgánico de degradación natural por digestión anaerobia por lo tanto es importante mantener las condiciones de fermentación en su punto más óptimo favoreciendo al crecimiento de microorganismos generadores de hidrogeno y reducciones aquellas que lo consumen. (Valdez y Poggi, 2009).

Obtener H₂ principalmente se da en fase de fermentación de monosacáridos (por bacterias fermentativas) y en fase de acetogénesis por oxidación de ácidos grasos (por bacterias homoacetogénicas). El H₂ producido en estos procesos es consumido principalmente en fase de metanogénesis (por arqueas metanogénicas, bacterias sulfatorreductoras y nitrorreductoras) y en fase de acetogénesis (por bacterias sintróficas oxidadoras de acetato) (Valdez y Poggi, 2009)

La obtención de H₂ con fermentación de residuos sólidos orgánicos en reactores continuos se ve afectada por las siguientes variables críticas: pH, tiempo de residencia hidráulica y presión parcial del gas. La generación de productos está ligada a condiciones ambientales óptimas para el crecimiento de microorganismos. Productos como etanol, butanol y lactato, se componen H₂ que aún no ha sido liberado; así, para incrementar la cantidad de H₂, el metabolismo de la bacteria se

orienta a producir ácidos grasos volátiles (Liu *et al.*, 2006; Antonopolou *et al.*, 2008; Koutroli *et al.*, 2009; Zahedi *et al.*, 2014; Pakarinen *et al.*, 2009).

Tabla 7-1: Ventajas y desventajas de la fermentación oscura

VENTAJAS	<ul style="list-style-type: none"> • producir combustible amigable con el ambiente con bajas emisiones de gases de efecto invernadero • bajos tiempos de residencia (6 veces menor que la digestión anaerobia) promueven la disminución del volumen en biorreactores productores de hidrógeno siendo menor a los reactores de la digestión anaerobia • pueden utilizar una gran porción de sustratos como residuos sólidos orgánicos y aguas residuales, lo cual provoca que la materia prima sea renovable y de bajo costo
DESVENTAJAS	<ul style="list-style-type: none"> • tecnología empleada invitro • poca información para producción a gran escala • bajos rendimientos de generación de H₂ • el inóculo requiere de un pretratamiento. • Producción del 96% de compostaje del total de la masa empleada.

Fuente: (Reith *et al.*, 2003).

1.10 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso de fermentación en el cual la materia orgánica se descompone en ausencia de oxígeno, como resultado se genera biogás cuyos principales componentes son el dióxido de carbono y metano, dicho proceso de fermentación se produce generalmente en presencia de materia orgánica rica en compuestos insaturados los cuales facilitan su degradación además de evitar la existencia de oxígeno es decir con un potencial redox de cero. (Valentine *et al.*, 2000).

La fermentación anaerobia es un proceso altamente eficiente puesto que remueve compuestos orgánicos facilitando disolver iones de amonio (NH_4^+), fosfatos (PO_4^{3-}), nitratos (NO_3^-), sulfuros (S^{2-}), entre otros. Se le conoce como un proceso óptimo para el tratamiento de aguas residuales cuyo uso va en aumento dado que ofrece las siguientes ventajas y desventajas.

Tabla 8-1: Ventajas y desventajas de la digestión anaerobia

VENTAJAS	<ul style="list-style-type: none"> • El empleo de reactores anaerobios necesarios para el proceso es relativamente bajo económicamente por lo cual es una fuente de remediación barata y de alta eficacia. • Al ser un proceso de producción de biogás no requiere de energía externa ahorrando costos energéticos innecesarios. • Su portabilidad le permite ser aplicado en toda ubicación, en espacios reducidos y en dimensiones varias.
-----------------	---

	<ul style="list-style-type: none"> • Por su alta eficacia y por su tamaño se los considera como un método de tratamiento de elevada tasa de carga, es decir que su fermentación permite obtener mayores resultados en periodos cortos de tiempo. • Existe muy poca producción de lodos de exceso, la calidad de descomposición es muy alta, facilita la deshidratación además de general lodos altamente estables e inertes. • El uso de productos químicos es nulo o muy bajo • La presencia de microorganismos puede perdurar por altos periodos de tiempo sin sufrir alteración en su actividad microbiológica, por lo que pueden ser fuente de inoculación a nuevos reactores anaerobios. • Para optimizar la degradación puede ser tratado con procesos de post-tratamiento pudiendo recuperarse compuestos útiles como sulfuros y amonio.
DESVENTAJAS	<ul style="list-style-type: none"> • El proceso microbiológico es sensible a la producción de compuesto xenobióticos por la susceptibilidad de las bacterias metanogénicas y acetogénicas. • La falta de conocimiento y experiencia pueden afectar al proceso causando bajos rendimientos y comprometiendo la digestión. • Dependiendo de la actividad microbiana la operacionalización del reactor puede variar entre semanas y días en dependencia de las condiciones necesarias para su actividad. • La producción de malos olores debido a la descomposición de materia orgánica es inevitable, por lo cual se puede utilizar métodos fisicoquímicos que eviten su propagación tales como adsorción, absorción, oxidación química (térmica o catalítica). Procesos biológicos como biofiltros percoladores, biolavados, biofiltración, etc.

Fuente: (Valentine *et al.*, 2000)

1.10.1 Acción microbiológica de la fermentación anaerobia

La digestión anaerobia en su acción microbiológica comprende un delicado sistema balanceado en el que se involucran procesos metabólicos de transformación de materia orgánica compleja en materia mineral simple como metano, amonio, dióxido de carbono, agua y ácido sulfúrico; los cuales requieren como mínimo de tres grupos fisiológicos micro orgánicos entre los cuales están:

- Bacterias acidogénicas (fermentativas): los compuestos complejos orgánicos como carbohidratos, lípidos y proteínas son hidrolizados a sustancias simples como dióxido de carbono, ácidos orgánicos e hidrogeno.
- Bacterias acetogénicas (sintroficas): transforman sustancias orgánicas como el butirato y propionato en acetato, dióxido de carbono e hidrogeno
- Bacterias metanogénicas: Son bacterias procariotas anaerobias que se encargan de transformar en metano y dióxido de carbono el hidrógeno y el acetato generado en la etapa anterior, dependen en gran manera de la generación sintrófica para su actividad.

A continuación se muestra el esquema de la fermentación microbiana anaerobia junta con cada una de sus etapas y su respectiva descripción.

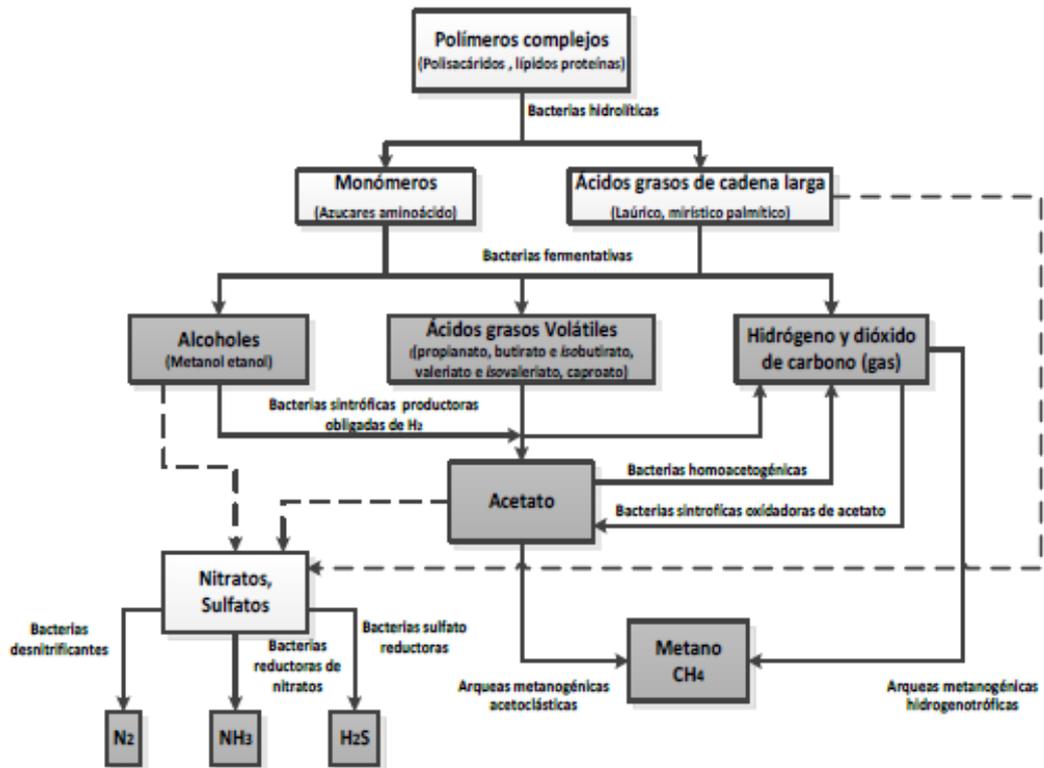


Figura 2-1: Esquema de la digestión anaerobia
Fuente: Almeida *et al.*, 2011 y Gerardi, 2003

1.11 Hidrólisis

Se conoce como hidrólisis al proceso en el cual las partículas o coloides complejos (polímeros) orgánicos se solubilizan por acción de la degradación biológica en moléculas de menor tamaño facilitando su movimiento a través de la pared celular de las bacterias fermentativas. La hidrólisis se produce gracias a la excreción de enzimas hidrolasas producidas por las bacterias antes mencionadas, las cuales actúan con especificidad en la ruptura de enlaces, este efecto se produce gracias a la presencia de moléculas de agua, como resultado de ello se obtienen monómeros o dímeros de las moléculas originales. (Reith y Wijffels, 2003).

Tras terminar el proceso hidrolítico enzimático las proteínas se transforman en aminoácidos, los lípidos en cadenas alargadas de ácidos grasos y los polisacáridos a monosacáridos. La hidrólisis es considerada como el factor limitante en la velocidad de reacción durante la digestión anaerobia.

A continuación se enlistan las bacterias con mayor capacidad hidrolítica en el proceso de fermentación anaerobia:

- Generadores de proteasas: *Butyvirbio*, *Clostridium*, Bacteroides, *Fusobacterium*, *Proteus*, *Peptococcus* *Bacillus*, *Selenomonas*, *Streptococcus*.
- Generadores de lipasas: *Clostridium*, *Micrococcus* y *Staphylococcus*
- Generadores de amilasas: *Acetivibrio*, *Clostridium*, *Eubacterium*, *Staphylococcus*.

1.12 Cinética de reacción

Mata (2003), lo describe como una reacción química cuya cinética se categoriza en el primer orden, mediante la siguiente ecuación:

$$r_s = k_h \times S$$

Donde r_s velocidad cinética de consumo de sustrato, k_h concentración del sustrato y S se le conoce como la constante de hidrólisis.

La cinética de reacción de primer orden determina la velocidad de acción de la hidrólisis en las moléculas orgánicas poliméricas, es decir que la constante de hidrólisis es directamente proporcional a la velocidad de hidrólisis. Cabe destacar que la velocidad de hidrólisis depende de la naturaleza de los polímeros por lo que la velocidad de hidrolización es mayor en carbohidratos le siguen las proteínas y finalmente los lípidos.

Tabla 9-1: Constantes cinéticas de hidrólisis para carbohidratos, proteínas y lípidos.

Moléculas	Constante de hidrólisis
Carbohidratos	0.025-0.200
Proteínas	0.015-0.075
Lípidos	0.005-0.010

Fuente: Almeida *et al.*, 2011

El proceso de solubilización depende de varios factores para su estabilidad por lo que se le considera como un proceso complejo, los parámetros a tener en cuenta son principalmente el pH, tamaño de partícula, naturaleza del sustrato, temperatura, adsorción y difusión de enzimas dentro de la partícula, producción enzimática bacteriana por lo que depende en gran manera del tipo de bacteria utilizada, su tipo, origen y tratamiento previo del inóculo en la introducción al medio de cultivo. (Almeida *et al.*, 2011).

1.13 Acidogénesis

Los azúcares, aminoácidos y ácidos grasos resultado de la hidrólisis se introducen a las bacterias a través de la membrana celular y son metabolizadas anaerobiamente (fermentación u oxidación). Los productos obtenidos tras esta etapa son principalmente compuestos orgánicos pequeños como: ácidos grasos volátiles, acetato, ácidos orgánicos como butirato y propionato, hidrogeno, monóxido de carbono, etanol, amonio y ciertos ácidos lácticos. (Almeida *et al.*, 2011).

Los principales microorganismos responsables de esta etapa son: *Bacteroides cellulosvens*, *Eubacterium cellulosvens*, *Clostridium (cellulosvens, cellulovorans, thermocellun* y entre otras.

1.14 Acetogénesis

En esta etapa se produce ácido acético a partir de dos vías metabólicas: hidrogenación y deshidrogenación

1.14.1 Acetogénesis por deshidrogenación

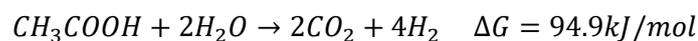
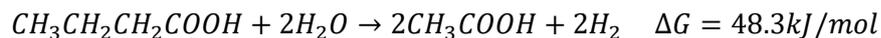
La acetogénesis por deshidrogenación es un proceso de oxidación anaerobia de ácidos grasos por medio de bacterias sintróficas reductoras de protones y generadoras de hidrogeno molecular. El término sintrófico hace referencia a la estrecha relación que tienen las bacterias oxidativas de ácidos grasos con aquellas metanógenas responsables de la oxidación del hidrogeno, alcoholes, ciertos compuestos aromáticos y aminoácidos; las cuales dependen una de la otra para generar estabilidad en la fermentación. Mata, 2003.

Las principales reacciones de deshidrogenación son:

- Deshidrogenación de alcoholes



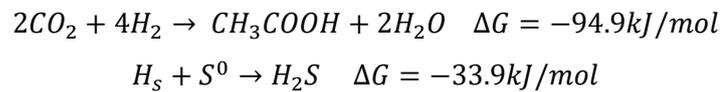
- Deshidrogenación de ácidos grasos



1.14.2 Acetogénesis por hidrogenación

La acetogénesis por hidrogenación es el mecanismo por el cual se produce acetato como producto único de la reducción de dióxido de carbono e hidrogeno, reacción conocida como ruta del monóxido de carbono deshidrogenasa. (Valdez y Poggi, 2003).

La reacción de hidrogenación que caracteriza esta etapa es:



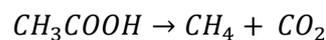
El mecanismo tiene lugar gracias a la presencia de bacterias homoacéticas entre las que están: *Clostridium(thermoaceticum, formicoaceticum, thermoautotrophicum)*, *Acetogenium kivui*, *Acetobacterium woodii*, *Eubacterium limosum*

1.15 Metanogénesis

(Mata, 2003) describe la metanogénesis como la etapa con la cual finaliza la digestión y es el momento en el cual se da la producción de metano a partir los compuestos formados en las etapas antes mencionadas, las principales rutas de formación son:

1.15.1 Metanogénesis acetoclástica

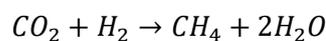
Consiste en la producción de metano y dióxido de carbono a partir de la reducción de ácido acético.



Los principales microorganismos que catalizan la reacción son: *Methanosarcina*, y *Methanosaeta*.

1.15.2 Metanogénesis hidrogenotrófica

Se produce la formación de metano a través de la reacción entre dióxido de carbono e hidrogeno



Las principales bacterias encargadas de catalizar la reacción son: *Methanoplanus*, *Methanospirillum*, *Methanobacterium*, *Methanobrevibacterium* y *Methanococcus*.

1.16 Modelos cinéticos de generación de hidrógeno

El hidrógeno obtenido por procesos fermentativos puede cuantificarse en términos de rendimiento y tasa. Rendimiento es la cantidad de H₂ generado por cantidad de flujo consumido y se mide en unidades de mol H₂/mol de glucosa. Tasa de generación de hidrógeno es, la porción de H₂ (mL) generado por unidad de tiempo y por unidad de volumen de reactor (tasa volumétrica) o por unidad de biomasa (tasa específica) (Argun y Kargi, 2011).

Los modelos matemáticos que permiten simular los procesos de generación de biohidrógeno sugieren ser útiles en la identificación de la combinación óptima de variables del proceso, para incrementar los rendimientos de generación de hidrógeno. Las constantes cinéticas empleadas a partir de estos estudios de modelado sugieren ser comprobadas con datos experimentales para su uso en el diseño y desarrollo del proceso de generación de biohidrógeno. Modelos que predigan la combinación de productos serán útiles en el diseño de procesos posteriores de efluentes (Wang y Wan, 2009d; Van Niel *et al.*, 2003; Zhen y Yu, 2005).

La revisión realizada por Wang y Wan (2009d) mostró que el modelo de Gompertz modificado usado ampliamente para detallar el progreso de un proceso de generación fermentativa de hidrógeno por lotes, a diferencia del modelo de Monod que es ampliamente utilizado para detallar los efectos de concentración de sustrato sobre tasas de degradación, el crecimiento de bacterias generadoras de hidrógeno, y por ende generación de hidrógeno.

El modelo de Arrhenius es bastante empleado para detallar los efectos de la temperatura en la generación fermentativa de hidrógeno, a diferencia del modelo modificado de Han-Levenspiel se emplea para detallar los efectos de concentración de inhibidores en la generación de hidrógeno fermentativo. El modelo de Andrew se emplea para detallar los efectos de concentración de iones H⁺ en la tasa de generación de hidrógeno específico, a diferencia del modelo modificado de Luedeking-Piret fueron bastante utilizados para detallar relaciones entre la tasa de crecimiento de bacterias generadoras de hidrógeno y la tasa de formación de producto.

La ecuación de Gompertz fue creada por Zwietering y colaboradores en el año 1990, para detallar el progreso de la degradación del sustrato, el crecimiento de bacterias generadoras de hidrógeno (HPB), generación de hidrógeno y un poco de producción de metabolitos solubles en la generación de hidrógeno por fermentación en lote. Se ha empleado esta ecuación para detallar el avance de hidrógeno por fermentación oscura en aguas residuales de melaza (Wu y Lin, 2004), la incidencia de concentración de hierro en la fermentación de hidrógeno (Lee *et al.*, 2001), la generación de

biohidrógeno a partir de lodos de depuradora (Cai *et al.*, 2004), la transformación fermentativa de almidón (Wang *et al.*, 2007) y la presencia de los metales pesados en la generación de hidrógeno empleando una microflora mixta (Lin y Shei, 2008), entre otros. En términos meramente empíricos, tres variables del modelo; tiempo de retardo, potenciales de producción de H₂, y tasas de producción de H₂, se entrelazan para adecuarse a la ecuación de Gompertz, determinando experimentalmente los datos de avance de hidrógeno.

La naturaleza empírica de la ecuación de Gompertz sugiere que su uso sea severamente limitado, ya que no da cuenta de cualquier variable relevante del proceso tales como; concentraciones de sustrato, temperatura, pH, inhibidores, entre otros.

Existen estudios en los cuales la ecuación de Gompertz se ha ajustado para dar paso a la cinética de degradación del sustrato, crecimiento de la biomasa, y la producción de hidrógeno (Mu *et al.*, 2006).

$$H = H_{max} \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{m\acute{a}x} x e}{H_{m\acute{a}x}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Donde H representa la generación acumulada de H₂ (ml), H_{máx} a la generación acumulada máxima de H₂ en (ml), R_{máx} es la tasa de generación máxima de H₂ en (ml/h), t el tiempo del cultivo en (h) y λ el tiempo de retardo en (h) que se necesita para empezar con el avance del H₂

Actualmente, el modelo logístico modificado, cuya curva se asemeja a la del modelo de Gompertz modificado, fue empleado por Wang y Wan para detallar el avance de la generación de hidrógeno en las pruebas por lotes empleando glucosa como sustrato (Wang y Wang, 2008a). Ciertamente, también fue empleado por Mu y colaboradores para detallar la evolución del crecimiento de bacterias que generan hidrógeno (HPB) en pruebas por lotes (Mu *et al.*, 2007).

$$H = \frac{H_{m\acute{a}x}}{1 + \exp \left[4R_{m\acute{a}x} \frac{(\lambda - t)}{H_{m\acute{a}x} + 2} \right]} \quad \text{Ecuación 1-2}$$

La exposición de los efectos inhibitorios de ciertas concentraciones de sal o de hidrógeno en las tasas de generación de hidrógeno, la digestión del sustrato y el avance de bacterias generadoras de hidrogeno con el empleo de estos modelos se hicieron principalmente para pruebas por lotes. Existen modelos que examinan también el efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno (Wang y Wan, 2009d).

1.17 Modelación del proceso de inhibición

Se han descrito varios modelos cinéticos para detallar los efectos inhibidores de ciertas concentraciones de sal en la generación de hidrógeno por fermentación. Teniendo que, el modelo de Han-Levenspiel modificado, es utilizado ampliamente (Van Niel *et al.*, 2003).

$$R = R_{m\acute{a}x} \left(1 - \frac{c}{c_{crit}}\right)^m \text{ Ecuación 1-3}$$

Siendo que R_{max} es la tasa máxima de crecimiento, C concentración del inhibidor, C_{crit} la concentración crítica del inhibidor, m es contante.

Wang y Wan (2008c) emplearon la anterior ecuación para detallar los efectos inhibitorios de concentraciones de acetato de sodio en las tasas específicas de la digestión de sacarosa y generación de hidrógeno en las pruebas por lotes. Por otro lado, Liu y colaboradores emplearon la siguiente ecuación para detallar los efectos inhibitorios de las concentraciones de butirato en las tasas de evolución específicas de *Clostridium ack tyrobutyricum* y una conversión de *C. tyrobutyricum*, en pruebas de alimentación por lotes (Liu *et al.*, 2006).

$$R = \frac{R_{m\acute{a}x}}{1 + \left(\frac{c}{K_C}\right)^m} \text{ Ecuación 1-4}$$

$$R = \frac{R_{m\acute{a}x}K_C}{K_C + C} \text{ Ecuación 1-5}$$

donde K_C es una constante

Van Niel y colaboradores (2003), utilizaron la para detallar los efectos inhibitorios combinados de concentraciones de sacarosa y acetato de sodio sobre la tasa de avance específico de *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*, en pruebas por lotes (Van Niel *et al.*, 2003).

$$R = R_{max} \frac{S}{K_S + S} \left(1 - \frac{S}{S_{crit}}\right)^m \left(1 - \frac{C}{C_{crit}}\right)^n \text{ Ecuación 1-6}$$

Teniendo que S es la concentración del sustrato, S_{crit} es la concentración crítica del sustrato y n es una constante

Ciertamente, el modelo de Han-Levenspiel modificado se emplea para describir los efectos inhibitorios de algunas concentraciones de sal o de hidrógeno en la tasa de generación de hidrógeno y las tasas de digestión del sustrato. Este modelo es recomendado para el crecimiento de HPB y parte de la generación de metabolitos solubles (Wang y Wan, 2009d).

Actualmente, no hay estudios que utilicen modelos para detallar los efectos inhibitorios del etanol o el propionato en la generación de hidrógeno por fermentación. También, en ciertos casos, el etanol sobresale en los metabolitos solubles (Wang *et al.*, 2008) y en varios casos, el sobresaliente puede ser el propionato (Khanal *et al.*, 2004). En elevada concentración, etanol y propionato además pueden impedir el crecimiento de HPB y en consecuencia disminuir la generación fermentativa de hidrógeno. Por ende se sugiere la descripción de los efectos inhibidores del etanol o del propionato en la generación de hidrógeno por fermentación empleando algunos modelos (Tang *et al.*, 2012).

1.18 Factores que afectan la generación de biohidrógeno

La generación de hidrógeno esta ligada a varios factores los cuales están apegados a condiciones ambientales, operacionales y químicas. Dichos factores han sido estudiados por diferentes investigadores con la finalidad de obtener la mayor generación de 4 moles de H₂ por mol de glucosa. En este apartado se detallará cada uno de ellos detallando cómo afectan la generación de biohidrógeno.

1.18.1 Reactor

Estudios evidencian la utilización amplia de reactores tipo batch y son pocos los ensayos realizados en régimen continuo, debido, en parte a la facilidad en la operación y control de los primeros. Los volúmenes de los reactores batch y la cantidad de botellas empleadas vario mucho, utilizando frascos de vidrio con capacidad desde 70 hasta 4.000 ml y desde 1 hasta 12 botellas. Debido a la cantidad de inóculo y sustrato a ser empleado, así como a los diferentes argumentos que realiza cada autor para justificar sus resultados.

Los reactores han generado cantidades de H₂ fluctuantes poco comparativas en gran parte de los casos puesto que la cantidad de H₂ se ha medido en términos de rendimiento, tasa de generación de hidrogeno, tasa efectiva de generación de hidrogeno y en términos de biomasa, siendo que estos no son unidades homólogas entre sí.

Partiendo de lo anterior, la generación de H₂ en los estudios cambio en términos de rendimiento entre 0,85 hasta 2,48 mol H₂/mol de glucosa, tasa de generacion de hidrogeno entre 4,56 ml H₂/l.h hasta 1,32 l H₂/l.h, tasa efectiva de generación de hidrogeno entre 3,73 hasta 17 mmol H₂/g SSV y en términos de biomasa 15,20-24 ml/g SSV/h.

Un estudio efectuado por Koutrouli *et al.*, (2009) probaron que un incremento en la carga organica lleva a una mayor producción y distribución de acidos grasos volatiles y otros productos intermedios. Los resultados de este estudio se presentan a continuación en la tabla 10-1:

Tabla 10-1: Efecto de la carga orgánica en la producción de hidrógeno a partir de residuos sólidos orgánicos en un reactor continuo

Efecto de la carga orgánica en la producción de hidrógeno a partir de residuos sólidos orgánicos en un reactor continuo				
CO (g ST/L _{reactor} /d)	TPH ₂ (mmol H ₂ /gST)	YH (mmol H ₂ /gST)	H ₂ (% v/v)	
43	12	0.19		26
93	18	0,13		27
149	21	0,08		30

Fuente: Adaptada de Koutrouli et al., 2009

Se han fabricado varios tipos de reactores, entre estos están anaerobios de flujo ascendente, anaerobios de lecho fluidizado, anaerobios granulares y reactor continuo de tanque agitado (Wang *et al.*, 2009). Los parámetros más estudiados son; la carga orgánica y el tiempo de residencia hidráulica (Ren *et al.*, 2006).

La configuración específica de un biorreactor puede actuar en el ciclo de fermentación oscura, esencialmente a través de la retención de la biomasa. Por ejemplo en un estudio los reactores anaerobios de flujo ascendente exhibieron características más estable a bajos tiempos de residencia hidráulica, hasta 0.5 días, por otro lado un reactor continuo de tanque agitado causó lavado de células al disminuir el tiempo de residencia hidráulica a 2,5 días (Kongjan y Angelidaki, 2010).

El reactor continuo de tanque agitado es ampliamente investigado debido a que se pueden obtener parámetros de proceso en diferentes instancias, aunque, la biomasa suspendida puede ser lavada sin dificultad a bajos tiempos de residencia hidráulica (Lin *et al.*, 2011). Las biopelículas y gránulos anaerobios pueden mantener concentraciones de biomasa, incluyendo microorganismos de tardo crecimiento. Por ende se sugiere para el desarrollo y diseño de reactores el empleo de biopelículas

y gránulos con la finalidad de obtener microorganismos más activos y eficaces (Wang *et al.*, 2009).

1.18.2 *Diseño de un reactor*

Ha este tiempo se ha considerado la expresión algebraica, denominada ecuación cinética, que describe el ciclo de una reacción homogénea. La expresión para un reactante i es una magnitud extensiva y nos refleja la rapidez se forma o desaparece el componente i en un ambiente dado en relación a las condiciones existentes, es decir: la ecuación cinética en diferencial.

$$r_1 = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_t}{dt} \right)_{\text{por reacción}} = f(\text{condición en la región de volumen } V) \text{ Ecuación 1-7}$$

Es por del diseño de un reactor es necesario conocer el tamaño y tipología del reactor, y las premisas adecuadas para el fin propuesto. En un reactor las condiciones pueden variar con la posición y con el tiempo por ende es necesario integrar la ecuación cinética con fines operacionales. Integrar la mencionada ecuación puede resultar complicado, debido a que la temperatura y la concentración de los reaccionantes pueden variar de un punto a otro en el reactor, de acuerdo con el carácter exotérmico o endotérmico de la reacción y la velocidad de intercambio de calor con el entorno.

Otro punto importante, son las características geométricas del reactor. Estas establecen la trayectoria de los reactivos a través del mismo, y disponen las condiciones de mezclado que permiten diluir el flujo y redistribuir la materia y el calor. Por ende antes de preveer la operacionalidad de un reactor, es importante tener en cuenta muchos factores, teniendo que el principal problema de diseño es el manejo adecuado de estos factores.

1.18.3 *Tipo de operación del proceso*

A generación de H_2 por fermentación oscura por lo general es llevada a cabo en operación por lotes o intermitente, continuo y semicontinuo. Antes de comenzar con el balance de materia y energía, y balance de electrones es necesario establecer a qué tipo de categorías pertenece (Felder y Rousseau, 2006). A continuación se detallan cada uno de estos procesos.

- **Proceso intermitente o por lotes:** el sustrato, el inóculo y los nutrientes necesarios se alimentan al biorreactor al comienzo del proceso y trascurrido un tiempo se genera biogás compuesto en su mayoría de H_2 y CO_2 .y un degradado sólido que son excluidos del

reactor. Estos reactores se han empleado más en el laboratorio para evaluar entre otros parámetros: cinéticas de crecimiento microbiano, efecto y optimización de variables de procesos en la generación de biohidrogeno por fermentacion oscura. Generalmente se utilizan botes de 0.1 L hasta 3 L (Ramos *et al.*, 2012; Moreno y Buitrón, 2011).

- **Proceso continuo;** Opera en estado estacionario, es decir, sus variables de entrada y salida no estan ligadas del tiempo. En un biorreactor generador de H₂ la composición de sustrato, el pH, el tiempo de residencia hidráulica, la carga organica, la tasa de generación de hidrogeno, el rendimiento de hidrogeno, la estructura química de sustrato y los flujos tanto de entrada como de salida no varian con el tiempo.
- **Proceso semicontinuo;** el flujo de entrada o descarga se llevan de forma continua. Un proceso semicontinuo de fermentacion oscura se lleva a cabo al adicionar materia orgánica, el inóculo y los nutrientes en cargas dosificadas en intervalos de tiempo, así como extraer el biogás y el digestato de forma espontánea.

1.18.4 Tipos de reactor

1.18.4.1 Reactor tanque agitado

De uso común en la industria y el laboratorio, debido a que trabajan perfectamente en forma continua o discontinua, a velocidades de operación pequeñas y medias, en un amplio intervalo de temperatura, a alta presión, nivelada y baja, y con o sin retroalimentación.

Se emplean ampliamente en reacciones homogéneas en fase líquida, que generen productos sólidos, y reacciones entre líquidos y gases que burbujean en la mezcla.

Tanques cilíndricos herméticos en los que el sustrato es mezclado de forma periódica y de forma no violenta mediante agitadores. Los agitadores en estos reactores mantienen el régimen de mezcla completa, facilitando que el sustrato alimentado, entre en contacto con la población bacteriana y con el sustrato en digestión (Lay *et al.*, 2012). En otros tipos de reactores continuos el tiempo de residencia hidraulica es mayor, ya que la composición de cualquier especie en el reactor es la misma que en el efluente.

El uso de este tipo de reactor es primordial en la producción de H₂ por fermentación oscura, sus principales característica son; biomasa se halla suspendida, el tiempo de residencia hidráulica es

igual al tiempo de retención celular (lo cual se puede utilizar para lavar las arqueas metanogénicas dentro del reactor y seleccionar bacterias fermentativas). (Zhu *et al.*, 2008).

1.18.4.2 *Reactor tubular*

Su uso es riguroso si se habla de reacciones en fase gaseosa. En la realidad se tienen diversidad de diseños, de acuerdo a la necesidad del empleo de un catalizador sólido o no, dependiendo de la exotermicidad de la reacción, y el tiempo de persistencia requerida. Los reactores más empleados de tipo tubular son: calentado a fuego directo y, de carcasa y tubos.

1.18.4.3 *Reactor de lecho fijo*

Es tubular, contiene una masa llena de partículas, catalíticas e inertes, por las que fluyen gases reaccionantes.

1.18.4.4 *Reactor de lecho móvil*

La corriente de partículas se mantiene en movimiento desde el reactor a un recipiente añadido, en el que se limpia y regenera el catalizador. Es un diseño muy operativo para procesos en los que hay una gran expulsión de calor o reacciones en que se generen productos no deseados que afecten la calidad del catalizador.

1.18.4.5 *Reactor de lecho fluidizado*

Es similar al de lecho móvil, con una corriente de gas empleada para fluidizar el lecho catalítico. Su uso es cada vez más común, especialmente en la industria petroquímica. Suelen tener por lo general varios lechos o etapas, con enfriamiento intermedio para incrementar el rendimiento de la reacción.

1.18.5 *Inóculo*

Para obtener H₂ se utilizaron bacterias en cultivos puros y mixtos como inóculos, que corresponden a especies del género *Clostridium* y *Enterobacter*. Las bacterias del género *Clostridium* son bacilos gram-positivos, en esencia anaerobias y formadoras de esporas, mientras que las *Enterobacter* son bacterias bacilos gram-negativos, y anaerobias opcionales. Los estudios

para la obtención de H₂ se han realizado en gran mayoría con cultivos puros, en régimen batch y utilizando glucosa como sustrato.

En la actualidad, los cultivos mixtos de bacterias de lodos anaerobios, lodos de plantas de tratamiento, compost y el suelo se utilizan como inóculo para la generación de H₂ porque su operación y control es más sencilla, existe gran cantidad de alimentos que los contienen en relación con los cultivos puros y son más resistentes a cambios en las condiciones ambientales.

Por otro lado, en la generación de H₂ empleando cultivos mixtos, el H₂ generado puede ser consumido. Por este motivo, para asegurar las bacterias productoras de H₂, los cultivos son pretratados haciendo uso de métodos como choque térmico, acidificación, alcalinidad, congelación y descongelación, aireación y adición de cloroformo los cuales inhiben la función bacteriana de las consumidoras de H₂ cuanto sea posible a medida que se mantiene la función de las productoras de H₂. En gran parte de experimentos se utilizó como inóculo lodos anaerobios derivados de plantas de tratamiento de aguas residuales seguido de lodos derivados de reactores Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR), Reactor Anaerobio de Lecho Fluidificado (RALF) y Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB).

Estos inóculos fueron pre tratados principalmente por medio de choque térmico, y se utilizaron cultivos mixtos de bacterias. Los experimentos que emplearon cultivos puros de bacterias se realizaron en régimen batch y empleando glucosa como alimentación. Algunos estudios utilizaron compuestos orgánicos particulares como estiércol de elefante, compost y residuos industriales, entre otros.

1.18.6 Tratamiento del inóculo

Algunas familias microbianas poseen la capacidad de esporular cuando se hallan en condiciones de estrés, lo cual puede presentarse mediante un choque térmico, un cambio de nutrientes y la presencia de especies químicas inhibitorias. Las esporas son muy resistentes al calor, a la radiación, pH extremos y compuestos tóxicos (Valdez y Poggi, 2009).

Estos aspectos son utilizados por un sin número de autores para inactivar o eliminar bacterias que no expulsan esporas como las arqueas metanogénicas por tratamiento del inóculo con choques térmicos, cambio de nutrientes o adición de compuestos químicos tóxicos. La transformación de las esporas inactivas a formas vegetativas activas se pueden clasificar en tres fases: la activación, la germinación y el crecimiento como se presenta en el figura 3-1

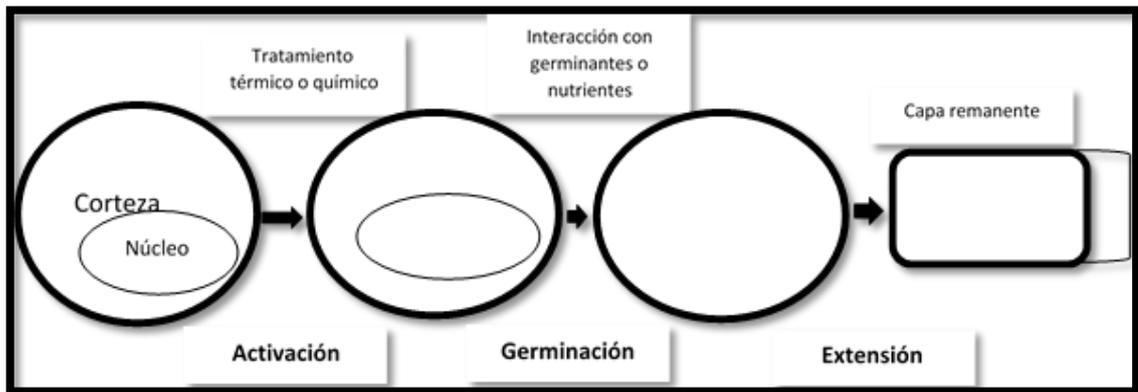


Figura 3-1: Etapas para el tratamiento del inóculo

Fuente: Valdez y Poggi, (2009).

1.18.6.1 Pretratamiento térmico

El pretratamiento por colisiones térmicas excluye las arqueas metanogénicas por adición de calor al inóculo por lo general a 100°C durante 24 horas, además elige simultáneamente las esporas de bacterias acidogénicas que germinan, generando H₂ cuando el medio es favorable para el crecimiento (Valdez y Poggi, 2009; Bujanos y Moreno, 2013; Ramos *et al.*, 2012).

La versatilidad natural de los cultivos de bacterias, integrado a los complejos mecanismos biológicos de generación de H₂ y las temperaturas de los pretratamientos térmicos (las cuales pueden incurrir representativamente en la comunidad microbiana), no permiten semejanzas entre los diferentes estudios (Ohnishi *et al.*, 2010).

1.18.6.2 Pretratamiento con compuestos químicos inhibidores

Se informa la presencia de varias especies químicas que inactivan el crecimiento de las arqueas metanogénicas con varios efectos y funcionan de diferente forma. Estas sustancias se han aplicado al estudio de la generación de H₂, clasificándose en dos grupos: los inhibidores específicos y los no específicos. Los inhibidores específicos actúan sobre las arqueas metanogénicas, y los no específicos inactivan microorganismos que realizan etapas anteriores a la metanogénesis (Lay *et al.*, 2012).

El cloroformo, fluoroacetato y acetileno son ejemplos claros de inhibidores no específicos de la metanogénesis. Se conoce que el cloroformo (CHCl₃) inactiva de forma incompleta las arqueas homoacetogénicas y bacterias sulfato reductoras. El fluoroacetato (FCH₂ FOO) es empleado para

cortar el metabolismo del acetato. De igual manera, la metanogénesis acetoclástica puede ser inhibida con acetileno (C_2H_2) en sedimentos anaerobios (Valdez y Poggi, 2009).

Otras especies químicas como el 2-bromosulfanato (BES) y el 2,4,-pteridinedione (Lumazine) son ejemplos de inhibidores específicos, pues inactivan directamente la etapa de la metanogénesis al disminuir la función de las arqueas metanogénicas.

1.18.7 pH del cultivo

Un parámetro importante es el pH que influye en el trabajo de las bacterias productoras de H_2 , porque incide en la actividad de la hidrogenasa así como en las vías metabólicas.

En el avance de la generación de hidrógeno por fermentación oscura tiene lugar una minimización periódica del pH, la cual aparece por la producción de ácidos orgánicos que extenuan la capacidad amortiguadora del sistema dando como resultado un pH bajo (Khanal, et al., 2004).

Esta disminución periódica del pH inactiva la generación de hidrógeno ya que incide en la función del hierro que contiene la enzima hidrogenasa e incita el desvío a vías metabólicas que no facilitan la generación de hidrógeno (Dabrock, et al., 1992). Por lo tanto, es inminente un registro activo del pH a niveles óptimos.

Experimentos comparativos con respecto al efecto del pH en la generación de H_2 han exhibido que el rango de pH óptimo para alcanzar la más alta generación de H_2 está entre 4.5 y 6.0.

Otro empleo que se puede obtener del pH es que puede inhibir bacterias metanogénicas, siendo que estas tienen un crecimiento óptimo a pH neutral, de modo que, operar reactores con un pH levemente ácido no facilitaría la actividad de microorganismos consumidores de H_2 que producen CH_4 (Valdez y Poggi, 2009). Un registro y elección del pH permite direccionar hacia la generación de H_2 y de productos terminales (ácido láctico, acético, butírico y propiónico y etanol), así como el tipo de microorganismos (Hafez et al., 2010).

Liu et al. (2006), evaluaron el efecto que tiene el pH sobre la generación de biohidrógeno mientras se da la biodegradación de residuos sólidos orgánicos en reactores por lotes y se encontró que solo se genera en un rango de pH entre 4 a 6.5 con un máximo de generación acumulada de 20 mmol H_2 en un pH óptimo de 5.5

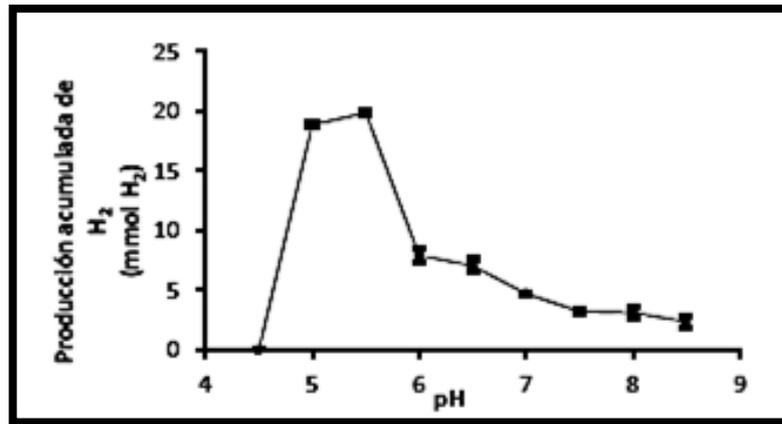


Gráfico 1-1. Producción de Hidrógeno
Fuente: (Hafez et al., 2010).

Sin embargo, a un pH neutral (pH 7) también se ha determinado que la producción de H₂ es adecuada en comparación a valores de pH más ácidos o básicos. Por otro lado, se ha reportado una mejora del rendimiento a un pH básico (9-11) en comparación a uno ácido (Kim y Shin, 2008). La discrepancia de tener un pH óptimo de operación dependerá de la procedencia, tipo y composición de los microorganismos del inóculo utilizado y su pretratamiento, la temperatura de operación, mantener el pH constante y el grado de generación de Acidos grasos volatiles y la robustez del sistema (Pakarinen *et al.*, 2011).

1.18.8 *Sustrato*

Para generar H₂ se ha utilizado diferentes tipos de sustratos. La glucosa, sacarosa y el almidón son los más ocupados como sustrato. En muy pocos experimentos se han empleado residuos orgánicos como sustrato para la generación de H₂.

No es ideal ocupar sustratos con composiciones moleculares complejas debido a que estos son difíciles de digerir por los microorganismos, no obstante después de utilizar un pretratamiento con algunos métodos, estos sustratos pueden ser fácilmente asimilados por las bacterias generadoras de H₂.

Los pretratamientos más comunes son la ultrasonificación, acidificación, el congelamiento y descongelamiento, esterilización y las microondas, los cuales predominan por su eficiencia en la inhibición de bacterias consumidoras, aunque la elección del método más adecuado dependerá del inóculo utilizado para la generación de H₂.

Gran parte de los estudios han empleado glucosa, sacarosa y almidón respectivamente como sustratos, en concentraciones que van desde 300 hasta 11.700 mg/l para la glucosa; en los estudios que se ocupó sacarosa las concentraciones fueron de 20.000mg/l y para el almidón de 200 mg/l. Existen otros sustratos empleados; celulosa en polvo, peptonas, xilosa y lactato, los cuales se evaluaron a diferentes concentraciones.

Por otra parte, ciertos sustratos complejos no son ideales para la generación de hidrógeno por fermentación oscura debido a su compleja composición, por ejemplo, los residuos compuestos por material ligno-celulósico.

Asimismo, estos residuos después de ser pre-tratados por algunos métodos pueden ser empleados por bacterias generadoras de hidrógeno. Dependiendo del flujo de entrada y de los microorganismos utilizados, el material puede necesitar pretratamientos con procesos, tales como corte o aplastamiento mecánico (Okamoto et al., 2000; Kim et al 2004), hidrólisis enzimática ácida (Okamoto et al., 2000; Kadar et al 2003; Wang et al., 2003; Fang et al 2006) o esterilización (Wang et al.,2003). Por ejemplo, Zhang et al. (2007) informó que el rendimiento de generación de hidrógeno empleando residuos de tallos de maíz tras un pre-tratamiento de acidificación, fue mucho mayor que el obtenido desde residuos de tallos de maíz sin pre-tratar.

1.18.9 Temperatura

La temperatura es un parámetro que influye en la actividad de las bacterias generadoras de H₂ y en la generación de H₂ fermentativo siendo un parámetro de tipo selectivo pues influye en la tasa de crecimiento y la ruta metabólica de los microorganismos. Las bacterias son capaces de producir H₂ en rangos de temperatura que van desde 15 hasta 85 °C, pudiendo ser operadas a temperaturas mesofílicas (25–30 °C), termofílicas (40–65 °C) y hipertermofílicas (>80 °C).

Los autores reportan diferentes condiciones de operación de temperatura, pH y tiempo de residencia hidráulica. La mayoría de estudios se realizaron en un rango de temperatura mesofílico desde 26 hasta 37°C y algunas en rango termofílico con variaciones entre 55 hasta 65 °c, ninguno en rango hipertermofílico >80 °c. el ph inicial utilizado por los autores se desarrolló en un rango entre 4,0-7,5, empleándose en la mayoría de estudios pH ácidos leves entre 6,0- 7,0. Los tiempo de residencia hidráulica utilizados variaron entre 0,5-13,3 h, empleándose principalmente tiempo de residencia hidraulica en un rango entre 6,0-8,0 h.

1.18.10 *Tamaño de partícula*

Otro factor que afecta la generación de biohidrógeno vía fermentación oscura en rectores continuos es el tamaño de partícula de los residuos sólidos orgánicos que ingresan al bioreactor. En general, para alcanzar un determinado tamaño de partícula es necesario un pretratamiento específico, el cual consiste en la trituración de los residuos sólidos orgánicos y un cernido con una maya con un tamaño requerido para el proceso (Bujanos y Moreno, 2013; Ramos *et al.*, 2012).

Recientemente en un estudio realizado por Moreno y Buitrón, (2011) demostraron que a menor tamaño de partícula se presenta un mayor rendimiento y generación de biohidrógeno. Esto es debido a que las bacterias degradan más rápidamente las partículas pequeñas. El tamaño óptimo que encontraron fue un tamaño de partícula menor a 5 mm.

1.18.11 *Nutrientes*

En los procesos fermentativos para la generación de H₂ el nitrógeno, los fosfatos y algunos iones metálicos son muy importantes para el crecimiento celular de las bacterias generadoras de H₂. El nitrógeno es un componente de las proteínas, ácidos nucleicos y enzimas, por lo tanto una concentración de nitrógeno apropiada favorece el crecimiento de las bacterias productoras de hidrógeno y la generación de H₂ fermentativo. En relación con los fosfatos estos son necesarios para la generación de H₂ debido a su valor nutricional, así como a su capacidad de tamponamiento.

Los metales pesados han sido reportados como tóxicos por para la producción de H₂ fermentativo de acuerdo con el siguiente orden de toxicidad: Cu>Ni-Zn>Cr>Cd>Pb. Los nutrientes empleados contenían una fuente de fosfatos que se obtenían de la adición de KH₂PO₄ en concentraciones que varían desde 125 mg/l hasta 250 g/l. Una fuente de nitrógeno obtenida de la adición de NH₄Cl principalmente en concentraciones desde 17,3 mg/l hasta 12,5 g/l ó NH₄HCO₃ en concentraciones de 2 g/l hasta 200 g/l y iones metálicos Mg²⁺, Na⁺, Zn²⁺ y Fe²⁺ obtenidos de diferentes sales con distintas concentraciones.

1.18.12 *Tiempo de residencia*

El tiempo de residencia hidráulica se define como el tiempo que tarda en pasar un volumen de residuos sólidos orgánicos igual al volumen del bioreactor a través del bioreactor, es también el inverso de la tasa de dilución (giz, 2012). la tasa de dilución se define como la velocidad con la que se dispersan los residuos sólidos orgánicos a través del bioreactor provocada por el flujo y se expresa bajo la ecuación:

$$TRH = \left(\frac{V}{Q}\right) = (tiempo) = \frac{1}{D} \quad \text{Ecuación 1-8}$$

Donde v: es el volumen del reactor, q: es el flujo de residuos sólidos orgánicos y d: es la tasa de dilución. Los reactores continuos de tanque agitado podrían ser utilizados para seleccionar las poblaciones microbianas, cuyas tasas de crecimiento son capaces de igualar la dilución provocada por flujo volumétrico continuo. De esta manera, sólo las poblaciones microbianas con tasas de crecimiento mayores que la tasa de dilución pueden permanecer en el reactor ($\mu_{max} > d$) (pakarinen *et al.*, 2011).

Sobre esta base, las altas tasas de dilución (bajos tiempo de residencia hidráulica) podrían ser utilizadas para hacer un completo retrolavado de las arqueas metanogénicas, las tasas de crecimiento específicas de arqueas metanogénicas son mucho más cortas que las bacterias productoras de h₂ (0,0167 y 0,083 h⁻¹, respectivamente) (Valdez y poggi, 2009). Se presenta el efecto típico del tiempo de residencia hidráulica sobre la tasa de producción de hidrogeno.

Se observa que conforme aumenta el tiempo de residencia hidráulica, la tasa de producción de hidrogeno aumenta hasta que llega a un valor máximo. Al seguir aumentado el tiempo de residencia hidráulica, la tasa de producción de hidrogeno disminuye, es decir, que existe un tiempo de residencia hidráulica donde se presenta un máximo local de tasa de producción de hidrogeno. Esto se debe principalmente a que a tiempo de residencia hidráulica menor al óptimo se provoca un retro lavado de los microorganismos productores de hidrógeno. Por otro lado, a un tiempo de residencia hidráulica mayor al óptimo los microorganismos productores de H₂ cambian de rutas metabólicas y se favorecen reacciones que consumen H₂ y sustrato (bakonyi *et al.*, 2014).

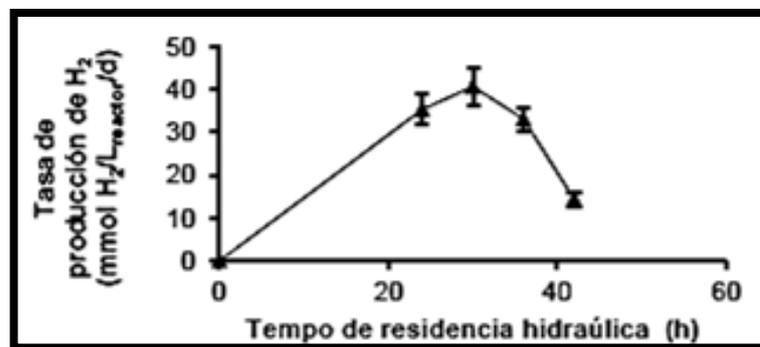


Gráfico 2-1. Tasa de Producción de hidrógeno

Fuente: (bakonyi *et al.*, 2014)

1.18.13 Carga orgánica

La carga orgánica (CO) indica la cantidad de materia orgánica que es alimentada al biorreactor por unidad de tiempo y por unidad de volumen, también se puede considerar como el flujo volumétrico de la materia orgánica por unidad de volumen o la concentración del sustrato entre el tiempo de residencia hidráulica (giz, 2012).

$$CO = \frac{S_0 Q}{V} = \frac{F_0}{V} = \frac{S_0}{TRH} \quad \text{Ecuación 1-9}$$

Dónde S_0 : concentración del sustrato, q : flujo de alimentación, v : volumen del reactor, fermentación oscura: flujo del sustrato en la alimentación y tiempo de residencia hidráulica: tiempo de residencia hidráulica. la concentración del sustrato se puede expresar en sv, sólidos totales (ST) o demanda química de oxígeno (DQO).

CAPÍTULO II

2 MARCO METEOLÓGICO

2.1 Hipótesis

2.1.1 *Hipótesis General.*

- El tiempo de retención de los sustratos en el reactor de fermentación oscura con lodos irradiados es menor que el no irradiado

2.1.2 *Hipótesis Específicas.*

- Las variables de diseño del reactor de fermentación oscura se pueden obtener mediante pruebas de ensayo en el laboratorio
- Las dimensiones del reactor de fermentación oscura dependen de las variables y la información obtenida
- El dispositivo implementado generará bio hidrógeno detectable.
- Se puede detectar concentración del bio hidrógeno durante al menos un mes.

2.2 Identificación de variables.

2.2.1 *Variables Dependientes*

VG

- Concentración de hidrógeno

2.2.2 *Variables Independientes.*

- Materia prima
- Irradiación
- Tiempo de retención
- Tipo de reactor
- Residuo

2.2.3 *Determinación de la concentración de bio hidrógeno.*

Análisis Químico Analítico.

Consiste en determinar, identificar y analizar la composición de una muestra problema a analizar.

Análisis de concentración.

Se cuantifico la concentración de los metales de la muestra al inicial y al final del tratamiento.

Análisis Computacional-Estadístico de los datos de concentración de metales.

Monitoreo de la concentración de bio hidrógeno con sensores electroquímicos a través del programa Arduino de los reactores cada segundo por dos meses.

2.3 Operacionalización de variables.

Tabla 2-1: Operacionalización de variables.

Variables	Concepto	Dimensiones	Indicadores	Valoración
Variable dependiente: Concentraciones finales obtenidas de hidrógeno de lodos irradiados con radiación gamma producción obtenida de cada uno de los reactores diseñados y construidos	El proceso de diseño y construcción de un reactor de fermentación oscura es el recipiente en el que se almacenan lodos irradiados por radiación gamma que después de un determinado tiempo de retención permitirán la producción de bio-hidrogeno determinando las concentraciones de lodos irradiados y no irradiados	1.- Análisis Computacional-Estadístico de los datos de concentración de metales Monitoreo de la concentración de biohidrogeno con sensores electroquímicos a través del programa Arduino de los reactores cada segundo por dos meses	Gráficas del comportamiento promedio de la generación de biohidrogeno	Mínimo 280 Máximo 980
		2.- Análisis sensoriales: Mediante la prueba de llama se logró ver una llama azul mostrando la potencia del gas hidrógeno	Color de la llama	Azul
		3.- Análisis de concentración: Se cuantifico la concentración de los metales de la muestra al inicial y al final del tratamiento	Concentración de biohidrógeno en (ppm)	Mínimo 5 Máximo 65
Variable Independiente: (Lodo irradiado y no irradiado) es la materia prima, la cantidad de metales pesados se determinó con pruebas de laboratorio y en función de la cantidad encontrada se obtiene las concentraciones finales			- Cantidad de materia prima alimentada. - pH - Composición del lodo - Irradiación del lodo	ml Irradiado/ no irradiado

TEMA: DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN GAMMA

PROBLEMA GENERAL		OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	
¿Con el diseño y construcción de los reactores de fermentación oscura disminuirá los tiempos de retención en la producción de bio-hidrógeno?		Realizar el diseño y construcción de un reactor de fermentación oscura para la producción de bio-hidrogeno con lodos irradiados por radiación gamma	¿MEDIANTE EL REACTOR DE FERMENTACIÓN OSCURA SE PRODUCE HIDRÓGENO?	
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLES ESPECÍFICAS	MÉTODOS DE ANÁLISIS
<p>1.- ¿De qué manera las variables de diseño del reactor son importantes para disminuir los tiempos de retención la fermentación oscura?</p> <p>2.- ¿Las dimensiones del reactor tienen efecto en la producción de bio-hidrógeno?</p> <p>3.- ¿De que manera el tiempo de retención se relaciona con la validación del reactor?</p> <p>4.- ¿De que manera el monitoreo continuo de los reactores se relacionan con el tiempo de retención de los lodos dentro del reactor?</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Determinar las variables de diseño del reactor de fermentación oscura mediante pruebas de ensayo en el laboratorio • Dimensionar el reactor de fermentación oscura en función de las variables y la información obtenida • Validar en equipo mediante caracterización del bio-hidrogeno obtenido en el proceso • Monitorear la concentración de bio-hidrogeno generado por el reactor 	<ul style="list-style-type: none"> • Las variables de diseño del reactor de fermentación oscura se pueden obtener mediante pruebas de ensayo en el laboratorio • Las dimensiones el reactor de fermentación oscura dependen de las variables y la información obtenida • El dispositivo implementado generará bio-hidrogeno detectable. • Se puede detectar concentración del bio-hidrogeno durante al menos un mes. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Temperatura ✓ Humedad ✓ pH ✓ grosor ✓ profundidad ✓ altura ✓ funcionamiento del equipo ✓ tiempo ✓ concentración 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Análisis Computacional-Estadístico ✓ Monitoreo con sensores electroquímicos y programa Arduino para monitorear los reactores en un intervalo de tiempo de dos meses ✓ Análisis sensoriales: Mediante la prueba de llama se logró ver la potencia del gas hidrógeno ✓ Análisis de concentración de metales dentro de la muestra inicial y final

Fuente: Castillo D, 2020

2.4 Tipo y Diseño de Investigación

2.4.1 Tipo de investigación

2.4.1.1 Método Deductivo

Partiendo de supuestos llamados premisas se llegan a conclusiones aplicando una totalidad de procesos y reglas. EL principal problema dentro del uso de los lodos es la carga contaminante final de la cual están compuestos y sus efectos, como resultado del proceso textil se tiene la carga de cromo (III) que se puede oxidar en cromo (VI) además de Zn y Fe (I) siendo perjudiciales tanto si son desechados al suelo o para su disposición en un vertedero, por lo cual se analizó y cuantificó en el laboratorio la concentración de estos metales recopilándose datos e información generando nuevos conocimiento a partir de premisas establecidas que permitan a los investigadores inventar juicios de valor con datos a partir de la experimentación y resultados obtenidos en esta investigación.

2.4.1.2 Método Inductivo

Se analiza los problemas ocasionados por la alta concentración de metales y su efecto en el tiempo de retención determinando alternativas y soluciones de acuerdo a la investigación en base a los datos y los autores de la literatura propuesta, sin embargo la proposición de la investigación es disminuir la carga pesada y los tiempos de retención con la producción de bio-hidrógeno

Método Investigativo

En el presente trabajo de investigación se realizó la producción de bio-hidrógeno a partir de lodos irradiados con radiación gamma llevándose a cabo desde el diseño y construcción del reactor hasta las mediciones de concentración realizadas a diario en el monitoreo analizándose la calidad de bio-hidrógeno de acuerdo al reactor y cantidad de masa almacenada

2.4.2 Diseño de la investigación

La investigación realizada es experimental; en la que se calculan las condiciones para la producción de bio hidrógeno con lodos irradiados con una dosis de radiación gamma de 350 Gy. Realizándose una serie de experimentos en los cuales se constataran las concentraciones de cada uno de los reactores y su producción respectiva además las concentraciones de los metales existentes dentro de los lodos irradiados y no irradiados, todo esto evaluado en un análisis estadístico de los datos obtenidos durante dos meses de monitoreo diario dispuestos para llegar al

cumplimiento de cada uno de los objetivos planteados, profundizando en las características de la materia prima obtenida de la industria textil Jean's Fashion Color

2.4.2.1 *Unidad de análisis*

En la presente investigación la unidad de análisis será la producción de bio hidrógeno, la cual se producirá dentro de un reactor de fermentación oscura con dos tipos de lodos los irradiados con una dosis de 350 Gy y los no irradiados además de sus distintas masas almacenados además de pruebas como análisis Computacional-Estadístico y análisis sensorial determinando su calidad

2.4.2.2 *Población de estudio*

La población de estudio constituirá el bio hidrógeno producido diariamente durante dos meses en los reactores de fermentación oscura que se diseñaron y construyeron en el Grupo de Energías Alternativas y Ambiente

2.4.2.3 *Tamaño de la muestra*

Los experimentos que permiten evaluar la concentración al final de la producción se los hizo con dos tipos de muestra de lodo las irradiadas con una dosis de irradiación de 350 Gys repartidos en dos reactores y los lodos no irradiados también repartidos en dos reactores dando un total de 4 reactores con diferentes cantidades de masa, monitoreada la concentración durante dos meses por lo que las unidades experimentales (cada reactor) serán 4 que se describen a continuación

1. Número de tratamientos: 1 (dosis de irradiación 350 Gys)
2. Numero de repeticiones: 4 repeticiones
3. Número de ensayos: 1 ensayo

De esta manera obtenemos los 4 reactores de fermentación oscura: $2 \times 2 \times 1 = 4$

Del total de la población se escogerá el tamaño de muestra para su producción de bio hidrógeno en el Grupo de Energías Alternativas y Ambiente. Estas muestras serán escogidas por un muestreo aleatorio simple

2.4.2.4 Selección de la muestra

Para la selección de la muestra se determinó el siguiente procedimiento:

- Primero se hará el diseño y construcción de los reactores de fermentación oscura tanto en EL Taller de mecanizado en la Facultad de Mecánica de la ESPOCH como el ensamblaje de todo el reactor con el sistema eléctrico en el Grupo de Energías Alternativas y Ambiente en la Facultad de Ciencias también de la ESPOCH
- Después de tener listos los reactores se realiza la visita a la empresa de pantalones Jean's Fashion Color en la Ciudad de Pelileo de la Provincia de Tungurahua lugar de donde se adquirirán los lodos residuales textiles para determinar in-situ la muestra.
- Luego las muestras de lodo son traídas en 2 fundas ziplog pesadas 2.5 kg en cada una, las cuales se verificara que sean almacenadas en un cooler con hielo hasta la ciudad de Riobamba
- -Posteriormente la una muestra de lodo es enviada a la Ciudad de Quito al SCAN (Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares) en donde se encuentra el equipo que dará el tratamiento de irradiación denominado ^{60}Co (Cobalto 60) a una dosis de 350 Gys, dosis bibliográficamente recomendada.
- Finalmente las muestras de lodo tanto irradiadas como no irradiadas son distribuidas en cada uno de los reactores clasificándolos por grupos donde A (A1 y A2) son irradiados y B (B1 y B2) no presentan ningún tipo de tratamiento

2.5 Desarrollo experimental

Para realizar el desarrollo experimental de la presente investigación se requerirá mencionar la localización donde se llevará a cabo la experimentación, los materiales utilizados en el diseño y la construcción, los equipos de medición utilizado, procedimiento experimental para la producción de bio-hidrógeno a partir del diseño y construcción del reactor de fermentación oscura y medición de la concentración producida.

2.6 Localización del experimento

El presente documento de investigación se desarrolló en el GEAA (Grupo de Energías Alternativas y Ambiente) de la Facultad de Ciencias en la ESPOCH en la Ciudad de Riobamba, Provincia de Chimborazo en la región Sierra Centro del Ecuador A una altitud de 2820 m.s.n.m.

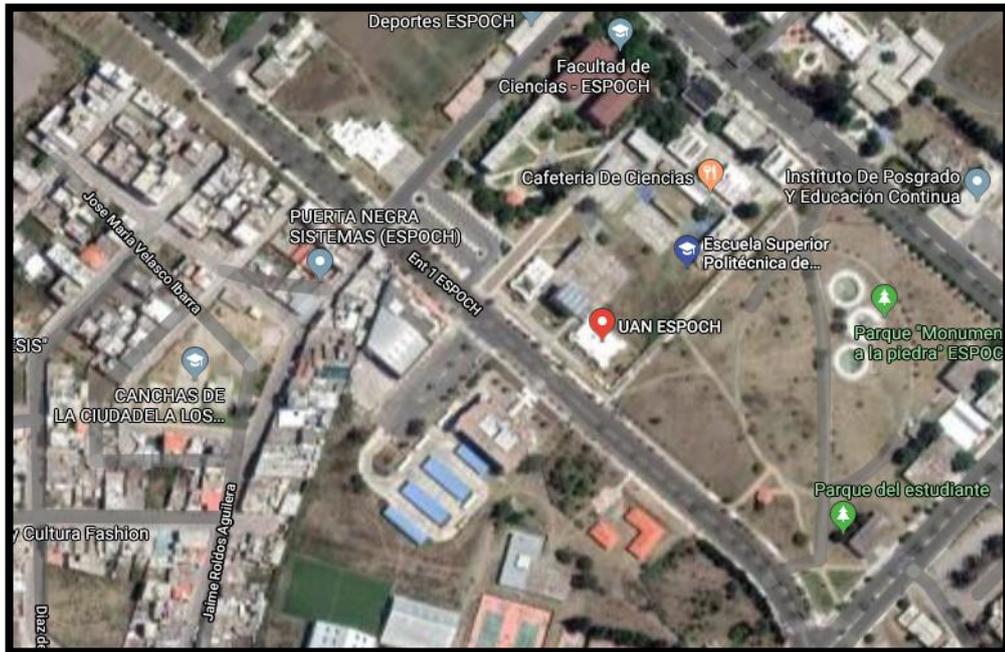


Figura 1-2. Localización de la planta

Fuente: Google Earth, (2020).

La materia prima utilizada en la investigación es de la Fábrica Jean's Fashion Color que está ubicada en la Parroquia Benítez, Cantón Pelileo en la provincia de Tungurahua, con coordenadas -1.336316 , -78.571451 Coordenadas Geográficas, como se indica en la Figura



Figura 2-2. Ubicación Geográfica de la Fábrica Jean's Fashion Color

Fuente: Google Earth,(2020)

2.7 Materiales, equipos y productos Químicos

2.7.1 *Materiales*

- Nylon
- Herramientas de torno para la construcción del reactor
- Empaques
- Alambres
- Sensores
- Llaves de paso
- Mangueras
- Circuito Arduino
- Jeringas
- Cooler
- Guantes
- Mascarilla
- Mesa

2.7.2 *Equipos*

- Irradiador ^{60}Co
- Fresadora
- Torno
- Balanza analítica
- Autoclave
- Mufla
- Estufa
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Lámparas de Cromo III, IV, Fe II, Zn)
- Computadora
- Sistema Arduino

2.7.3 *Productos Químicos*

- Ácido Clorhídrico
- Estándar de Cr III
- Estándar de Cr IV
- Estándar de Fe II
- Estándar de Zn

2.8 Procedimiento Experimental

Para la presente investigación en la producción de bio-hidrógeno que se obtendrá en los reactores de fermentación oscura se detalla las siguientes etapas:

2.8.1 *Diseño del reactor*

El diseño del reactor se realizó en el software Solid Works 2018 aplicando los principios de conservación de masa, fenómenos de transporte transferencia de calor, transporte de materia, teniendo en cuenta las variables que intervienen en la producción de bio-hidrógeno como humedad, temperatura, validando los datos calculados, interviniendo y relacionando la geometría circular recomendada por bibliografía revisada para las condiciones de tiempo en las que se hizo la producción del equipo obteniéndose una distribución homogénea y adecuada posición de la materia a producir además de acuerdo al monitoreo y tiempo deseado.

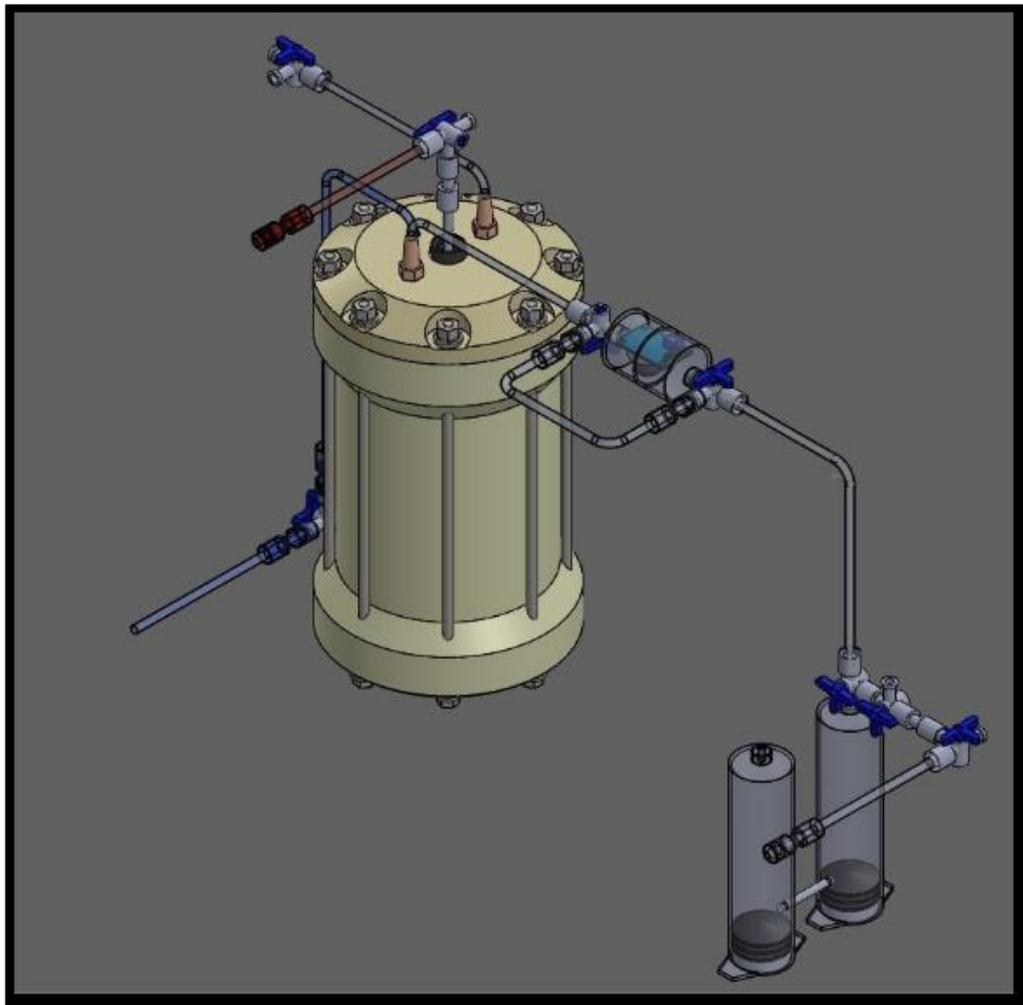


Figura 3-2. Diseño del reactor

Fuente: Castillo D, 2020

Elaborado por: Castillo D, 2020

2.8.2 Elección de los materiales adecuados para la construcción del reactor

Dentro de las características de un reactor de fermentación oscura es que sea RESISTENTE, a cambios físicos, químicos. Etc. Además de ser de calidad su elaboración debía no constituirse un gasto económico elevado. Escogiéndose así; de la variedad de polímeros en el mercado El Grillon Nylon beneficiando por sus características la construcción tanto en impresión 3D y el mecanizado para finalmente tener el reactor, dicho tipo de material bajo norma técnica especifica una densidad de 1,15 g/cm³ con rangos de resistencia a la temperatura baja de -40 grados y una alta de 100 grados centígrados beneficiándose para la esterilización del equipo, además de los sensores de medición y concentración, los cables, y válvulas.

2.8.3 Parámetros físicos del reactor prototipo

Con el software Solid Works año 2018 se diseñó el dispositivo de un litro de volumen (refiriéndonos al volumen donde reposaron los lodos es decir la cavidad del recipiente), la masa total del cuerpo, es decir la masa solida incluida la tapa del reservorio, el volumen del cuerpo total incluidas las paredes y el espacio vacío, y finalmente la presión que puede tolerar el equipo de acuerdo al catálogo de Nylon Grillon (Bohman 2018) siguiendo las tendencias y las características mencionadas en el párrafo anterior se obtuvo:

Tabla 1-2: Propiedades del equipo

Característica	Medida	Unidad
Masa del cuerpo	0,65857	Kg
Densidad	1.15	g/cm ³
Volumen del cuerpo	0,000572669	m ³
Detalles de carga	220	Psi

Elaborado por: Castillo D, 2020.

Al hablar del control de la malla el tamaño de los pixeles entre cada punto es de 2,97 mm, con estos resultados el equipo es sólido, tolerable a los tratamientos tanto de presión como de temperatura

Tabla 2-2: Datos del análisis estático con un tamaño de malla de 2,978 mm

Parámetro	Valor
Límite elástico	$6 * 10^7 \frac{N}{m^2}$
Límite de tracción	$7,92897 * 10^7 \frac{N}{m^2}$
Módulo elástico	$1 * 10^9 \frac{N}{m^2}$
Coefficiente de Poisson	0,3
Densidad	$1150 \frac{N}{m^3}$
Coefficiente de dilatación térmica	$1 * 10^{-6}/K$

Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.8.4 Mecanizado

Para empezar la construcción del reactor se tuvo una barra cilíndrica sólida con un diámetro externo de 130 mm. Se dimensionó con el software Solid Works el torno para que se obtenga un diámetro final externo de 90 mm, la tapa del reactor fue diseñada y construida mediante un sistema de brida para que sea completamente hermética, se taladró 8 agujeros en los cuales se insertaron los pernos para la hermeticidad de la tapa y el reactor, en la tapa del reactor se perforaron 4 agujeros para las válvulas de desfogue



Figura 4-2. Mecanizado del equipo
Elaborado por: Castillo D, 2020.



Figura 5-2. Cuerpo del reactor de FO
Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.8.5 Construcción del reactor

En función de los requerimientos técnico mencionados anteriormente se construyó el reactor Bach en la Facultad de Mecánica de la ESPOCH. Utilizándose la respectiva normativa de un Taller Mecánico:

- Manejarse con prudencia en todo el procedimiento desde el inicio al final
- Estar todo el tiempo con la indumentaria necesaria
- Las herramientas son corto punzantes mantener dentro de sus vainas de protección
- Estar con los cinco sentidos consientes para operar las maquinas
- Respetar las normas y señalética además tener conocimiento de las rutas de evacuación

El reactor de fermentación oscura circular tipo Bach fue construido en Grillon Nylon (polímero) hecho en impresión 3D y mecanizado.

Con un desbastado de tipo N4 para la parte exterior con las siguientes herramientas Calibrador, Broca central, Llave de hexagonal de $\frac{1}{2}$, Mandril y su llave, Llave de torreta, Calibrador, Porta cuchilla con llave como se demuestra en la figura



Figura 6-2. Herramientas para el mecanizado
Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.8.6 Implementación del sistema Eléctrico para la Recolección de Datos

El sistema electrónico estuvo compuesto por sensores de tipo MQ8 para la medición de la concentración bio hidrógeno como se demuestra en la figura las conexiones al sistema Arduino

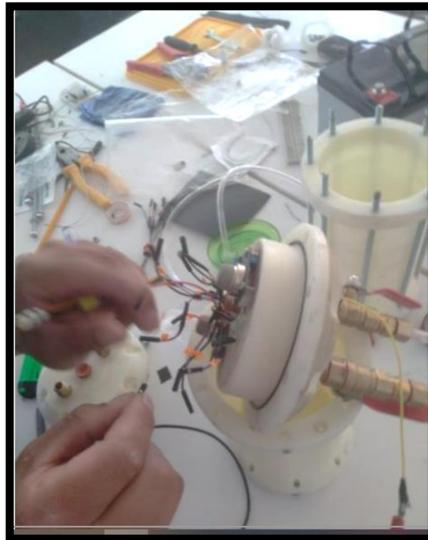


Figura 7-2. Tapa del reactor con el sistema electrónico

Elaborado por: Castillo D, 2020.

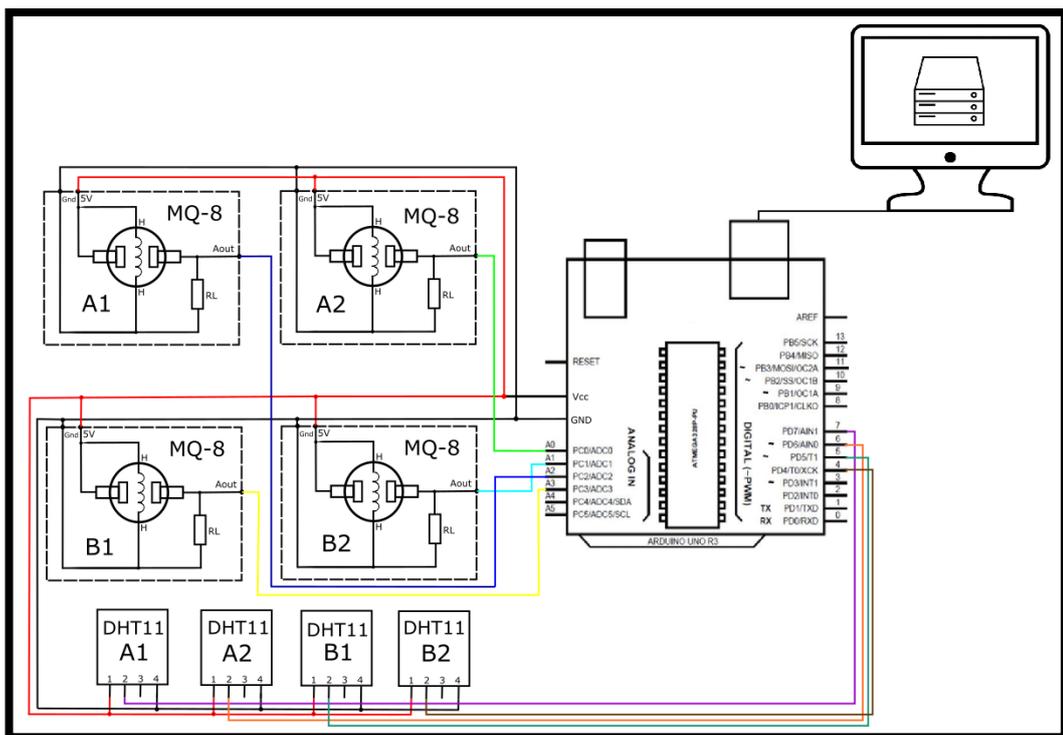


Figura 8-2. Mapa electrónico sistema arduino

Elaborado por: Castillo D, 2020.

Rojo. – Alimentación 5 Vcc.

Negro. - Gnd.

Verde, celeste, azul, amarillo. - señales de sensores de hidrogeno a las entradas analógicas de Arduino ADC0, ADC1, ADC2 y ADC3.

Morado, naranja, verde y café. – conexión entre sensores de temperatura y humedad y Arduino. Se tratan de señales digitales.

El sistema Arduino IDE es un microcontrolador ATmega328P que se desarrolla en un entorno integrado de software con un lenguaje para programación tipo Processing y multiplataforma cuenta con 14 pines en la entradas analógicas y salidas digitales con conexión para USB y terminales para conexiones de tipo ICSP y un botón para resetearlo, sistema recomendado para tomar datos continuos brindando herramientas de edición, compilación y depuración permitiendo un trabajo sencillo y eficaz. Los dos meses de monitoreo del equipo se los hizo por medio de los sensores introducidos en la tapa ver figura los cuales con cableado enviaban los datos a la placa Arduino (UNO) con entradas analógicas ADC0 y ADC1 cambiando las señales de voltaje a valores digitales de 10 bits en cual por medio del USB se corre en un script de Python donde almacena con hora y fecha de monitoreo, caracterizado por tener puertos o terminales analógicos transformando la señal emitida en factores de concentración para su adecuado proceso y almacenamiento de los datos que se almacenaban en la computadora con una terminal USB, y mediante el Programa R se procedió a la tabulación de datos a un intervalo de 1 minuto.

El sensor MQ-8 tiene la capacidad de medir concentraciones de Hidrógeno que se los prueba en aire limpio caracterizados por su baja conductividad y de acuerdo a las señales recibidas se va incrementando la conductividad con la concentración percibida convirtiendo esto en datos de concentración. La ventaja de este tipo de sensores es su alta sensibilidad a los gases y su ínfimo valor económico. El script que recibe los datos de los sensores MQ-8 se encuentra en un lenguaje de programación multiparadigma propio de Python que simplifica la sintaxis de los datos en un código ordenado y manipulable con programación imperativa y funcional permitiendo un lenguaje interpretado, multiplataforma y dinámico

2.8.7 Hermeticidad del Equipo y Prueba con Válvulas de paso

Se probó repetidamente la hermeticidad del equipo con 8 agujeros de $\frac{1}{4}$ de pulgada en los cuales se incrustó los pernos los cuales fueron asegurados con arandelas de presión y arandelas normales ajustadas a fuerza; luego era necesario hacer las 2 perforaciones para las válvulas de fuga de donde salió el gas dichas perforaciones hechas con un diametro de $\frac{1}{2}$ pulgada, dichas valvulas de paso fueron de acero inoxidable



Figura 9-2. Prueba de los equipos armados
Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.8.8 *Purgado con Nitrógeno*

De acuerdo a revisión bibliográfica y en pocos experimentos ya realizados se recomienda la purga del equipo, es decir que mediante balones normales de básquet se cargó nitrógeno dentro de ellos y se los llevó al laboratorio para después descargarlo en los reactores ensamblados con el lodo se realizó la purga generando condiciones anaerobias específicas de la fermentación oscura como se muestra en la siguiente figura



Figura 10-2. Purga con nitrógeno
Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.9 Lodos

La materia prima utilizada en la presente investigación se obtuvo de la fábrica de pantalones Jean's Fashion Color ubicada en la provincia de Tungurahua en el cantón Pelileo en la Parroquia Benítez -1.336316 , -78.571451 Coordenadas Geográficas



Figura 11-2. Piscinas del lodo textil de la empresa Jean's Fashion Color
Elaborado por: Castillo D, 2020.

El día 06 de mayo asistimos con el asesor del GEAA a la ciudad de Pelileo para tomar las muestras respectivas tomando en cuenta las siguientes normas básicas para un muestreo de tipo desechos como son los lodos en la empresa:

- Usar la indumentaria necesaria (Mandil, cofia, guantes, mascarilla)
- Evitar caídas a desnivel
- Tener el mayor cuidado al tomar las muestras
- Evitar cualquier tipo de sustancias que alteren lo sentidos
- Almacenar en el cooler a una temperatura no mayor de 5 grados centígrados
- Etiquetar de acuerdo a Norma INEN



Figura 12-2. Obtención de las muestras de lodo textil de la empresa Jean's Fashion Color
Realizado por: Castillo D, 2020

2.10 Irradiación utilizada como pretratamiento a la muestra

El pretratamiento ya hecho en otros trabajos de investigación nos dio la pauta para saber que es la dosis recomendada para estas muestras de tipo textil las cuales después de su recolección y etiquetado en el cooler fueron llevadas a la ciudad de Quito al Ministerio de Energía e Hidrocarburos dentro de los cuales en el SCAN (Subsecretaria de Control y Aplicaciones Nucleares) en donde se realiza los respectivos trámites para que reciban la muestra y darle en tratamiento requerido posteriormente estas muestras se llevan al Laboratorio de la Subsecretaria que se encuentra en Alóag en donde se encuentra reposando el equipo ^{60}Co en el cual se procedió a la irradiación de 350 Gys

2.11 Procedimiento inicial para la producción de biohidrógeno

Para empezar la producción se tuvo la siguiente serie de pasos:

- Los reactores de FO después de ser autoclavados a una temperatura de 110 grados centígrados en el Laboratorio de Biotecnología de la Facultad de Ciencias.
- Se procede a llevarlos en un cooler estéril al Laboratorio de Química Analítica específicamente el área de espectrofotometría área libre de aireación o posibles interferencias para almacenar el lodo en los reactores
- Se procede a sacar los lodos irradiados previamente pesados listos para almacenar en cada reactor
- Antes de taparlos se va revisando las conexiones internas y que la muestra almacenada no tope ni los sensores ni el sistema electrónico
- Se procede a trasladar los reactores al Laboratorio del GEAA en donde se procede a la purga con nitrógeno a cada reactor
- Posteriormente se inicia el monitoreo con el sistema Arduino

2.11.1 *Curvas de Producción*

El proceso de tratamiento de los datos, para corroborar los objetivos e hipótesis planteados fue ejecutado mediante el programa R y Microsoft Excel de acuerdo al tipo de sensores utilizados las señales emitidas y almacenadas para el tratamiento de datos se los obtuvo cada minuto durante un tiempo consecutivo de 2 meses en los cuales los sensores emitían las señales hacia el Arduino al inicio de Humedad, Temperatura e hidrogeno pero los sensores de humedad y temperatura se averiaron a las 3 semanas de funcionamiento de los cuales solo los sensores de hidrógeno en los 4 reactores continuaban funcionando con normalidad

Este tipo de sensores trabaja mediante la determinación de variaciones de la resistencia de detección debido a la concentración producida y medida transmitiendo en una corriente adecuada por el voltaje medido a la placa Arduino el cual al recibirla las transforma en concentración y está esta medida en ppm.

La producción se realiza bajo la relación

$$R_s/R_o$$

Donde:

R_s : Es la relación entre la resistencia establecida en el sensor a razón de a diferencia de concentraciones del gas

R_o : La resistencia determinada en el sensor en aire sin los gases de estudio

Permitiéndonos conocer las ecuaciones que están ligadas al comportamiento de los sensores vs la concentración conocida de los gases

Analizándose a partir de los siguientes datos:

Tabla 3-2: Características del sensor MQ-8

MQ-8 Para valoración de H_2	V_e	Voltaje del circuito	$5V \pm 0.1$	AC o DC
	V_h	Voltaje de calentamiento	$5V \pm 0.1$	AC o DC
	P_l	Resistencia de operación	$10K-\Omega$	
	R_h	Resistencia de calentamiento	$31 \Omega \pm 5\%$	Temperatura ambiental
	P_h	Consumo para el calentamiento	inferior a 800mW	
	R_s	Sensibilidad de la resistencia	$10K\Omega-60K\Omega$ (1000 ppm H_2)	Umbral de detección: 100-10000ppm Hidrogeno (H_2)
	(1000ppm/500ppm H_2)	Tasa de dependencia de la concentración	≤ 0.6	
	Condiciones estándar de detección	Temperatura: $20^\circ C \pm 2^\circ C$ V_c : $5V \pm 0.1$ Humedad: $65\% \pm 5\%$ V_h : $5V \pm 0.1$		
	Tiempo de precalentamiento	Sobre las 24 h		

Fuente: (HANWEI ELETRONICS CO.,LTD, 2019)

2.11.1.1 Curva de detección de Hidrógeno con el sensor MQ-8

Con regresión exponencial el coeficiente de correlación analizado de todo el bloque datos es igual a $R_s = 0.988$ la siguiente relación vincula la concentración y la señal generada

$$R_s/R_o = 11.675 \cdot [H_2]^{-0.364}$$

Dónde:

H_2 = Concentración de hidrógeno, en ppm

R_s/R_o = Señal generada en el sensor

Relación que permite conocer la concentración de hidrógeno señal emitida por el sensor

$$[H_2] = \left(\frac{11.675 * V_{out} * R_o}{(V_c - V_{out}) - R_l} \right)^{1.345}$$

Donde:

- V_c = Voltaje del circuito del sensor.
- V_{out} = voltaje de salida del sensor al sistema de adquisición de datos.
- R_l = resistencia de la carga.
- R_s = resistencia del sensor.

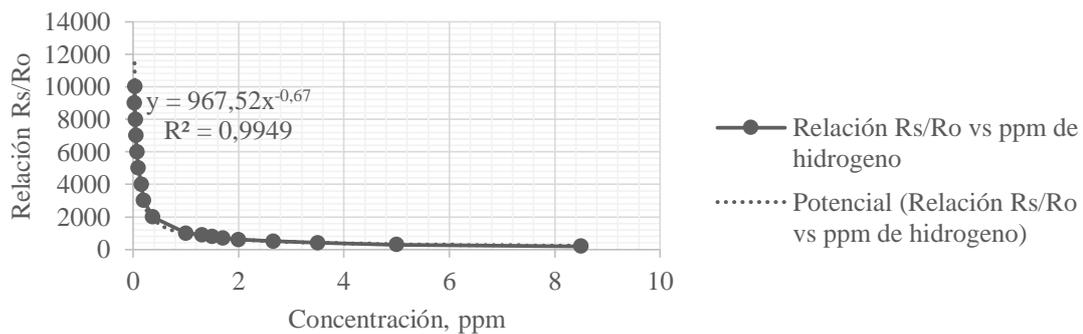
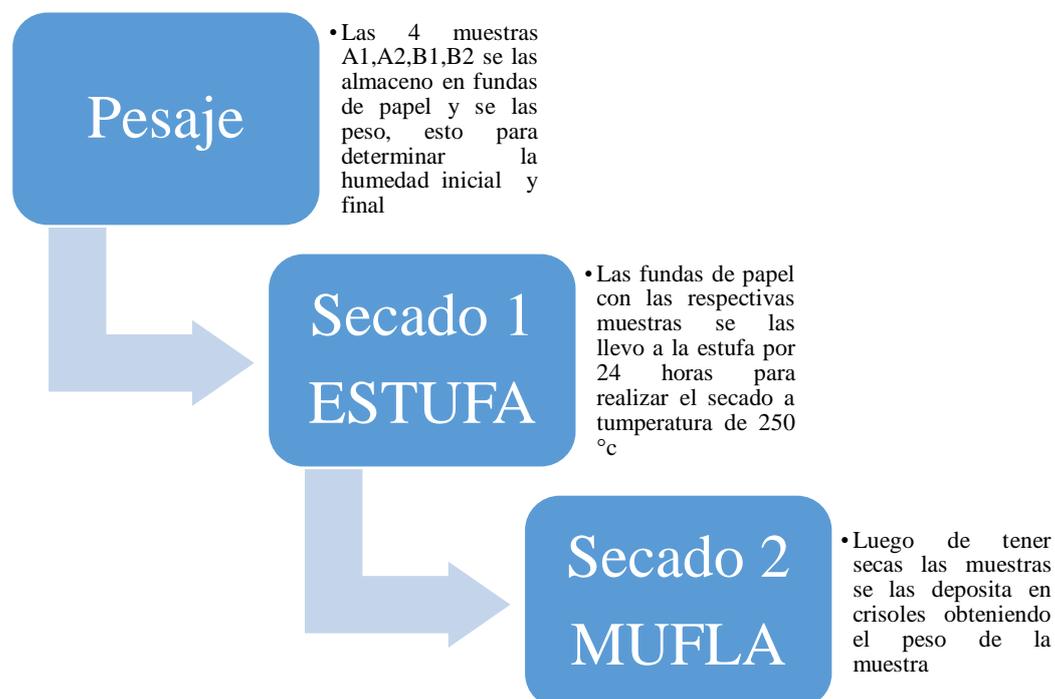


Gráfico. 1-2. Curva de concentración de Hidrógeno

Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.11.2 Procedimiento para la medición de metales pesados



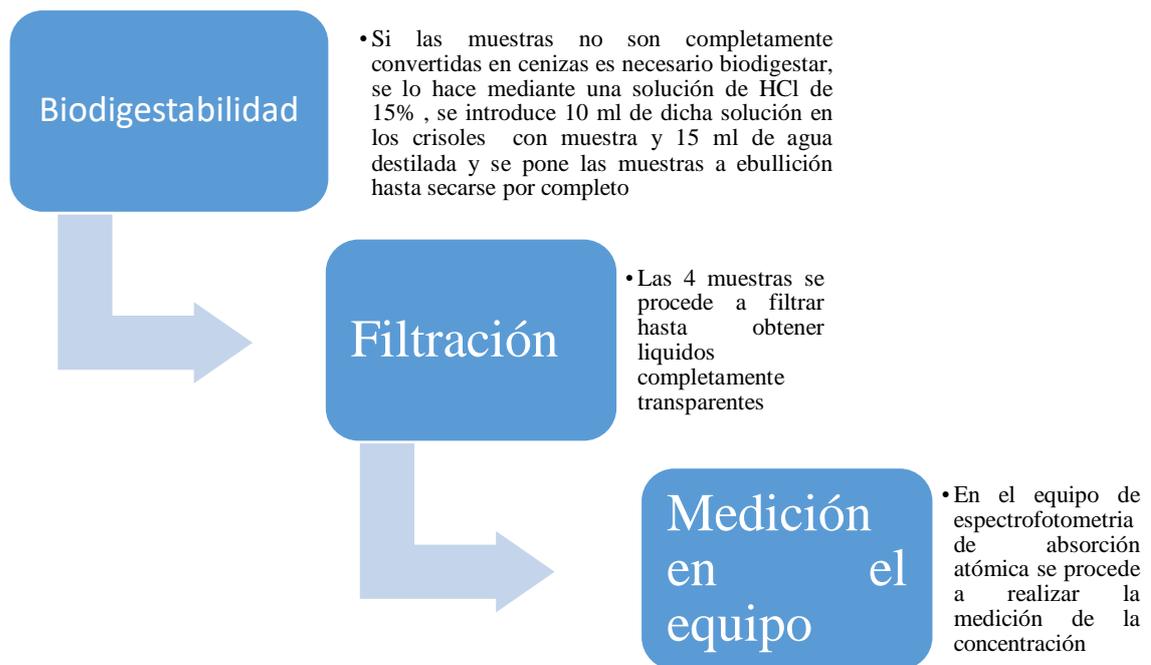


Figura 13-2. Procedimiento para detección de metales pesados
 Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.11.3 *Análisis Computacional-Estadístico*

El monitoreo se lo llevo a cabo con sensores de tipo analógicos que emiten sus señales hacia el programa Arduino para los cuatro reactores en un intervalo de tiempo de dos meses durante este período de tiempo de cada reactor se obtuvo los datos para poderlos procesar en Microsoft Excel y el Programa R en donde se tienen los valores y gráficas.

2.11.4 *Análisis sensoriales*

Mediante la prueba de llama se logró ver la potencia del gas hidrógeno, la producción diaria del hidrógeno se almaceno en un juego de probetas a donde se desfogaba cada día y se lo extraía para luego quemarlo y ver la intensidad de la llama que cada dia se iba produciendo

2.11.5 *Análisis de concentración*

Se determinó la concentración de metales dentro de la muestra inicial y final permitiéndonos comparar la concentración de metales como Cr III, Cr VI, Fe II Y Zn

2.12 Diseño y experimentación

2.12.1 *Diseño, características, variables*

2.12.1.1 *Diseño del Reactor*

Los criterios para el dimensionamiento del reactor de fermentación oscura se lo hizo mediante revisión bibliográfica y utilizando el software Solid Works versión 2018 utilizado para diseño mecánico, se obtuvo las dimensiones del equipo en función del trabajo que va a realizar en este caso para un reactor de fermentación oscura, el cilindro con una altura de 190 mm un diámetro interno de 90 mm, la base con una altura de 33mm y un diámetro externo de 130 mm, finalmente la tapa con una altura de 40mm con un diámetro de 96 mm y un diámetro externo de 120 mm.

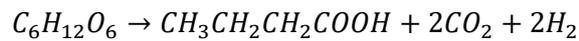
La base presenta un filo en el cual tiene 8 perforaciones de un $\frac{1}{4}$ pulgada de diámetro las cuales se unen al filo superior y a la tapa mediante espárragos roscados de acero inoxidable con una longitud de 250 mm, en la tapa del reactor se encuentran 3 perforaciones de $\frac{1}{2}$ pulgada, dos de ellas para las válvulas de paso de acero inoxidable como se indica en la figura continua y el orificio de la mitad donde se introdujo el sistema electrónico, dentro de la tapa se encuentran los 3 sensores de biohidrógeno, humedad y temperatura.

Dentro de la información recabada el reactor tipo Bach tiene una facilidad de operación y no son costosos los materiales para su construcción, se determinó mediante las características poliméricas del nylon como el material más ocionado para la construcción del equipo por la geometría circular y fácil manejo en la impresión 3D, beneficiando su uso en equipo diseñados a pequeña escala

2.12.1.2 *Modelado Matematico para el Reactor de Fermentación Oscura*

El modelo matemático escogido es el de MONOD, modelo que explica las características de un reactor de fermentación oscura en el cual se incluyen el análisis del sustrato como es la glucosa desdoblado la línea de producción en ecuaciones estequiometricas en favor de dos principales productores de hidrógeno como es la glucosa y el acetato (Alexandropoulou, Antonopoulou y Lyberatos 2018)

2.12.1.3 Cálculos estequiométricos del reactor con sustrato glucosa



(Lee, Salerno y Rittmann 2008)

2.12.2 Balance de masa en función de la concentración del sustrato

La tasa de PRODUCCIÓN del sustrato se define como:

$$\frac{dS}{dt} = -qX + D(S_0 - S)$$

(Guellout et al. 2018)

$\frac{dS}{dt}$ = Variación de la concentración del sustrato en función del tiempo

q = Coeficiente de variación de conversión

X = Sustrato (Biomasa)

D = Constante del reactor de FO

S_0 = Concentración inicial del sustrato

S = Concentración final del sustrato

Aplicando el efecto del flujo de salida

$$D = F_m V_m^{-1}$$

(Guellout et al. 2018)

Donde:

F_m = Flujo volumétrico de alimentación

V_m^{-1} = Volumen medio producido

Donde q está relacionado con q_{max}

$$q = q_{max} \frac{S}{K + S}$$

(Guellout et al. 2018)

q_{max} = Coeficiente de variación máximo de conversión

K = Peso de la biomasa

En un sistema continuo el balance de masa para la biomasa es:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - DX$$

(Guellout et al. 2018)

$\frac{dX}{dt}$ = Variación del sustrato (biomasa) en función del tiempo

μ = se refiere al parámetro tasa de crecimiento de los microorganismos.

2.12.3 Ecuaciones de estado

Para facilidad de comprensión se determinara una nueva notación: x_1 representa la concentración del sustrato, x_2 concentraciones de la biomasa, x_3 CO_2 , x_4 H^+ . u tasa de crecimiento de los microorganismos, el sistema dinámico se representa como:

Antes de resolver los siguientes parámetros hay que calcular u : hay que tener en cuenta de que u es dependiente de cada microorganismo, este valor se calculó en base a (Abul 2015). De los cuatro reactores se tienen los datos de producción máxima diaria, parámetro necesario para el método de Monod.

Se tiene en cuenta de que b es la eficiencia del proceso.

- Calculo de conversión del sustrato para el reactor A1 irradiados
 u = tasa de crecimiento de los microorganismos,
 b = Calidad de producción de hidrógeno

$$u = q_{max} \frac{S}{K + S} - b$$

(Guellout et al. 2018)

$$u = 0.98 * \frac{989.98}{0.88 + 989.98} - 0.7$$

$$u = 0.27d^{-1}$$

En el reactor A1 se tiene un ratio de conversión de la biomasa a H_2 es de 0.27 por día.

- Calculo de conversión del sustrato para el reactor A2 irradiados

$$u = q_{max} \frac{S}{K + S} - b$$

$$u = 0.86 * \frac{499.98}{0.13 + 499.98} - 0,7$$

$$u = 0,16d^{-1}$$

En el reactor A2 se tiene un ratio de conversión de la biomasa a H₂ es de 0,16 por día.

- Calculo de conversión del sustrato para el reactor B1

$$u = q_{max} \frac{S}{K + S} - b$$

$$u = 0.294 * \frac{999.97}{0.085 + 999.97} - 0.26$$

$$u = 0.033 d^{-1}$$

En el reactor B1 se tiene un ratio de conversión de la biomasa a H₂ es de 0.033 por día.

- Calculo de conversión del sustrato para el reactor B2

$$u = q_{max} \frac{S}{K + S} - b$$

$$u = 0.296 * \frac{998.99}{0.084 + 998.99} - 0.27$$

$$u = 0.025 d^{-1}$$

En el reactor B1 se tiene un ratio de conversión de la biomasa a H₂ es de 0.025 por día.

Calculo de conversión del sustrato

- Consumo en el sustrato para el reactor A1 irradiado

X = Sustrato

x₁=Consumo

x₂ =Producción de hidrogeno

$$X = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

(Nath et al. 2008)

$$X = -0.98 * \frac{989.98}{0.374 + 989.98} * 0.617 + 0.27d^{-1}(989.98 - 0.617)$$

$$X = 268.95 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 100.12 mg/L de biomasa en un día de funcionamiento.

- Consumo en el sustrato para el reactor A1 irradiado

$$X = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

$$X = -0.98 * \frac{989.98}{0.374 + 989.98} * 0.617 + 0.27d^{-1}(989.98 - 0.617)$$

$$X = 266.12 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 100.12 mg/L de biomasa en un día de funcionamiento.

- Consumo en el sustrato para el reactor A2 irradiado

$$X = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

$$X = -0.863 * \frac{499.98}{0.113+499.89} * 0.774 + 0.16d^{-1}(499.98 - 0.774)$$

$$X = 278.78 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 278.78 mg/L de biomasa en un día de funcionamiento.

- Consumo en el sustrato para el reactor B1

-

$$X = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

$$X = -0.663 * \frac{999.97}{0.16 + 999.97} * 0.303 + 0.033d^{-1}(999.97 - 0.303)$$

$$X = 32.85 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 32.85 mg/L de biomasa en un día de funcionamiento.

- Consumo en el sustrato para el reactor B2

$$X = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

$$X = -0.729 * \frac{998.99}{0.336 + 998.99} * 0.563 + 0.025d^{-1}(998.99 - 0.563)$$

$$X = 24.55 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 24.55 mg/L de biomasa en un día de funcionamiento

En función del acetato se calcula la generación de biohidrogeno.

Para el reactor A1 irradiado

- Generación de H⁺

X_a = Producción en función del acetato

$$X_a = 4 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

(Nath et al. 2008)

$$X_a = 4 \left(-0.98 * \frac{989.98}{0.374 + 989.98} * 0.617 + 0.27d^{-1}(989.98 - 0.617) \right)$$

$$X_a = 1075.78 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 1075.78 mg/L diarias de H⁺.

Para el reactor A2 irradiado

- Generación de H⁺

$$x_4 = 4 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$x_4 = 4 \left(-0.863 * \frac{499.98}{0.113 + 499.89} * 0.774 + 0.16d^{-1}(499.98 - 0.774) \right)$$

$$x_4 = 1115.12 \frac{mg}{d.L}$$

En una producción de 1115.12 mg/L diarias de H⁺ para el reactor A2

Para el reactor B1

- Generación de H⁺

Donde:

$$X_a = 4 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$X_a = 4 \left(-0.663 * \frac{999.97}{0.16 + 999.97} * 0.303 + 0.033d^{-1}(999.97 - 0.303) \right)$$

$$X_a = 131.4 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 131.4 mg/L diarias de H⁺.

Para el reactor B2

- Generación de H⁺

$$X_a = 4 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$X_a = 4 \left(-0.729 * \frac{998.99}{0.336 + 998.99} * 0.563 + 0.025d^{-1}(998.99 - 0.563) \right)$$

$$X_a = 98.2 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 98.2 mg/L diarias de H⁺.

En función de la conversión del butanoato

Para el reactor A1 irradiado

- Generación de H⁺

X_b = Producción de hidrógeno en función del butanoato

$$X_b = 2 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

(Nath et al. 2008)

$$X_b = 2 \left(-0.98 * \frac{989.98}{0.374 + 989.98} * 0.617 + 0.27d^{-1}(989.98 - 0.617) \right)$$

$$X_b = 537.89 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 537.89 mg/L diarias de H⁺.

Para el reactor A2 irradiado

- Generación de H⁺

$$X_b = 2 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$X_b = 2 \left(-0.863 * \frac{499.98}{0.113 + 499.89} * 0.774 + 0.16d^{-1}(499.98 - 0.774) \right)$$

$$X_b = 557.56 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 557.56 mg/L diarias de H⁺.

Para el reactor B1

- Generación de H⁺

$$X_b = 2 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$X_b = 2 \left(-0.663 * \frac{999.97}{0.16 + 999.97} * 0.303 + 0.033d^{-1}(999.97 - 0.303) \right)$$

$$X_b = 65.7 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 65.7 mg/L diarias de H⁺.

Para el reactor B2

- Generación de H⁺

$$X_b = 2 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$X_b = 2 \left(-0.729 * \frac{998.99}{0.336 + 998.99} * 0.563 + 0.025 d^{-1} (998.99 - 0.563) \right)$$

$$X_b = 49.1 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 49.1 mg/L diarias de H⁺.

Sumatoria de la producción total de cada reactor.

- Para el reactor A1 irradiado

X_T = Producción total del reactor

$$X_T = X_a + X_b$$

$$X_T = 1075.78 + 537.89$$

$$X_T = 1613.67 \text{ mg/L}$$

Se producen diariamente 1613.67 mg de H₂ por litro en un día.

- Para el reactor A2 irradiado

$$X_T = X_a + X_b$$

$$X_T = 1115.12 + 557.56$$

$$X_T = 1672 \text{ mg/L}$$

Se producen diariamente 1672 mg de H₂ por litro en un día.

- Para el reactor B1

$$X_T = X_a + X_b$$

$$X_T = 131.4 + 65.7$$

$$X_T = 197,1 \text{ mg/L}$$

Se producen diariamente 197.1 mg de H₂ por litro en un día.

- Para el reactor B2

$$X_T = X_a + X_b$$

$$X_T = 98.2 + 49.1$$

$$X_T = 147.3 \text{ mg/L}$$

Se producen diariamente 147.4 mg de H₂ por litro en un día.

Calculo del error relativo

- Para el reactor A1

E_R =Error relativo

A = Producción de biohidrógeno teórico

A' = Producción de biohidrógeno real

$$E_R = \frac{|A - A'|}{A}$$

(Guellout et al. 2018)

$$E_R = \frac{|1613.67 - 980|}{1613.67} * 100$$

$$E_R = 39.26\%$$

Existe un error del 39.26% esto es debido a que no se tomó en cuenta en estudio de las inhibidores de la reacción que se da dentro del reactor.

- Para el reactor A2

$$E_R = \frac{|A - A'|}{A}$$

$$E_R = \frac{|1672 - 476|}{1672} * 100$$

$$E_R = 71.53\%$$

Existe un error del 71.53 % esto es debido a que no se tomó en cuenta en estudio de las inhibidores de la reacción que se da dentro del reactor.

- Para el reactor B1

$$E_R = \frac{|A - A'|}{A}$$

$$E_R = \frac{|147.1 - 273|}{147.1} * 100$$

$$E_R = 85.58 \%$$

Existe un error del 85.58 % esto es debido a que no se tomó en cuenta en estudio de las inhibidores de la reacción que se da dentro del reactor.

- Para el reactor B2

$$E_R = \frac{|A - A'|}{A}$$

$$E_R = \frac{|147.3 - 273|}{147.3} * 100$$

$$E_R = 88.1 \%$$

Existe un error del 88.1 % esto es debido a que no se tomó en cuenta en estudio de las inhibidores de la reacción que se da dentro del reactor.

2.13 Construcción de los reactores

Los cuatro reactores de fermentación oscura destinados para la producción de bio-hidrógeno se los elaboro en el Taller de Mecanizado de la Facultad de Mecánica con oficio extendido desde el GEAA hacia vicedecanato de esta Facultad quienes muy amablemente nos prestaron las herramientas y equipos con la guía y ayuda del Ingeniero Mecánico Romel Palaguachi se los construyo se los hizo en un material denominado nylon tanto el envase como la tapa con una capacidad de 1,2 litros, diámetro y una altura de 270 mm.

En sus respectivas tapas se instaló 3 sensores el primero MQ-8 que es el sensor que midió la producción de bio-hidrogeno durante los meses consecutivos de monitoreo, además se instaló dos sensores más pertenecientes a la temperatura y a la humedad, todos estos sensores fueron traídos de la ciudad de Quito y el cableado fue realizado por los Ingenieros electrónicos del GEAA, además se tuvo dos válvulas instaladas en la tapa por las cuales permitiría en el proceso purgarlos con (N2) y la salida de bio-hidrogeno al envase de recolección.

Además se instaló una malla que sirvió de filtro dentro del reactor de 10 cm de acero inoxidable #50 transportada desde la ciudad de Guayaquil, antes de introducirla se dobló para formar un tubo con un diámetro aproximado de 1 cm y ubicado desde el fondo de la base del reactor hasta el ras donde terminaba la muestra de lodo.

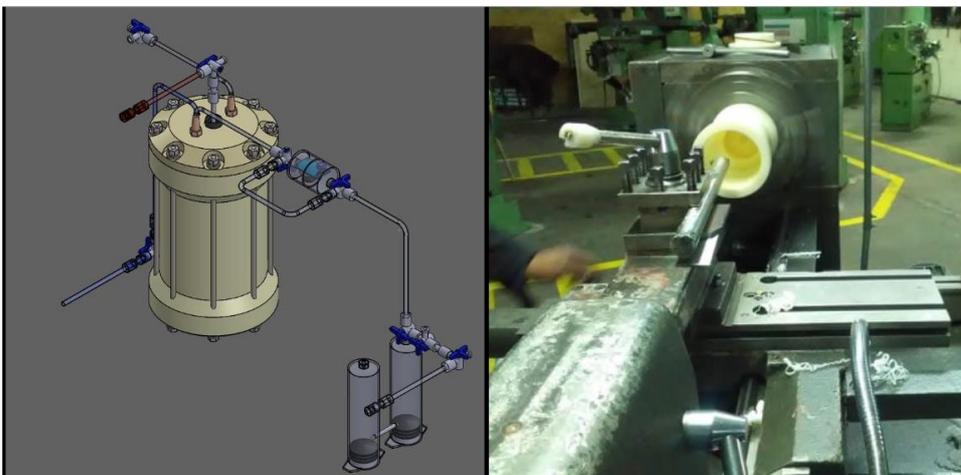


Figura 14-2. Simulación del reactor y Construcción del reactor
Realizado por: Castillo D, 2020

2.13.1 Características del Nylon Grilon 30

Este tipo de material es un termoplástico que se lo adquiere a partir de la poliamida 6 que se diferencia de los plásticos comunes por sus excelentes propiedades químicas, eléctricas, térmicas, mecánicas y si se desea ser adaptable con aditivos. Resistencia a agentes químicos, facilidad de mecanizado, estabilidad térmica del material, puede soportar temperaturas de 10 a 100°C, puede ser teñido, estampado o impreso, resistencia a golpes y caídas, resistencia mecánica y excelente resistencia al desgaste, fatiga, abrasión, rigidez, dureza y tenacidad. De la línea de ingeniería en termoplásticos quizá es el más versátil con su poder de resiliencia y de alta resistencia mecánica además de rigidez y tenacidad (Carrion 2016)

La barra redonda utilizada para el reactor es de 100 mm de diámetro y con un largo de 1,60 cm, no producen corrosión, atóxico, insípido e inodoro, estabilidad dimensional por la absorción de humedad, no es higroscópico, auto lubricante, disminuye ruido, no sufre envejecimiento, no necesita de mantenimiento, con fuerte amortiguación mecánica, mínimo desgaste, buena abrasión, silenciosos, excelente aislante



Figura 15-2. Barras de nylon sin mecanizar
Elaborado por: Castillo D, 2020.

Tabla 4-2: Propiedades mecánicas del Nylon Grillon

PROPIEDADES MECÁNICAS A 23°C	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
PESO ESPECÍFICO	gr/cm ³	D-792	53479	1.14
RESIS. A LA TRACC (FLUENCIA/ROTURA)	Kg/cm ²	D-638	53455	450 / -
RES. A LA COMPRESIÓN (1 Y 2 % def)	Kg/cm ²	D-695	53454	150/280
RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	Kg/cm ²	D-790	53452	400
RES. AL CHOQUE SIN ENTALLA	Kg.cm/cm ²	D-256	53453	NO ROMPE
ALARGAMIENTO A LA ROTURA	%	D-638	53455	200
MODULO DE ELASTICIDAD	Kg/cm ²	D-638	53457	14000
DUREZA	Shore D	D-2240	53505	72-76
COEF. DE ROCE ESTÁTICO S/ACERO		D-1894		0.31 A 0.54
COEF. DE ROCE DINAMICO		D-1894		0.27 A 0.43
RES. AL DESGASTE POR ROCE				BUENA

Fuente: (Gomafiltros, 2019)

Tabla 5-2: Propiedades Térmicas del Nylon Grillon

PROPIEDADES TÉRMICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Calor Específico	Kcal/Kg.°C	C-351		0.4
Tem. DE FLEX B/CARGA	°C	D-648	53641	70
TEMP. DE USO CONTINUO EN AIRE	°C			
TEMP. DE FUSION	°C			220
COEF. DE DILATACIÓN LINEAL DE 23 A 100°	°C	D-696	52752	0.000105
COEF. DE CONDUCCIÓN TÉRMICA	Kcal/m.h.°C	C-177	52612	0.23

Fuente: (Gomafiltros, 2019)

Tabla 6-2: Propiedades Electricas del Nylon Grillon

PROPIEDADES ELECTRICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Constante dielectrica a 60 HZ		D-150	53483	7,4
Constante dielectrica a 1 KHZ		D-150	53483	-
Constante dielectrica a 1 MHZ		D-150	53483	3,8
Absorción de humedad al aire	%	D-570	53472	2,5
Resistencia superficial	Ohm	D-257	53482	> 10 a la 12
Resistencia volumetrica	Ohms-cm	D-257	53482	> 10 a la 12
Rigidez Dielectrica	Kv/mm	D-149		16

Fuente: (Gomafiltros, 2019)

Tabla 7-2: Propiedades Químicas del Nylon Grillon

Propiedades Químicas	Observaciones
Resistencia a Hidrocarburos	Muy buena
Resistencia a ácidos débiles a temp. ambiente	Regular
Resistencia a álcalis débiles a temp. ambiente	Buena
Resistencia a productos químicos definidos	Consultar
Efecto de los rayos solares	Lo afectan
Aprobado para contacto con alimentos	No
Comportamiento a la combustión	Arde con mediana dificultad
Propagación de llama	Auto-extinguible
Comportamiento al quemarlo	Funde gotea y se descompone
Color de la llama	Azul punta amarilla
Olor al quemarlo	Pelo quemado

Fuente: (Gomafiltros, 2019)

2.13.2 Configuración de los reactores

Para la producción de bio hidrógeno con lodos irradiados se planeó un experimento de 4 muestras comparando la producción de las muestras irradiadas vs a los que no recibieron ningún tipo de tratamiento, tanto el reactor A1 como el A2 irradiados con dosis de 350 Gys y los reactores B1 y B2 sin ningún tipo de dosis irradiada. Los reactores de fermentación oscura no requieren de ningún tipo de fuente de energía ni externa ni interna. En las tapas de los cuatro reactores se instaló una válvula de paso que permite purgar con nitrógeno (G).

Por otro orificio del reactor se tiene la válvula de paso (A) que está conectada con una manguera (B) de material pvc de diámetro 0.1 mm, conectado a un bypass de venoclisis (C) y este se une a la probeta en su interior se encuentra agua destilada 1 cm³ en la cual pasara el H₂ con CO₂, todos los días se abre el bypass para permitir el paso del gas y cuantificar la producción. Dicho gas en insoluble en agua y empuja por presión a la probeta hermética la medición del volumen de agua desplazado se mide entre 30 ml y 65 ml

2.13.3 Preparación de los reactores para almacenar los lodos

Los 4 reactores de nylon se los llevó a la autoclave del laboratorio de Biotecnología del Edificio de Investigación de la Facultad de Ciencias el día 06 de mayo luego se lo introdujo en el autoclave a una temperatura de 120 °C

La esterilización de los reactores es necesaria para evitar agentes infecciosos esto depende de la resistencia a temperatura, presión y carga de los agentes que pueden estar presentes en el objeto a esterilizar y la presencia de material orgánica.

Se siguió el procedimiento recomendado por la Técnico Docente encargada del laboratorio Ingeniera Anita Mejía que muy amablemente nos ayudó en el proceso

- Limpieza integra del material
- Descontaminación
- Esterilización
- Almacenamiento
- Entrega

Considerando los pasos recomendados se llevó a cabo con la indumentaria necesaria, la limpieza y descontaminación con alcohol potable tanto de los reactores como de sus respectivas tapas luego se introdujo en el autoclave para proceder a la esterilización a una temperatura de 120°C por dos horas tiempo recomendado por el equipo para materiales plásticos se los saco y se los introdujo en un cooler nuevo previamente limpio y descontaminado posteriormente se los traslado del laboratorio de microbiología al laboratorio del Ingeniero Fausto Hidrobo para almacenar en el laboratorio cerrado



Figura 16-2. Autoclave y Laboratorio estéril
Realizado por: Castillo D, 2020

Se almaceno los lodos con los siguientes pesos:

Tabla 8-2: Masas de lodo pesadas al inicio y final del proceso

Reactores	Pesos Iniciales	Pesos Finales	Condición	Concentraciones obtenidas en el proceso
A1	989.98 gr	981.45 gr	Irradiado	980 ppm
A2	499.98 gr	491.99 gr	Irradiado	476 ppm
B1	999.97 gr	994.35 gr	No Irradiado	273 ppm
B2	998.99 gr	995.94 gr	No Irradiado	273 ppm

Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.14 Balance de masa del proceso

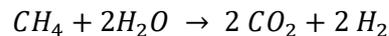
Un balance de masa representa el cálculo total dentro del proceso, donde las entradas como las salidas de masa se analizan, las pérdidas que se han producido y la generación de la producción que en este caso es gas

$$\{Entrada\ de\ reactantes\} + \{Generación\ de\ materia\} = \{Salida\ de\ productos\} + \{Acumulación\}$$

Para un reactor tipo Bach en fermentación oscura se tiene el siguiente balance general que analiza la cantidad acumulada:

$$\{Entrada\ de\ reactantes\} + \{Generación\ de\ materia\} = \{Salida\ de\ productos\}$$

Tomándose siempre en cuenta la ecuación inicial para producción de biohidrógeno



Se realizó el balance de materia de acuerdo con los datos tomados en la etapa experimental:

Dónde:

$$\{Generación\ de\ materia\} = \{Entrada\ de\ productos\} - \{Salida\ de\ productos\}$$

$$\{B = I - S\}$$

- B: BIOHIDROGENO
- I: INGRESO DE LODOS
- S: SALIDA DE LODOS

2.15 Muestra problema

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se trabajó con lodos de la fábrica y tintorería Jean's Fashion Color, esta fábrica se encuentra sus instalaciones en la Provincia de Tungurahua en el cantón Pelileo, en la Parroquia Benítez, bajo el sistema de coordenadas siguiente: 17M 00770246-9852162 (Coordenadas UTM para Ecuador).

El día Jueves 21 de Marzo del año 2019 se toman las muestras de lodo de la textilera con un volumen aproximado de 6 litros del pozo de secado previo tratamiento de lodos y aguas residuales luego de guardarlos herméticamente en fundas ziplog (40cm x 30cm) y en refrigeración en el cooler de transportación se retorna a la ciudad de Riobamba se los lleva al laboratorio del Grupo de Energías Alternativas y Ambiente.

Posteriormente se los guardara en los respectivos reactores de fermentación oscura los cuales fueron fabricados desde el mes de agosto del año 2018, previo a su ensamblado en los reactores, los lodos fueron llevados a la Ciudad de Quito en el mes de Mayo para someterlos al pre-tratamiento de radiación gamma en el SCAN (Subsecretaria de Control y Aplicaciones Nucleares), de los 6 litros, 3 fueron sometidos a una irradiación de 350 Gy en el equipo de radiación Co 60 .

Los lodos se conservaban en refrigeración a una temperatura de 6 ° hasta el día 13 de mayo debidamente limpios de residuos textiles tales como (fibras, pedazos pequeños de tela) se ensambla a los reactores de fermentación oscura en cada reactor se pondrá volúmenes respectivamente pesados en las balanzas Camry- Ek9270 del laboratorio de Analítica de la Facultad de Ciencias

Para los reactores denominados A1 se pesan 999.98 ml A2 se deposita una cantidad de volumen de 499.98 ml en estos reactores A1,A2 se dispondrán las muestras irradiadas mientras que en los reactores B1 y B2 se almaceno lodos sin ningún tipo de tratamiento con cantidades 999.97 ml y 998.99 ml en los cuales están instalados los sensores MQ 8 conectados al programa Arduino.



Figura 17-2. Incorporación de pernos y Recolección de los lodos en los reactores
Realizado por: Castillo D, 2019

Tanto las muestras primarias (MP) (irradiadas) como las muestras secundarias (MS) (no irradiadas) fueron tomadas de la textilera como se mencionó fueron 2.5 Kg que se obtuvo una parte de MP y de MS fueron llevados a distintos laboratorios para sus respectivos análisis, el Laboratorio de Suelos de la Facultad de Recursos Naturales donde se hizo los primeros análisis por el método estándar: temperatura, potencial de hidrógeno (pH). Con los siguientes datos recabados lodos, con tratamiento y sin tratamiento a una temperatura de 17.6 y un pH de 6.94 para irradiados y no irradiados con 6.73.

Después las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Análisis Ambiental e Inspección LABCESTTA

Tabla 9-2: Condiciones de Diseño

PARÁMETROS	UNIDADES	VALOR IRRADIADO	VALOR NO IRRADIADO
Temperatura	C	17.80	17.60
Potencial de Hidrógeno	-	6.94	6.73
Conductividad Eléctrica	μS/cm	1917,00	892,00
Salinidad	Ppm	1.00	0.40
Materia Orgánica	%	38.25	34.9
Velocidad de Corrosión	mm/año	0,07	0,06
NO2	ppm	0,24	0,01
NO3	ppm	2,87	0,18

Elaborado por: Castillo D, 2020.

2.15.1 Pre-tratamiento

La irradiación se pactó para el día 06 de mayo de 2019, en la Provincia de Pichincha, Cantón Mejía en la Parroquia Aloag. Fueron irradiadas bajo normas y parámetros determinados por el SCAN y la (OIEA) que es el Organismo Internacional de Energía Atómica. El equipo utilizado fue la fuente J.L.SHEPARD modelo 109 de Co 60. Dentro de la información del SCAN es una dependencia del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable (MEER) los cuales se encargan de controlar, regular y divulgar el uso de radiación ionizante en el país. Esta fuente es Categoría 1 con un diámetro de 14 cm y una altura de 20cm, con las siguientes características



Figura 18-2. Equipo Irradiador J.L SHEPARD MODEL 109 COBALTO-60
Elaborado por: Castillo D, 2020.

Tabla 10-2: Equipo irradiador y sus muestras

J.L SHEPARD MODEL 109 COBALTO-60				
Actividad Inicial A0	11500 Ci	Fecha A0	1986/06/10	
Tasa de Dosis Inicial D0 (t)	14,42 Gy/min	Fecha D0 (t)	2007/10/24	
Período de Semidesintegración t 1/2	5,271 años	Energía gamma	1,17 MeV	1,33 MeV

Fuente: (SCAN, 2013)

Tabla 11-2: Dosis requerida y tiempo de irradiación de la muestra

Dosis Requerida (Gy)	Tiempo de irradiación (min)	Tiempo de irradiación (h)
350	76,96	1,28

Elaborado por: Castillo D, 2020.

El 05 de mayo del presente año se trasladó a Quito dos muestras de lodo en un cooler con hielo seco para mantener las temperaturas bajas durante y hasta llegar las muestras a las oficinas del SCAN en el centro de Quito, el día 06 de mayo las muestras fueron llevadas a Aloag donde está el equipo Co 60 procediendo a la irradiación de las muestras que pesaban en total 2,5 litros con una dosis de 350 Gy. Se retornó a la ciudad de Riobamba con las muestras irradiadas emitiéndose el certificado de irradiación que se encontrara en los anexos pertinentes



Figura 19-2. Lodos irradiados
Realizado por: Castillo D, 2019

2.16 Etapa de generación de biohidrógeno

Los 4 reactores se diseñaron e instalaron en el Laboratorio del Grupo de Energías Alternativas y Ambiente, en la Facultad de Ciencias de la ESPOCH. En los reactores se almacenó cantidades de lodo irradiado semi-sólido y en los otros dos reactores lodo semi-sólido sin irradiar. La fecha de inicio fue el 10 de Mayo del 2019. Los reactores para mantener su hermeticidad en la tapa se el sello con empaque, y las probetas de medición de cada reactor fueron sellados con silicona evitando por completo cualquier tipo de escape del gas.

Todos los reactores fueron forrados con papel aluminio evitando contacto con la luz y además se los mantuvo en un área del laboratorio que permanece siempre cerrada. Un día antes se purgo cada reactor con nitrógeno 98.9% este gas se lo mantuvo 4 balones de baloncesto se lo insertó mediante aguja de inflar llantas a cada uno de los reactores eliminando el oxígeno residual creando un sistema anaerobio establecido para una generación continua. La cuantificación de la producción se mide en el desplazamiento del agua.

El gas hidrógeno bibliográficamente cuantifica su producción por métodos no utilizados en América Latina no es común este tipo de métodos de medición ya que los costos son elevados y los equipos en la Región no existen la medición por cromatografía de gases utilizando gas Helio con un detector de conductividad térmica que utiliza gas helio de alta pureza donde se cuantifican en porcentajes volumétricos el H₂, CH₄ y CO₂. En los laboratorios del GEAA la forma de medición de la producción de bio-hidrógeno se lo hace mediante un grupo de jeringas de 1000 ml cada una unida al reactor mediante un juego de bypass y mangueras evitándose la fuga del gas sellado con silicona.

El mecanismo de medición consistía en abrir los dos bypass utilizados en las conexiones y dejar que pase el bio-hidrógeno producido a la jeringa en la cual está 10 ml de agua esta desalojara como especie de embolo desplazando el agua a la próxima jeringa conectada con agua también que desplazara el agua junto con la cantidad de gas producido. Las mediciones se las llevó a cabo con sensores recomendados por bibliografía Morales Do Nacimiento (2016) utilizo el sensor MQ8 para hidrógeno entre otros sensores existentes en el mercado como MQ4 para metano, MQ7 para monóxido de carbono, además los de humedad y temperatura entre otros son sensores analógicos, electroquímicos y su resistencia varia cuando se exponen a los gases.

Poseen un calentador que aumenta la temperatura y provocando un cambio en el valor de la resistencia. Es importante esperar cierto tiempo para que se estabilice la medición de la salida puede variar entre 24 y 48 horas, su fácil forma de manejo y rápida lectura con la capacidad de calibrarla interpretando como ausencia o presencia de gas o bio-hidrógeno Palacios et al., (2015).

Mediante el sensor MQ-8 se evalúa las curvas características de sensibilidad para la concentración de hidrógeno en el aire, utilizando el gas producido, comparando los resultados obtenidos en la curva por el fabricante, observándose similitud, lo cual indica la eficiencia del sistema con sensores (Rica et al. 2015). El sensor MQ-8 mide concentraciones en ppm de 10 a 1000 ppm.

En la Facultad de Ciencias existe carencia de equipos como el cromatógrafo de gases, para la presente investigación se empleó el sensor MQ-8 para la concentración de bio-hidrógeno, por su fácil modo de uso, sus costos ínfimos, y asesoría con el Ingeniero Electrónico Denys López que presta sus servicios para el GEAA, se utilizó sensores además de temperatura y humedad para la medición pero su funcionamiento solo se mantuvo por 3 semanas y no se tiene datos completos como es el caso de sensor MQ-8

Tabla 12-2: Características de los sensores de humedad y temperatura.

SENSOR	SIMBOLO GÍA	PARÁMETRO	VALOR DE OPERACIÓN	OBSERVACIONES
HMD Para valoración de Humedad	Vc	Voltaje del circuito	5V±0.1	AC o DC
	Vh	Voltaje de calentamiento	5V±0.1	AC o DC
	Pl	Resistencia de operación	20KΩ	
	Rh	Resistencia de calentamiento	33 Ω ±5%	Temperatura ambiental
	Ph	Consumo para el calentamiento	inferior a 750mw	
	Rs	Sensibilidad de la resistencia	10KΩ-60KΩ (1000 ppm CH ₄)	Umbral de detección: 200-500ppm.
	a (1000ppm/5000ppm CH ₄)	Tasa de dependencia de la concentración	≤0.6	
	Condiciones estándar de detección	Temperatura: 20°C ±2°C Vc:5V±0.1 Humedad: 65%±5% Vh: 5V±0.1		
	Tiempo de precalentamiento	Sobre las 24 h		
RTD Sensor de temperatura	Ve	Voltaje del circuito	5V±0.1	AC o DC
	Vh	Voltaje de calentamiento	5V±0.1	AC o DC
	Pl	Resistencia de operación	10K-Ω	
	Rh	Resistencia de calentamiento	31 Ω ±5%	Temperatura ambiental
	Ph	Consumo para el calentamiento	inferior a 800mW	
	Rs	Sensibilidad de la resistencia	10KΩ-60KΩ (1000 ppm H ₂)	Umbral de detección: 100-10000ppm Hidrogeno (H ₂)
	(1000ppm/500ppmH ₂)	Tasa de dependencia de la concentración	≤0.5	
	Condiciones estándar de detección	Temperatura: 20°C +2°C Vc:5V±0.1 Humedad: 65%±5% Vh: 5V±0.1		
	Tiempo de precalentamiento	Sobre las 24 h		

Realizado por: Castillo D, 2019

Tabla 13-2: Especificaciones técnicas y características del sensor de hidrógeno

Sensor	Características
MQ-8	Sensibilidad alta al hidrógeno
	Sensibilidad mínima al alcohol
	Mínima sensibilidad al GLPP
	Humos de cocción
	Larga vida y estabilidad
	Costo mínimo
	Resistencia de detección 10-60 k Ω (1000 ppm H ₂)
	Resistencia de carga ajustable
	Rangos de detección 50 a 10000 ppm (desde 200 hasta 10000 ppm)
	33 ohm +-5%
Condiciones estándar	V _c (Voltaje de circuito) : 5V \pm 0,2 V AC or DC V _H (Voltaje del calentador): 5V \pm 0,2 V AC or DC P _H (Potencia de calentador): menos de 750 mw Temperatura : -10°C- 50°C Concentración de oxígeno: 21% (condición estándar) Temperatura: 20°C

Realizado por: Castillo D, 2019

2.17 Medición de la concentración de metales

Mientras se monitoreaba durante dos meses los lodos en los reactores, en el mes de Abril y Mayo el GEAA establece lazos de amistad y trabajo y compromiso con el Laboratorio de Bromatología de la Facultad de Ciencias Pecuarias a cargo de la Bioquímica Alicia Zabala, en este Laboratorio se hizo las mediciones de concentración de los metales Cr III, Cr VI, Zn, Fe II. Y finalmente en el Laboratorio de Bromatología de la Facultad de Pecuarias de la ESPOCH se analizó la concentración de los metales existentes en las muestras tanto de muestras irradiadas como no irradiadas, cuantificando la concentración de cada uno de los metales de acuerdo a los estándares que recomienda el espectrofotómetro de absorción atómica

Tabla 14-2: Concentración de acuerdo al estándar para medición de metales pesados

Metal	Concentración	Irradiación	Estándar
Zn	0,033	Irradiados	E1
Zn	0,022	Irradiados	E1
Zn	0,011	No Irradiados	E1
Zn	0,013	No Irradiados	E1
Zn	0,045	Irradiados	E3
Zn	0,056	Irradiados	E3
Zn	0,01	No Irradiados	E3

Zn	0,005	No Irradiados	E3
Zn	0,122	Irradiados	E5
Zn	0,049	Irradiados	E5
Zn	0,007	No Irradiados	E5
Zn	0,009	No Irradiados	E5
Cr III	0,046	Irradiados	E7
Cr III	0,023	Irradiados	E7
Cr III	0,004	No Irradiados	E7
Cr III	0,017	No Irradiados	E7
Cr III	0,012	Irradiados	E8
Cr III	0,007	Irradiados	E8
Cr III	0,006	No Irradiados	E8
Cr III	0,05	No Irradiados	E8
Cr III	0,048	Irradiados	E15
Cr III	0,035	Irradiados	E15
Cr III	0,057	No Irradiados	E15
Cr III	0,103	No Irradiados	E15
Cr VI	0,137	Irradiados	E8
Cr VI	0,06	Irradiados	E8
Cr VI	0,006	No Irradiados	E8
Cr VI	0,021	No Irradiados	E8
Cr VI	0,144	Irradiados	E15
Cr VI	0,037	Irradiados	E15
Cr VI	0,007	No Irradiados	E15
Cr VI	0,025	No Irradiados	E15
Cr VI	0,147	Irradiados	E20
Cr VI	0,048	Irradiados	E20
Cr VI	0,012	No Irradiados	E20
Cr VI	0,037	No Irradiados	E20
Fe II	0,027	Irradiados	E2
Fe II	0,024	Irradiados	E2
Fe II	0,015	No Irradiados	E2
Fe II	0,012	No Irradiados	E2
Fe II	0,034	Irradiados	E4
Fe II	0,029	Irradiados	E4
Fe II	0,009	No Irradiados	E4
Fe II	0,008	No Irradiados	E4
Fe II	0,045	Irradiados	E6
Fe II	0,027	Irradiados	E6
Fe II	0,007	No Irradiados	E6
Fe II	0,016	No Irradiados	E6

Elaborado por: Castillo D, 2020.

CAPÍTULO III

3 MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Diseño en el software SOLID WORKS y mecanizado

El diseño y la construcción del reactor de fermentación oscura para la producción de biohidrógeno a partir de lodos que se generan en la empresa textilera, a los cuales se les dio un pretratamiento como es la irradiación a una dosis de 350 Gys. Para ello se tomaron en cuenta las siguientes características: El diseño y modelo del reactor es de tipo batch ya que por sus características es el que mejor se ajusta en el proceso de producción de biohidrógeno con fermentación oscura por las variables que se consideraron siendo esto a nivel de laboratorio.

El mismo se lo diseño mediante el programa Solid Works versión 2018 dentro del programa se analiza las resistencias mecánicas específicas para el material que se utilizó que es el Nylon Grillon en el análisis estático de tipo malla sólida perteneciente a un modelo isotrópico, propio para materiales como el Nylon utilizado para la construcción del reactor de FO con un diámetro final de 4 mm, determinándose los siguientes valores en la tabla , ya que dicho material es conocido por su tenacidad alta, resistencia mecánica y a la oxidación en temperaturas mayores de 100 °C recomendada para autoclavar y esterilizar tolerando presiones de hasta 130 kPa demostrándose que no existe deformaciones, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 1-3: Datos del equipo de acuerdo al material

PARAMETRO	VALOR	UNIDAD
Masa	0,65857	kg
Volumen	0,000572669	m ³
Densidad	1150	Kg/m ³
Detalles de carga	220	psi

Elaborado por: Castillo D, 2020.

3.2 Geometría, labrado y mecanizado del equipo

Aplicando los criterios establecidos de (Blanco Gálvez, Malato Rodríguez, Peral, Sánchez & Cardona, 2001) que manifiestan que un reactor depende demasiado de su forma geométrica para definir finalmente su eficiencia, evidenciando que el reactor de forma circular operaria de la mejor forma y aprovechando que el nylon originalmente tuvo una forma de barra cilíndrica sólida de 130 mm de diámetro la cual por sus dimensiones era la más opcionada en cuanto a las medidas que el

diseño sugería, el mecanizado se lo realizo en un torno manteniendo el diámetro original para la parte externa mientras que para la parte interna se fijo en los 90 mm , la hermeticidad del equipo se lo fijo con el sistema de brida mediante 8 agujeros fijados con tuercas pernos y arandelas de presión como se muestra en la figura en la tapa del reactor se encuentran las conexiones eléctricas y las válvulas con las tuberías de descarga del gas por medio de la cual el primer día se dio lugar a la purga con nitrógeno para lograr un medio anaerobio, la conexión eléctrica y las válvulas están distribuidas en un total de 3 perforaciones realizadas con un taladro, dos de ellas para coleccionar el biogas y en el centro geométrico de la tapa la perforación para el cableado.

Además, dentro de la tapa se encuentran los sensores de humedad y temperatura que coleccionaron datos durante los primeros 15 días del monitoreo, hasta que presentaron averías. Un tercer sensor, esta vez de biohidrógeno, del cual se obtuvieron los datos durante dos meses de monitoreo. Los cuatro reactores que se utilizaron en el presente trabajo de investigación estuvieron colocados sobre un mueble con mesón de melaminico material que no intervenía con transferencia de calor hacia el sistema

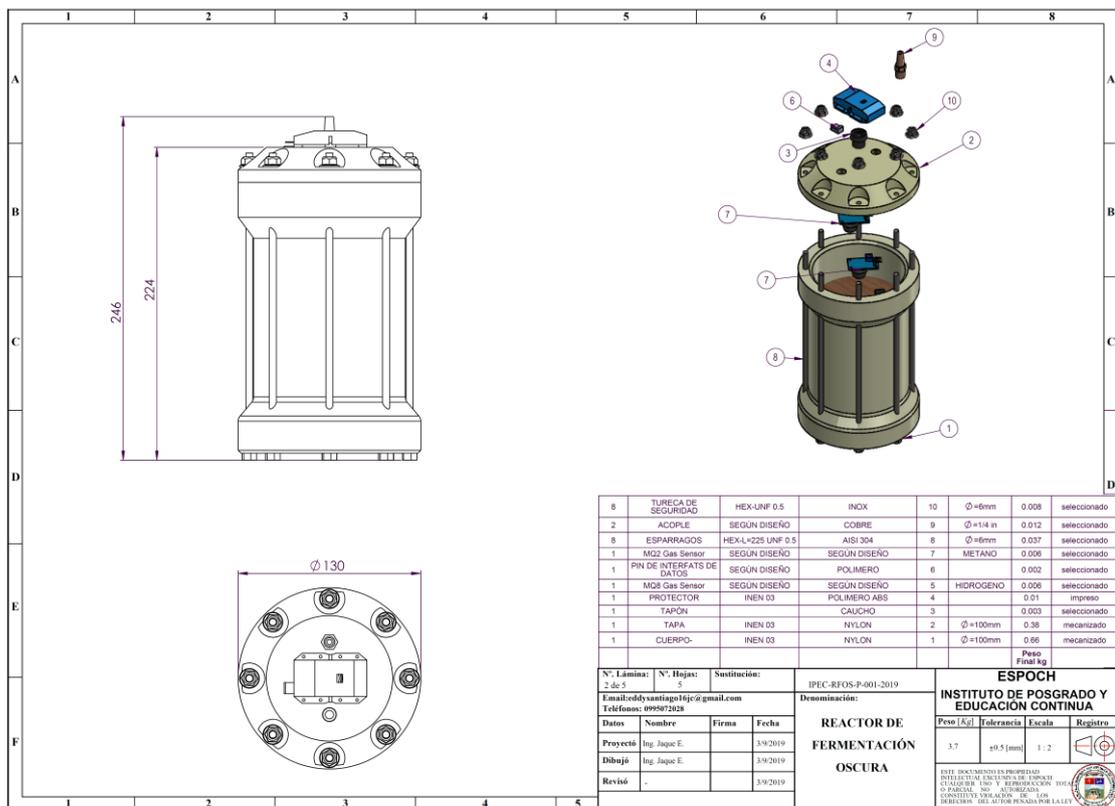


Figura 1-3. Reactor FO con especificaciones técnicas
Elaborado por: Castillo D, 2020.

3.3 La construcción y los materiales utilizados

Según (Velásquez, Urquijo, & Gutiérrez, 2014) es recomendable para construir un reactor de fermentación oscura que se usen materiales que permitan un sistema anaerobio, biocompatible, con resistencia a la corrosión y tenacidad, bajo desgaste, con capacidad de ser maleable y moldeable sin procedimientos de mecanizado complejo, en función de ello se escogió de la variedad de polímeros al Nylon Grillon cumpliéndose con los parámetros requeridos en la selección. Las válvulas de salida fueron de acero inoxidable material caracterizado por su resistencia a la corrosión, estas iban unidas con mangueras quirúrgicas par evitar la fuga del gas, los sensores utilizados tanto de humedad, temperatura y biohidrógeno son principalmente construidos de tipo acero inoxidable.

3.3.1 Volumen del reactor

En investigaciones relacionadas y en base a lo mencionado por (Blanco Londoño S. A., Producción de bio hidrogeno a través de la fermentación oscura de residuos-Revisión crítica, 2013) se verifica que la mayoría de reactores bach trabajan con volúmenes comprendidos entre 70 y 4000 ml entendiéndose que son volúmenes relativamente pequeños. En función de trabajos previos se propone la siguiente geometría.

Tabla 2-3: Dimensiones finales del reactor de FO

PARTES DEL REACTOR	ALTURA	DIAMETRO INTERNO	DIAMETRO EXTERNO
Cilindro	190 mm	90 mm	
Base	33 mm		130mm
Tapa	40 mm	96 mm	120mm

Fuente: Castillo.D.2020

3.4 Pre-tratamiento al que fueron sometidos los lodos

Dos de los cuatro reactores fueron alimentados con lodo irradiado. Luego de tomarse las muestras se llevó la mitad de lodo recolectado a la ciudad de Quito y en las instalaciones del Ministerio de Energía y Recursos Renovables en el Departamento perteneciente al SCAN (Subsecretaria de Control y Aplicaciones Nucleares), se dio la dosis de radiación gamma de 350 Gys.

3.5 Producción de hidrógeno

El principal objetivo de la radiación gamma como pre-tratamiento a los lodos de textilera es que a los contaminantes de mayor interés como son los mestales pesados se los debe estabilizar tratando de minimizar su daño irreversible si se los desecha sin ningún tipo de tratamiento ya sea por encapsulamiento o por eliminación, siendo en este proceso posible solo el encapsulamiento mas no la eliminación, evidenciándose la efectividad de la irradiación en la producción de hidrógeno como se observa en las curvas de producción donde los reactores de FO en los que se almaceno materia prima irradiada presentan curvas con alta producción mientras que los reactores B1 y B2 tienen curvas de producción inferiores a la mitad de los lodos irradiados, de esta forma se trata de disminuir en la disposición final los impactos ambientales negativos. Permitiendo comprobarse en la validación del equipo su capacidad de generar un biogás rico en hidrógeno y con los análisis de laboratorios certificados se comprobó una mejora de los parámetros de cinco de los ocho parámetros de calidad ambiental analizados antes y después del tratamiento.

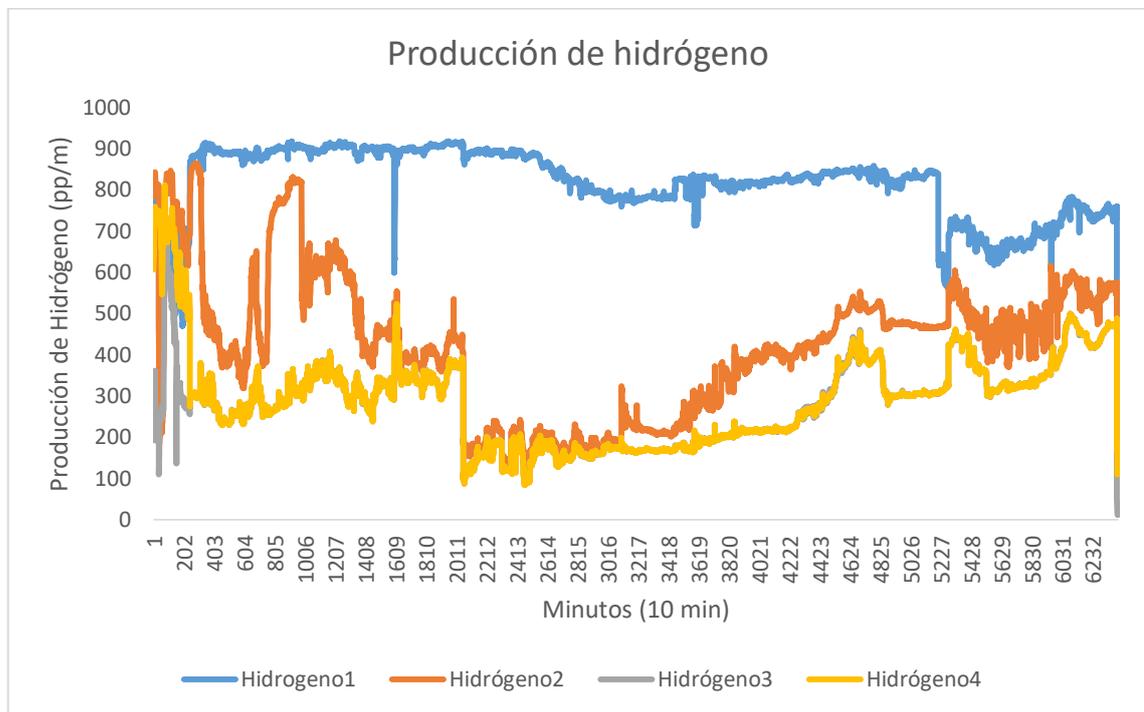


Gráfico 1-3. Producción de bio hidrógeno de los 4 reactores

Realizado por: Castillo.D.2020

La gráfica representa la producción total de bio hidrógeno durante todo el monitoreo entendiéndose así que: El color azul representa al reactor A1 (lodo irradiado) con masa inicial de 989,98 gr tiene un pico máximo de 980 ppm durante todo el proceso, el color café representa el reactor A2 donde se almacena también lodo irradiado pero con la mitad de la masa es decir con una masa inicial de 499,98 gr y la producción máxima 476 ppm, los colores gris y amarillo pertenecen a los reactores que hicieron su producción mínima de bio-hidrógeno tomándose en

consideración que estos no contenían lodo irradiado de los cuales tanto el reactor B1 con una masa de 999,97 gr presenta una producción máxima de 273 ppm y en el caso del reactor B2 con una masa de 998,99 gr se evalúa su producción máxima también en 273 ppm

Datos estadísticos descriptivos de la concentración de bio-hidrógeno en cada reactor de FO

Tabla 3-3: Analisis estadístico de los datos para la producción del reactor A1

Reactor 1 Irradiado	
Media	805,0261
Error típico	1,091214
Mediana	826
Moda	896
Desviación estándar	90,91193
Varianza de la muestra	8264,979
Curtosis	0,558083
Coefficiente de asimetría	-0,94061
Rango	544
Mínimo	374
Máximo	918
Suma	5587686
Cuenta	6941

Realizado por: Castillo.D.2020

Tabla 4-3: Analisis estadístico de los datos para la producción del reactor A2

Reactor A2 Irradiado	
Media	426,1547
Error típico	1,950051
Mediana	444
Moda	467
Desviación estándar	162,464
Varianza de la muestra	26394,54
Curtosis	0,002015
Coefficiente de asimetría	0,266977
Rango	750
Mínimo	113
Máximo	863
Suma	2957940
Cuenta	6941

Realizado por: Castillo.D.2020

Tabla 5-3: Analisis estadístico de los datos para la producción del reactor B1

Reactor B1 No Irradiado	
Media	421,2409
Error típico	3,164968
Mediana	438
Moda	424
Desviación estándar	89,3508
Varianza de la muestra	7983,565
Curtosis	0,782996
Coficiente de asimetría	-0,74837
Rango	553
Mínimo	110
Máximo	663
Suma	335729
Cuenta	797

Realizado por: Castillo.D.2020

Tabla 6-3: Análisis estadístico de los datos para la producción del reactor B2

Reactor B2 No Irradiado	
Media	295,5704
Error típico	1,339664
Mediana	305
Moda	167
Desviación estándar	111,611
Varianza de la muestra	12457,02
Curtosis	2,553961
Coficiente de asimetría	1,070806
Rango	727
Mínimo	84
Máximo	811
Suma	2051554
Cuenta	6941

Realizado por: Castillo.D.2020

3.6 Medición de metales pesados en la muestra

Los metales pesados que se muestran en la tabla, se los analizo en el Laboratorio de Bromatología de la Facultad de Ciencias Pecuarias, se los hizo en base a la normativa mexicana de medición de metales con el siguiente procedimiento

Tabla 7-3: Concentraciones obtenidas de los metales

Reactor	Cromo III	Cromo VI	Fe II	Zn
Irradiado	0,0285	0,0955	0,035	0,07
No Irradiado	0,0395	0,018	0,011	0,0502

Realizado por: Castillo.D.2020

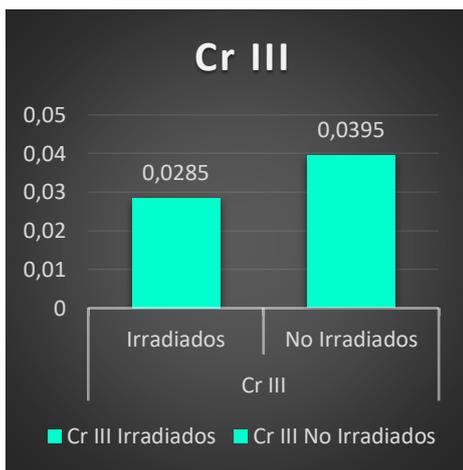


Gráfico 2-3. Concentración total cromo III
Realizado por: Castillo.D.2020

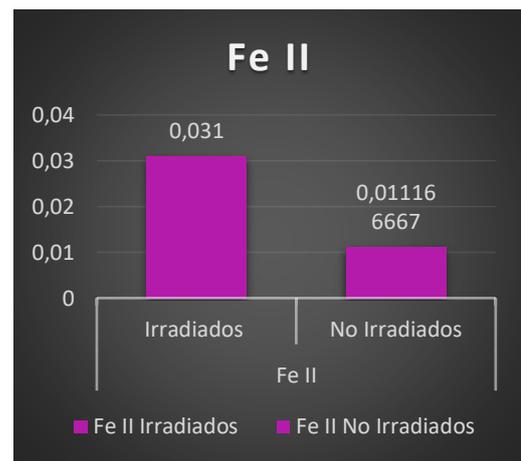


Gráfico 4-3. Concentración total Hierro II
Realizado por: Castillo.D.2020

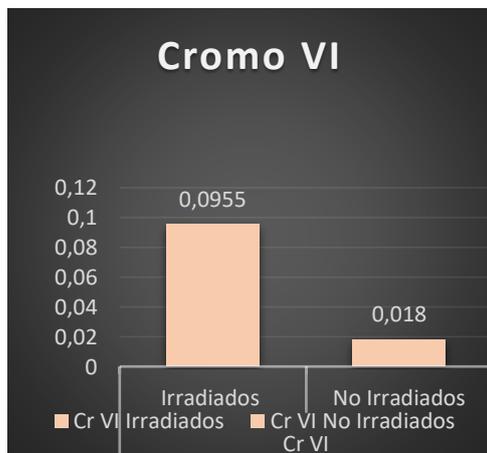


Gráfico 3-3. Concentración total cromo VI
Realizado por: Castillo.D.2020



Gráfico 5-3. Concentración total Cinc
Realizado por: Castillo.D.2020

El efecto de la radiación gamma en los metales es brindar energía para alcanzar su máxima estabilidad es el caso del cromo hexavalente que en los resultados aumenta su concentración después de la irradiación mientras que el cromo trivalente disminuye es decir que comparte sus electrones para que el cromo hexavalente se estabilice. (Aygün 2019). La capacidad del hierro y del cromo de formar óxidos da la capacidad al elemento dependiendo su valencia de estabilizarse con la radiación (Badalyan et al. 2017) Algo similar ocurre con el zinc.

3.7 Balance de masa del proceso

Dónde:

$$\{Generación\ de\ materia\} = \{Entrada\ de\ productos\} - \{Salida\ de\ productos\}$$

$$\{B = I - S\}$$

B: BIOHIDROGENO

I : INGRESO DE LODOS

S: SALIDA DE LODOS

BALANCE DE MASA DEL REACTOR A1

$$B = I - S$$

Tabla 8-3: Balances de masa del proceso para cada reactor

REACTOR	MASA INICIAL	MASA FINAL	DIFERENCIA
A1 IRRADIADO	989,98	981,45	8,53
A2 IRRADIADO	499,98	491,99	7,99
B1 NO IRRADIADO	999,97	995,89	4,08
B2 NO IRRADIADO	998,97	995,54	4,43

Realizado por: Castillo D 2020

Para cada reactor se realizó un pesaje de la masa al iniciar el proceso y cuando finalizo, el reactor con carga de masa completa A1 tiene una pérdida de 8,53 gr, el reactor A2 tiene una diferencia de masa de 7,99 gr considerándose que es la mitad de masa del reactor A1, el reactor B1 una pérdida de masa de 4,08 y el reactor 4 con una pérdida de 4,43. Analizándose los resultados finales existe más pérdida de peso en los reactores con lodo irradiado que los que no se los hizo ningún tratamiento en un porcentaje de 16% en irradiados con aproximadamente el 9 %, en los lodos irradiados el balance de masa los resultados expresan que la producción es directamente proporcional con la masa

3.8 Validación del equipo

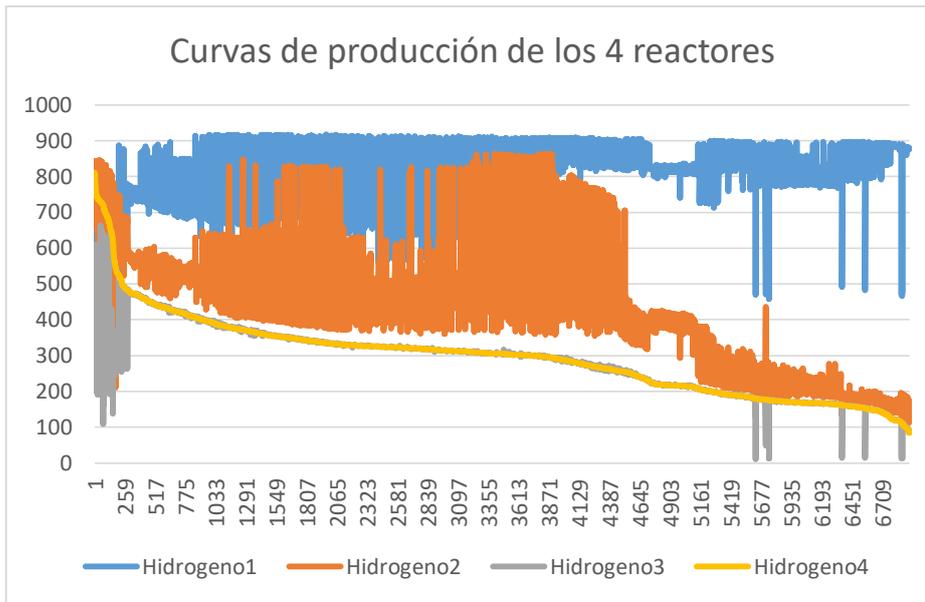


Gráfico 6-3. Líneas de tendencia en la producción de hidrógeno
Realizado por: Castillo D 2020

Con el gráfico 3-3 se demuestra la producción y validación del equipo cuantificada en los sensores con datos de concentración de 980 ppm para el reactor A1, 440 reactor A2, considerándose ambos reactores con lodos irradiados y 280 para B1 y B2 no irradiados

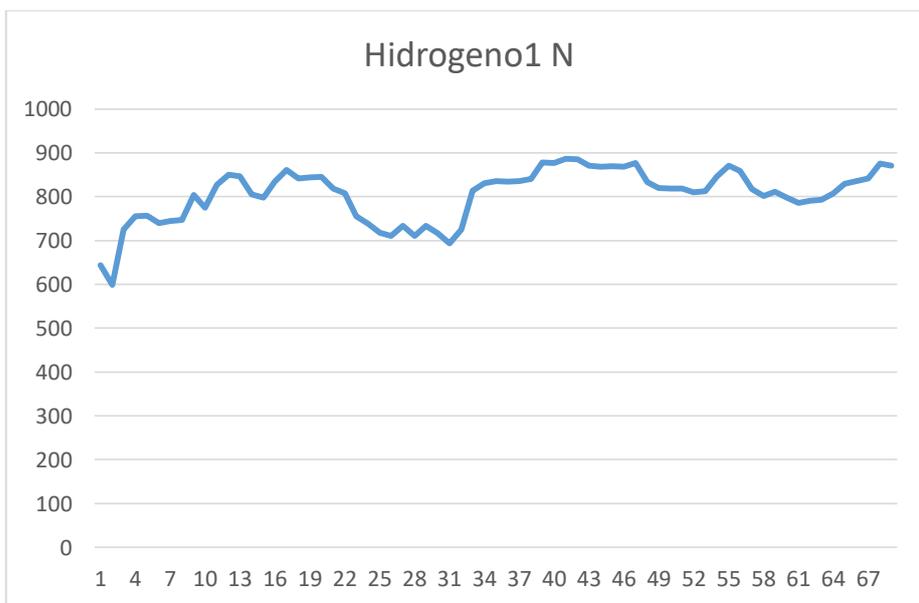


Gráfico 7-3. Producción de hidrógeno reactor A1
Realizado por: Castillo D 2020

En el gráfico 3-4 se aísla la curva de producción del reactor A1 considerándose todos los datos obtenidos durante los dos meses se tiene la producción mínima con 374 ppm y la máxima de 918 ppm con una media estándar de 805, error del 1 %

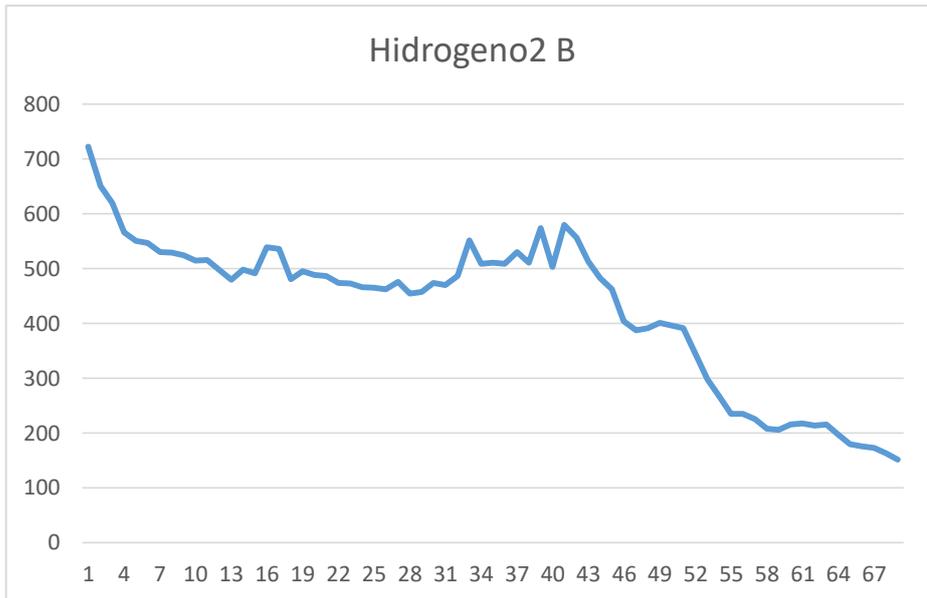


Gráfico 8-3. Producción de hidrógeno reactor A2
Realizado por: Castillo D 2020

De acuerdo a la curva de producción del reactor A2 en el gráfico 3-5 se tiene el dato máximo de producción 440 ppm y el min de 113 con una media de 220 ppm

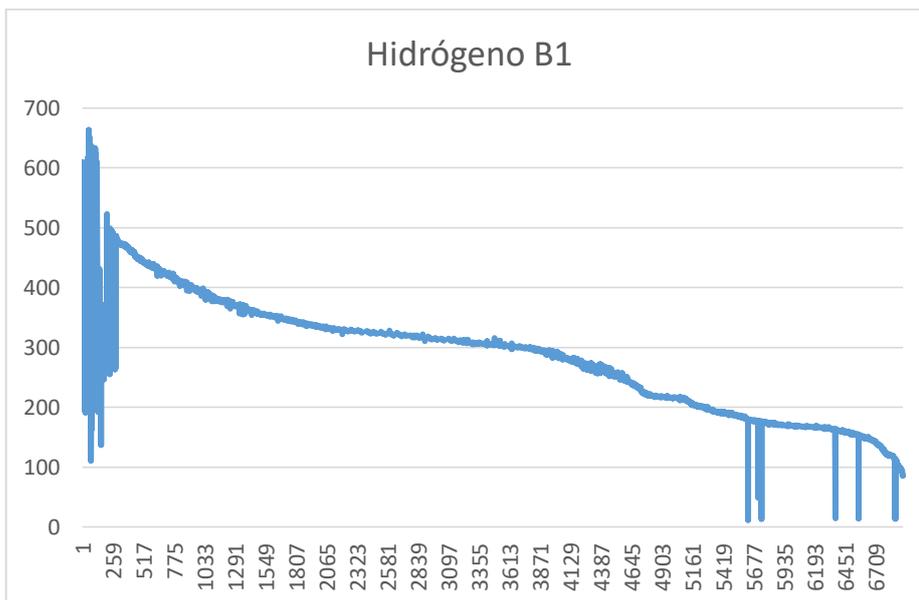


Gráfico 9-3. Producción de hidrógeno reactor B1
Realizado por: Castillo D 2020

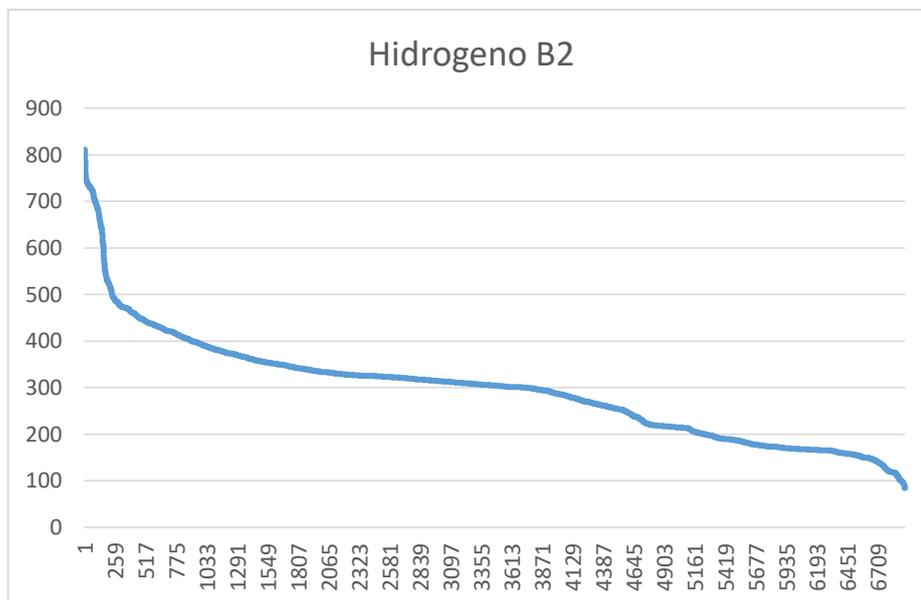


Gráfico 10-3. Producción de hidrógeno reactor B2
Realizado por: Castillo D 2020

Finalmente, el gráfico 3-7 representa el reactor B2 con lodos sin irradiar con una máxima producción de 811 ppm y una mínima producción de 84 ppm con una mediana de 305 ppm

Tabla 9-3: Tabla de concentraciones

Reactor	Producción máxima	Producción mínima	Producción Promedio
A1	918	374	804,02
A2	828	242	426,15
B1	334	259	338,84
B2	336	110	295,57

Elaborado por: Castillo D, 2020.

En el presente proyecto de investigación el diseño que beneficio la producción de hidrógeno es un reactor Bach de Fermentación Oscura de acuerdo a las variables como humedad, presión, temperatura, y tiempos de residencia, que se cuantifico mediante sensores y de acuerdo a las dimensiones utilizadas además de los materiales utilizados en la construcción, el material principal fue barra de Nylon Grillon caracterizado por su maleabilidad, su resistencia mecánica y al ser un biopolímero resistencia a la oxidación y corrosión con temperaturas altas de más de 100 °C, se dispuso válvulas de fuga y un purgado inicial con nitrógeno evitándose que en el proceso exista presencia de oxígeno

De acuerdo a los balances de masa y a las concentraciones medidas en el proceso se tiene que en los reactores donde se introdujo lodos irradiados la producción es alta es decir con concentraciones de 980 ppm para el reactor A1, con una masa inicial de 989,98 y una masa final

de 983.45, para el reactor A2 que también contenía masa irradiada la masa inicial fue de 499,98 y la final de 492.99 con una concentración de 440 ppm, la masa de los reactores B1 y B2 que no fueron irradiados con las siguientes masas iniciales 999,97 y 998,99 respectivamente para B1 y B2 y finales de 992,35 y 991,94 donde ambas concentraciones de los reactores fueron un promedio de 218 ppm. Demostrándose el efecto de la irradiación en la producción de biohidrógeno además de la influencia de la cantidad de masa en la concentración

PRUEBAS DE HIPOTESIS

A fin de obtener resultados de las hipótesis planteadas en ésta investigación se realizó un muestreo de lodos como residuo final de producción de Jean`s cuya sede radica en la ciudad de Pelileo conocida como Jean`s Fashion Color, posteriormente se realizó el diseño y construcción del reactor de fermentación oscura con sus respectivas variables de diseño, junto con ello se dio un tratamiento de irradiación para la generación de biohidrógeno, resultado de aquello se realizó la monitoreo, validación y análisis estadísticos a los datos obtenidos con los cuales se formuló las curvas de producción de biohidrógeno.

HIPÓTESIS 1

- Las variables de diseño del reactor de fermentación oscura se pueden obtener mediante pruebas de ensayo en el laboratorio

El reactor de fermentación oscura para producción de biohidrógeno se realizó a partir de los análisis químico analítico con el fin de garantizar que la producción de biogás se encuentre dentro de los parámetros establecidos y garantizando la seguridad de su operación, entre los principales análisis se determinó que la temperatura en grados Celsius de producción en lodos irradiados fue de 17,80 y para no irradiados de 17,60, por su parte el pH fue de 6,94 para irradiados y 6,73 para no irradiados, teniendo en cuenta que la generación de biogás se ve afectado directamente por la concentración se analizó el porcentaje de materia orgánica cuyo resultado fue de 38,25 para irradiados y 34,9 para no irradiados, corroborándose que con el proceso de fermentación oscura los tiempos de residencia son inversamente proporcional a la producción de biohidrógeno; estos resultados son base fundamental para la determinación de las dimensiones, diseño y construcción del reactor.

HIPOTESIS 2

- Las dimensiones del reactor de fermentación oscura dependen de las variables y la información obtenida.

Con la información recabada en la hipótesis anterior se realiza el estudio para determinar las dimensiones del reactor de fermentación oscura con base a la aplicación de la herramienta informática Solid Works versión 2018, gracias a la revisión bibliográfica de estos procesos

fundamentales se determina que el mejor material para mecanizar es el Nylon Grillon, con esto se procesó al diseño virtual con las siguientes dimensiones: masa (reactor):0,65857Kg, densidad del Nylon Grillon : 1,15 g/cm³, volumen del reactor: 1000ml y presión de tolerancia: 220 Psi, altura: 230mm, diámetro: 120mm.

HIPOTESIS 3

- El dispositivo implementado generara biohidrógeno detectable.

Con los datos recopilados se construyen 4 equipos de fermentación oscura cuyo objetivo principal es la generación de biohidrógeno por tal motivo se instala sensores MQ-8 (sensor específico para determinar concentración de hidrógeno en ppm), dicho sensor envía la información al sistema Arduino y replica los datos en software Phyton (adaptable a conversión de datos compatibles con el paquete informático office), dichos elementos logran obtener la recopilación de datos cada segundo durante 2 meses, por tanto la gran cantidad de datos generados se analizan mediante el apoyo estadístico computacional, verificando así la plena producción de biohidrógeno.

HIPOTESIS 4

- Se puede detectar concentración de biohidrógeno durante al menos un mes.

Con los datos recopilados durante los dos meses de monitoreo se procede al análisis con herramientas estadísticas de acuerdo al siguiente protocolo: primero los datos originales se los almacena en el programa R (programa estadístico) en el cual elimina datos atípicos (datos fuera de rango), posteriormente se lo lleva la hoja de cálculo Excel en la cual se obtiene las curvas de producción de los 4 reactores a intervalos de 1 segundo, con las siguientes concentraciones para los dos reactores A1, A2 con lodos irradiados, para el reactor A1 con 980 ppm y una masa inicial de 989,98 g, para A2 cuya concentración fue de 440 ppm con una masa inicial de 499,98 g; para los reactore B1, B2 que no fueron sometidos a irradiación la concentración obtenida de biogás fue de aproximadamente 218 ppm para ambos. casos con una masa inicial de 999,97 y 998,99 respectivamente

DISCUSION DE RESULTADOS

La investigación realizada tuvo como objetivo principal la producción de biohidrógeno, para lo cual se establecen varias etapas en las que se tiene inicialmente se procede a determinar las dimensiones del reactor de fermentación oscura para lo cual el estudio se basó fundamentalmente en la revisión bibliográfica, tomando como la mejor opción el estudio realizado por Blanco Londoño y Rodríguez en el año 2012, los cuales desarrollan un reactor hermético con capacidad autosuficiente de cuantificar hidrogeno, la presencia de propiedades térmicas, químicas,

mecánicas y dieléctricas; a continuación se procede a determinar el material con cual se construirá el reactor para lo cual se toma la decisión de utilizar un polímero de la familia de las aminas conocido como Nylon Grillon debido a las versatilidades que ofrece entre las que se menciona la facilidad de mecanizado, alta poder amortiguador, sellado hermético, buena resistencia a la fatiga, rango de temperatura de trabajo entre -40 - 110 °C, resistencia sobresaliente al desgaste y muy importante auto extingible, con estos criterios se construye el equipo en el laboratorio de mecanizado puesto que se utilizan herramientas y equipo calibrados específicos para la labranza del reactor, con los cuales se obtuvo un acabado pulcro, fino y sin fallas. Paso siguiente se realiza la toma de la muestra y juntamente con ello su irradiación con rayos gamma facilitada por isotopos de cobalto 60 a 350 Gys con el fin de pre tratar a los lodos para la liberación de energía, repotenciando la producción de biohidrógeno en las bacterias de tipo *clostridium*; consecuente se procede al monitoreo de los 4 reactores gracias a un sistema electrónico constituido por sensores de gas específicos para la medición de temperatura (MQ2), humedad (MQ4), concentración de biohidrógeno (MQ8), siendo de característica analógica con alta sensibilidad y respuesta inmediata considerando que la sensibilidad es ajustable por un potenciómetro con capacidad de medir concentraciones de 300 – 10000 ppm, incorporando una interfaz que requiere un pin de entrada del controlador tan solo conectable a una fuente energética de 5 Voltios, tales características facilitaron la recopilación de información y su posterior análisis gracias al uso de software informáticos de una cantidad de datos tomados cada segundo durante dos meses de monitoreo, la cantidad de datos facilitan la formulación de una curva exponencial en la que se muestra la evolución de generación de biohidrógeno a través del tiempo, desarrollando las fases de crecimiento microbiano, latencia, exponencial, estacionaria y el de muerte celular, además de calcular el promedio de la máxima concentración obtenida para el reactor A1 980 ppm, A2 440 ppm, B1 y B2 218 ppm, conjuntamente se procedió al análisis químico analítico cuantitativo en el equipo de espectrofotometría de absorción atómica de metales pesados entre los que se menciona cromo III, cromo VI, hierro II y zinc, teniendo como resultado para lodos irradiados 0,0285 ppm, 0,0955 ppm, 0,035 ppm, 0,07 ppm; para lodos sin irradiar 0,0395 ppm, 0,018 ppm, 0,011 ppm, 0,0502 ppm respectivamente. Finalmente se realiza el modelo matemático de Monod, el cual especifica la tasa de crecimiento microbiano producido dentro de un reactor de fermentación oscura con sistemas acuosos con un valor de 0,67%

CONCLUSIONES

- Se obtuvo que las principales variables de diseño según la literatura y las pruebas con los prototipos son: presión, temperatura, humedad, pH, volumen y tiempo de residencia, observándose que con el pretratamiento de irradiación disminuye el tiempo de retención y se incrementó la producción.
- Se dimensionó y diseñó el reactor de FO tipo Bach con un volumen interior de 1000 mm³ con un barra cilíndrica de NYLLON GRILLON, en la tapa adecuada un sistema electrónico de sensores para temperatura, presión y biohidrógeno, y 2 válvulas de desfogue y purga
- Se generó biogás rico en hidrógeno con concentraciones de hasta 980 ppm utilizando residuos de lodos de textilera en cada uno de los reactores, mostrando la influencia del pretratamiento
- Durante dos meses se monitoreo la generación de hidrogeno a intervalos de tiempo de 1 segundo, observándose la curva de producción.

RECOMENDACIONES

- Al realizar producción de biohidrógeno es imprescindible llevar a cabo la producción en una atmosfera neutra es decir que se purgue con nitrógeno evitando la presencia de oxígeno
- Tener facilidad para liberar el gas y un lugar adecuado para el desfogue
- Considerar las recomendaciones del catálogo de sensores para tener en cuenta su manejo y funcionamiento si va a estar en zonas de humedad total

BIBLIOGRAFÍA

ABBASI, T. y ABBASI, S.A. *Renewable energy their impact on global warming and pollution.* ., 2011 S.I.: PHI. ISBN 9788120339941.

AGUAY CAROLINA, D., Escuela Superior Politécnica De Chimborazo Facultad De Ciencias Escuela De Física Y Matemática *Producción De Biohidrógeno a Partir De Residuos De Lodo Activado Desintegrado Por Radiación Gamma.* , 2017.

ALDÁS ARIAS, J.F. et.al. *Diseño y construcción de un Reactor Semicontínuo para la obtención de Acetato de Sodio. Facultad de Ciencias* [en línea], vol. Bachelor, pp. 108. 2014 Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/3511>.

ALEXANDROPOULOU et.al *A novel approach of modeling continuous dark hydrogen fermentation. Bioresource Technology* [en línea], vol. 250, pp. 784-792. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2017.12.005. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.005>. 2018

ALMEIDA, A. et.al. *Expresión genética de la digestión anaerobia: un paso adelante en la compresión genética de las interacciones tróficas de esta biotecnología.* Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, 3(6), pp. 14-34. ., 2011

ANAEROBIC DIGESTION OF THE REMAINING BIOMASS. *Bioresource Technology.* Vol. 99, pp. *anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects.* International

ANTONOPOULOU, G., et.al. *Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass.* *Bioresource Technology* 99, 110–119. 2008

APHA, *American Public Health Association Standar Mehods for the Examination of Water and Wastewater.* 21 ed. Washintón D.C.: American Public Health Association 1995.

ARGUN, H. Y KARGI, F *Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation.* *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), pp.7443–7459. (2011).

ARUDCHELVAM, Y., et.al. *Predicting VFA formation by dark fermentation of particulate substrates.* *Bioresource Technology* [en línea], vol. 101, no. 19, pp. 7492-7499. ISSN 09608524.

DOI 10.1016/j.biortech.2010.04.045. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.045>. 2010

BAKONYI, P., et.al Review on the start-up experiences of continuous fermentative hydrogen producing bioreactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, 806–813. 2014.

BALACHANDAR, G., et.al *Biological hydrogen production via dark fermentation: A holistic approach from lab-scale to pilot-scale. International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], no. xxxx. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.09.006. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.006>. 2019.

BEDOYA, A., et.al *Producción biológica de hidrógeno: Una aproximación al estado del arte.* *Dyna* 75, 137–157. 2008.

BITTON, G. et.al BIOHYDROGEN PRODUCTION. *Bioresource Technology*, 102(18), 8524-8533. 2005. Wastewater microbiology, 3rd ed. ed.

BUITRÓN G, et.al *Suppression of methanogenic activity in anaerobic granular biomass for hydrogen production. Chem Technol Biotechnol* 89,143–9. 2014.

BUJANOS A., C. et.al. *Producción de hidrógeno a partir de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos en un biorreactor discontinuo.* San Luis Potosí, IWA Mexico Young Water, 1-5. 2013.

CAKIR, A.,et.al. Caracterización fitoquímica de extractos de *Spondias mombin* L. (Anacardiaceae). *Revista Cubana de Química*, 2016. vol. 25, no. 2, pp. 147-153. ISSN 2224-5421.

CARRION, F.et.al. Materials disseny de productes tèxtils. [en línea], pp. 1-24. Disponible en: <https://ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=320076/2014/1/54816/poliester-5467.pdf>. 2016.

CHEN W.et.al. Biological hydrogen production in an using sucrose as a substrate in an anaerobic (2009).

CHEN, C., et.al. (2005). Fermentative *Chlamydomonas reinhardtii* cultures. *Journal of Biotechnology*, 134(3-4), 275-277.

CHU, L., et.al *Effect of gamma irradiation on activities and physicochemical characteristics of sewage sludge. Biochemical Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 34-39. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2011.01.004. 2011.

CORRALES, L.et.al. *Anaerobic bacteria: processes they perform and their contribution to life sustainability on the planet. Nova* [en línea], vol. 13, pp. 55-81. ISSN 2462-9448. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/nova/v13n24/v13n24a06.pdf>. 2015.

DAVILA-VAZQUEZ G.,et.al *Production of Methane and Hydrogen from Biomass through Conventional and High-Rate Anaerobic Digestion Processes. Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40, 116–146. 2010.

DÍEZ, G.E., *Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO 2 Tesis Doctoral por. , 2017.*

DOF. *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos.* México. (8 de octubre). 2003

DONG, L., et.al Hydrogen production characteristics of the organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 812–820. 2009.

ELBESHISHY, E.et.al. *A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation. Renewable and Sustainable Energy Reviews* [en línea], vol. 79, no. October 2015, pp. 656-668. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2017.05.075. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.075>. 2017.Fang, H., & Liu, H. (2002).

FEL, X.,et.al. *Enhancement effect of ionizing radiation pretreatment on biogas production from anaerobic fermentation of food waste. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 168. ISSN 18790895. DOI 10.1016/j.radphyschem.2019.108534. 2020.

FELDER, R.et.al., *Principios elementales de los procesos químicos.* México: Limusa Wiley, 83-270. 2006.

FRUNZO, L.et.al *with an improved fractional Gompertz law. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* [en línea], vol. 74, pp. 260-267. ISSN 10075704. DOI 10.1016/j.cnsns.2019.03.024. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2019.03.024>. 2019.

GADHAMSHETTY, V.et.al. *The Microbiology of Anaerobic Digester*. Primera ed. New Jersey: Jonh Wiley y Sons, 51-59. 2003.

GIZ, *Guía de planificación para proyectos de biogás en Chile*. Primera ed. Santiago de Chile: Proyecto de energías renovables., 21-71. 2012.

GÓMEZ, X., et.al *The production of hydrogen by dark fermentation of municipal solid wastes and slaughterhouse waste: A two-phase process*. *Journal of Power Sources* 157, 727–732. 2006.

GOMPERTZ MODEL. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2), 470-490.

GUELLOUT, Z.et.al. *The dark fermentative hydrogen production using modified ADM1 models*. *Biochemical Engineering Journal* [en línea], vol. 132, pp. 9-19. ISSN 1873295X. DOI 10.1016/j.bej.2017.12.015. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2017.12.015>. 2018.

GUO, L., et.al Effect of S-TE (*solubilization by thermophilic enzyme*) digestion conditions on hydrogen production from waste sludge. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 117, pp. 368-372. ISSN 09608524. DOI 10.1016/j.biortech.2012.04.010. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.010>. 2012.

GUO, L.,et.al Statistical key factors optimization of conditions for hydrogen production from S-TE (*solubilization by thermophilic enzyme*) waste sludge. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 137, pp. 51-56. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2013.03.102. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.102>. 2013.

GUTI, M.R., *Manual de Programación. Arduino Notebook*, vol. 1, pp. 3-70. 2007.

HAMMER O, et.al PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol Electron*;4:1-9. 2001

HANKAMER, B.et.al. Comparison of hydrogen-producing bacterial communities adapted in continuous and discontinuous reactors. *Int J Hydrog Energy*;39:14234–9. 2014.

HÖFER, P.,et.al. Production and characterization of polyhydroxyalkanoates by recombinant *Methylobacterium extorquens*: Combining desirable thermal properties with functionality. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 26-33. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2011.01.003. 2011

HYDROGEN FERMENTATION Y HYDROGEN ENERGY. *Bioresource Technology*, with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic hydrogen-producing reactor. *Advances in Environmental Research*, 7, 695-699.

HYDROGEN PRODUCTION: Photochemical efficiency and bioreactor desing and experience and prospects. *International Journal of Hydrogen production* , 7443-7459.

IBRAIM HERNÁNDEZ, JUAN FAJARDO, Guía básica de arduino. , pp. 120. 2011.

INHIBITED ANAEROBIC COMPOSTERS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(6)

JOON, Y., et.al Effect of iron concentration on *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11), 1195-1208. 2001

JORDAN, WILLIAM DAVID ; et.al *Diseño Y Construcción De Un Reactor De Pirólisis Térmica, Para El Aprovechamiento De Residuos Plásticos De Polipropileno, Generados En La Epoch.* , pp. 101. 2018.

KARLSSON, A.,. *Effects of temperature, hydraulic retention time and hydrogen extraction rate on hydrogen production from the fermentation of food industry residues and manure.* *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 953–962. 2008

KAVKLER, K., et.al *Is it safe to irradiate historic silk textile against fungi* *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 150, pp. 101-110. ISSN 18790895. DOI 10.1016/j.radphyschem.2018.04.030. 2018.

KIM, D.-H., KIM, S.-H., SHIN, H.-S., *Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition.* *Enzyme and Microbial Technology* 45, 181–187. 2009.

KIM, S., *Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge.* *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 1607–1616. 2004.

KIM, S.-H., et.al *Optimization of continuous hydrogen fermentation of food waste as a function of solids retention time independent of hydraulic retention time.* *Process Biochemistry* 43, 213–218. 2008.

KIM, S.-H., et.al. *Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste. International Journal of Hydrogen Energy* 33, 5266–5274. 2008.

KOHL L, et.al *Gas purification. 5th ed. Houston TX; New York: Gulf publishing Company, 466-470. 1997.*

KUMAR, G., et.al *Lignocellulose biohydrogen: Practical challenges and recent progress. Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44, 728–737. 2015.

L.-G., et al. Hydrogen production from organic waste. *International Journal* (2001).

LAURA MARTINEZ, V., *Implementación de bioprocesos continuos estables para la producción de hidrógeno por fermentación oscura Hydrogen Production through Dark Fermentation View project.* [en línea], DOI 10.13140/RG.2.1.3988.8489. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/280091758>. 2010.

LEE, H.S., et.al *Thermodynamic evaluation on H₂ production in glucose fermentation. Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 7, pp. 2401-2407. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/es702610v. 2008.

LEE, H.S., et.al *Thermodynamic evaluation on H₂ production in glucose fermentation. Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 7, pp. 2401-2407. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/es702610v. 2008.

LEE, H.S., et.al Biological hydrogen production(2010).

LI, C., & FANG, H. Inhibition of heavy metals on fermentative hydrogen (2007).

LIU, X., et.al Butyric acid and hydrogen production by reactor (2006).

LO, Y.C., et.al *Photo fermentative hydrogen production using dominant components (acetate, lactate, and butyrate) in dark fermentation effluents. International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 36, no. 21, pp. 14059-14068. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.04.148. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.148>. 2011.

LÓPEZ, I.I. et.al. INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES Facultad de Ingeniería. [en línea], pp. 16. Disponible en: <https://www.fing.edu.uy/iq/maestrias/DisenioReactores/materiales/notas1.pdf>. 2009.

LU, C., et.al An automated control system for pilot-scale biohydrogen production: Design, operation and validation. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], no. xxxx. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.04.288. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.288>. 2019.

MAINTINGUER, S., et.al Fermentative hydrogen production with xylose by *Clostridium* (2011).

MALUTA, F., et.al. Modelling of biohydrogen production in stirred fermenters by Computational Fluid Dynamics. *Process Safety and Environmental Protection* [en línea], pp. 342-357. ISSN 09575820. DOI 10.1016/j.psep.2018.09.020. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.020>. 2019.

MATA, A., *Biometanization of the organic fraction of municipal solid waste*. Primera ed. London: IWA publishing,1-61. 2003.

MORENO A., I. Y BUITRÓN, G., *Influence of particle size on hydrogen productio from food waste. Ouro Preto, X Latin-Worshop and symposium of anaerobic digestion*, 1-7. 2011.

NATH, K., et.al. *Kinetics of two-stage fermentation process for the production of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1195-1203. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2007.12.011. 2008.

NIELSEN, A. et.al *Hydrogen Energy*, 26, 547-550, *of Hydrogen Energy*, 33(12), 2934-2941.

OKAMOTO M, et.al Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes. *Water Sci Technol*;41:25–32. 2000.

PAKARINEN, O., et.al The effect of organic loading rate and retention time on hydrogen production from a methanogenic CSTR. *Bioresource Technology* 102, 8952–8957. 2011.

PEÑAFIEL, S., Colorantes Reactivos. *Repositorio* [en línea], pp. 23. Disponible en: <http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/631/4/capitulo4.pdf>. 2011.

PERERA, K.R.J.,et.al. *Modeling and simulation of net energy gain by dark fermentation.* *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 37, no. 3, pp. 2267-2272. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.10.059. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.059>. 2012.

POGGI-VARALDO, H. M.,et.al. Influence of discontinuing feeding degradable cosubstrate on the performance of a fluidized bed bioreactor treating a mixture of trichlorophenol and phenol *Journal of environmental management* 113:527-37. (2012).

POGGI-VARALDO, H. M., et.al Effect of inoculum type on the performance of a microbial fuel cell fed with spent organic extracts from hydrogenogenic fermentation of organic solid wastes *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 12(1):49-54. (2009).

POGGI-VARALDO, H. M., et.al *Inhibition of growth and acetate uptake by ammonia in batch anaerobic digestion, Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52(1):135-143. (1991).

POGGI-VARALDO, H.M., et.al Quality of anaerobic compost from paper mill and municipal solid wastes for soil amendment. *Water Science and Technology*, 40(11-12), pp.179–186. (1999).

POGGI-VARALDO, M. H., et.al. Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen, *Applied Microbiology and Biotechnology* 47(3):284-291. (1997).

PRODUCTO, I., [sin fecha]. Barras de nylon - grilon. 52(1):135-143. (1991).

QUINTERO, L. y CARDONA, S., Technologies for the decolorization of dyes: Indigo and indigo carmine. *DYNA (Colombia)*, vol. 77, no. 162, pp. 371-386. ISSN 0012-7353. 2010.

RAHMAN BHUIYAN, M.A.et.al, Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation. *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, pp. 3063-3071. ISSN 09596526. DOI 10.1016/j.jclepro.2015.10.029. 2016

RAMÍREZ RODRÍGUEZ, Y. y GUERRERO PAZ, J., *Hidrógeno ¿el combustible del futuro?* *PÄDI Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, vol. 1, no. 1. DOI 10.29057/icbi.v1i1.251. 2017.

RAMOS, C., et.al Effect of the initial total solids concentration and initial pH on the bio-hydrogen production from cafeteria food waste. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 13288–13295. 2012.

REITH, J.H., WIJFFELS, R.H., Bio-methane and bio-hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Dutch Biological Hydrogen Foundation, Petten, 103-121. 2003.

RICA, U.D.C., et.al. Química. , pp. 299-306. 2015

RODRIGUEZ, F., Toma de muestras biológicas. [en línea], Disponible en: <https://www.franrzm.com/toma-de-muestras-biologicas/>. 2016.

ROLÓN-ORTIZ, H., et.al *Análisis térmico, modelamiento matemático y simulación de un reactor de agitación discontinuo para volumen específico. Revista UIS Ingenierías*, vol. 18, no. 1, pp. 39-48. ISSN 16574583. DOI 10.18273/revuin.v18n1-2019003. 2019.

SAADY, N.M.C., *Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge. International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 38, no. 30, pp. 13172-13191. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.07.122. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.122>. 2013.

SALVATORE, A., et.al. Toxic effects of lemon peel constituents on *Ceratitidis capitata*. *J. Chem Ecol.* 30: 323-333. 2004.

SAMPA, M.H.O., et.al Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing. *Nukleonika*, vol. 52, no. 4, pp. 137-144. ISSN 00295922. 2007.

SHIN , H.-S., et.al Hydrogen production from food sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(10), 1063-1070. (2004).

SHIN, M.J. y HONG, W.H., Sensing capability of molecularly imprinted self-assembled monolayer. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 57-61. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2011.01.008. 2011.

SINGH, R., et.al Comparative kinetic modeling of growth and molecular hydrogen overproduction by engineered strains of *Thermotoga maritima*. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 14, pp. 7125-7136. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.01.124. 2019.

SPARLING, R., RISBEY, D., & POGGI-VARALDO, H. *Hydrogen production from Technology*, 38(3-4), 521-528. (1997).

VALDEZ-VAZQUEZ, I., POGGI-VARALDO, H.M., Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1000–1013. 2009.

VALENTÍN-REYES, J., et.al Mathematical modelling for biohydrogen production by *Clostridium beijerinckii*. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 37, pp. 17602-17610. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.07.200. 2018.

VAN GINKEL, S. Y LOGAN, B. E. Inhibition of Biohydrogen Production by Undissociated Acetic and Butyric Acids. *Eviron. Sci. Technol.* 39, pp 9351-9356. (2005).

VAN LIER, J.,et.al. Anaerobic wastewater pp 354-355 (2008).

VAN NIEL, E.W.et.al. Substrate and product inhibition of hydrogen production by the extreme thermophile, *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*. *Biotechnology and bioengineering*, 81(3), pp.255–62. (2003).

VÁSQUEZ, R.,et.al Tecnologías del Hidrógeno y perspectivas para Chile. , pp. 135. 2018.

VENKATA M. S. *Harnessing of biohydrogen from wastewater treatment using mixed fermentative consortia: Process evaluation towards optimization. International Journal of Hydrogen Energy*, 34(17), pp.7460–7474. (2009).

VERHAART, M. R. A .et.al Hydrogen production by hyperthermophilic and extremely thermophilic bacteria and archaea: Mechanisms for reductant disposal, *Environmental Technology* 31(8-9): 993-1003. (2010).

WALTERS, A., et.al. 2005. *El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales*. S.l.: s.n. ISBN 5000010000.

WANG, D., et.al Free ammonia aids ultrasound pretreatment to enhance short-chain fatty acids production from waste activated sludge. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 275, no. November 2018, pp. 163-171. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2018.12.055. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.055>. 2019.

WANG, J., et.al Comparison of different pretreatment methods for waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. *International*

wastewater treatment: *Principles, modelling and desing* Londres: IWA
wastewater under thermophilic condition. *Journal of Environmental Management*,
whey and glucose(p. 511). (2008).

XIANG, Y., et.al Extraction of sludge protein enhanced by electron beam irradiation and calcium oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 5, pp. 6290-6296. ISSN 22133437. DOI 10.1016/j.jece.2018.09.058. 2018.

YANG, Y.H., et.al Equilibrium adsorption of poly(His)-tagged proteins on immobilized metal affinity chromatographic adsorbents. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 1-9. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2010.12.005. 2011.

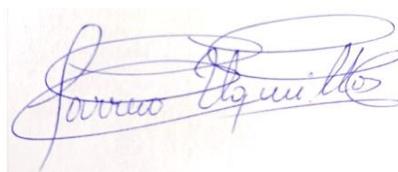
YIN, Y. et.al Gamma irradiation induced disintegration of waste activated sludge for biological hydrogen production. *Radiation Physics and Chemistry* [en línea], vol. 121, pp. 110-114. ISSN 18790895. DOI 10.1016/j.radphyschem.2016.01.009. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.01.009>. 2016.

YOLANDA, B. et.al [sin fecha]. *El hidrógeno y la energía*. S.l.: s.n. ISBN 9788493277291.

ZAHEDI, S., et.al Hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste in anaerobic thermophilic acidogenesis: Influence of organic loading rate and microbial content of the solid waste. *Bioresource Technology* 129, 85–91. 2013.

ZHANG, Y.Y. et.al Kinetic study of enantioselective hydrolysis of (R, S)-ketoprofen ethyl ester using immobilized *T. laibacchii* lipase. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 40-46. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2011.01.005. 2011.

ZIARA, R.M.M., et.al Lactate wastewater dark fermentation: The effect of temperature and initial pH on biohydrogen production and microbial community. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 44, no. 2, pp. 661-673. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.11.045. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.045>. 2019.



15-06-2020

0056-DBRAI-UPT-2020

ANEXOS

ANEXO A: Muestra De Lodo

a)



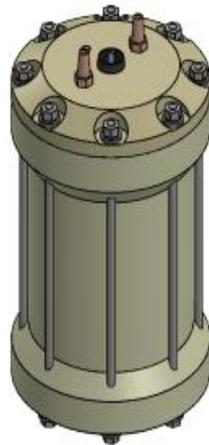
b)



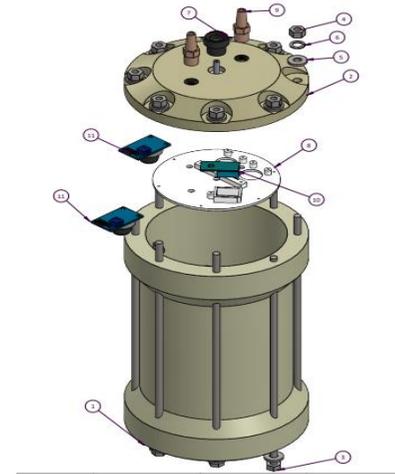
NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON LADOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN GAMMA”
a) Piscinas de lodo b) Almacenamiento de la muestra	APROBADO POR APROBAR POR CALIFICAR POR VERIFICAR	FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA Realizado por: Doris Lorena Castillo Cárdenas	

ANEXO B: Diseño del Reactor (SOLID WORKS 2018)

c)



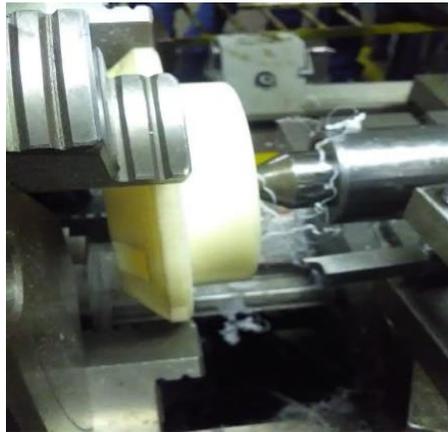
d)



NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR
c) Reactor vista alzada	APROBADO	POLITECNICA DE CHIMBORAZO	DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA
d) Reactor con accesorios, sensores y válvulas	POR APROBAR	FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA	PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON
	POR CALIFICAR	DE INGENIERÍA QUÍMICA	LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN
	POR VERIFICAR	Realizado por:	GAMMA”
		Doris Lorena Castillo Cárdenas	

ANEXO C: Mecanizado Equipo

e)



f)



NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR
e) Elaboración de la tapa	APROBADO	POLITECNICA DE CHIMBORAZO	DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA
f) Mecanizado del cuerpo del reactor	POR APROBAR	FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA	PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON
	POR CALIFICAR	DE INGENIERÍA QUÍMICA	LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN
	POR VERIFICAR	Realizado por:	GAMMA”
		Doris Lorena Castillo Cárdenas	

ANEXO D: Equipos utilizados para Análisis de la muestra

g)



h)



NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR
g) pHmetro	APROBADO	POLITECNICA DE CHIMBORAZO	DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA
h) Balanza Analítica	POR APROBAR	FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA	PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON
	POR CALIFICAR	DE INGENIERÍA QUÍMICA	LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN
	POR VERIFICAR	Realizado por:	GAMMA”
		Doris Lorena Castillo Cárdenas	

ANEXO E: Laboratorios de la Facultad Ciencias

i)



j)



NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR
i) Laboratorio de química	APROBADO	POLITECNICA DE CHIMBORAZO	DE FERMENTACIÓN OBSCURA PARA
j) Laboratorio de instrumental	POR APROBAR	FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA	PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON
	POR CALIFICAR	DE INGENIERÍA QUÍMICA	LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN
	POR VERIFICAR	Realizado por:	GAMMA”
		Doris Lorena Castillo Cárdenas	

ANEXO F: Equipo de medición para la concentración de metales pesados

k)



NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR
k) Laboratorio de Bromatología, Equipo Espectrofotómetro de Absorción Atómica	APROBADO POR APROBAR POR CALIFICAR POR VERIFICAR	POLITECNICA DE CHIMBORAZO FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA Realizado por: Doris Lorena Castillo Cárdenas	DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN GAMMA”

ANEXO G: Certificado de Irradiación de Muestras

1)



SUBSECRETARÍA DE CONTROL Y APLICACIONES NUCLEARES



LABORATORIO SECUNDARIO DE CALIBRACIONES DOSIMÉTRICAS

CERTIFICADO DE IRRADIACIÓN DE MUESTRAS

El Laboratorio de Patrones Secundarios certifica que realizó la irradiación de 1 muestras, pertenecientes a DONIS CASTILLO, con la descripción detallada a continuación.

Cliente: DONIS CASTILLO
RUC: 0604791756
Contacto: DONIS CASTILLO
Nº De Servicio: 1608-2019

Las muestras fueron recibidas, irradiadas y entregadas a **DONIS CASTILLO**

DETALLE DE LA IRRADIACIÓN:
Equipo Irradiador: ILSHEPARD MODEL J09 COBALTO-60

Fecha de Irradiación:		2019-05-07	Tasa de Dosis:	3,16	Gy/min
Código	Tipo de muestra	Dosis irradiada (Gy)	Tiempo de irradiación (min:sec)	Número de Muestras	Observaciones
	5/h	350	110:63	1,00	Muestra en funda plástica
Total de muestras irradiadas:				1	

El Laboratorio de Patrones Secundarios certifica además que las muestras han sido irradiadas bajo las normas y procedimientos establecidos por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).



Irradiado por: Dr. Carlos Chérrez
2019-05-09



Responsable LPS: Ing. Enrique Arévalo

Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares
 Laboratorio Secundario de Calibraciones Dosimétricas
 TEL: (051) 600 1411 204

NOTAS

1) Certificado de Irradiación de muestras

CATEGORIA DEL DIAGRAMA
 CERTIFICADO
 APROBADO
 POR APROBAR
 POR CALIFICAR
 POR VERIFICAR

ESCUELA SUPERIOR
 POLITECNICA DE CHIMBORAZO
 FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA
 DE INGENIERÍA QUÍMICA
 Realizado por:
 Doris Lorena Castillo Cárdenas

“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON LODOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN GAMMA”

ANEXO H: Script de Phyton para la obtención de datos de los sensores

m)

```
#include <DHT.h>
#include <DHT_U.h>
#define DHTPIN 2
#define DHTTYPE DHT11
DHT dht(DHTPIN, DHTTYPE);

int sensorHidrogeno1 = 0;
int sensorHidrogeno2 = 0;
int sensorHidrogeno3 = 0;
int sensorHidrogeno4 = 0;

int sensorTempHume1 = 0;
int sensorTempHume2 = 0;
int sensorTempHume3 = 0;
int sensorTempHume4 = 0;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
}

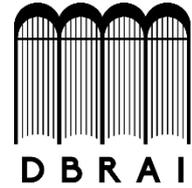
void loop() {
  float h1 = dht.readHumidity();
  float t1 = dht.readTemperature();
  float h2 = dht.readHumidity();
  float t2 = dht.readTemperature();
  float h3 = dht.readHumidity();
  float t3 = dht.readTemperature();
  float h4 = dht.readHumidity();
  float t4 = dht.readTemperature();

  sensorHidrogeno1 = analogRead(A0);
  sensorHidrogeno2 = analogRead(A1);
  sensorHidrogeno3 = analogRead(A2);
  sensorHidrogeno4 = analogRead(A3);
}
```

NOTAS	CATEGORIA DEL DIAGRAMA CERTIFICADO	ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO	“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR
m) Script de Phyton para los sensores	APROBADO POR APROBAR POR CALIFICAR POR VERIFICAR	FACULTAD DE CIENCIAS ESUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA Realizado por: Doris Lorena Castillo Cárdenas	DE FERMENTACIÓN OSCURA PARA PRODUCCIÓN DE BIO- HIDRÓGENO CON LADOS IRRADIADOS POR RADIACIÓN GAMMA”



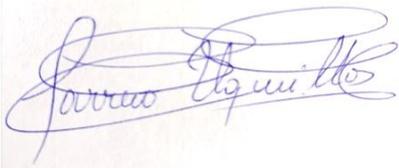
**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO**



**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS
PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA**

Fecha de entrega: 19/06/2020

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Castillo Cárdenas Doris Lorena
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Facultad de Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniera Química
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. CPA. Jhonatan Rodrigo Parreño Uquillas MBA
 
19-06-2020
0056-DBRAI-UPT-2020