



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Adición de biochar a la digestión anaerobia para una adecuada valorización de biomasa residual

Michell Ortiz Cardona

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2023

Adición de biochar a la digestión anaerobia para una adecuada valorización de biomasa residual

Michell Ortiz Cardona

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director:

PhD., Farid Chejne Janna

Codirectora:

MSc. Andrea Tamayo Londoño

Línea de Investigación:

Aprovechamiento de biomasa residual

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas - TAYEA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y energía

Medellín, Colombia

2023

***A mi madre, gracias por su
apoyo incondicional.***

Agradecimientos

Toda gran investigación ha sido y siempre será sobre hombros de gigantes, no siendo esta la excepción, debo decir que quedo eternamente agradecido con todas las personas que además de ser mi guía también fueron mi soporte para continuar en esta ardua labor. A mi madre, Gloria, es la primera persona a la cual agradezco y sin la cual nunca hubiera podido lograr ninguna meta desde un principio. También quisiera expresar mi total gratitud a mis directores, Farid y Andrea, siempre valoraré toda su dedicación y compromiso con mi formación.

Extiendo además mis agradecimientos a mis compañeros del grupo de investigación TAYEA, a las personas del laboratorio de ingeniería ambiental del Colegio Mayor de Antioquia y al área de investigación de la planta de Aguas Claras de EPM. Cada uno de ellos desde su experiencia y conocimiento, aportó su granito de arena a la conclusión de este trabajo y a mi formación como magíster. Finalmente, agradezco al personal del proyecto del Esquema Híbrido de Poligeneración (contrato 2022-0666) de la convocatoria 890 y al Ministerio de Ciencias del gobierno nacional por el apoyo brindado a la realización de este trabajo de tesis.

Resumen

Adición de biochar a la digestión anaerobia para una adecuada valorización de biomasa residual

La digestión anaerobia es un proceso natural mediante el cual los microorganismos degradan la materia orgánica, esto ocurre en ausencia de oxígeno y sus productos son el biogás (CH_4 , CO_2 y trazas de otros gases) y una fase acuosa de sólidos suspendido. El funcionamiento de estos sistemas se encuentra fuertemente ligado a la estabilidad del medio en que coexisten los microorganismos, para esto se ha investigado la adición de materiales carbonosos tales como el biochar. El biochar es el producto de la conversión termoquímica de la biomasa en ausencia de oxígeno, su adición a la digestión anaerobia permite incrementar la capacidad buffer del medio, además de que disminuye la concentración de inhibidores y funciona como soporte para la formación de biopelículas. En el desarrollo de este trabajo se evaluaron las posibles mejoras en el rendimiento, la calidad y la estabilidad del biogás obtenidas por el uso del biochar en la digestión anaerobia. El biochar fue obtenido mediante pirólisis lenta a partir de cuesco de palma y residuos de poda, luego fue usado en ensayos de PBM a escala de laboratorio y en pruebas de digestión a escala piloto en un sistema UASB. La cuantificación del CH_4 se realizó con los métodos manométrico y volumétrico, además del ajuste de los resultados de PMB según modelos cinéticos determinados.

Se obtuvo un rendimiento del 30% de biochar de cuesco de palma a 550°C , además se determinó su estructura microporosa y su CIC de 2,37 meq/100g, cualidades idóneas para su adición en las pruebas de digestión anaerobia. En las pruebas PBM se obtuvo un aumento de entre 44% - 53% del volumen de CH_4 por gramo de sólidos volátiles (SV) en la digestión de celulosa (control positivo) y de 12,6% para residuos de restaurante. En el estudio cinético se obtuvieron ajustes con R^2 superiores a 0,99. En las pruebas UASB se observó un aumento de la remoción de SV por día del 80%, mientras que la producción diaria de CH_4 (l CH_4/d) incrementó en 67,4%. El porcentaje de CH_4 en el biogás aumentó un 14% tras la implementación del biochar, teniendo un pico máximo de 95% del combustible. Finalmente se identifican los efectos positivos de la adición de biochar de cuesco de palma en la digestión anaerobia de celulosa y residuos de restaurante, tanto en ensayos PBM a escala de laboratorio como en sistemas UASB a escala piloto.

Palabras clave: Pirólisis lenta, digestión anaerobia, biochar, Cuesco de palma, residuos de poda, PBM, UASB.

Abstract

Addition of biochar to anaerobic digestion for an adequate valorization of residual biomass

Anaerobic digestion is a natural process by which microorganisms degrade organic matter. This occurs in the absence of oxygen and its products are biogas (CH_4 , CO_2 and traces of other gases) and an aqueous phase of suspended solids. The functioning of these systems is strongly linked to the stability of the medium in which the microorganisms coexist, for which the addition of carbonaceous materials such as biochar has been investigated. Biochar is the product of the thermochemical conversion of biomass in the absence of oxygen. Its addition to anaerobic digestion allows increasing the buffering capacity of the medium, as well as decreasing the concentration of inhibitors and working as a support for biofilm formation. In the development of this work, it is intended to evaluate the possible improvements in the yield, quality and stability of biogas obtained using biochar in anaerobic digestion. The biochar was obtained by slow pyrolysis from palm kernel shell and pruning residues, then it was used in laboratory-scale PBM assays and in pilot-scale digestion tests in a UASB system. CH_4 quantification was performed using the manometric and volumetric methods, in addition to adjusting the PMB results according to certain kinetic models.

A 30% yield of palm kernel shell biochar was obtained at 550°C , in addition its microporous structure and its CIC of 2.37 meq/100g were determined, ideal qualities for its addition in anaerobic digestion tests. In the PBM tests, an increase of between 44% - 53% of the volume of CH_4 per gram of SV was obtained in cellulose digestion (positive control) and 12.6% for food waste. In the kinetic study, adjustments with R^2 higher than 0.99 were obtained. In the UASB tests, an 80% increase in volatile solids (VS) removal per day was obtained, while the daily production of CH_4 (l CH_4 /d) increased by 67.4%. The percentage of CH_4 in biogas increased by 14% after the implementation of biochar, reaching a maximum peak of 95% of the fuel. Finally, the positive effects of the addition of palm kernel shell biochar on the anaerobic digestion of cellulose and food waste are identified, both in laboratory scale PBM assays and in pilot scale UASB systems.

Keywords: Slow pyrolysis, anaerobic digestion, biochar, palm kernel shell, pruning residues, BMP, UASB.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Introducción	1
1. Marco teórico	3
1.1 Biochar.....	3
1.1.1 Contexto histórico	3
1.1.2 Definición de biochar	5
1.1.3 Biochar y otros materiales carbonosos	6
1.1.4 Tecnologías para la producción de biochar.....	9
1.1.5 Condiciones de operación	14
1.1.6 Propiedades del biochar y usos	15
1.2 Digestión anaerobia	17
1.2.1 Definición de digestión anaerobia	17
1.2.2 Parámetros operativos.....	17
1.2.3 Tecnologías para la digestión anaerobia	18
1.2.4 Digestión anaerobia con adición de biochar.....	19
2. Enfoque metodológico	21
2.1 Objetivos	21
2.2 Materiales	21
2.3 Metodología	22
2.3.1 Producción de biochar	22
2.3.2 Ensayos de digestión anaerobia a escala de laboratorio	23
2.3.3 Pruebas de digestión anaerobia a escala piloto	26
3. Resultados y análisis	29
3.1 Producción de biochar.....	29
3.2 Ensayos de digestión anaerobia a escala de laboratorio	31
3.2.1 Ensayos PBM para la digestión anaerobia con adición de biochar	32
3.2.2 Estudio cinético de la digestión anaerobia con adición de biochar	36
3.3 Pruebas de digestión anaerobia a escala piloto	39
4. Conclusiones y recomendaciones	43
4.1 Conclusiones.....	43
4.2 Recomendaciones.....	43
A. Anexo: modelos cinéticos aplicados al ensayo PBM	45
Bibliografía	50

Índice de figuras

Figura 1. ADE en la excavación arqueológica Hatahara, Manaus Brasil. Fotografía tomada por Manuel Arroyo-Kalin, tomada de [11].	4
Figura 2. Portada del documento de lineamientos de la EBC para la producción sostenible de biochar. Tomado de [16].	5
Figura 3. Carbón vegetal (a), biochar (b) y carbón activado (c). Adaptado de [26]–[28]....	8
Figura 4. Tipos de hornos. Adaptado de [29].	12
Figura 5. Tipos de retortas. Adaptado de [37].	13
Figura 6. Tipos de conversores. Tomado de [25], [37].	13
Figura 7. Tipos de reactores de lecho movedizo. Tomado de [39].	14
Figura 8. Propiedades del biochar y condiciones de operación para su optimización. Tomado de [32].	16
Figura 9. Tipos de digestores: Cúpula fija (izquierda) y campana flotante (derecha). Tomado de [48].	18
Figura 10. Tipos de digestores: Tubular (izquierda) y pozo séptico (derecha). Tomado de [48], [49].	19
Figura 11. Tipos de montaje PBM para la medición de gases: a) Manométrico, b) Volumétrico y c) Manométrico OxiTop. Adaptado de [65].	24
Figura 12. Sistema UASB, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia. Elaboración propia.	27
Figura 13. Distribución de tamaño de poro para biochar de cuesco de palma producido a diferentes temperaturas. Elaboración propia.	30
Figura 14. Distribución de tamaño de poro para biochar de residuos de poda producido a diferentes temperaturas. Elaboración propia.	31
Figura 15. PBM obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración única de biochar. Control negativo (A1, A2 y A3), celulosa de control (C1, C2 y C3), celulosa con biochar (CB1, CB2 y CB3), residuo de restaurante (R1, R2 y R3) y residuo con biochar (RB1, RB2 y RB3). Elaboración propia.	33
Figura 16. PBM promedio obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración única de biochar. Elaboración propia.	33
Figura 17. PBM obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración variable de biochar. Control negativo (I1, I2 e I3), residuo solo (R1, R2 y R3), residuo con 0,5 g de biochar (RB0,5-1, RB0,5-2 y RB0,5-3) residuo con 1,25 g de biochar (RB1-1, RB1-2 y RB1-3), residuo con 2,5 g de biochar (RB2-1, RB2-2 y RB2-3), residuo con 3,73 g de biochar (RB3-1, RB3-2 y RB3-3) y residuo con 5 g de biochar (RB5-1, RB5-2 y RB5-3). Elaboración propia.	34

Figura 18. PBM promedio obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración variable de biochar. Elaboración propia.....	35
Figura 19. PBM obtenido para la digestión anaerobia de celulosa con concentración única de biochar. Control negativo (A1 y A2), celulosa de control (C1 y C2) y celulosa con biochar (CB1 y CB2). Elaboración propia.	35
Figura 20. PBM promedio obtenido para la digestión anaerobia de celulosa con concentración única de biochar. Elaboración propia.	36
Figura 21. Ajuste de los datos de la muestra CB del ensayo 1 con MG. Elaboración propia.	38
Figura 22. Ajuste de los datos de la muestra RB2 del ensayo 2 con MR. Elaboración propia.	39
Figura 23. Ajuste de los datos de la muestra CB del ensayo 3 con MG. Elaboración propia.	39
Figura 24. Remoción de sólidos en sistema UASB. Elaboración propia.....	40
Figura 25. Volumen de gas total y de CH ₄ a condiciones estándar en sistema UASB, antes y después de la adición de biochar (línea punteada). Elaboración propia.	41
Figura 26. Ajuste de los datos de la muestra A del ensayo 1 con MG. Elaboración propia.	45
Figura 27. Ajuste de los datos de la muestras C y CB del ensayo 1 con ML y MG respectivamente. Elaboración propia.	45
Figura 28. Ajuste de los datos de la muestras R y RB del ensayo 1 con MR. Elaboración propia.....	46
Figura 29. Ajuste de los datos de la muestra I del ensayo 2 con MR. Elaboración propia.....	46
Figura 30. Ajuste de los datos de la muestras R, RB0,5 y RB1 del ensayo 2 con MR. Elaboración propia.	47
Figura 31. Ajuste de los datos de la muestras RB2, RB3 y RB5 del ensayo 2 con MR. Elaboración propia.	48
Figura 32. Ajuste de los datos de la muestra A del ensayo 3 con MR. Elaboración propia.	48
Figura 33. Ajuste de los datos de la muestras C y CB del ensayo 3 con MG. Elaboración propia.....	49

Índice de tablas

Tabla 1. Rendimiento de carbón según tipo de horno. Adaptado de [12].	9
Tabla 2. Emisiones de gases según tipo de control de hornos. Adaptado de [12].	10
Tabla 3. Distribución de productos según tecnología de carbonización. Adaptado de [32], [36].	11
Tabla 4. Modelo de cálculo del PBM. Tomado de [65], [69].	25
Tabla 5. Principales modelos cinéticos aplicables a la digestión anaerobia. Tomado de [71].	26
Tabla 6. Modelo de cálculo para determinar el PBM con el método manométrico. Adaptado de [69].	28
Tabla 7. Análisis elemental de las biomásas usadas en la producción de biochar. Elaboración propia.	29
Tabla 8. Rendimiento de biochar obtenido en las pruebas de pirolisis lenta de cuesco de palma y residuos de poda. Elaboración propia.	30
Tabla 9. Capacidad de intercambio catiónico de biochar de cuesco de palma elaborado a diferentes temperaturas. Elaboración propia.	31
Tabla 10. Sólidos volátiles del inóculo y los sustratos de los ensayos de digestión anaerobia. Elaboración propia.	32
Tabla 11. Parámetros calculados con el modelos de Gompertz para los ensayos PBM de digestión con biochar.	36
Tabla 12. Parámetros calculados con el modelos Logístico para los ensayos PBM de digestión con biochar.	37
Tabla 13. Parámetros calculados con el modelos de Roediger para los ensayos PBM de digestión con biochar.	37

Introducción

El crecimiento poblacional acelerado conlleva a una serie de desafíos en términos de sostenibilidad, entre los que se destacan la generación de residuos sólidos y su creciente tendencia. Ya sea por las actividades agroindustriales o por el mero quehacer doméstico es casi inevitable generar material de desecho, el cual si no tiene una adecuada cadena de disposición y reciclaje puede ocasionar problemas ambientales, económicos e incluso sociales. Los métodos de gestión actual de estos residuos (rellenos sanitarios, incineración, etc.) se encuentran lejos de ser una solución definitiva y su sobreexplotación ocasiona desastres ambientales/sociales, reducción de la vida útil de los mismos y desperdicio de materiales de bajo costo con alto potencial energético [1], [2]. Un porcentaje importante de estos residuos se compone de material orgánico (o biomasa residual), el cual presenta mayor dificultad de manejo, disposición final y reutilización debido a su naturaleza biodegradable. En 2019 en el departamento de Antioquia se generaron en promedio 2648 Ton/día de residuos, de los cuales 65% eran materia orgánica; Medellín como el principal centro urbano de esta región aportó 660 mil Ton de residuos sólidos [3], donde 59% aproximadamente pertenecen a la fracción orgánica [4].

El potencial energético de la biomasa residual constituye una gran oportunidad en términos de valorización, esto debido a que mediante su transformación se pueden obtener combustibles y productos de valor agregado. En Colombia se reporta un potencial teórico energético de 149,4 TJ/año de biomasa residual (2020) [5]. Además, los procesos asociados a la valorización de esta componen un ciclo de carbón biogénico, el cual no aumenta las emisiones de CO₂ al ambiente como si lo hacen otros combustibles [6]. Existen varias alternativas para la valorización de los desechos orgánicos, entre las cuales cobra relevancia la digestión anaerobia (Capítulo 1.2) y la producción de biochar (Capítulo 1.1). Ambas tecnologías con madurez tecnológica que permiten ser acopladas mediante la adición del material carbonoso en la biodigestión, esto para mejorar la estabilidad del medio y obtener diversas mejoras al proceso [7]. De esta manera se identifica la necesidad de contribuir a la investigación de los procesos híbridos biológicos y termoquímicos de aprovechamiento de las biomásas residuales.

El objetivo general de este trabajo es “Evaluar las posibles mejoras en el rendimiento, la calidad y la estabilidad del biogás obtenido por el uso del biochar en la digestión anaerobia realizada en reactores a escala de laboratorio (capacidad de 1 litro) y a escala piloto (capacidad de 50 litros)”, para lo cual se abarcaron 3 etapas de desarrollo referentes a la producción de biochar (Capítulo 2.2.1), la elaboración de ensayos de Potencial Bioquímico de Metano – PBM con adición de biochar (Capítulo 2.2.2) y la realización de pruebas de

digestión anaerobia en un sistema de flujo ascendente – UASB igualmente con incorporación de biochar (Capítulo 2.2.1). La biomasa utilizada para la producción de biochar fue cuesco de palma y el sustrato para los experimentos de digestión anaerobia fueron los residuos de restaurante (Capítulo 2.1).

Las contribuciones al ámbito científico que se realizaron durante esta investigación abarcan la obtención de información experimental y su análisis. En la producción de biochar se pretende determinar el rendimiento y la caracterización del producto obtenido a partir de pirólisis de biomásas determinadas (residuos de poda y cuesco de palma), por su parte en los ensayos de PBM se busca observar y documentar los posibles efectos positivos que tiene la adición de biochar en la digestión anaerobia de los sustratos específicos (celulosa y residuos de restaurante). En el sistema UASB se evaluarán también las mejoras generadas por el biochar en términos de incremento de calidad y cantidad de producto generado (biogás), esto para el caso específico de la digestión de residuos locales de restaurante. Adicionalmente, la formación profesional a nivel de posgrado en la cual se enmarca este trabajo es considerada un aporte al ecosistema científico nacional, así como todas las futuras investigaciones que puedan iniciar a partir de este precedente.

Esta investigación se realizó en el marco del proyecto “Esquema híbrido de poligeneración (Termoquímico – Biológico) para la sustitución de fósiles a partir de residuos orgánicos”, el cual fue seleccionado en la convocatoria 890 del Ministerio de Ciencias para ser financiado. Dentro de la dinámica del proyecto, la realización de esta tesis contribuirá a la determinación de los beneficios de la integración de los procesos termoquímicos (producción de biochar) y biológicos (digestión anaerobia) para la obtención de productos energéticos y de valor agregado, al mismo tiempo que se contribuye a la generación de conocimiento nuevo.

1. Marco teórico

1.1 Biochar

El biochar es un residuo carbonoso proveniente del tratamiento térmico de la biomasa (v.g. residuos de poda o residuos agroindustriales), sus propiedades particulares permiten una amplia gama de aplicaciones en la agricultura, la remoción de contaminantes, la producción energética, el desarrollo de biomateriales, entre otras. A través de los años ha sido estrechamente relacionado con el carbón vegetal (charcoal en inglés) y con otros materiales ricos en carbono gracias a la similitud que guarda en apariencia y en desarrollo histórico. Su concepto ha sido desarrollado por diferentes autores y en distintos contextos investigativos, lo cual conlleva a que no se cuente con una definición estricta de biochar, sino más bien una serie de concepciones determinadas por su composición, propiedades o usos finales.

1.1.1 Contexto histórico

La discusión sobre el material llamado propiamente biochar se origina principalmente en las investigaciones en torno a los suelos antropogénicos altamente fértiles ricos en materia orgánica pirogénica, las tierras que componen estos suelos se denominan ADE (Amazonian Dark Earths) [8]. La creación de las ADE o Terra Preta do Indio es uno de los primeros casos de uso de materiales carbonosos en suelos de los cuales se tiene evidencia; las civilizaciones precolombinas usaron para esto técnicas de corte y carbonizado (slash-and-char) y aunque no se sabe a ciencia cierta si su producción fue accidental o con fines agrícolas, estas han mantenido una alta fertilidad (elevada disponibilidad de nutrientes y alto contenido de materia orgánica) durante cientos o miles de años después de que fueron abandonados por las poblaciones que causaron su aparición [9]. Análisis arqueológico determinaron que suelos enriquecidos con biochar (ADE) en la cuenca del Amazonas son procedentes del 8000 a.C. [10], en la Figura 1 se puede ver el corte de un suelo ADE procedente de la excavación arqueológica Hatahara cerca de Manaus, Brasil [11].



Figura 1. ADE en la excavación arqueológica Hatahara, Manaus Brasil. Fotografía tomada por Manuel Arroyo-Kalin, tomada de [11].

En el pasado el biochar era comúnmente conocido como carbón vegetal (charcoal) haciendo casi imposible separar la historia de estos dos sólidos carbonosos [12], [13]. Históricamente el carbón vegetal proveniente de cáscara de arroz y cenizas de diferentes tipos eran utilizadas ampliamente en la enmienda de suelos en el Este de Asia. La descripción más antigua data del año 1697 donde Yasusada Miyazaki relata en su libro “Enciclopedia de la Agricultura” (“Nogyo Zensho”) como la biomasa residual carbonizada era mezclada con excrementos y posteriormente almacenada durante un tiempo, luego tras su aplicación podía mejorar la productividad de cualquier cultivo [14]. En el siglo XIX, Young (1804) reportó aumentos en el ingreso agrícola con la práctica de amontonar la tierra de cultivo sobre materia orgánica quemada (generalmente turba), Trimble (1851) compartió observaciones del aumento del crecimiento de la vegetación en varias granjas tras la aplicación de polvo de carbón y Justus Liebig (1878) describió que en China al cubrir biomasa residual con tierra y prenderle fuego durante varios días se fabricaba una tierra negra que mejoraba el vigor de las plantas [12]. Luego en el siglo XX, Retan (1915) realizó una de las primeras investigaciones sobre el efecto del biochar en el crecimiento de plántulas; Morley (1927) describió en el primer número de la revista “The National Greenkeeper” las propiedades adsorbentes del carbón y detalla su capacidad para retener agua, gases y soluciones en el suelo; Tryon (1947) evaluó el impacto de la adición de biochar en la química de los suelos; y en Japón durante los primeros años de la década de los 80’s se intensifican significativamente las investigaciones sobre biochar [12].

La caracterización de los carbones también tuvo desarrollos tempranos, los materiales ricos en carbono (C) con estructuras organizadas (tipo grafito) comenzaron a ser estudiados en la década de 1920 mediante la difracción de rayo X, sin embargo, solo fue hasta la década de los 40’s cuando conducidos por la química y cristalografía Rosalind Franklin se realizaron los primeros estudios exitosos de la materia orgánica más irregular (tipo biochar) [12]. En la actualidad los estudios sobre biochar se encuentran bien diferenciados de los estudios sobre otros materiales carbonosos, de forma similar sus tecnologías de producción y su caracterización.

1.1.2 Definición de biochar

Actualmente no existe una definición única del biochar, varios autores y asociaciones han definido este material según su tecnología de fabricación, sus condiciones de producción, sus propiedades y sobre todo su aplicación. Si bien guarda similitud con otros materiales obtenidos mediante tratamiento térmico y ricos en carbono, la contextualización moderna permite en cierta medida distinguirlo. La IBI (International Biochar Initiative) tiene como definición “El biochar es un material sólido obtenido de la conversión termoquímica de carbonización de biomasa en ambientes limitados en oxígeno”, que dicho en palabras más técnicas se refiere al producto de la descomposición térmica de material orgánico (biomasa como madera, estiércol u hojas) con un suministro limitado de oxígeno y a temperaturas menores a 700 °C [15]. Según las pautas del EBC (European Biochar Certificate) “el biochar es una sustancia heterogénea rica en carbono aromático y minerales. Se produce por pirólisis de biomasa obtenida de forma sostenible en condiciones controladas con tecnología limpia y se utiliza para cualquier propósito que no implique su rápida mineralización a CO₂ y eventualmente puede convertirse en una enmienda del suelo”. Bajo el concepto de esta certificación (ver Figura 2) los productos carbonosos solo pueden ser llamados biochar si se elaboran mediante pirólisis a condiciones determinadas (contándose a la gasificación como parte del espectro de la pirolisis) y cumplen con las características adicionales de producción, calidad y uso ambientalmente sostenibles, se excluyen entonces los productos sólidos de la torrefacción, la carbonización hidrotermal y la producción de coque [16].

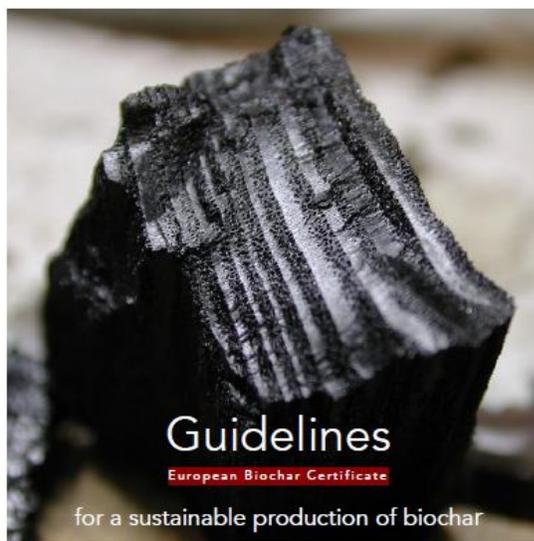


Figura 2. Portada del documento de lineamientos de la EBC para la producción sostenible de biochar. Tomado de [16].

Lehmann et al. [12] define el biochar como “el producto rico en carbono obtenido cuando la biomasa, como la madera, el estiércol o las hojas, se calienta en un recipiente cerrado con poco o ningún aire disponible”. Particularmente este autor también define la diferencia específica entre el biochar y el carbón vegetal según su uso final, si el material carbonoso

cumple la definición y se usa como combustible o para la producción de energía entonces se clasificará como carbón vegetal, mientras que si se usa en secuestro de carbono y manejo ambiental será biochar. En el informe presentado por Verheijen et al. [17] se define el biochar como “carbón vegetal (biomasa que ha sido pirolizada en un ambiente sin oxígeno o con poco oxígeno) para el cual, debido a sus propiedades inherentes, existe un consenso científico de que se espera que la aplicación al suelo en un sitio específico secuestra de manera sostenible carbono y al mismo tiempo mejorar las funciones del suelo (bajo manejo actual y futuro), mientras se evitan los efectos perjudiciales a corto y largo plazo para el medio ambiente en general, así como para la salud humana y animal”, denotando que el biochar como material se define solo como carbón vegetal para su aplicación en suelos. Para Keiluweit et al. [18] el residuo sólido de la combustión incompleta de vegetación que se agrega continuamente a los suelos y sedimentos debido la contaminación antropogénica y las nuevas estrategias de secuestro de carbono se define como biochar. Particularmente, Sohi & Shackley [19] definen el biochar como “el sólido carbonoso poroso producido por conversión termoquímica de materiales orgánicos en una atmósfera empobrecida en oxígeno que tiene propiedades fisicoquímicas adecuadas para el almacenamiento seguro y a largo plazo de carbono en el medio ambiente y, potencialmente, la mejora del suelo”. Sohi et al. [20] determina que a diferencia del carbón vegetal, el biochar se encuentra mal definido, generalmente se asocia sólidos ricos en C derivados de biomasa destinado específicamente a su aplicación al suelo, es decir, según su finalidad. Este concepto también se puede extender a otros materiales carbonosos producidos en condiciones más y menos controladas con y sin exclusión total de oxígeno, como el carbón vegetal convencional.

Las definiciones reportadas hasta el momento mantienen puntos en común que permiten la construcción de un concepto práctico de biochar para su utilización de ahora en adelante en este trabajo de tesis. El método de producción aceptado por la mayoría de los autores es la conversión termoquímica con deficiencia de oxígeno o en ausencia total del mismo, manteniendo independencia de la tecnología que se use (pirólisis, gasificación, etc.). Las condiciones específicas de producción (temperatura por ejemplo) son variadas, por esa razón no se acogen rangos en particular. Los usos y aplicaciones para el biochar en la actualidad no se limitan a la remediación de suelos, afirmación que también se valida más adelante, por esta razón su definición no se debe apegar tampoco a su disposición final. En conclusión, se puede definir el biochar como un material rico en carbono proveniente de la conversión termoquímica de la biomasa en ausencia de oxígeno y cuyas propiedades físicas y químicas particulares le permiten ser aplicado en diferentes usos de las ciencias agrícolas, energéticas, químicas, etc.

1.1.3 Biochar y otros materiales carbonosos

Existen otros materiales que guardan gran parecido con el biochar y que en algunos casos son llamados erróneamente de esta forma, ejemplo de esto son los materiales carbonáceos pirolíticos PCM (Pyrogenic Carbonaceous Materials) en general, los cuales se definen como todo material que es producido por conversión termoquímica y contienen

algo de carbono orgánico. Los PCM son de especial interés debido a que en las últimas décadas dejaron de ser considerados solamente fuentes de energía o desechos de procesos y empezaron a ser vistos como productos secundarios con valor agregado [8], entre los principales materiales carbonosos están el carbón vegetal (charcoal), el biochar y el carbón activado, los cuales tienen múltiples aplicaciones en la industria, la investigación y la vida cotidiana. Particularmente estos 3 materiales tienen un aspecto parecido entre sí (ver Figura 3), sus composiciones elementales son similares y tienen prevalencia de enlaces químicos sp^2 , aun así se definen de formas diferentes [8].

El carbón vegetal se define como madera carbonizada usada principalmente como combustible o como elemento reductor en algunas industrias (producción del acero) [8]. En grandes cantidades se produce en autoclaves industriales que permiten además la obtención de productos secundarios (vinagre de madera, ácido acético, aromas de humo) y el tratamiento de los escapes de forma adecuada con el medio ambiente[21]; a pequeña escala se produce a con tecnologías artesanales como montículos de tierra que no tratan los gases de escape y generan inconvenientes para la salud y el medio ambiente debido a las emisiones de CO , CH_4 , partículas finas y compuestos orgánicos volátiles [22].

El biochar es usado para secuestro de carbono [16], por esto si el residuo carbonoso es usado como combustible y su carbono se transforma en CO_2 (oxidación) este clasifica como carbón vegetal [8]. El carbón activado se definió inicialmente como “cualquier forma de carbón capaz de adsorción” [23], es producido a partir de cualquier fuente de carbono (fósil, residual o renovable) y diseñado para ser adsorbente de contaminantes en gases y líquidos [24]; así, se define a este como un retenedor de contaminantes sin exigencias en cuanto a la sostenibilidad de su producción ni al destino del carbono después de su uso. La definición del carbón activado se asemeja a la del biochar cada día más, ambos materiales se utilizan en la remediación de suelos, captura de carbono y en la retención de contaminantes debido a sus propiedades similares [8]. El material particulado fino generado a partir del biochar, carbón vegetal o carbón activado (disperso en una fase gaseosa) se denomina hollín (soot) [25].



Figura 3. Carbón vegetal (a), biochar (b) y carbón activado (c). Adaptado de [26]–[28].

Gran parte de los materiales carbonáceos provienen en alguna medida de la biomasa, incluso el carbón mineral (coal), la turba y el lignito, estos son carbones diferentes a los PCM y se generan a través del proceso de coalificación de los restos orgánicos de flora y fauna de hace millones de años y se les considera de origen fósil [8]. Cuando un material carbonáceo se produce de forma natural (en corto plazo), se le conoce como materia orgánica pirogénica natural PyOM (Natural Pyrogenic Organic Matter) o “carbono pirogénico en suelos”, este es un componente omnipresente de la materia orgánica del suelo y se origina a partir de los incendios de vegetación en su mayoría [8]. Los PYOM forman un sumidero para el ciclo de carbono global, efecto deseado cuando se adicionan PCM a los suelos. Particularmente, el Char es un material que resulta de la combustión incompleta de biomasa y es de origen natural o antropogénico, en algunos estudios se usa como sinónimo de los PyOM [25]. También se define el Black Carbon, que es probablemente el término más usado para referirse a los PCM o PyOM particulados dispersos en el ambiente (atmósfera, cuerpos de agua, suelos y sedimentos), puede ser de origen antropogénico (combustión de fósiles u hollín) o natural (incendios de vegetación) [25], [29].

Los materiales carbonosos pirogénicos se pueden producir a partir de varias materias primas más allá de la biomasa o las fuentes de carbono fósil, por ejemplo huesos, lodos de tratamiento de aguas y llantas de desecho. Debido al bajo contenido de carbono, los productos obtenidos a partir de huesos y lodos no pueden clasificarse como carbón activado o biochar según algunas de las definiciones establecidas [8], pero estos materiales pueden usarse como absorbentes y/o enmiendas del suelo. Sin embargo, para los lodos de depuradora y especialmente para los neumáticos de desecho también existen considerables preocupaciones de sostenibilidad, especialmente el alto contenido de metales pesados que no permitirían clasificarlos como biochar [16]. Adicionalmente, el coque (coke) es un residuo carbonoso proveniente del tratamiento térmico del petróleo o

de otros tipos de carbón. En la industria metalúrgica se produce coque mediante la carbonización de carbón mineral de cierto rango (o mezclas) a temperaturas superiores a los 1400 K [30].

1.1.4 Tecnologías para la producción de biochar

Los primeros intentos de la humanidad por producir materiales carbonosos de forma controlada dieron como resultado la obtención de diferentes tipos de carbones y productos secundarios, de esta manera el carbón vegetal y el biochar se generaron de forma indistinta en los mismos equipos. Hoyos en el suelo y montones de tierra fueron los primeros hornos rudimentarios para la producción de carbón vegetal, en los que se usaba generalmente madera y el avance del proceso era medido con el color del humo emanado; el humo blanco indicaba que estaba ocurriendo un secado en el horno, el humo amarillo significaba pirolisis y con el humo azul se podía concluir que la conversión de la madera a carbón ya se había terminado [12]. El siguiente paso en el desarrollo tecnológico fue impulsado por la necesidad de aumentar los rendimientos de sólido y aminorar los tiempos de producción que podía ser de varios días, para esto se reemplazan los hoyos y montones de tierra por hornos de ladrillo, metal y concreto, los cuales permitían definir mejor las zonas de combustión y pirolisis (procesos inherentes a los hornos rudimentarios) mediante el paso controlado en aire en ciertas zonas de los dispositivos [12]. Como se muestra en la Tabla 1 el rendimiento de carbón en esta nueva generación de hornos es mayor que en los primeros sistemas.

Tabla 1. Rendimiento de carbón según tipo de horno. Adaptado de [12].

Tipo de Horno	Rendimiento de carbón [%]
Hoyo	12,5-30
Montículo	2-42
Ladrillo	12,5-33
Acero portátil (TPI)	18,9-31,4
Concreto (Missouri)	33

En tiempos posteriores se desarrolló el horno de solera múltiple, equipo que opera de forma continua y garantiza ventajas en la eficiencia energética y menor impacto ambiental en comparación con sus predecesores que funcionaban en batch [12]. La reducción de emisiones contaminantes al aire de los hornos continuos respecto a los sistemas batch se muestra en la Tabla 2.

En adelante las tendencias en la producción de biochar se centraron en resolver los problemas de ineficacia energética y alta generación de contaminantes al ambiente, siendo algunas de las principales metas de investigación: la alimentación continua de los equipos, en contraposición de la operación por lotes que tiene más pérdidas energéticas y genera más polución; la operación exotérmica sin infiltración de aire, que aumenta la eficiencia energética y el rendimiento de biochar; la recuperación de productos secundarios, para

reducir emisiones contaminantes y mejorar el rendimiento económico del proceso; el control de las condiciones de operación, para obtener propiedades determinadas en el biochar y controlar el rendimiento de subproductos; y la flexibilidad de la alimentación, permitiendo el uso no solo de madera sino también de biomasa herbácea (v.g. residuos de cultivos y hierbas) para la producción de biochar [12].

Tabla 2. Emisiones de gases según tipo de control de hornos. Adaptado de [12].

	CO [g/kg]	CH4 [g/kg]	NMHC [g/kg]	TSP2 [g/kg]
Batch descontrolado	160-179	44-57	7-60	197-598
Batch con poco control	24-27	6,6-8,6	1-9	27-89
Control continuo	8,0-8,9	2,2-2,9	0,4-3,0	9,1-30

NMHC: Hidrocarburo diferente de metano

TSP: Partículas suspendidas totales

La materia orgánica carbonizada puede tener diferentes propiedades químicas y físicas dependiendo de la tecnología que se use para su producción. En lo que respecta al biochar se tienen varios procesos para su elaboración que garantizan las condiciones térmicas y la deficiencia de oxígeno necesarias por definición, estas son torrefacción, pirólisis (lenta, intermedia y rápida), gasificación, carbonización hidrotérmica y carbonización flash [31]. La pirólisis se caracteriza por ser la descomposición térmica de un combustible a elevadas temperaturas sin la adición de oxígeno externo, sus etapas comprenden el secado (liberación de agua) y la desvolatilización (formación de gases permanentes y compuestos orgánicos condensables), junto con el craqueo y la polimerización de la fase gaseosa (reacciones que pueden alterar todo el espectro de productos obtenidos) [31]. Adicional al sólido carbonoso de interés en este trabajo (biochar), la pirólisis tiene también como productos principales gases permanentes (como CO₂, CO, CH₄ y H₂) y una o dos fases líquidas (agua y alquitranes) [32]. Como se muestra en la Tabla 3, se puede clasificar la pirólisis según la temperatura a la que se lleva a cabo y el tiempo de residencia de la fase sólida o gaseosa (rápida, intermedia y lenta) [33], [34]. La torrefacción es un caso especial de pirólisis caracterizado por tener un rango de temperatura de entre 200°C y 300°C, su objetivo es retener y concentrar la mayoría del contenido energético en el sólido al mismo tiempo que se mejoran sus propiedades (v.g. triturbabilidad) [32].

La gasificación es un proceso de conversión termoquímica donde la biomasa es oxidada parcialmente a temperaturas alrededor de los 800°C, este puede ser a presión ambiental o elevada y como su nombre lo indica su principal producto es el gas, el biochar es un producto secundario [31]. Las etapas de su proceso son secado (relacionada a la pirólisis o adicional a esta), pirólisis (desvolatilización), oxidación parcial (reacciones de sólido gas) y combustión del sólido remanente [35]. Al igual que en los hornos de biochar convencionales, en la gasificación se adiciona oxígeno al proceso para la oxidación parcial y la combustión, en ocasiones logrando la operación autotérmica mediante el aprovechamiento del calor generado, por esta razón el funcionamiento de los hornos

convencionales se asemeja más a la gasificación que a la pirólisis (tecnología más usada) [12]. En la carbonización hidrotérmica una suspensión de biomasa en agua es tratada a temperaturas elevadas (180 – 220°C) y presiones superiores a la atmosférica durante varias horas, esta tecnología es también conocida como la pirólisis húmeda y sus productos principales son sólido, líquido y gas [31]. Por otro lado, la carbonización flash de biomasa se lleva a cabo con el calentamiento rápido a altas presiones (1 – 2 MPa) de la parte inferior de un lecho empacado, el calor se mueve de forma ascendente en contra corriente al flujo del agente gasificante; los principales productos son la fase gaseosa y el sólido [31]. En la Tabla 3 se presenta el rendimiento de las diferentes tecnologías para la producción de biochar mencionadas, se evidencia que el producto sólido obtenido en gasificación y pirólisis rápida es significativamente más bajo comparado con el de la torrefacción, la pirólisis lenta, la carbonización hidrotérmica y la carbonización flash.

Tabla 3. Distribución de productos según tecnología de carbonización. Adaptado de [32], [36].

Tecnología	Condiciones	Líquido [% m/m]	Gas [% m/m]	Biochar [% m/m]	C en producto [% m/m]	C producto/ C biomasa
Torrefacción	Temperatura: ~ 290°C Tiempo de residencia: 10 - 60 min			61 - 84	51 - 55	0.67 - 0.85
Pirólisis lenta	Temperatura: ~ 400 - 500°C Tiempo de residencia: > 5 min	30 (70 agua)	35	~ 30 - 35	95	~ 0,58
Pirólisis intermedia	Temperatura: ~ 500°C Tiempo de residencia: ~ 10 - 20 s	50 (50 agua)	30	20		
Pirólisis rápida	Temperatura: ~ 500°C Tiempo de residencia: ~ 1 s	75 (25 agua)	13	12 - 26	74	0.2 - 0.26
Gasificación	Temperatura: > 750°C Tiempo de residencia: ~ 10 - 20 s	5	85	~ 10		

Carbonización hidrotérmica	Temperatura: ~ 180 - 250°C Tiempo de residencia: ~ 1 - 2 h	< 66	< 70	~ 0,88
Carbonización flash	Temperatura: ~ 300 - 600°C Tiempo de residencia: < 30 min	37	~ 85	~ 0,65

Según la tecnología, diferentes equipos pueden ser adaptados y utilizados para la producción de biochar, particularmente para la pirólisis lenta e intermedia los dispositivos más comunes se pueden clasificar en tres tipos: hornos, retortas (retorts) y conversores (converters) [37]. Los hornos hacen referencia al mecanismo clásico de transformación de madera en carbón vegetal y/o biochar, entre estos los más comúnmente usados son los hornos de tierra (hoyo o montículo), los de ladrillo, concreto o metal, que a su vez pueden ser estilo brasileño, argentino, Missouri o TPI [37]. Las variedades de hornos difieren no solo en la su material de construcción sino también en su geometría, distribución de espacio y formas de producción de materiales carbonosos, las variedades mencionadas se pueden observar en la Figura 4. Las retortas están diseñadas para operar con materiales de mayor dimensión, por ejemplo leños de madera de hasta 30 cm de largo y 18 cm de ancho, casi siempre en operación batch o semicontinuo [37]. Los estilos más comunes son los sistemas los reactores de vagón, el Carbo twin retort, el Lambiotte French SIFIC y el proceso Lurgi, dispositivos que se pueden ver en la Figura 5. Los conversores están diseñados para trabajar con tamaños de partículas más pequeños que las retortas y se asocian a procesos continuos de pirólisis intermedia y rápida, con estos se transforman materiales como pellets de madera, biomasa agroindustrial (caña de azúcar v.g.) y residuos de la industria maderera [36]–[38]. Los reactores de este tipo más comúnmente usados son los pirolizadores de tambor, los horno rotatorios, los pirolizadores de tornillo (o auger), los lechos fluidizados o movedizos, los hornos Herreshoff y los hornos pirolíticos de paletas y/o vacío, algunos de estos dispositivos se pueden ver en la Figura 6.



Figura 4. Tipos de hornos. Adaptado de [29].

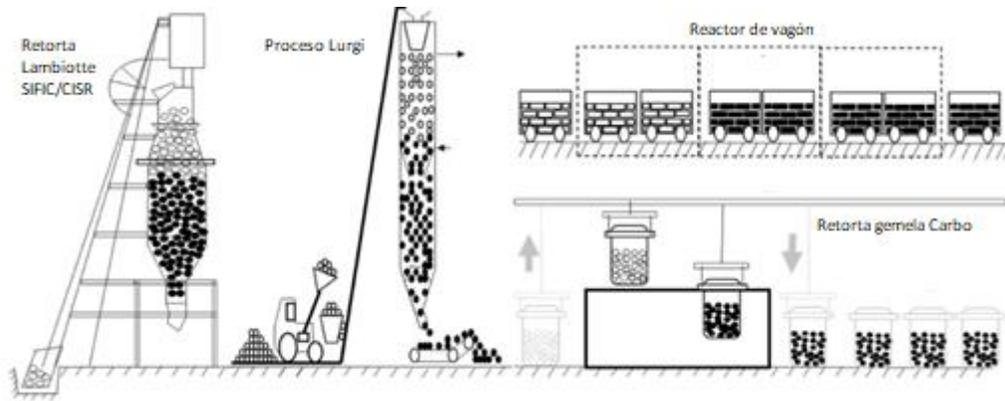


Figura 5. Tipos de retortas. Adaptado de [37].

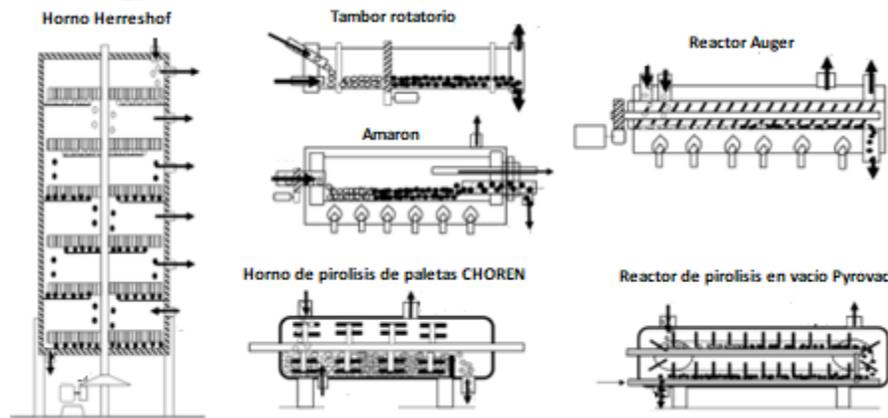


Figura 6. Tipos de convertidores. Tomado de [25], [37]

El proceso de gasificación depende del contacto entre las fases sólida y gaseosas que intervienen en la conversión termoquímica. Según dicha interacción se puede clasificar esta tecnología en lecho movedizo, lecho fluidizado y de flujo de arrastre [35]. Los gasificadores de lecho movedizo hacen referencia a los procesos por lotes (batch) o semicontinuos, en los cuales se tiene una cama de partículas sólidas a través de la cual circula un agente gasificante. Por efecto de la gravedad el lecho desciende a medida que se va consumiendo, según la dirección de este flujo y el de la fase gaseosa, estos dispositivos se pueden dividir en flujo contracorriente, paralelo y cruzado [39], así como se puede ver en la Figura 7. En los lechos fluidizados se suspende la fase sólida en la gaseosa hasta que es consumida, mientras que los productos salen del reactor rápidamente. De esta manera se puede dar elevadas velocidades de reacción y buenas condiciones de contacto para las reacciones heterogéneas [35], [39]. En los gasificadores de flujo de arrastre la biomasa cae por acción de la gravedad hacia el reactor el cual está a temperaturas superiores a la de fusión de las cenizas, de esta manera solo se obtiene escoria como producto secundario y el gas queda libre de partículas y alquitranes [35], [39].

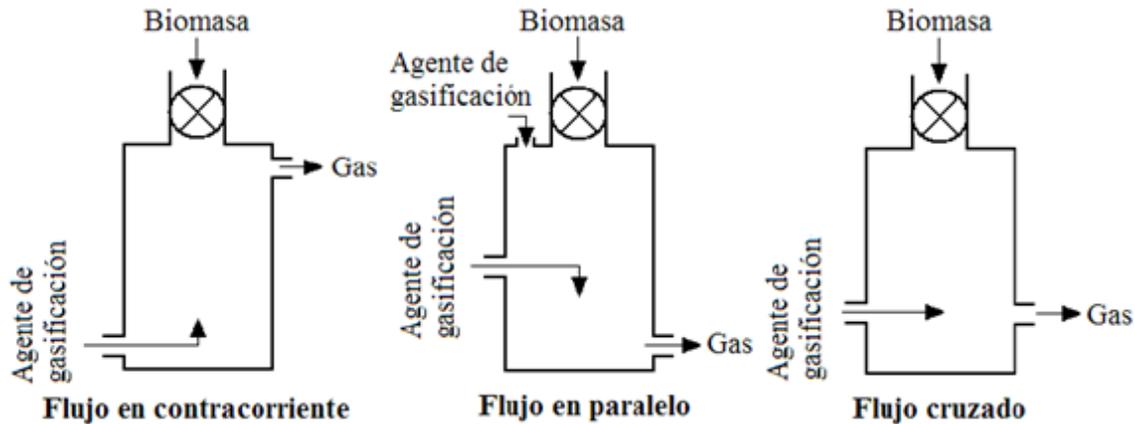


Figura 7. Tipos de reactores de lecho movedizo. Tomado de [39]

1.1.5 Condiciones de operación

Las características del biochar producido están dadas por variables intencionales y no intencionales, esto de forma independiente en muchos casos a la tecnología seleccionada. Las intencionales se refieren a los cambios en las condiciones de operación que pueden ser controladas, como por ejemplo el cambio en la temperatura de pirólisis para obtener diferentes rendimientos de productos sólidos; por su parte las variables no intencionales son los cambios imprevistos en la operación como la heterogeneidad en las cualidades de una biomasa o las condiciones de operación difíciles de controlar (v.g. velocidad de calentamiento) [19]. En general, las propiedades de la materia prima (carbono total, carbono fijo, contenido de minerales, etc.) y las condiciones de operación (temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de retención) determinan el rendimiento y las propiedades del biochar [40].

Las propiedades de la biomasa más influyentes en la estabilidad del biochar producido son la composición bioquímica, el contenido mineral (inorgánicos) y el tamaño de partícula [41]. La composición bioquímica se refiere inicialmente al contenido lignocelulósico de un material, siendo la lignina el componente más estable de la biomasa seguido de la celulosa y hemicelulosa. Altos contenidos de lignina ocasionan un alto contenido de carbono aromático en el biochar y una menor velocidad de mineralización de carbono, esto produce que el biochar obtenido a partir de maderas sea más estable que el resultante de hierbas, lodos y residuos agroindustriales. Para temperaturas de pirólisis superiores a 550°C este efecto deja de ser representativo [41]. El contenido de minerales puede aumentar o disminuir la estabilidad del biochar, por ejemplo, aunque la presencia de elementos alcalinos y alcalinotérreos en la biomasa puede mejorar la reactividad por efecto catalítico, también disminuyen la estabilidad del producto. El tamaño de partícula de la materia prima determina en gran medida el tamaño del biochar, partículas grandes tienden a aumentar el rendimiento de sólido en la pirólisis y prolongan el tiempo de contacto entre sólido y gas, lo que a su vez aumenta la ocurrencia de reacciones secundarias de repolimerización y genera más carbono sólido [41].

Las condiciones de operación más importantes son la temperatura, el tiempo de residencia de reacción y la velocidad de calentamiento. La temperatura de pirólisis durante la producción de biochar influye en la aromaticidad, en la condensación de aromáticos y en la estabilidad del producto; el incremento de temperatura aumenta el contenido de estructuras aromáticas estables, mientras las estructuras lábiles no aromáticas disminuyen en tamaño y en cantidad [41]. El tiempo de residencia afecta el grado de carbonización y el rendimiento de biochar especialmente a bajas temperaturas. Este tiempo de interacción entre gas y sólido a determinada temperatura es una variable crítica para la eficiencia de carbonización, particularmente en los casos donde las limitaciones de transferencia de calor no son despreciables; mayor tiempo de residencia resulta en mayor carbonización de la biomasa, con lo cual se tiene menos material lábil y se garantiza que el producto final es menos susceptible a degradación biológica [41]. La velocidad de calentamiento afecta significativamente el rendimiento de biochar, a menor velocidad mayor rendimiento. Menores velocidades de calentamiento resultan en mayor tiempo para que domine el efecto de la temperatura de reacción en la estabilidad del biochar, esto a temperaturas altas (v.g. 650°C); también se favorece la formación de estructuras aromáticas y la retención de su complejidad estructural (en el biochar) a comparación de mayores velocidades de calentamiento [41].

1.1.6 Propiedades del biochar y usos

Las propiedades particulares de un biochar determinan sus posibles aplicaciones, por esto durante su producción no solo se busca maximizar el rendimiento de producto sino también se pretende darle cualidades especiales mediante el control de las variables de proceso. En su mayoría, las propiedades del biochar se optimizan para mejorar su capacidad de adsorción debido a que es ampliamente usado en la remoción de contaminantes, no obstante, este también tiene otras cualidades que lo hacen apto para otras aplicaciones. Dichas propiedades pueden clasificarse en físicas y químicas [32], en la Figura 8 se enumeran algunas de ellas junto con las condiciones de operación (temperatura de pirólisis y tiempo de retención) necesarias para su optimización.

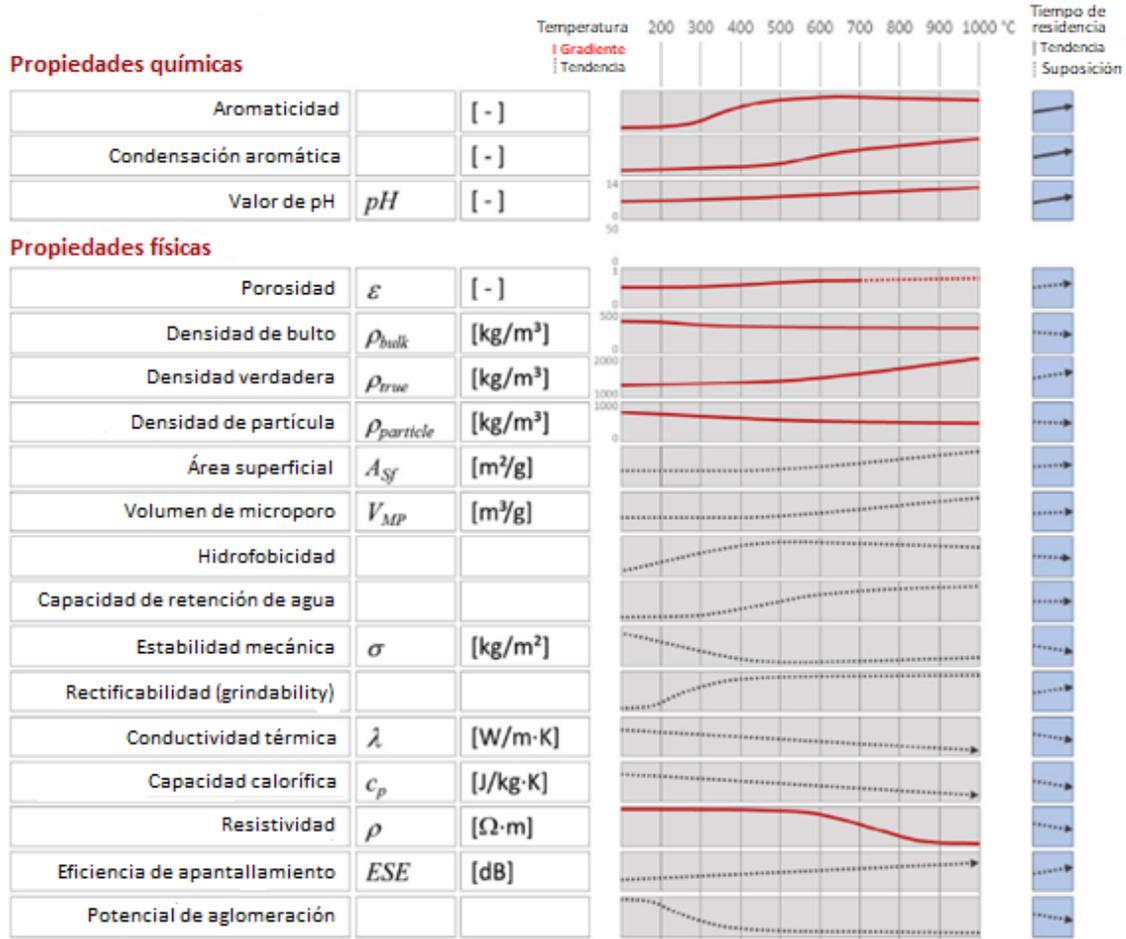


Figura 8. Propiedades del biochar y condiciones de operación para su optimización. Tomado de [32]

El biochar puede ser usado en varias aplicaciones ambientales debido a su relativamente económica forma de obtención, disponibilidad, gran área superficial, micro porosidad y capacidad de intercambio iónico [42]. Particularmente se ha estudiado su implementación en remediación de suelos, secuestro de carbono, compostaje, catálisis de procesos químicos y almacenamiento de energía [43]. Este material carbonoso se ha utilizado para la adsorción de contaminantes orgánicos y metales pesados en la remediación y mejoramiento de suelo, su mecanismo de adsorción incluye la formación de complejos superficiales de enlace de hidrógeno, atracciones electrostáticas, interacción ácido-base, interacciones $\pi - \pi$. Debido a su gran estructura aromática condensada también ha sido considerado para el secuestro de carbono en el suelo, sin embargo, se han observado resultados mixtos (positivos y negativos) en la prevención de emisiones de CO₂ al ambiente.

En el compostaje de residuos orgánicos sólidos, el biochar ha demostrado tener un efecto acelerador sobre la descomposición de la materia orgánica. Se han observado tres efectos en concreto, provee un hábitat para los microorganismos, genera condiciones favorables de crecimiento y enriquece la diversidad de especies. Este material carbonoso ha sido usado

en la producción de biodiesel como catalizador y en el tratamiento de aguas residuales ha sido activador en el proceso de oxidación avanzado con radicales de sulfato. En el área de almacenamiento de energía se utilizan supercapacitores que requieren de un electrodo con gran área superficial y una estructura porosa rica en sitios activos para la oxidación electroquímica, el biochar ha sido utilizado como material para este electrodo debido a su idoneidad [43].

1.2 Digestión anaerobia

1.2.1 Definición de digestión anaerobia

La digestión es el proceso mediante el cual la materia orgánica se transforma a su forma más reducida de carbono, naturalmente ocurre de forma anaerobia y sus principales productos son el biogás (CH_4 , CO_2 y trazas de otros gases) y una fase acuosa de sólidos suspendido [44][45][46]. La digestión anaerobia es una alternativa sostenible para el manejo de residuos orgánicos con alta humedad donde el biogás producido tiene utilidad energética y los residuos sólidos pueden ser usados como abono [46]. La cantidad de biogás generado es variante en cada proceso pero en general se producen aproximadamente 350 L/kg de sólido biodegradable, 70% en composición de CH_4 [45] y con un poder calorífico de entre 18,8 y 23,4 MJ/m^3 (5000 y 6000 kcal/m^3) [46]; además de que se produce un lodo que es una suspensión estable con propiedades biofertilizantes[45], [46]. El biogás es utilizado para calentamiento e iluminación de viviendas, para la producción de electricidad y la generación de fuerza motriz [44]–[46], países como Alemania y Francia han implementado el uso de biogás en autos [44].

1.2.2 Parámetros operativos

Los parámetros de operación se dividen en químicos, físicos y biológicos. Por la parte química las variables más relevantes en la operación de digestores son la composición química de la materia orgánica que debe contener carbono, nitrógeno, azufre, fósforo y sales naturales; el contenido de humedad, que debe ser alto (Aprox. 90%), la acidez, que se debe mantener idealmente en un rango de operación de pH entre 6 y 8; y la adición de grasas vegetales (lípidos digeribles por las bacterias anaerobias), así como la ausencia de inhibidores (radicales libres de amonio y azufre) y surfactantes, mejoran la producción de gas [44]–[46]. Los parámetros físicos son la temperatura, que debe ser cercana a los 35°C (idónea para la producción de CH_4) aunque el proceso pueda darse entre 5°C y 60°C; la agitación que se utiliza para mantener la estabilidad en el biodigestor y propiciar la actividad bacteriana; el tiempo de retención hidráulico (TRH) que varía según el tipo de biodigestor y las condiciones logradas en él; la separación de las fases generadas durante el proceso de digestión; y la cantidad de sólidos en el sistema, donde se busca eliminar las impurezas inorgánicas en la materia orgánica [44]–[46]. Finalmente, en el aspecto biológico se debe monitorear la presencia de organismos metanógenos en virtud de la ausencia de otros que favorezcan rutas que inhiban a estos, también se realiza la adición

de pequeñas cantidades de bacterias termófilas aerobias que bajo ciertas condiciones aumenta el rendimiento de CH_4 [44].

1.2.3 Tecnologías para la digestión anaerobia

Los biodigestores pueden ser clasificados según la frecuencia de carga y el funcionamiento. Según la frecuencia se clasifican en 3 grupos, los discontinuos que se carga una sola vez de forma total y se descargan completamente cuando ya no se produce más gas (alto TRH); los continuos que permiten alimentación de biomasa y extracción de gas constantes (bajo TRH); y los de dos etapas que son dos biodigestores en serie, uno con tiempo de retención alto y el siguiente con uno menor [45]. En cuanto a su funcionamiento existe mayor variedad de clasificaciones, estas son:

- De cúpula fija o tipo chino: Tiene forma cilindra, con un techo fijo en forma de cúpula y está enterrado, lo que evita los cambios de temperatura en su interior (Figura 9). Se compone de una caja de registro que hace las veces de mezclador de materia entrante, una cámara de digestión que produce y almacena al gas y una caja de salida por donde sale el efluente semisólido. Es ampliamente usado para tratar excretas humanas, bovinas y porcinas, tienes bajo costo y larga vida útil. Una de una de sus principales desventajas es que el gas producido tiene una presión de salida variable [45]–[47].

- De campana flotante o tipo hindú: Su principal característica es que su techo es una cúpula metálica no fija que flota en el biodigestor que sube a medida que va almacenando el biogás (Figura 9). La cúpula garantiza una presión constante de gas pero hace que este sistema se más costoso que el de techo fijo y más difícil mantenimiento [45]–[47].

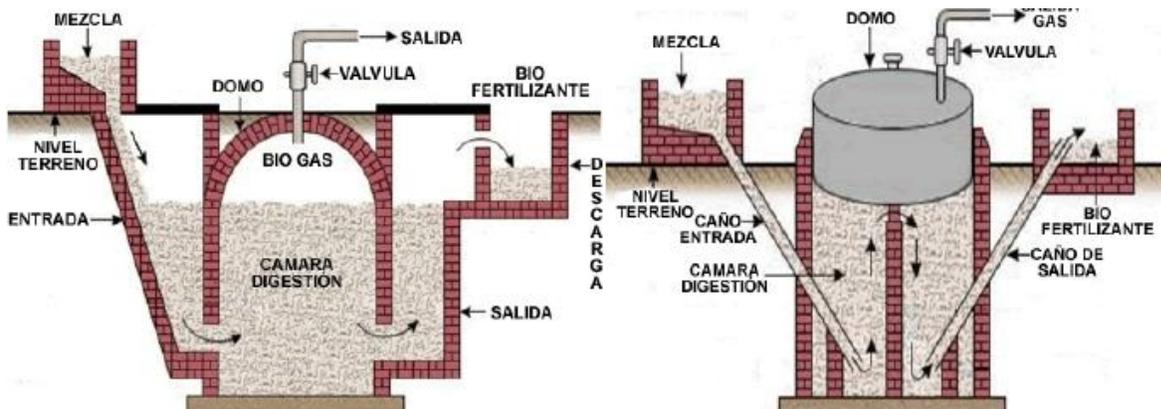


Figura 9. Tipos de digestores: Cúpula fija (izquierda) y campana flotante (derecha). Tomado de [48].

- Tubular o flexible: Es un sistema horizontal continuo similar a un reactor de flujo pistón (Figura 10). Es fabricado en polietileno y se usa cuando el efluente del biodigestor tiene alto contenido de microorganismos. Es sencillo, económico y su vida útil está entre los 10 y 15 años [45], [46].

- Pozo séptico: Es el digester anaerobio más sencillo y se usa principalmente para la recepción de aguas residuales domiciliarias (Figura 10).

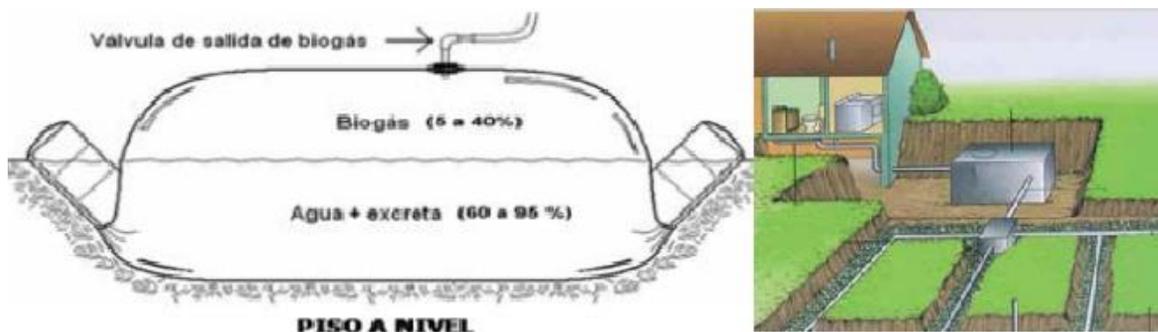


Figura 10. Tipos de digestores: Tubular (izquierda) y pozo séptico (derecha). Tomado de [48], [49].

Otro grupo de tecnologías de biodigestores se enfoca en la inmovilización de los microorganismos en un lecho mientras la materia biodegradable y los gases generados fluyen a través. Sus funcionamientos varían según el sentido de salida del biogás y el efluente semisólido y la composición del lecho. Estos tipos de biodigestores son el de filtro anaerobio, lecho de lodos, lecho fijo y lecho fluidizado o expandido [45].

1.2.4 Digestión anaerobia con adición de biochar

El proceso de digestión anaerobia cuenta con algunos puntos débiles tales como la inestabilidad operativa debido a la naturaleza biológica del proceso, una calidad insuficiente del digestato producido debido a la escasa capacidad de retención de nutrientes, y una baja conversión de carbono (alrededor del 50%) debido a la baja eficiencia de degradación que los microorganismos presentan con algunos componentes de la biomasa [50]. Por esto varios autores han dedicado estudios a diferentes opciones de mejora de los inconvenientes de este proceso, entre ellas está la implementación de pre y/o post tratamientos termoquímicos tanto a la materia prima como a los productos obtenidos de la biodigestión. En la revisión hecha por [50] presentan diferentes configuraciones en las que se agrupan la digestión anaerobia y procesos termoquímicos como la pirólisis. Uno de sus enfoques más claros en la adición de biochar al proceso. Se agrega el biochar producido por uno de los tratamientos térmicos al reactor de digestión anaerobia, con el objetivo de ayudar a estabilizar el proceso biológico y mejorar la capacidad de retención de nutrientes presentes en el digestato (gracias a la capacidad de adsorción del material carbonoso), logrando además un aumento de hasta el 15% en la producción de CH_4 .

Entre las investigaciones realizadas se reportan varios resultados de mejoramiento, tales como aumento de la producción de metano y eficiencia global. Experimentos de adición de biochar a la digestión anaerobia en determinadas condiciones demuestran que el rendimiento de la fase gaseosa (biogás) aumenta hasta 45%, la velocidad de producción

de CH₄ aumenta hasta 70% y su rendimiento incrementa hasta 69% [7]. Grimalt et al. [51] a su vez realiza una recopilación de investigaciones recientes donde concluye que agregar biochar a la digestión anaerobia favorece la formación de biopelículas, lo cual tiene como efecto incrementar el crecimiento de la población microbiana involucrada en la fase inicial del proceso (hidrólisis), favoreciendo la velocidad global de degradación de la materia orgánica. Adicionalmente, se identifica la captura de antibióticos residuales presentes en los excrementos porcinos de grandes plantas de producción, Yang et al. [52] en su estudio de digestión anaerobia de dicho residuo adicionando biochar demostró que se puede remover hasta 15% de los antibióticos más comunes de las heces de cerdo al mismo que tiempo que se mejora el rendimiento de CH₄ en 25%.

En general los biodigestores operan con excretas porcinas, bovinas, ovinas y gallinaza, pero en los últimos años se han realizado estudios sobre la biodigestión de los residuos de comida producidos en restaurantes y viviendas. En la universidad EAFIT (Medellín) se realizó un estudio de biodigestión de los residuos generados en los restaurantes de la institución, en la caracterización de los residuos se determinó que tenían aproximadamente 75% de humedad y que se producían 30 toneladas al mes. Los ensayos registraron la cantidad de biogás producida diariamente con distintas relaciones sustrato/inóculo, para concluir que en un periodo de 15-20 días la mejor proporción fue de 10%. También se caracterizó los residuos en cuanto a humedad, pH, sólidos volátiles y sólidos totales. Los datos obtenidos tiene como finalidad el diseño de un proceso de biodigestión que pueda generar 1,3 m³ de biogás (rico en CH₄) al mes para abastecer el requerimiento energético de las cafeterías [53]. Cui et al. [54] reportó rendimientos de 251 ml CH₄ por gramo sólido volátil y aumentos de la viabilidad celular de las bacterias de hasta 6,4% al adicionar biochar a las pruebas de biodigestión de residuos de comida. Esto significa aumento de rendimiento de productos energéticos (mayor cantidad de gas combustible) y mayor estabilidad del medio (conservación de microorganismos). Lee et al. [55] en su estudio determina que el biochar tiene un potencial considerable en la adsorción de CO₂ en el biogás producido, lo que aumenta la proporción de CH₄ en el producto y mejora la eficiencia energética del proceso. Además, el digestato mezclado con biochar resultante también se identifica como posible fertilizante de suelos.

2. Enfoque metodológico

Se evaluó el efecto de la adición de biochar a la digestión anaerobia, para lo cual se usó biomasas y recursos disponibles en el laboratorio de Ciencias de la energía de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín y en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia. En el estudio se llevaron a cabo tres etapas correspondientes a los objetivos específicos de la tesis de maestría, estas fueron la preparación de biochar, la realización de ensayos de PBM con adición del biochar obtenido (a escala de laboratorio) y finalmente el seguimiento de un reactor UASB igualmente con adición del material carbonoso. A continuación se presentan los objetivos, materiales y métodos utilizados.

2.1 Objetivos

El objetivo general de esta investigación fue “Evaluar las posibles mejoras en el rendimiento, la calidad y la estabilidad del biogás y digestato obtenidas por el uso del biochar en la digestión anaerobia realizada en reactores a escala de laboratorio (capacidad de 1 litro) y a escala piloto (capacidad de 50 litros)”. Para el cumplimiento de dicho objetivo se plantearon 3 objetivos específicos, los cuales son:

- Obtener biochar a partir de residuos agroindustriales (v.g podas de árboles), con características que permitan ser utilizado en digestión anaerobia de residuos orgánicos.
- - Analizar el desempeño de la digestión anaerobia de residuos orgánicos al ser complementada con la adición de biochar a escala de laboratorio con reactores de 1 litro
- Analizar el desempeño de la digestión anaerobia de residuos orgánicos al ser complementada con la adición de biochar a escala de laboratorio con reactores de 50 litros

2.2 Materiales

Las materias primas utilizadas en la elaboración del biochar fueron residuos de poda y cuesco de palma debido a su disponibilidad en el laboratorio de ciencias de la energía,

estos se secaron hasta obtener un porcentaje de humedad inferior 10% p/p y se molieron hasta tener un tamaño de partícula de entre 1-2 mm. Los residuos de poda se recolectaron en las instalaciones de la facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín durante el mes de diciembre del año 2021, siguiendo un protocolo adaptado de la norma ASTM 5231-92 para cuarteo y muestreo [56]. El cuesco de palma africana se obtiene del departamento de Norte de Santander en calidad de biomasa residual de la industria aceitera.

El sustrato para las pruebas de digestión anaerobia se compone de los residuos de restaurante de la Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, los cuales fueron cuarteados y muestreados con un protocolo adaptado de la norma ASTM 5231-92 [56]. Para las pruebas de digestión anaerobia a escala de laboratorio (batch), se trituró el sustrato adicionando una parte de agua libre de cloro (v.g. desionizada) por cada dos de biomasa. El lodo para el inóculo se obtuvo de la planta de tratamiento de aguas residuales Aguas Claras de EPM en la ciudad de Bello. Para las pruebas de control de la digestión se utilizó celulosa en fibra (mediana) referencia C6288-100G de la marca Sigma. En las pruebas a escala piloto se utilizó el sustrato picado junto a residuos de poda frescos (sin secar) en una relación tres a uno en peso, sin adición de agua. Su inóculo se obtuvo de un digestor anaerobio que procesa aguas residuales de la producción de café soluble en la ciudad de Medellín.

2.3 Metodología

2.3.1 Producción de biochar

Los residuos de poda y el cuesco de palma fueron las biomásas empleadas para la obtención de biochar, para su caracterización se realizó un análisis elemental siguiendo la norma ASTM D 4239 y calculando el contenido de oxígeno por diferencia. La tecnología seleccionada fue la pirólisis lenta y el dispositivo utilizado fue el horno horizontal de lecho fijo del laboratorio de Ciencias de la Energía. Los residuos de poda se pirolizaron a 450, 500 y 550 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, condiciones de operación en las cuales se observa un desarrollo considerable de la carbonización del material [57]; por su parte que el cuesco de palma fue tratado a 350, 550 y 700 °C, con un calentamiento de 10°C/min, condiciones en las cuales se aprecia una diferencia significativa en el desempeño de pirólisis [58]. Las pruebas se realizaron en lotes de 500 g para el cuesco y de 100 g para los residuos de poda, en atmosfera de nitrógeno para garantizar la ausencia de oxígeno, posteriormente se calcula su rendimiento de sólido comparando la masa de la muestra antes y después del tratamiento térmico. De los biochares preparados se realizó la selección de la muestra más idónea para su aplicación a la digestión anaerobia, se compararon la distribución de tamaño de poro y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) debido a los beneficios que ambas propiedades tiene para el desarrollo de microorganismos. La distribución de tamaño de poro se caracterizó con isotermas de adsorción de CO₂ a 273K (con modelo BET) en un sistema analizador de área superficial y porosidad, referencia Micromeritics TrisTar II Plus, mientras que la CIC se determinó con

el método de la suma de cationes extraídos con NH_4OAc a pH 7.0 corregidos por cationes en solución [59].

2.3.2 Ensayos de digestión anaerobia a escala de laboratorio

La cantidad de sustrato biodegradable (sólidos volátiles) que se adición a un sistema de digestión anaerobia es una parámetro de vital importancia, de esta depende en gran medida la generación de productos deseados (CH_4 en este caso) y la estabilidad del medio para los microorganismos. Por esta razón es necesario conocer la cantidad de sólidos volátiles (SV) que aportan los residuos de restaurante (sustrato seleccionado) y los lodos de PTAR (fuente del inóculo), estos últimos al provenir de un sistema ya funcional de biodigestión cuentan con cantidades residuales de material biodegradable que debe ser tenido en cuenta. Se midieron primero los sólidos totales (ST) del sustrato y el inóculo con el método SM 2540B, estos son necesario para conocer la cantidad de materia no aprovechable por digestión, y luego los SV se calculan con el método SM 2540E. Adicional a esto se mide el pH con el medidor de PH digital Starter 3100 de la marca Ohaus y la demanda química de oxígeno (DQO) con el espectrofotómetro Jenway 7205 usando el protocolo propuesto por el IDEAM [60].

Se realizaron tres ensayos de potencial de metano bioquímico (PMB) con la finalidad de evaluar el efecto de la adición de biochar a la digestión anaerobia. El primer ensayo PBM se realizó a temperatura ambiente en la ciudad de Medellín (17-28°C), en reactores batch durante un periodo de 65 días (tiempo en el que la producción de gas fue despreciable o nula para las muestras) y siguiendo el protocolo sugerido por Angelidaki et al. [61]. Los reactores fueron botellas de vidrio ámbar de un litro, adaptadas para la medición de gases. La relación inóculo a sustrato (ISR) fue de 2:1 basándose en la cantidad de SV y se añadió 2,5 g de biochar por cada g de SV en botellas específicas [62]. Antes de iniciar las pruebas las botellas fueron purgadas con nitrógeno gaseoso para conseguir condiciones anaerobias y se dejó un espacio libre de 400 ml para acumular el gas producido diariamente. El pH del medio fue ajustado a 7,0 adicionando NaOH 1N, esto también se hizo en los demás ensayos.

La medición del gas/ CH_4 producido se realizó combinando los métodos manométrico [63] y volumétrico [64]. En el método manométrico se midió la presión de gas total con un manómetro de Bourdon (rango de 0 a 100 cmH_2O e incertidumbre de ± 2 cmH_2O) y con métodos secundarios se estima el porcentaje de CH_4 en la corriente, en este caso se usó el dato adquirido por la metodología volumétrica. El método volumétrico consiste en la medición del CH_4 producido a través de un sistema de desplazamiento de líquido, el líquido usado fue NaOH 2N con el cual también se absorbió el CO_2 de la corriente gaseosa. Los esquemas de los tipos de montaje se pueden ver en la Figura 11. En total el ensayo constó de 5 muestras, cada una por triplicado: control negativo (inóculo), control positivo (celulosa como sustrato), residuo (residuo de restaurante como sustrato), residuo con biochar y celulosa con biochar.

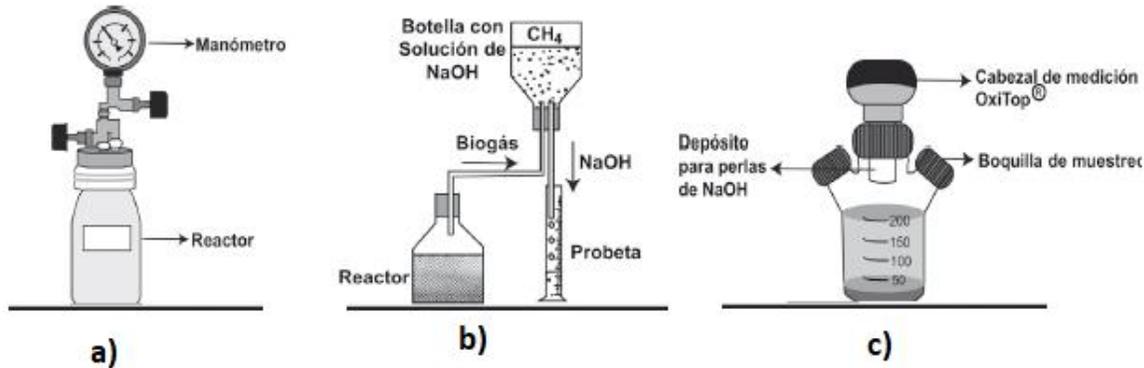


Figura 11. Tipos de montaje PBM para la medición de gases: a) Manométrico, b) Volumétrico y c) Manométrico OxiTop. Adaptado de [65].

Si bien el objetivo del primer ensayo fue verificar el cambio generado por la sola presencia del biochar en la digestión anaerobia, en el segundo ensayo se comprobó la dosificación correcta de este material carbonoso para maximizar sus efectos. Las condiciones de temperatura, ISR y espacio libre para gas fueron similares a las de la primer campaña, al igual que el montaje experimental y las metodologías para medir gases/ CH_4 . El tiempo de duración del ensayo fue de 85 días y se prepararon 7 muestras, cada una por triplicado: control negativo (inóculo), residuos (sustrato solo), residuo 0,5 (0,5 g de biochar/g de SV), residuo 1 (1,25 g de biochar/g de SV), residuo 2 (2,5 g de biochar/g de SV), residuo 3 (3,75 g de biochar/g de SV) y residuo 5 (5 g de biochar/g de SV).

El tercer ensayo se realizó utilizando el método manométrico con OxiTop [66] y usando como sustrato únicamente celulosa. El objetivo de este montaje era verificar el efecto de la mejor concentración de biochar en la celulosa, que es un referente de sustrato sin inhibidores [67], [68], además de propiciar condiciones ideales para la digestión anaerobia: temperatura de $35^{\circ}C$ y agitación constante. El ensayo duró 37 días y se mantuvo la condición de ISR 2:1 como en las otras campañas, un esquema de este montaje se puede ver en la Figura 11. Se prepararon 3 muestras, cada una por duplicado: Control negativo, sustrato solo (celulosa) y sustrato con mejor dosificación de biochar.

Para el cálculo del PBM se usaron las ecuaciones que se presentan en la Tabla 4, las cuales consideran el CH_4 disuelto en la fase líquida de cada reactor y el modelo de gas ideal para obtener el PBM a condiciones estándar ($0^{\circ}C$ y 1 atm). Los valores obtenidos se reportan a condiciones estándar para facilitar su comparación con otros estudios realizados [61]. Este modelo de cálculo es usado para los tres ensayos, haciendo un cambio en la ecuación inicial para los ensayos 1 y 2, en los cuales el dato de entrada es un volumen de CH_4 y no una presión como en el ensayo 3.

Tabla 4. Modelo de cálculo del PBM. Tomado de [65], [69].

Ecuación	Parámetro	Objetivo
$n_{CH_4} = \frac{\Delta P * V_1}{R * T_e} \quad (2)$	n_{CH_4} : Moles de CH ₄ (mol). ΔP : Incremento de la presión (atm). V_1 : Volumen libre (L). R : Constante de los gases ideales (atmL·K ⁻¹ ·mol ⁻¹). T_e : Temperatura del experimento (K). $V_{CH_4,CE}$: Volumen de CH ₄ condiciones estándar (L). T_{CE} : Temperatura a condiciones estándar (K). P_{CE} : Presión a condiciones estándar (atm). H_{CH_4} : Constante de Henry para el CH ₄ (atm). $X_{CH_4,disuelto}$: Fracción molar de CH ₄ disuelto. $M_{CH_4,disuelto}$: Concentración molar del CH ₄ disuelto (mol·L ⁻¹). M_{H_2O} : Concentración molar del agua (mol·L ⁻¹). $n_{CH_4,disuelto}$: Moles de CH ₄ disuelto (mol). V_u : Volumen útil de reactor (L). $V_{CH_4,disuelto}^{CE}$: Volumen de CH ₄ disuelto (L). $V_{TCH_4,CE}$: Volumen total de CH ₄ condiciones estándar (L). $V_{CH_4,control}$: Volumen de metano producido por el inóculo sin sustrato (L). PBM: Potencial Bioquímico de Metano (LgSV ⁻¹). gSV: Sólidos volátiles (SV) iniciales del sustrato (gSV).	(2)-(3) Determinar el volumen de metano a condiciones estándar
$V_{CH_4,CE} = \frac{n_{CH_4} * R * T_{CE}}{P_{CE}} \quad (3)$		
$H_{CH_4} = 10 \left(\frac{-673,74}{T_e} + 6,88 \right) \quad (4)$		
$X_{CH_4,disuelto} = \frac{\Delta P}{H_{CH_4}} \quad (5)$		
$M_{CH_4,disuelto} = \frac{M_{H_2O} * X_{CH_4,disuelto}}{1 - X_{CH_4,disuelto}} \quad (6)$		(4)-(8) Determinar el volumen de metano disuelto
$n_{CH_4,disuelto} = M_{CH_4,disuelto} * V_u \quad (7)$		
$V_{CH_4,disuelto}^{CE} = \frac{n_{CH_4,disuelto} * R * T_e}{\Delta P} \quad (8)$		
$V_{TCH_4,CE} = V_{CH_4,CE} + V_{CH_4,disuelto}^{CE} - V_{CH_4,control} \quad (9)$		(9) Determinar el volumen total de metano a condiciones estándar
$PBM = \frac{V_{TCH_4,CE}}{gSV} \quad (10)$	(10) Determinar el Potencial Bioquímico de Metano total	

Finalmente, se propone el estudio de los modelos cinéticos de la digestión anaerobia como parte importante del entendimiento de la información obtenida en esta investigación. Dichos modelos permiten analizar y optimizar los procesos biológicos complejos y no lineales, al mismo tiempo que facilitan la identificación de parámetros relevantes para la operación a diferentes condiciones [70]. Los modelos cinéticos se basan en 3 aspectos fundamentales: velocidad de crecimiento de organismos, relación entre velocidad de crecimiento microbiano y utilización del sustrato, y efecto del sustrato en los microorganismos [71]. Los principales modelos cinéticos aplicables a la digestión anaerobia en sistema batch son Gompertz modificado, Logístico y Roediger [72]–[76], estos se muestran en la Tabla 5. La información obtenida en los ensayos PBM será contrastada con estos modelos para encontrar el que más se adapte, posteriormente calcularán los parámetros cinéticos en cada caso usando la herramienta cfTool de Matlab.

Tabla 5. Principales modelos cinéticos aplicables a la digestión anaerobia. Tomado de [71].

MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS
Modificado de Gompertz	$G(t) = G_o * \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{m\acute{a}x} * e}{G_o} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$	G(t)= Producción acumulada de metano en un tiempo (m ³ /kg SV) G _o = Máxima producción de metano acumulada (m ³ /kg SV) R _{máx} = Máxima velocidad de producción de metano (m ³ /kg SV*d) λ= Tiempo de adaptación del inóculo al sustrato (d) e=Representa exp (1) =2,7183 t= Tiempo de incubación (d)
Modelo Logístico	$G(t) = \frac{G_o}{1 + \exp \left[4 * R_{m\acute{a}x} \left(\frac{\lambda - t}{G_o} \right) + 2 \right]}$	G = Volumen de gas metano acumulado en un tiempo t. (L) G _m = Volumen de metano acumulado máximo obtenido en un tiempo infinito de digestión. (L)
Roediger	$G = G_m (1 - e^{-k*t})$	k = Constante cinética aparente para la producción de metano. (d ⁻¹) t = Tiempo de operación o digestión. (d) e =exponencial

2.3.3 Pruebas de digestión anaerobia a escala piloto

El objetivo de este ensayo experimental es determinar los efectos que tiene la adición de biochar a un proceso de digestión anaerobia de escala piloto, para lo cual fue necesario determinar la operación estable del sistema antes y después de agregar el material carbonoso. En ese orden de ideas, se prepara el arranque y la puesta a punto del sistema para luego comenzar la alimentación continua y el seguimiento de sus parámetros de operación. La materia orgánica utilizada fueron residuos de restaurante (ver su caracterización detallada en la sección anterior), mientras que el inóculo es proviene de un lodo anaerobio granular obtenido de la industria cafetera. La pruebas de digestión anaerobia se realizan en un sistema UASB de dos etapas con un volumen de trabajo de 60 L aproximadamente, el cual se compone de un tanque de hidrolisis seca fabricado en

fibra de vidrio (primera etapa), un reactor UASB hecho en acrílico (segunda etapa) y un tanque plástico para recolección del biol efluente (ver Figura 12).



Figura 12. Sistema UASB, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia.
Elaboración propia.

Inicialmente se realiza el proceso de inoculación, el cual consiste en mezclar 20 L del lodo granular con agua hasta llegar al aforo del reactor sin que se desborde. Se debe esperar al menos un periodo de 24h para que el lodo se sedimente por completo antes de comenzar la alimentación y así evitar que se pierda una cantidad considerable de microorganismos por arrastre [77]. El sustrato es triturado y mezclado previamente con residuos de poda frescos, manteniendo una relación en masa de 3:1 (residuos de restaurante a residuos de poda) según experticia. Luego 42 kg de la mezcla se depositan en el tanque de hidrólisis donde permanece por al menos 30 días, durante este tiempo se recoge el lixiviado producido y se recircula en el tanque con el fin de concentrar la carga orgánica. El lixiviado concentrado se usa para preparar el influente del reactor UASB, el cual tiene una dilución de 10 ml de lixiviado en 1 l de agua, usando un TRH inferior a las 24 h para evitar la acumulación de inhibidores en el sistema antes de la proliferación de los microorganismos en el reactor [77]. Luego de la primera semana de operación, se aumenta la concentración del influente al menos un 30% hasta obtener las condiciones de operación idóneas para el sistema [77].

Una vez logrado el estado estable del reactor se procede a adicionar el biochar, su dosificación se calcula siguiendo las tendencias observadas en los ensayos de laboratorio y la cantidad de SV alimentos. Dividiendo el volumen total del UASB sobre el caudal de entrada del efluente se calcula el tiempo de retención hidráulica (THR), luego se determinan los SV alimentados en este tiempo y se usa la mejor dosificación de biochar obtenida en las pruebas de laboratorio referentes a esta cantidad. La medición del gas total

se realizó con el método manométrico y el porcentaje de CH₄ con el detector de gases portátil BOSEAN BH-4S.

El seguimiento al sistema se hizo mediante la caracterización de SV en el efluente e influente siguiendo los mismos protocolos que en los ensayos batch. Adicionalmente se verificó la relación VFA)/alcalinidad siguiendo el método de Kapp adaptado de Lohri [78]. El porcentaje de remoción de SV se calculó con la resta de los datos obtenidos en las corrientes de entrada y salida del UASB. Para el cálculo de producción de gas/CH₄ se usaron las ecuaciones de la Tabla 6, según las relaciones de gas ideal [69].

Tabla 6. Modelo de cálculo para determinar el PBM con el método manométrico. Adaptado de [69].

Ecuaciones configuración MN sin perlas		
$V_2 = \frac{P_1 * V_1 * T_2}{P_2 * T_1}$	<p>V₂= Volumen de biogás a condiciones normales (mL) V₁= Volumen del head space (mL) P₁= Presión medida experimentalmente (atm) P₂= Presión a condiciones normales (1 atm) T₁= Temperatura del experimento (K) T₂= Temperatura a condiciones normales (273 °K)</p>	18. Cuantificar volumen de biogás a condiciones normales
$V_{CH_4 CE} = V_2 * \%CH_4$	<p>V_{CH₄CE}: Volumen de CH₄ en condiciones estándar (mL) %CH₄: Porcentaje de CH₄ en la composición del biogás (%)</p>	19. Cuantificar fracción de biogás correspondiente a CH ₄
$PBM = \frac{V_{CH_4 CE}}{gSV}$	<p>V_{CH₄CE}: Volumen total de CH₄ condiciones estándar (L) PBM: Potencial Bioquímico de CH₄ (L/gSV) gSV: SV iniciales del sustrato</p>	17. Determinación de PBM

3. Resultados y análisis

3.1 Producción de biochar

La composición elemental de las biomásas usadas en la producción de biochar se muestran en la Tabla 7. Tanto en los residuos de poda como en el cuesco de palma, el contenido de carbono es aproximadamente de 45% y el de oxígeno superior al 40%, este es un primer indicador de las posibles reacciones que se pueden dar durante el proceso de carbonización. A partir del consumo de oxígeno e hidrogeno y la disminución de las relaciones O/C y H/C en la transformación termoquímica, se genera un aumento de la aromaticidad del biochar obtenido mediante los procesos de descarboxilación, deshidratación y desmetilación [79], [80]. Adicionalmente, al contar con una humedad inferior al 10% (p/p) se debe utilizar menos energía en las primeras etapas de la pirólisis (secado) [35] y se facilita su conversión térmica para la obtención de biochar.

Tabla 7. Análisis elemental de las biomásas usadas en la producción de biochar. Elaboración propia.

	Análisis Elemental, [% p/p]			
	Residuos de poda		Cuesco de palma	
	Valor	Método	Valor	Método
C	44,99	ASTM D 4239	44,5	ASTM D 4239
H	4,94	ASTM D 4239	5,8	ASTM D 4239
N	1,26	ASTM D 4239	0,5	ASTM D 4239
O	48,80	Por diferencia	42,3	Por diferencia

Una vez realizada la pirólisis lenta de las biomasa se calculan los rendimientos en masa del biochar, los resultados pueden verse en la Tabla 8. Los resultados obtenidos con el cuesco de palma muestran que al aumentar la temperatura del proceso, los rendimientos van disminuyendo. Esto es consecuente con la mayor degradación térmica que sufre el sustrato. El comportamiento mostrado por los residuos de poda no arroja tendencias definidas, esto se puede deber al menor rango de temperaturas evaluadas en comparación con los experimentos de cuesco.

Tabla 8. Rendimiento de biochar obtenido en las pruebas de pirólisis lenta de cuesco de palma y residuos de poda. Elaboración propia.

Biomasa	Rendimiento de Biochar			
	Temperatura [°C]	Peso Biomasa [g]	Peso Biochar [g]	Rendimiento [%]
Residuos de poda	450	100	25	27%
Residuos de poda	500	100	25	25%
Residuos de poda	550	100	28	26%
Cuesco de palma	350	500	220	44%
Cuesco de palma	550	500	150	30%
Cuesco de palma	700	500	135	27%

La caracterización de la superficie porosa resultante en los carbones obtenidos es tenida en cuenta para la selección del biochar que se adicionará a las pruebas de digestión anaerobia. Mediante la distribución del tamaño de poros se puede comprender la clase de poro que domina en un materia y su consecuente clasificación, microporoso para tamaños de poro $< 2 \text{ nm}$ (2 \AA) y mesoporoso para tamaños $> 2 \text{ nm}$ y $< 50 \text{ nm}$. Durante la elaboración de las isothermas de adsorción, el cuesco de palma presentó un inconveniente asociado a la no obtención del equilibrio necesario para la toma de mediciones, esto sucede con materiales altamente microporosos [80] y hace necesario realizar los procedimientos con otro agente gaseoso (CO_2 en lugar de N_2). En la Figura 13 se ilustra la distribución de tamaño de poro para el biochar de cuesco obtenido a varias temperaturas. Según lo previsto, la gran mayoría de los poros de este material se encuentran en la región de microporos, siendo las temperaturas de 550 °C y 700 °C las que más volumen de poro presentaron. Por su parte, el material preparado con residuos de poda (ver Figura 14) tiene mayor mesoporosidad y un valor menor de volumen de poro. La estructura microporosa es la responsable del área superficial y de la gran capacidad de adsorción, mientras que la mesoprosora es importante para los proceso de adsorción líquido – sólido [81]. Teniendo en cuenta esto, se selecciona el bichar de cuesco para las pruebas de digestión.

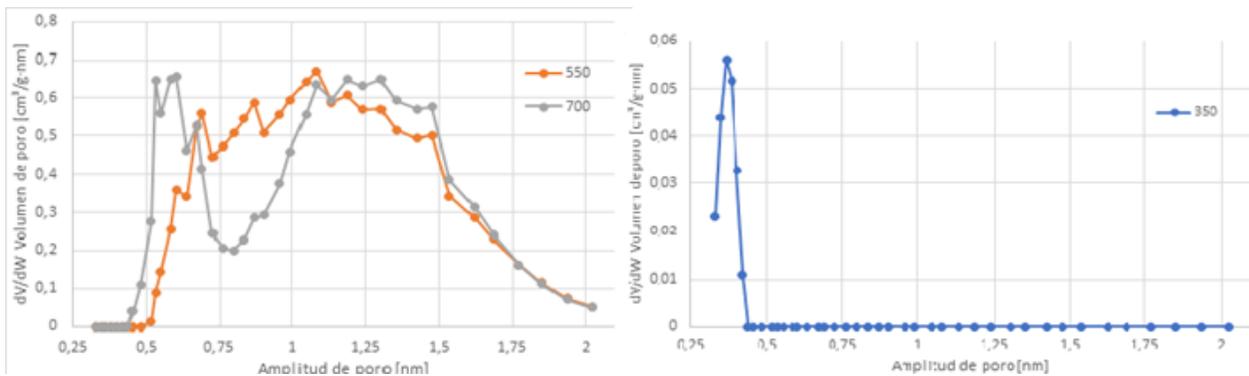


Figura 13. Distribución de tamaño de poro para biochar de cuesco de palma producido a diferentes temperaturas. Elaboración propia.

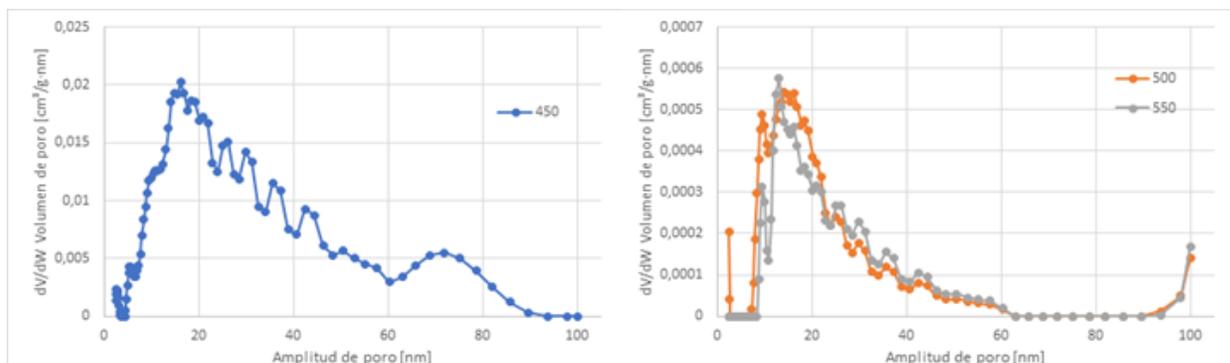


Figura 14. Distribución de tamaño de poro para biochar de residuos de poda producido a diferentes temperaturas. Elaboración propia.

Una vez definida la biomasa, se usa la CIC para seleccionar la temperatura de pirólisis del biochar de cuesto. En la Tabla 9 se presentan los valores de CIC de las muestras de biochar, siendo el más alta el de 550°C. Debido a que esta propiedad contribuye al intercambio de electrones en las reacciones de los microorganismos (y por ende mejora su resultado) [82], se decide utilizar el biochar de 550 °C para la siguiente etapa del estudio.

Tabla 9. Capacidad de intercambio catiónico de biochar de cuesto de palma elaborado a diferentes temperaturas. Elaboración propia.

Capacidad de intercambio catiónico	
Temperatura de pirólisis [°C]	CIC [meq/100g]
350	1,4
550	2,37
700	2,3

3.2 Ensayos de digestión anaerobia a escala de laboratorio

La caracterización previa a las pruebas de digestión se hace necesaria debido a que el sustrato puede contener elementos o tener características perjudiciales para los microorganismos, entre las más destacables se encuentra el pH, el cual debe estar entre valores de 6,6 y 8,0 para propiciar la producción CH_4 [83]. Los datos obtenidos para el lodo de PTAR y los residuos de restaurante fueron de 7,61 y 4,87 respectivamente, por este motivo se debió ajustar el pH de la mezcla hasta 7,0 adicionando NaOH 1N. Por su parte la DQO es un indicador de los sólidos totales degradables en una muestra, de forma similar

que los ST y SV; los valores obtenidos en la caracterización fueron de 27111,1 mg/l para el inóculo y 12888,9 mg/l para el sustrato.

Los SV obtenidos de la caracterización de los insumos de los ensayos se muestran en la Tabla 10. El alto contenido de sólidos en el inóculo (20-45%) es esperable si se tiene en cuenta que este proviene de un sistema de digestión a gran escala y que es la fracción más densa. Por su parte los residuos de restaurante (sustrato en pruebas 1 y 2) tienen una concentración menor al 10%, en contraste del sustrato del ensayo 3 (celulosa) que puede ser considerado 100% sólido biodegradable.

Tabla 10. Sólidos volátiles del inóculo y los sustratos de los ensayos de digestión anaerobia. Elaboración propia.

		Sólidos volátiles [mg/l]		
	Ensayo	ST	SV	% SV
1	Inóculo	4993,33	2156,67	40,6%
	Sustrato	140821,87	8751,40	6,2%
2	Inóculo	120303,33	12745,00	26,6%
	Sustrato	86041,54	8348,34	9,7%
3	Inóculo	30034,43	13668,83	45,5%
	Sustrato	5300,00	5300,00	100,0%

3.2.1 Ensayos PBM para la digestión anaerobia con adición de biochar

Los resultados del montaje PBM se presentan a continuación. El ensayo 1 concluyó tras más de 60 días antes de obtener una generación diaria de gas despreciable, siendo la muestra con mayor PBM uno de los triplicado de celulosa con biochar (25 l/gSV en condiciones estándar). Esto puede deberse a que la celulosa es un sustrato ideal con mayor posibilidad de degradación que el residuo de restaurante, el cual tiene inhibidores y una naturaleza más ácida (pH 4,8). El resultado completo del ensayo 1 puede verse en la Figura 15. El comportamiento promedio de cada uno de los tipos de muestras se puede ver en la Figura 16. Entre los hechos más relevantes de estos resultados tenemos que la adición de biochar mejoró significativamente el desempeño de la celulosa como sustrato, aunque en el caso del residuo este comportamiento fue el contrario; también se puede apreciar que las muestras con sustrato solo alcanzan más rápido su producción máxima, mientras que las que tienen adición de biochar tardan un poco más. La muestra de celulosa con 2,5 g de biochar tuvo un valor 44% más alto que el de la celulosa sola y 23% superior al del residuo solo.

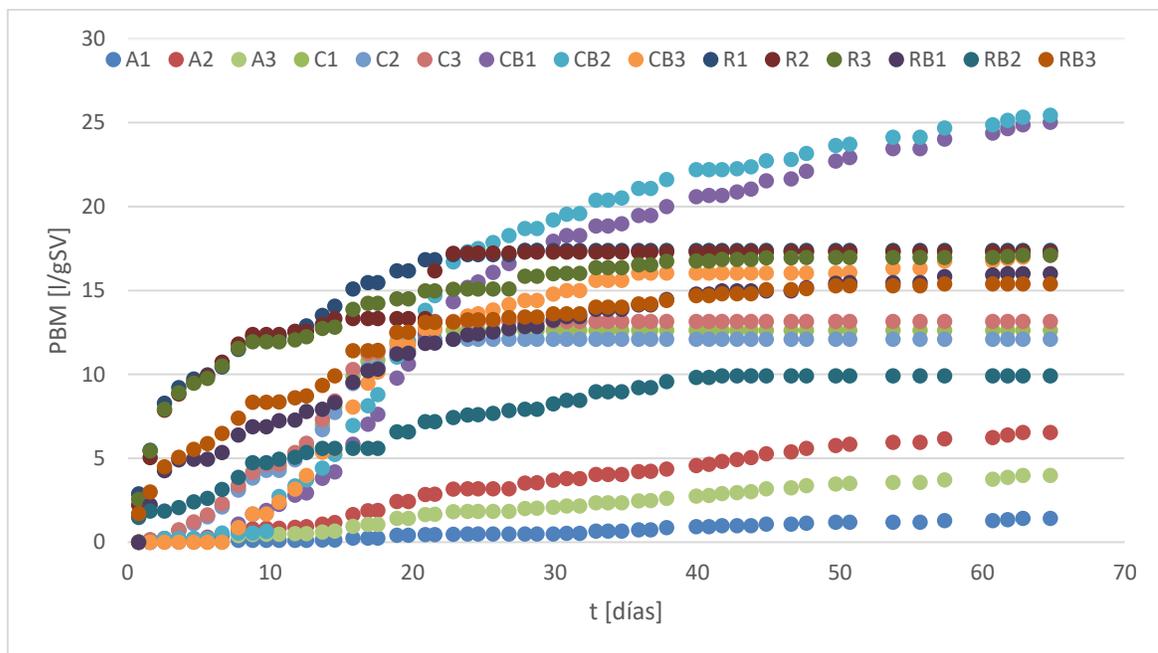


Figura 15. PBM obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración única de biochar. Control negativo (A1, A2 y A3), celulosa de control (C1, C2 y C3), celulosa con biochar (CB1, CB2 y CB3), residuo de restaurante (R1, R2 y R3) y residuo con biochar (RB1, RB2 y RB3). Elaboración propia.

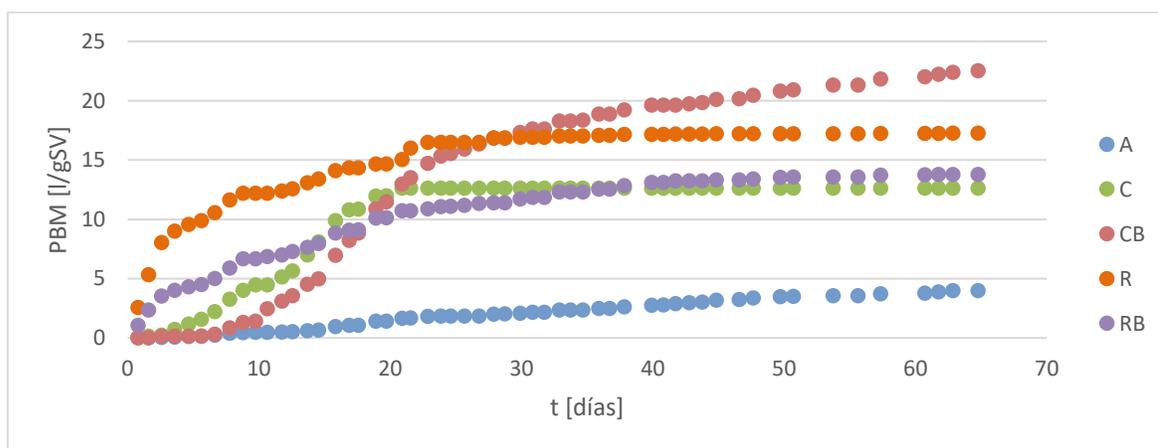


Figura 16. PBM promedio obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración única de biochar. Elaboración propia.

Los resultados del ensayo 2 se aprecian en la Figura 17. Es de destacar que las muestras con menor producción de PBM fueron los inóculos solo (control negativo) y el de mayor fue uno de los triplicados con 2,5 g de biochar por gramo de SV (9,1 l/gSV a condiciones estándar). El comportamiento promedio de cada grupo de triplicados se puede ver en la Figura 18. Entre los hechos más relevantes de estos resultados tenemos que la

concentración de 2,5 g de biochar obtuvo los mejores resultados de producción de CH_4 (12,6% más que la de residuo solo), las concentraciones de 0,5 g y 1,25 g tuvieron un resultado muy similar al de residuo solo (menos de 5% de diferencia) y las concentraciones de 3 y 5 g tuvieron un desempeño más bajo que la referencia (35 y 19 % respectivamente). Este resultado es acorde a estudio previos que demuestran que el exceso de biochar puede tener resultados contraproducente en la digestión anaerobia [62]. Una de las posibles justificaciones para los resultados contradictorios obtenidos en los ensayos 1 y 2 (respecto al efecto del biochar en las muestras de residuo solo) puede ser la gran heterogeneidad que presenta esta biomasa incluso si es captada y procesada el mismo día.

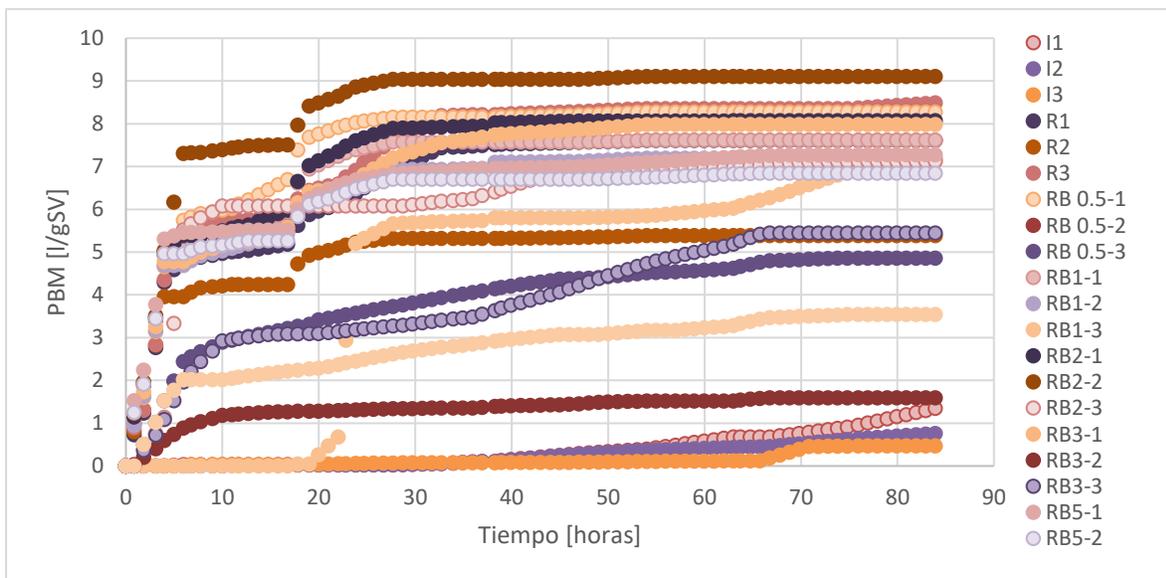


Figura 17. PBM obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración variable de biochar. Control negativo (I1, I2 e I3), residuo solo (R1, R2 y R3), residuo con 0,5 g de biochar (RB0,5-1, RB0,5-2 y RB0,5-3) residuo con 1,25 g de biochar (RB1-1, RB1-2 y RB1-3), residuo con 2,5 g de biochar (RB2-1, RB2-2 y RB2-3), residuo con 3,73 g de biochar (RB3-1, RB3-2 y RB3-3) y residuo con 5 g de biochar (RB5-1, RB5-2 y RB5-3). Elaboración propia.

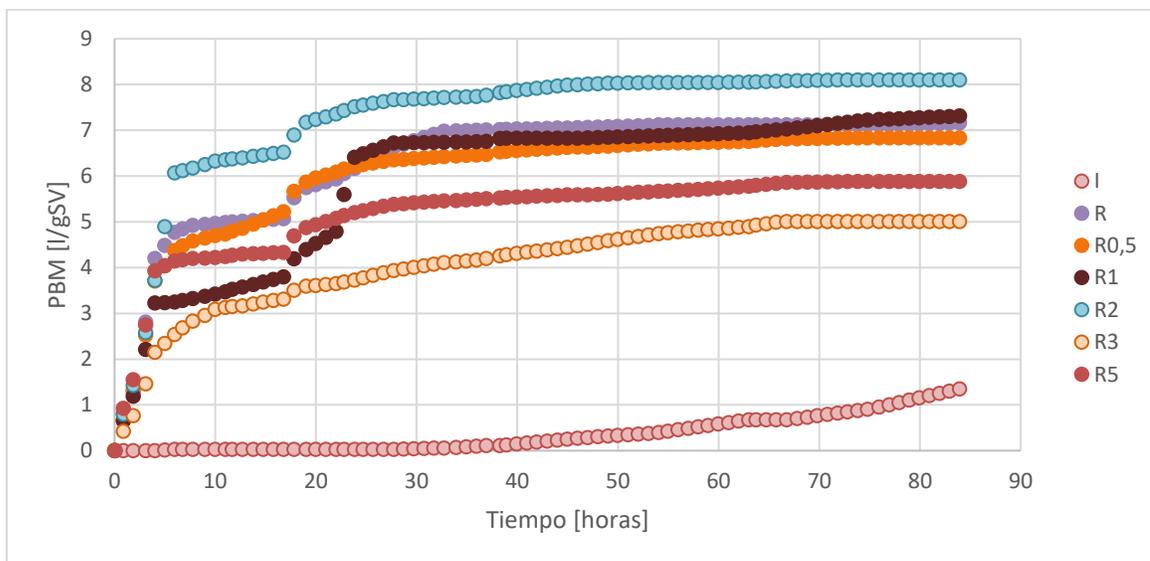


Figura 18. PBM promedio obtenido para la digestión anaerobia de residuos de restaurante con concentración variable de biochar. Elaboración propia.

Los resultados del ensayo 3 se aprecian en la Figura 19. Se debe destacar que las muestras con menor producción de PBM fueron los inóculos nuevamente y la de mayor fue una 2,5 g de biochar por gramo de SV (mejor concentración según ensayo 2). Esta muestra generó 17,1 l de CH_4 / g de SV. El comportamiento promedio de cada grupo de muestras se puede ver en la Figura 20. La diferencia obtenida tras la adición de biochar a la celulosa es aparente (53% más de PBM), lo cual es una confirmación al comportamiento evidenciado en el ensayo 1.

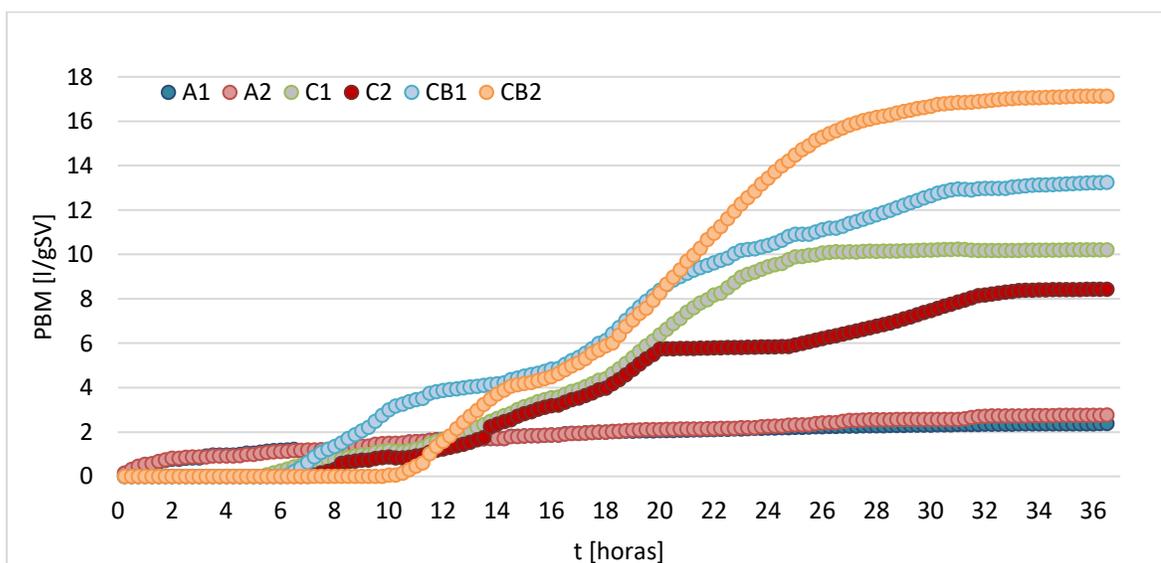


Figura 19. PBM obtenido para la digestión anaerobia de celulosa con concentración única de biochar. Control negativo (A1 y A2), celulosa de control (C1 y C2) y celulosa con biochar (CB1 y CB2). Elaboración propia.

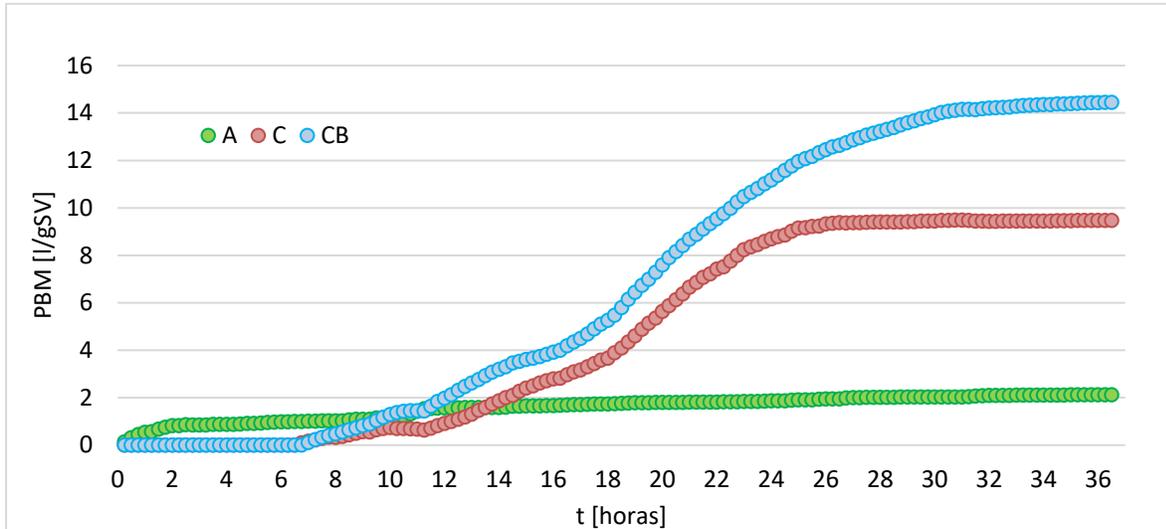


Figura 20. PBM promedio obtenido para la digestión anaerobia de celulosa con concentración única de biochar. Elaboración propia.

3.2.2 Estudio cinético de la digestión anaerobia con adición de biochar

Con el objetivo de realizar una evaluación adicional al desempeño de los ensayos PBM, se procedió a realizar la determinación de la cinética. Se aplicaron los modelos de Gompertz (MG), Logístico (ML) y de Roediger (MR) en los datos de los comportamientos promedios de los 3 ensayos, esto con el objetivo de encontrar cuál se ajusta más (con base en el R^2 ajustado y el RMSE) y poder calcular los parámetros pertinentes a la temperatura promedio de Medellín. Los resultados calculados se puede ver en la tablas: Tabla 11 para MG, Tabla 12 para ML y Tabla 13 para MR. De forma general los ajustes con resultados negativos para los parámetros fueron descartas debido a su inconsistencia con la realidad física, también los valores desproporcionales a las unidades de la magnitud calculada. El segundo filtro fueron los valores de R^2 ajustado y el RMSE, donde se eligió el ajuste con el valor más cercano a uno en R^2 y el más pequeño para RMSE.

Tabla 11. Parámetros calculados con el modelos de Gompertz para los ensayos PBM de digestión con biochar.

Ensayo	Muestra	Modelo de Gompertz			R^2 ajustado	RMSE
		G0	Rmax	lambda		
1	A	4,335	0,088	5,973	0,989	0,130
	C	12,790	1,008	5,721	0,985	0,531
	CB	21,040	1,023	9,140	0,994	0,644
	R	17,240	0,792	-5854,0	0,965	0,622
	RB	13,710	0,443	-4287,0	0,991	0,328
2	I	0,325	-0,643	-0,151	-0,900	0,533
	R	7,084	0,299	-6,106	0,911	0,432

	RB05	6,678	0,347	-3,987	0,937	0,339
	RB1	7,171	0,225	-4,984	0,942	0,423
	RB2	7,869	0,671	-1,193	0,934	0,408
	RB3	4,909	0,125	-10,750	0,926	0,291
	RB5	5,686	0,270	-6,209	0,879	0,367
	A	3,055	0,085	-6,561	0,089	0,071
3	C	9,994	0,822	12,530	0,991	0,383
	CB	15,980	0,881	11,040	0,996	0,381

Tabla 12. Parámetros calculados con el modelos Logístico para los ensayos PBM de digestión con biochar.

Ensayo	Muestra	Modelo Logístico			R ² ajustado	RMSE
		G0	Rmax	lambda		
1	A	3,943	0,092	7,717	0,979	0,182
	C	12,700	1,015	6,327	0,992	0,381
	CB	20,430	1,064	9,992	0,986	0,945
	R	17,170	0,648	-8,176	0,957	0,695
	RB	13,450	0,403	-5,250	0,984	0,429
	I	0,412	0,007	0,006	0,349	0,312
2	R	7,079	0,236	-9,083	0,892	0,471
	RB05	6,665	0,285	-5,856	0,918	0,386
	RB1	7,105	0,206	-5,663	0,944	0,417
	RB2	7,827	0,638	-1,369	0,911	0,473
	RB3	4,884	0,102	-15,060	0,909	0,323
	RB5	5,684	0,208	-9,417	0,859	0,398
3	A	3,502	1,101	0,166	0,997	0,037
	C	9,738	16,080	1,717	0,988	0,437
	CB	15,040	17,730	1,648	0,993	0,479

Tabla 13. Parámetros calculados con el modelos de Roediger para los ensayos PBM de digestión con biochar.

Ensayo	Muestra	Modelo de Roediger		R2 ajustado	RMSE
		Gm	k		
1	A	29,090	0,002	0,981	0,172
	C	13,860	0,063	0,884	1,489
	CB	33,540	0,020	0,917	2,320
	R	17,020	0,131	0,951	0,739
	RB	14,000	0,063	0,991	0,335
2	I	606,400	0,000	0,742	0,197
	R	7,018	0,120	0,920	0,405

	RB05	6,668	0,127	0,958	0,279
	RB1	7,214	0,067	0,934	0,452
	RB2	7,934	0,154	0,960	0,315
	RB3	4,779	0,080	0,922	0,299
	RB5	5,612	0,156	0,890	0,351
	A	197,200	0,005	1,000	0,002
3	C	8460,000	0,000	0,622	2,467
	CB	1437,000	0,000	0,639	3,424

En el ensayo 1, las muestras A y CB tuvieron mejor ajuste con MG (Anexo A: Figura 26 y Figura 27), los datos de la muestra C se adaptaron al ML (Anexo A: Figura 27) y las muestras de R y RB al MR (Anexo A: Figura 26). Los datos del inóculo y los de las pruebas con celulosa se pueden modelar mejor con MG y ML, esto puede deberse a que las ecuaciones propuestas en ambos casos guardan cierta similitud. Por su parte las muestras con residuo tiene un comportamiento más comparable con el MR, el cual difiere significativamente con los de MG y ML. El mejor ajuste obtenido es el de la muestra de celulosa con biochar para el MG (ver Figura 21), su R^2 fue de 0,994 y su RMSE de 0,644, por lo cual se considera que el modelo representó satisfactoriamente los resultados experimentales.

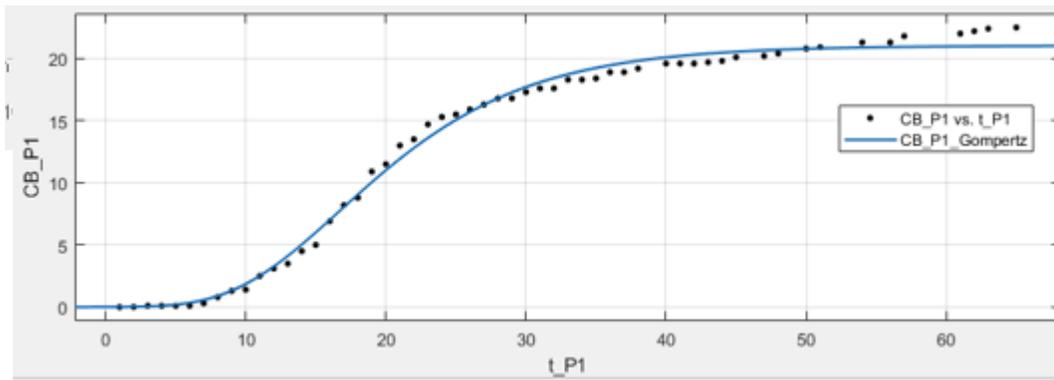


Figura 21. Ajuste de los datos de la muestra CB del ensayo 1 con MG. Elaboración propia.

En el ensayo 2, la muestra I no se ajustó a ninguno de los modelos propuestos, el modelo al que más se aproximó y el cual puede verse en la Figura 29 del Anexo A es el MR. En el resto se tuvo una aproximación más acertada con el MR (Anexo A: Figura 30 y Figura 31). Este comportamiento es acorde a lo encontrado en el estudio cinético del ensayo 1 donde las muestras con residuos (independiente de si tienen adición de biochar) se ajustan mejor con este modelo. El mejor ajuste de este ensayo fue el de residuo con biochar RB2 y se puede ver en la Figura 22. Su R^2 fue de 0,911 y su RMSE de 0,473, razón por la cual se valida el ajuste con este modelo.

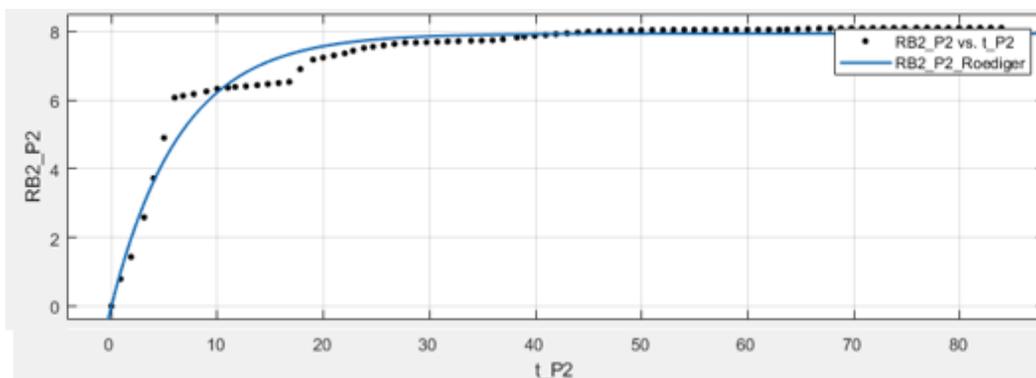


Figura 22. Ajuste de los datos de la muestra RB2 del ensayo 2 con MR. Elaboración propia.

Finalmente, en el ensayo 3 se obtuvo que el inóculo (muestra A) tiene un ajuste perfecto (R^2 igual a 1) al MR, anteriormente este tipo de muestra también demostró afinidad a este modelo (Anexo A: Figura 32). Luego los datos de celulosa (C y CB) corroboraron lo visto en el primer ensayo, tienen mejor ajuste con las ecuaciones similares al MG (Anexo A: Figura 33). El mejor ajuste obtenido es el de la muestra de celulosa con biochar para el MG (Figura 23), su R^2 fue de 0,996 y su RMSE de 0,381, con lo cual se valida la correcta selección del modelo.

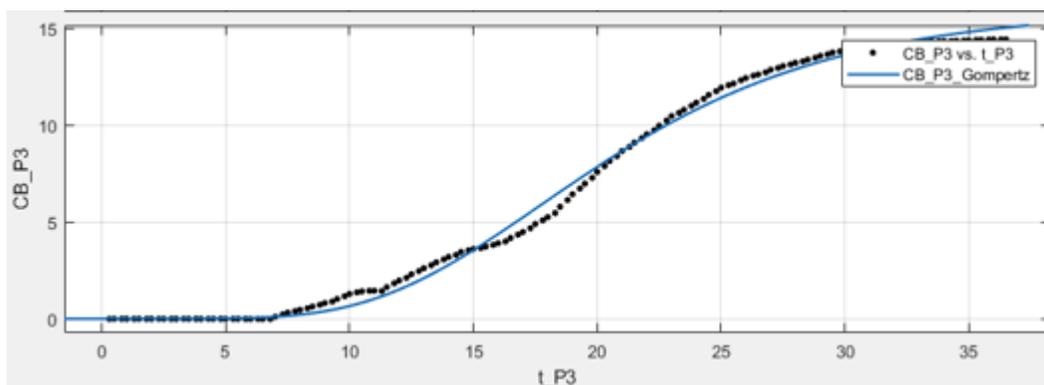


Figura 23. Ajuste de los datos de la muestra CB del ensayo 3 con MG. Elaboración propia.

3.3 Pruebas de digestión anaerobia a escala piloto

El tiempo transcurrido desde la inoculación del reactor UASB fue de 60 días aproximadamente, periodo en el cual se realizó una alimentación con baja carga de SV (0,0003 g/ml) y un caudal de alimentación de 30 ml/min, esto con el propósito de lograr la estabilización del medio. Por cuestiones de tiempo no se decidió subir la carga sólidos en el influente y una vez se alcanzó una condición estable de producción de gas se procedió a añadir el biochar (día 34). La relación AGV/Alcalinidad se mantuvo en un valor entre 0,01 y 2,0, teniendo en cuenta que el valor ideal para la producción de CH_4 es inferior a 1 y

mayor a 0, se puede decir que el reactor no operó a su máxima eficiencia [77], [78]. El valor de pH se mantuvo durante todo este periodo en un rango de entre 6,9 y 8,0.

La primer medida de funcionamiento del UASB evaluada fue el porcentaje de remoción de sólidos, variable con que se puede identificar indirectamente la actividad de los microorganismos en el sistema. En la Figura 24 se puede ver el valor de remoción de SV, la línea punteada marca la primera medición realizada luego de la adición de biochar al sistema. La cantidad total de SV removidos en los últimos 44 días de la prueba fue de 0,0037 g, con un porcentaje promedio de remoción del 37%, lo cual es un valor bajo a comparación de otros encontrados en la literatura (75-96%) [84]–[86]. El rendimiento bajo del reactor en este parámetro puede deberse a que su condición de operación aún no ha sido optimizada y la carga orgánica alimentada es más baja que la sugerida para UASB trabajando a plena capacidad [77]. Tras la adición del material carbonoso se presentó un incremento en la velocidad de remoción de SV, inicialmente se tuvo la digestión de 0,0017 g de SV en 34 días (0,000049 g/d), lo que representa el 46% de la remoción total registrada, pero luego de la implementación del biochar, la remoción fue de 0,0020 g de Sv en 8 días (0,00025 g/d), 54% del total registrado. Este es un aumento del 80% del valor diario de digestión de SV y una evidencia indirecta del aumento de la actividad bacteriana en el UASB.

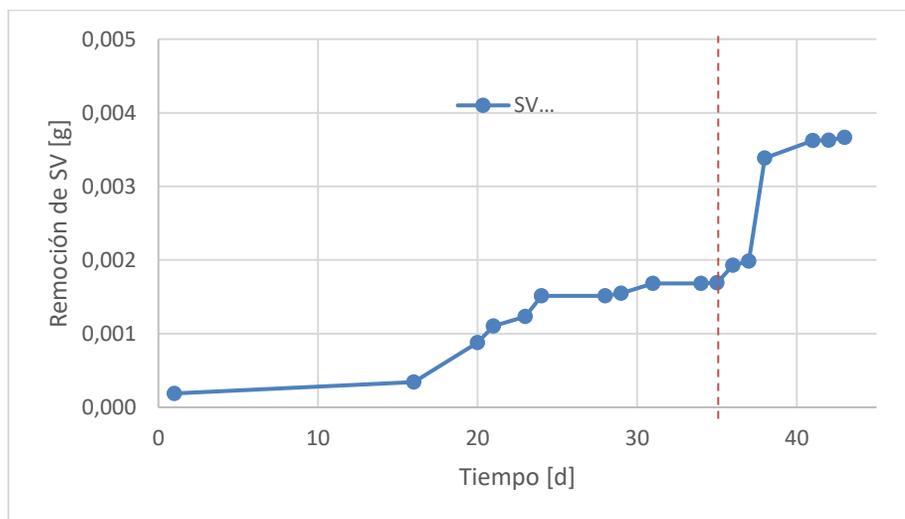


Figura 24. Remoción de sólidos en sistema UASB. Elaboración propia.

El volumen total de gas producido y su contenido de CH_4 en los últimos 19 días de operación se reporta a condiciones estándar y se puede ver en la Figura 25, sus valores fueron 0,21 l y 0,16 l respectivamente. Luego de la adición del biochar la tendencia de la producción tanto de gas como de combustible aumento, entre los días 23 y 34 (11 días) se tuvo una producción de 0,07 l de gas y 0,05 l de CH_4 , mientras que entre los días 35 y 43 (8 días) se obtuvieron 0,13 l de gas y 0,11 l de CH_4 ; esto se traduce en un rendimiento diario de 0,004 l de CH_4 antes de la adición de biochar y 0,013 l de CH_4 después (incremento del 67,4%). De forma similar a los resultados de la remoción de SV, el valor

de CH_4 por día es inferior al reportado por otros sistemas similares (5,5 l/d) [86], siendo la operación en condiciones no óptimas la razón más probable.

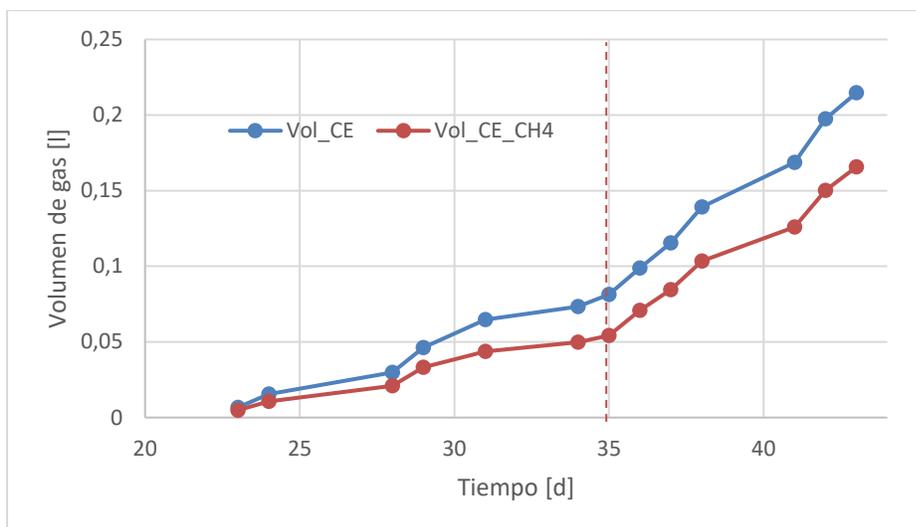


Figura 25. Volumen de gas total y de CH_4 a condiciones estándar en sistema UASB, antes y después de la adición de biochar (línea punteada). Elaboración propia.

El porcentaje de CH_4 en el biogás aumento un 14% tras la implementación del biochar, teniendo un pico máximo de 95% del combustible, información que es coherente con la reportada en otras investigaciones para este parámetro [87]. Finalmente se obtiene un PBM de 0,008 l CH_4 / gSV, con una carga orgánica de 0,005 l CH_4 / gSV d. Los valores reportados en literatura para estas variables a condiciones similares son 0,3 CH_4 / gSV y 1 l CH_4 / gSV d [87]. Respecto a la cantidad de residuos de restaurante alimentados, se tiene un rendimiento de 0,049 l CH_4 por kilogramo de biomasa digerida. Si bien las condiciones operacionales conseguidas en el reactor UASB no permitieron replicar los rendimientos reportados en otras investigaciones, sí se puede verificar el efecto del biochar en resultados obtenidos, tales como el incremento de la remoción de SV, la producción de CH_4 y el porcentaje de este en el biogás.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Se determinó que el carácter microporoso y la CIC del biochar de cuesco de palma elaborado a 550°C demuestran el potencial que tiene dicho material carbonoso para su aplicación en la digestión anaerobia con efectos positivos. Los ensayos PBM a escala de laboratorio demuestran que la adición de biochar puede mejorar significativamente la producción de CH₄ usando celulosa como sustrato a condiciones estándar, tanto a condiciones ambientales como controladas, este hecho se valida mediante la aplicación del método volumétrico (con barrera de solución básica) y manométrico (OxiTop) para la medición de gas producido.

En lo que respecta a los residuos de restaurante, se obtienen resultados mixtos no concluyentes en este tipo de montaje debido a que dependiendo de la heterogeneidad de dicha biomasa se puede esperar aumento de la producción de combustible o disminución. En los casos positivos se puede notar que la concentración idónea para su aplicación es de 2 g de biochar por cada gramo de SV proveniente del residuo, concentraciones menores generan resultados similares a la muestra sin adición y mayores producen una disminución de los rendimientos.

Las pruebas de digestión anaerobia a escala piloto usando un reactor de 2 etapas UASB determinaron que la adición de biochar de cuesco de palma incrementa la velocidad de conversión de SV, la velocidad de producción de CH₄ y el porcentaje de este en el biogás generado. Esto usando como sustrato residuos de restaurante y una carga orgánica baja adecuada a una etapa temprana de la operación del sistema de digestión anaerobia. Se considera que la mezcla de los procesos biológicos (digestión anaerobia) y termoquímicos (pirólisis para la producción de biochar) se consolida como una alternativa tecnológica de alto potencial para impactar el panorama del aprovechamiento de las biomásas residuales generadas en los contextos urbanos y agroindustriales, tales como los residuos de restaurante y el cuesco de palma.

4.2 Recomendaciones

El aprovechamiento del biochar en la digestión anaerobia puede ser ampliamente potenciado desde el estudio de sus propiedades, por esto se hace necesaria la

implementación de investigaciones que busquen el entendimiento teórico del funcionamiento de este material carbonoso en sistemas tan complejos como lo son los presentes en la biodigestión. Esto puede ser la puerta de entrada para la optimización de los procesos de producción de biogás del mañana.

Otra forma de potenciar la implementación de esta tecnología híbrida es mejorar la caracterización y pretratamiento del residuo orgánico que será digerido, esto debido a que la gran heterogeneidad y complejidad de dicha biomasa puede ocasionar dificultades a la hora de obtener rendimientos de gas replicables.

La conducción de estudios en sistemas UASB está sujeta en gran medida a la estabilidad y funcionamiento del sistema, si bien para la realización de esta tesis se trabajó con un reactor que llevaba dos meses de funcionamiento, se considera que la obtención de un funcionamiento más estable y óptimo en términos de producción de gas puede tomar más tiempo, incluso años. Dicho esto, se sugiere que la verificación de los efectos del biochar en este tipo de sistemas y con este residuos aún está sujeta a la estandarización y comprensión teórica de los fenómenos ocurridos, temas que deben desarrollarse más a futuro.

A. Anexo: modelos cinéticos aplicados al ensayo PBM.

Los mejores ajustes de los resultados de PBM obtenidos en el primer ensayo se muestran a continuación:

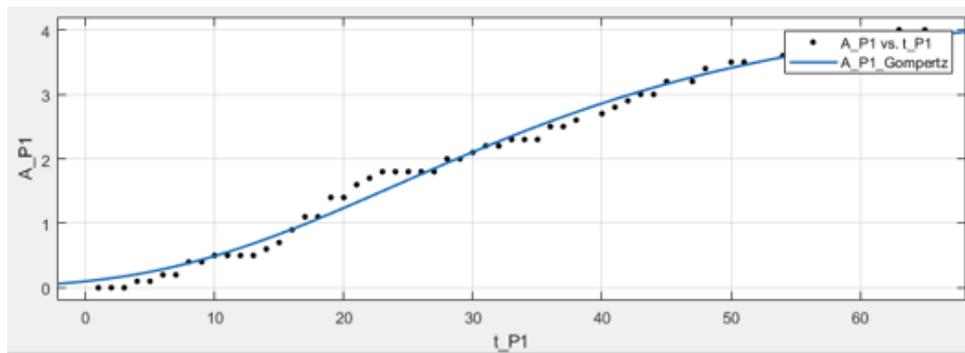


Figura 26. Ajuste de los datos de la muestra A del ensayo 1 con MG. Elaboración propia.

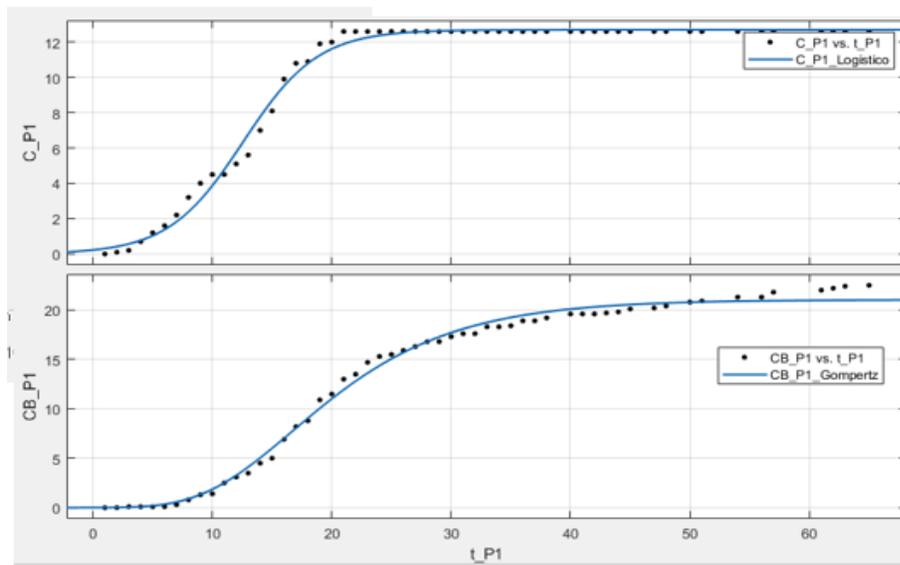


Figura 27. Ajuste de los datos de las muestras C y CB del ensayo 1 con ML y MG respectivamente. Elaboración propia.

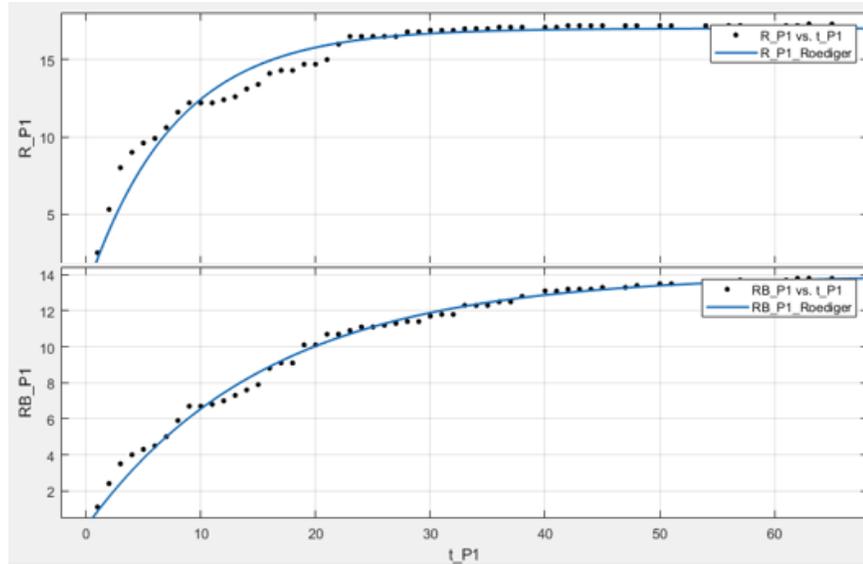


Figura 28. Ajuste de los datos de la muestras R y RB del ensayo 1 con MR. Elaboración propia.

Los mejores ajustes de los resultados de PBM obtenidos en el segundo ensayo se muestran a continuación:

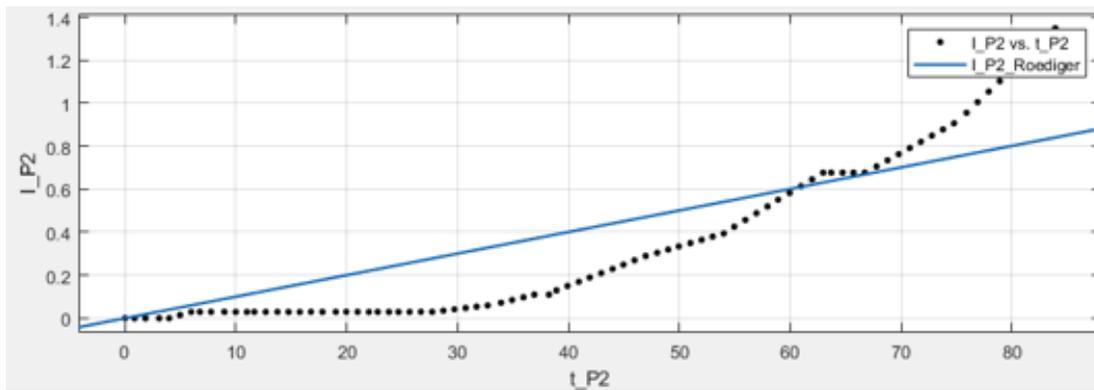


Figura 29. Ajuste de los datos de la muestra I del ensayo 2 con MR. Elaboración propia

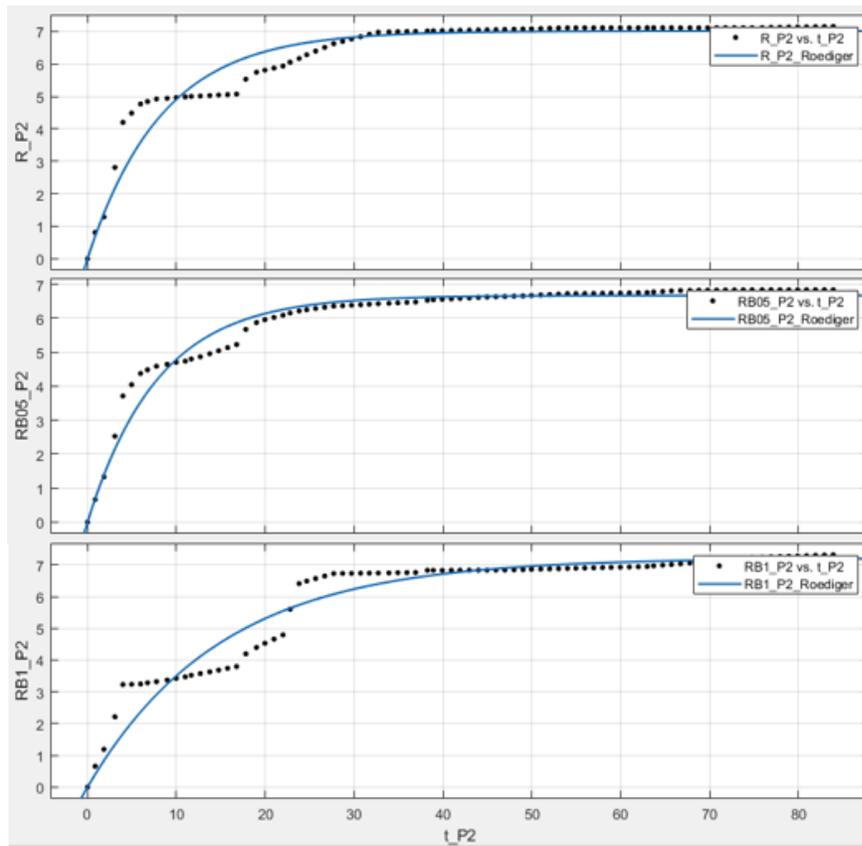


Figura 30. Ajuste de los datos de la muestras R, RB0,5 y RB1 del ensayo 2 con MR.
Elaboración propia.

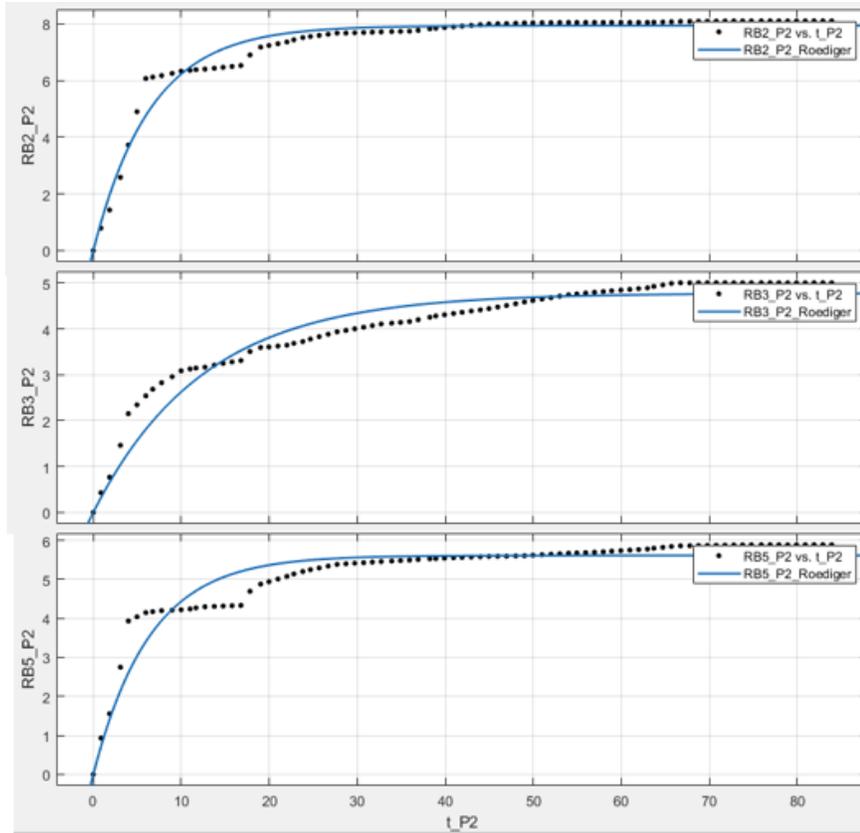


Figura 31. Ajuste de los datos de la muestras RB2, RB3 y RB5 del ensayo 2 con MR. Elaboración propia.

Los mejores ajustes de los resultados de PBM obtenidos en el tercer ensayo se muestran a continuación:

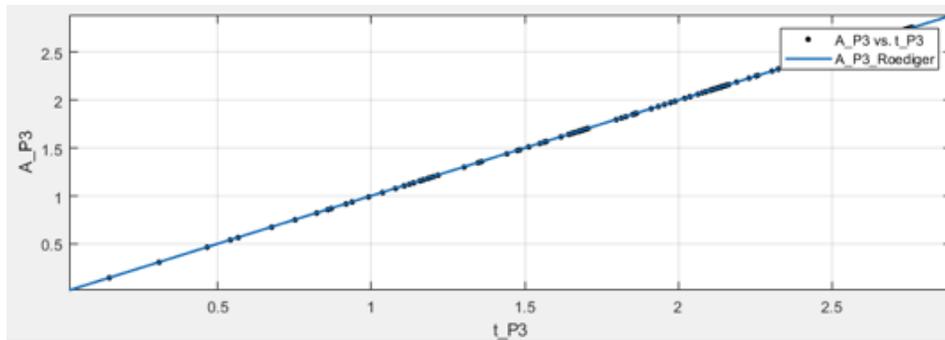


Figura 32. Ajuste de los datos de la muestra A del ensayo 3 con MR. Elaboración propia.

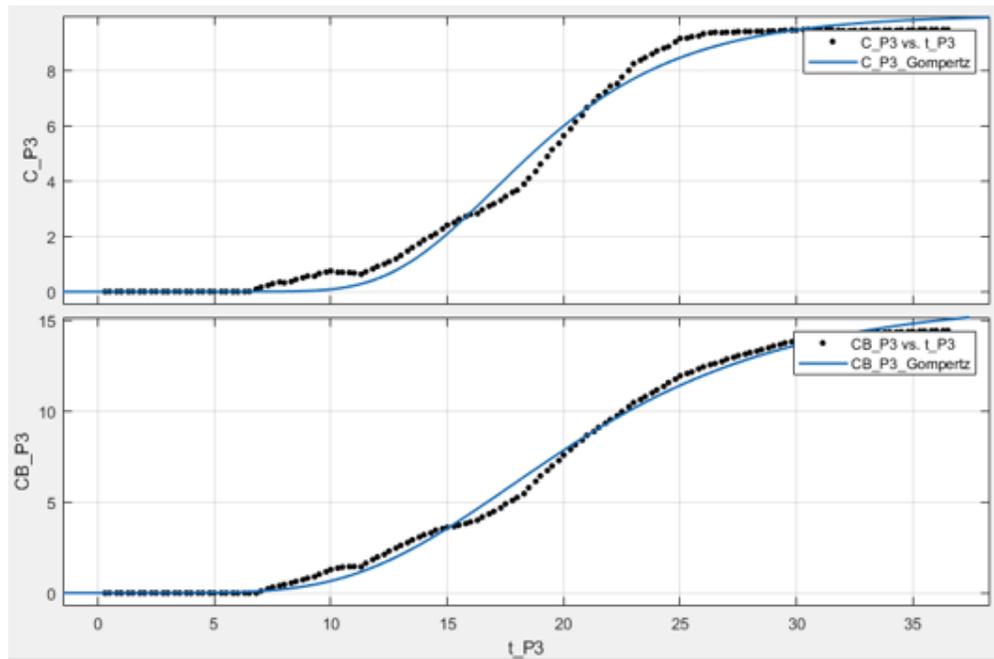


Figura 33. Ajuste de los datos de la muestras C y CB del ensayo 3 con MG. Elaboración propia.

Bibliografía

- [1] J. Rodríguez, J. Maldonado, A. Cajiao, and J. Ortiz, "Tratamiento De Lixiviados En Filtros Anaerobios De Flujo Asendente De Dos Fases," *Revista Ambiental Agua, Aire Y Suelo*, vol. 7, no. 1, 2016, doi: 10.24054/19009178.v1.n1.2016.3262.
- [2] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, "Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, no. 4, pp. 1275–1290, 2018, doi: 10.1016/j.ejpe.2018.07.003.
- [3] Alcaldía de Medellín, "Plan de Gestión Integral de Residuos Sólidos," no. 57, p. 20, 2019.
- [4] Corporación Ruta N, "OBSERVATORIO CT + i: Informe 1. Área de oportunidad Waste-to-Energy – Residuos Sólidos Urbanos," 2016.
- [5] CIDET, "Disponibilidad de biomasa residual y su potencial en colombia • CIDET." Accessed: Oct. 10, 2020. [Online]. Available: <https://cidet.org.co/disponibilidad-de-biomasa-residual-y-su-potencial-en-colombia/>
- [6] DFM (Directorio Forestal Maderero), "¿Qué es el carbono biogénico? - Forestal Maderero." Accessed: Nov. 12, 2020. [Online]. Available: <https://www.forestalmaderero.com/articulos/item/que-es-el-carbono-biogenico.html>
- [7] S. O. Masebinu, E. T. Akinlabi, E. Muzenda, and A. O. Aboyade, "A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 103, no. January, pp. 291–307, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.12.048.
- [8] N. Hagemann, K. Spokas, H. P. Schmidt, R. Kägi, M. A. Böhler, and T. D. Bucheli, "Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs," *Water (Switzerland)*, vol. 10, no. 2, pp. 1–19, 2018, doi: 10.3390/w10020182.
- [9] J. Lehmann, "Terra preta nova - Where to from here?," *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*, pp. 473–486, 2009, doi: 10.1007/978-1-4020-9031-8_28.

- [10] H. Groot, K. Fernholz, M. Frank, J. Howe, J. Bowyer, and S. Bratkovich, "Biochar 101: An Introduction to an Ancient Product Offering Modern Opportunities," *Dovetail Partners INC*, vol. 9, no. 1, pp. 1–6, 2016.
- [11] D. Mckey and S. Rostain, "Farming Technology in Amazonia," *Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures*, no. March 2016, 2015, doi: 10.1007/978-94-007-3934-5.
- [12] J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for Environmental Management*. 2009.
- [13] B. Glaser, J. Lehmann, and W. Zech, "Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review," *Biology and Fertility of Soils*, vol. 35, no. 4, pp. 219–230, 2002, doi: 10.1007/s00374-002-0466-4.
- [14] M. Ogawa and Y. Okimori, "Pioneering works in biochar research, Japan," *Australian Journal of Soil Research*, vol. 48, no. 6–7, pp. 489–500, 2010, doi: 10.1071/SR10006.
- [15] IBI, "FAQs - International Biochar Initiative." Accessed: Nov. 01, 2021. [Online]. Available: <https://biochar-international.org/faqs/#1521824701674-1093ca88-fd85>
- [16] EBC, "Guidelines for a Sustainable Production of Biochar," *European Biochar Foundation*, no. September, pp. 1–22, 2012, doi: 10.13140/RG.2.1.4658.7043.
- [17] F. Verheijen, S. Jeffery, A. C. Bastos, M. Van Der Velde, and I. Dias, *Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*, vol. 8, no. 4. 2010. doi: 10.2788/472.
- [18] M. Keiluweit, P. S. Nico, M. G. Johnson, and M. KLEBER, "Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-derived Black Carbon(Biochar)- Supporting Information -," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 4, pp. 1247–1253, 2010.
- [19] S. Shackley, S. Sohi, P. Brownsort, and S. Carter, "An assessment of the benefits and issues associated with the application of biochar to soil—a report commissioned by the United Kingdom Department for," *UK Biochar Research Center*, pp. 1–132, 2010.
- [20] S. P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol, "A review of biochar and its use and function in soil," *Advances in Agronomy*, vol. 105, no. 1, pp. 47–82, 2010, doi: 10.1016/S0065-2113(10)05002-9.
- [21] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), "Industrial charcoal making," *FAO FORESTRY PAPER*, vol. 63, 1985.

- [22] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), "Simple technologies for charcoal making," *FAO FORESTRY PAPER*, vol. 41, 1987.
- [23] J. J. Schanz and R. H. Parry, "THE ACTIVATED CARBON INDUSTRY," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 54, no. 12, pp. 24–28, Dec. 1962, doi: 10.1021/ie50636a005.
- [24] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*. Elsevier Ltd, 2006. doi: 10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4.
- [25] J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Taylor & Francis, 2015.
- [26] EUROCARB, "¿Qué es el carbón activado?," <https://www.eurocarb.com/es/productos/que-es-el-carbon-activado/>. [Online]. Available: <https://www.eurocarb.com/es/productos/que-es-el-carbon-activado/>
- [27] FSC, "Riesgos para la integridad en las cadenas de suministro de carbón vegetal." [Online]. Available: <https://fsc.org/es/newscentre/integrity-and-disputes/riesgos-para-la-integridad-en-las-cadenas-de-suministro-de-carbon>
- [28] Biogreen, "Biochar – turn waste into value," <https://www.biogreen-energy.com/biochar-carbon-negative>. [Online]. Available: <https://www.biogreen-energy.com/biochar-carbon-negative>
- [29] E. Goldberg, *Black carbon in the environment: properties and distribution*. John Wiley & Sons Ltd, 1985.
- [30] M. A. Díez, R. Alvarez, and C. Barriocanal, "Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking," *International Journal of Coal Geology*, vol. 50, no. 1–4, pp. 389–412, 2002, doi: 10.1016/S0166-5162(02)00123-4.
- [31] S. Meyer, B. Glaser, and P. Quicker, "Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: A literature review," *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 22, pp. 9473–9483, 2011, doi: 10.1021/es201792c.
- [32] K. Weber and P. Quicker, "Properties of biochar," *Fuel*, vol. 217, no. September 2017, pp. 240–261, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- [33] A. V. Bridgwater, "The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass," *International Journal of Global Energy Issues*, vol. 27, no. 2, pp. 160–203, 2007, doi: 10.1504/IJGEI.2007.013654.
- [34] IEA_Bioenergy, "IEA Bioenergy Task 34 Pyrolysis," *IEA Bioenergy Agreement Task 34 Newsletter — PyNe*, vol. 27, no. June 2010, pp. 1–32, 2010.

- [35] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction Practical Design and Theory*, Second Edi. Dalhousie University and Greenfield Research Incorporated, 2013.
- [36] J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for Environmental Management*. Routledge, 2015. doi: 10.4324/9780203762264.
- [37] J. A. Garcia-Nunez *et al.*, “Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 6, pp. 5751–5775, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641.
- [38] H. Nsamba, S. Hale, G. Cornelissen, and R. Bachmann, “Sustainable technologies for smallscale biochar production-a review,” *J Sustain Bioenergy Syst*, no. 5, pp. 10–31, 2015.
- [39] S. Rincón, A. Gómez, and W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento industrial*. Kassel: Kassel University Press, 2011.
- [40] L. Zhao and X. Cao, “Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures,” *Journal of hazardous Materials*, vol. 257, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.015.
- [41] L. Leng and H. Huang, “An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability,” *Bioresource Technology*, no. September, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.030.
- [42] M. Ahmad *et al.*, “Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review,” *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19–33, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.
- [43] J. Wang and S. Wang, “Preparation, modification and environmental application of biochar: A review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 227, pp. 1002–1022, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282.
- [44] O. Rivas Solano, M. Faith Vargas, and R. Guillén Watson, “Biodigestores: factores químicos, físicos y biológicos relacionados con su productividad,” *Tecnología en Marcha*, vol. 23, no. 1, pp. 39–46, 2010.
- [45] S. R. Suárez, “Tecnologías de biodigestión aplicadas al turismo,” 2015, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [46] C. Sosa, “Parámetros de control y monitoreo del proceso en digestores anaerobios de pequeña escala y diferentes tecnologías,” 2015.

- [47] K. D. D. A. Frigo, A. Feiden, N. B. Galant, F. Santos, A. G. Mari, and E. P. Frigo, "Biodigestores: Seus Modelos E Aplicações," *Acta Iguazu*, vol. 4, no. 1, pp. 57–65, 2015.
- [48] E. R. Brusi and M. Navaz, "Informe técnico para la construcción de sistemas de tratamiento y aprovechamiento de residuos del café," *Ingeniería Sin Fronteras*, p. 60, 2017.
- [49] J. Liu and N. D'ozouville, "Contaminación Del Agua En Puerto Ayora: Investigación Interdisciplinaria Aplicada Utilizando Escherichia Coli Como Una Bacteria Indicador," *Informe Galapagos 2011-2012*, no. June, pp. 76–83, 2013.
- [50] M. Pecchi and M. Baratieri, "Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 105, no. July 2018, pp. 462–475, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.003.
- [51] A. Grimalt-Alemany, I. V. Skiadas, and H. N. Gavala, "Syngas biomethanation: state-of-the-art review and perspectives," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 12, no. 1, pp. 139–158, 2018, doi: 10.1002/bbb.1826.
- [52] S. Yang, Z. Chen, and Q. Wen, "Impacts of biochar on anaerobic digestion of swine manure: Methanogenesis and antibiotic resistance genes dissemination," *Bioresource Technology*, vol. 324, no. November 2020, p. 124679, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124679.
- [53] K. Giovanni, M. Tirado, N. A. Restrepo Vélez, V. M. Toro, and V. S. Restrepo, "Determinación a Escala Laboratorio De La Relación Sustrato/Inóculo En La Biodigestión De Residuos Orgánicos De La Universidad Eafit".
- [54] Y. Cui, F. Mao, J. Zhang, Y. He, Y. W. Tong, and Y. Peng, "Biochar enhanced high-solid mesophilic anaerobic digestion of food waste: Cell viability and methanogenic pathways," *Chemosphere*, vol. 272, p. 129863, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129863.
- [55] J. T. E. Lee *et al.*, "Biochar utilisation in the anaerobic digestion of food waste for the creation of a circular economy via biogas upgrading and digestate treatment," *Bioresource Technology*, vol. 333, no. April, p. 125190, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125190.
- [56] H. Escalante Hernández, J. Orduz Prada, H. Zapata Lesmes, M. Cardona Ruiz, and M. Duarte Ortega, "Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia," Bucaramanga, 2011.
- [57] P. Kazimierski *et al.*, "Pyrolysis of pruning residues from various types of orchards and pretreatment for energetic use of biochar," *Materials*, vol. 14, no. 11, 2021, doi: 10.3390/ma14112969.

- [58] Q. Jia and A. C. Lua, "Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 83, no. 2, pp. 175–179, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.08.001.
- [59] A. G. Ocampo, "Methods for the cation exchange capacity of saline-sodic soils," *Acta Agronómica*, vol. 47, no. 1, pp. 16–22, 1997.
- [60] O. Y. C. Martínez, N. F. G. Caballero, and J. M. Acevedo, "Validación Demanda Química De Oxígeno (Dqo)," pp. 1–4, 2007.
- [61] I. Angelidaki *et al.*, "Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays," *Water Science and Technology*, vol. 59, no. 5, pp. 927–934, 2009, doi: 10.2166/wst.2009.040.
- [62] J. Cai, P. He, Y. Wang, L. Shao, and F. Lü, "Effects and optimization of the use of biochar in anaerobic digestion of food wastes," *Waste Management and Research*, vol. 34, no. 5, pp. 409–416, 2016, doi: 10.1177/0734242X16634196.
- [63] S. D. Hafner and S. Astals, "Systematic error in manometric measurement of biochemical methane potential: Sources and solutions," *Waste Management*, vol. 91, pp. 147–155, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.05.001.
- [64] F. Raposo, M. A. De La Rubia, V. Fernández-Cegrí, and R. Borja, "Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 1, pp. 861–877, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.09.008.
- [65] L. M. Cárdenas Cleves, B. A. Parra Orobio, P. Torres Lozada, and C. H. Vásquez Franco, "Perspectivas del ensayo de Potencial Bioquímico de Metano - PBM para el control del proceso de digestión anaerobia de residuos," *Revista ION*, vol. 29, no. 1, pp. 95–108, 2016, doi: 10.18273/revion.v29n1-2016008.
- [66] V. Ortiz, "Puesta a punto de una metodología para la determinación de la actividad metanogénica específica de un fango anaerobio mediante el sistema OxiTop®. Influencia de las principales variables experimentales," Universidad Politécnica de Valencia, 2011. doi: 10.1026/0942-5403/a000126.
- [67] C. Holliger *et al.*, "Towards a standardization of biomethane potential tests," *Water Science and Technology*, vol. 74, no. 11, pp. 2515–2522, 2016, doi: 10.2166/wst.2016.336.
- [68] C. Amodeo *et al.*, "How Different are manometric, gravimetric, and automated volumetric BMP results?," *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 6, 2020, doi: 10.3390/w12061839.

- [69] M. Bolaños and L. Sandoval, "Evaluación De La Influencia De Métodos Volumétricos Y Manométricos Sobre La Escuela De Ingeniería De Recursos Naturales Y Del Ambiente-Eidenar Ingeniería Sanitaria Y Ambiental," Universidad del Valle, 2022.
- [70] V. Rivera-Salvador, J. S. Aranda-Barradas, T. Espinosa-Solares, F. Robles-Martínez, and J. U. Toledo, "the Anaerobic Digestion Model Iwa-Adm1: a Review of Its Evolution," *Ingeniería Agrícola y Biosistemas*, vol. 1, no. 2, pp. 109–117, 2015, doi: 10.5154/r.inagbi.2010.01.001.
- [71] P. Morales, "Evaluación experimental del potencial de producción de biogás a partir de aguas residuales procedentes del Camal Metropolitano de Quito," Escuela Politécnica Nacional, 2018.
- [72] R. Borja, M. M. Durán, and A. Martin, "Influence of the support on the kinetics of anaerobic purification of slaughterhouse wastewater," *Bioresource Technology*, vol. 44, no. 1, pp. 57–60, 1993, doi: 10.1016/0960-8524(93)90208-S.
- [73] L. del P. Castro-Molano, H. Escalante-Hernández, O. J. Gómez-Serrato, and D. P. Jiménez-Piñeros, "Análisis del potencial metanogénico y energético de las aguas residuales de una planta de sacrificio bovino mediante digestión anaeróbica," *DYNA (Colombia)*, vol. 83, no. 199, pp. 41–49, 2016, doi: 10.15446/dyna.v83n199.56796.
- [74] B. Deepanraj, V. Sivasubramanian, and S. Jayaraj, "Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 121, pp. 100–104, 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.04.051.
- [75] J. Fiestas, A. Martin, and R. Borjas, "Influence of Immobilization Supports on the Kinetic Constants of Anaerobic Purification of Olive Mill Wastewater," *Biological Wastes*, no. 133, pp. 131–142, Jan. 1990, doi: 10.1016/0961-9534(93)90023-W.
- [76] X. Pan *et al.*, "Methane production from formate, acetate and H₂/CO₂; focusing on kinetics and microbial characterization," *Bioresource Technology*, vol. 218, pp. 796–806, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.032.
- [77] F. Zegers, "ARRANQUE Y OPERACIÓN DE SISTEMAS DE FLUJO ASCENDENTE CON MANTO DE LODO -U ASB- Manuol del Curso." Universidad del valle, , CORPORACIÓN AUTÓNOMA REGIONAL DEL CAUCA y UNIVERSIDAD AGRÍCOLA DE WAGENINGEN, Santiago de Cali, p. 269, 1987.
- [78] C. Lohri, "TI TR ATION METHODOLOGY ACCORDI NG TO K APP FOR MONIT O RING OF AN AERO BIC DI GESTION : VF A , alkalinit y and A / TI C-ratio," *Analysis*, pp. 7–10, 2008.

- [79] M. F. Cordoba-Ramirez, "Evaluación del efecto de la torrefacción y la pirólisis lenta en el desarrollo de porosidad de carbones activados especiales obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica," Universidad Nacional de Colombia, 2023.
- [80] W. Suliman, J. B. Harsh, N. I. Abu-Lail, A. M. Fortuna, I. Dallmeyer, and M. Garcia-Perez, "Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties," *Biomass and Bioenergy*, vol. 84, pp. 37–48, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.010.
- [81] N. A. Qambrani, M. M. Rahman, S. Won, S. Shim, and C. Ra, "Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, no. May, pp. 255–273, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.057.
- [82] Y. Shen, S. Forrester, J. Koval, and M. Urgun-Demirtas, "Yearlong semi-continuous operation of thermophilic two-stage anaerobic digesters amended with biochar for enhanced biomethane production," *Journal of Cleaner Production*, vol. 167, pp. 863–874, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.135.
- [83] B. Rittmann and P. McCarty, *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill. New York: McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto, 2001.
- [84] J. D. Browne and J. D. Murphy, "The impact of increasing organic loading in two phase digestion of food waste," *Renewable Energy*, vol. 71, pp. 69–76, 2014, doi: 10.1016/j.renene.2014.05.026.
- [85] H. C. Moon and I. S. Song, "Enzymatic hydrolysis of foodwaste and methane production using UASB bioreactor," *International Journal of Green Energy*, vol. 8, no. 3, pp. 361–371, 2011, doi: 10.1080/15435075.2011.557845.
- [86] H. S. Shin, S. K. Han, Y. C. Song, and C. Y. Lee, "Performance of UASB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase anaerobic digestion of food waste," *Water Research*, vol. 35, no. 14, pp. 3441–3447, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00041-0.
- [87] Y. Shen, S. Forrester, J. Koval, and M. Urgun-Demirtas, "Yearlong semi-continuous operation of thermophilic two-stage anaerobic digesters amended with biochar for enhanced biomethane production," *Journal of Cleaner Production*, vol. 167, pp. 863–874, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.135.