



FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA DEL ROSARIO
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA ARGENTINA

TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON ALTO CONTENIDO DE AZUFRE MEDIANTE BIODIGESTIÓN ANAERÓBICA

INGENIERÍA AMBIENTAL

*De Marco, Trinidad
Lazzaroni, Camila*

*Tutores Académicos:
Ing. Amb. Girardi, Valentina
Dr. Lic. Salvatierra, Lucas M.*

2022



Tabla de contenido

1. Introducción	3
2. Marco Legal	4
3. Marco Teórico	7
3.1. Biodigestión anaeróbica	7
3.1.1. Etapas de biodigestión	8
3.1.2. Componentes de un biodigestor	11
3.1.3. Parámetros de operación	12
3.1.4. Ventajas y desventajas	14
3.1.5. Potencialidad de la biodigestión en la región	15
3.2. Biogás	18
3.2.1. Composición del Biogás	18
3.2.2. Purificación	19
3.2.3. Aplicaciones	19
3.3. El problema del azufre	20
3.3.1. En un biodigestor	20
3.3.2. Alternativas de tratamiento	21
4. Antecedentes Previos	26
4.1. Procedimiento	26
4.2. Resultados	26
5. Objetivos	29
6. Trabajo en Laboratorio	29
6.1. Materiales y Métodos	29
6.2. Operación y mantenimiento	30
6.3. Desarrollo experimental	30
6.4. Mediciones	31
6.4.1. DQO – Reflujo cerrado método colorimétrico	31
6.4.2. Sulfuros – Método del azul de metileno	34
6.4.3. Sulfatos – Método gravimétrico con combustión de residuos	35
7. Resultados	37
7.1. Balances de Masa para el Azufre	41
7.2. Análisis de los Resultados y Discusión	44
8. Conclusiones	45
9. Agradecimientos	45
10. Referencias Bibliográficas	46

Abreviaturas

ARB: Bacterias Respiradoras Anódicas.
BES: Sistemas Bioelectroquímicos.
Bio&TecMA: Bio & Tecnología de Materiales y Medio Ambiente.
BSR: Bacterias Sulfato Reductoras.
COV: Carga Orgánica Volumétrica.
DQO: Demanda Química de Oxígeno.
EDS: Espectrometría de Dispersión de Energía.
FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
FHP: Ftalato Hidrógeno de Potasio.
GEI: Gases de Efecto Invernadero.
MERCOSUR: Mercado Común del Sur.
NDIR: Medición Infrarroja No Dispersiva.
R²: Coeficiente de Determinación.
SEM: Microscopio Electrónico de Barrido.
ST: Sólidos Totales.
SV: Sólidos Volátiles.
TRH: Tiempo de Retención Hidráulica.

Compuestos químicos

Ag₂SO₄: Sulfato de plata.	H₂S: Sulfuro de hidrógeno.
AgNO₃: Nitrato de plata.	H₂SO₄: Ácido sulfúrico.
BaCl₂: Cloruro de bario.	H₃NSO₃: Ácido sulfámico.
BaCl₂.2H₂O: Cloruro de bario dihidratado.	HCl: Ácido clorhídrico.
BaSO₄: Sulfato de bario.	HgSO₄: Sulfato de mercurio.
CH₄: Metano.	HNO₃: Ácido nítrico.
Cl⁻: Anión cloruro.	HS⁻: Bisulfuro.
CO₂: Dióxido de carbono.	K₂Cr₂O₇: Dicromato de potasio.
Fe⁺²: Cation de hierro (II).	K₂SO₄: Sulfato de potasio.
Fe⁺³: Cation de hierro (III).	NaCl: Cloruro de sodio.
Fe₂O₃: Óxido de hierro (III).	NaS.xH₂O: Hidruro de sodio hidratado.
Fe₂S₃: Sulfuro de hierro (III).	NO₂⁻: Nitrito.
FeCl₂: Cloruro ferroso.	O₂: Oxígeno diatómico.
FeCl₃: Cloruro férrico.	S⁰: Azufre elemental.
FeS: Sulfuro de hierro (II).	S²⁻: Sulfuro.
H⁺: Ion hidrógeno.	S₂O₃²⁻: Tiosulfato.
H₂: Hidrógeno.	SO₄²⁻: Sulfato.
H₂O: Agua.	

1. Introducción

Los efluentes industriales se presentan como un factor de riesgo al ambiente al contener sustancias con potencialidad de alterar ecosistemas. Al no poseer un tratamiento previo, estos desechos pueden generar la contaminación de cursos de agua – limitando su uso para el consumo humano, recreación y prácticas agrícolas – hasta efectos de toxicidad en seres vivos. En efluentes con alto contenido de materia orgánica se va a necesitar abundante oxígeno para oxidarla, haciendo que el medio se vuelva anóxico e inhabitable.¹

Otras sustancias muy comunes en las aguas residuales son los compuestos azufrados, que resultan tóxicos para la vida acuática y seres humanos.² Todos estos compuestos dependen del tipo de proceso industrial en el cual se originan, de los insumos utilizados, del tipo de operación, entre otros factores. Por lo tanto, es indispensable la caracterización de dicho efluente a través de un análisis fisicoquímico y biológico para verificar si es necesario aplicar acciones correctivas antes de su descarga al cuerpo receptor.

Para dar respuesta a dicha problemática, existen los sistemas de tratamiento de efluentes. Los mismos, suelen componerse de pretratamientos, tratamientos primarios, secundarios y terciarios. No obstante, su diseño dependerá, intrínsecamente, de las características del efluente a tratar. En líneas generales, el pretratamiento busca eliminar impurezas grandes – tales como sedimentos y grasas – con el fin de obtener un líquido homogéneo y fácil de manejar. Por otra parte, los procesos primarios sedimentan partículas finas a través de principios físicos y/o fisicoquímicos. En los tratamientos secundarios, se eliminan los compuestos orgánicos a través del empleo de microorganismos. Por último, los tratamientos terciarios se definen como una postrimera etapa opcional; que pretende suprimir la carga orgánica residual, así como también otras sustancias contaminantes no eliminadas en las fases previas – como por ejemplo nutrientes –; obteniendo así un líquido apto para ser volcado al curso receptor.

En el presente trabajo, se analizará la potencialidad de tratamiento de un efluente agroindustrial con alto contenido de azufre – en forma de sulfato – y materia orgánica, por medio de la utilización de biodigestores. La biodigestión anaeróbica se ha seleccionado como alternativa idónea de tratamiento secundario; frente a sus facultades de degradación de materia orgánica y de generación de subproductos útiles: el biogás – como fuente de energía renovable – y el bioabono.

Actualmente, en Argentina, la matriz energética está compuesta principalmente por fuentes no renovables – tales como gas natural, derivados del petróleo, carbón y energía nuclear – conformando un 90% del total de la oferta interna de energía, siendo las fuentes renovables las menos empleadas para la producción de energía.³ De aquí radica la importancia de implementar

¹ Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental (2007). *Contaminación del agua por materia orgánica y microorganismos*.

² Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2016). *Resúmenes de Salud Pública – Sulfuro de hidrógeno*.

³ Secretaría de Gobierno de Energía - Ministerio de Hacienda (2018). *Escenarios Energéticos 2030*.

nuevas tecnologías que permiten la mitigación del cambio climático, reduciendo las emisiones de GEI. Dentro de ellas, el biogás destaca por su potencial como recurso energético sostenible, reemplazando a los comburentes convencionales. El mismo suele ser quemado para obtener energía calórica; así como también para generar energía eléctrica a través de turbinas, en equipos de cogeneración.⁴

2. Marco Legal

Para la implementación del proyecto fue necesario recurrir a normativa internacional, nacional y provincial para lograr obtener una visión global e integral de la situación. Teniendo en cuenta que se estudia el tratamiento de un efluente aplicando biodigestión anaeróbica, surgen tres pilares fundamentales: la conservación del medio ambiente, la preservación del agua y la producción de energía renovable tal como es el biogás. Una vez que se indagó sobre dicha legislación, elaboramos un marco legal aplicable, que se desarrolla a continuación:

Tabla 1: Marco legal aplicable.

Normativa	Jurisdicción	Objeto de la norma
Medio Ambiente		
Ley N°25.438/01 Protocolo de Kyoto	Internacional	Se establece la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global.
Cumbre de la Tierra de Río de Janeiro/92 Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo Sostenible	Internacional	Se aprueban tres grandes acuerdos: <i>el Programa 21</i> , un plan de acción mundial para promover el desarrollo sostenible; <i>la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo</i> , un conjunto de principios en los que se definen los derechos civiles y obligaciones de los Estados, y una <i>Declaración de principios relativos a los bosques</i> , serie de directrices para la ordenación más sostenible de los bosques en el mundo.
Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático/94	Internacional	Se busca la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera y en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático, asegurando que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitiendo que el

⁴ Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación – FAO (2011). *Manual de Biogás*.

		desarrollo económico prosiga de manera sostenible.
Ley N°25.841/01 Acuerdo Marco sobre el Medio Ambiente del MERCOSUR	Internacional	Resalta la necesidad de cooperar para la protección del medio ambiente y la utilización sustentable de los recursos naturales, con vistas a alcanzar una mejor calidad de vida y un desarrollo económico, social y ambiental sustentables.
Objetivos de Desarrollo Sostenible/15	Internacional	Los líderes mundiales establecen un conjunto de objetivos globales para erradicar la pobreza, proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos como parte de una nueva agenda de desarrollo sostenible. En la materia y relacionado con nuestro proyecto podemos mencionar: 6- Agua Limpia y Saneamiento; 7- Energía Asequible y No Contaminante; 14- Vida Submarina; 15- Vida de Ecosistemas Terrestres.
Ley N°21.836/78 Convención sobre la Protección del Patrimonio Mundial, Cultural y Natural	Internacional	Adopta una política general encaminada a atribuir al patrimonio cultural y natural una función en la vida colectiva e integra la protección de ese patrimonio en los programas de planificación general; aplica en el territorio; desarrolla estudios e investigación científica; adopta medidas jurídicas, financieras, entre otras, para proteger y conservar el patrimonio.
Ley N°25.675/02 Ley General del Ambiente	Nacional	Presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable.
Ley N°11.717/99 Ley de medio ambiente y desarrollo sustentable	Provincial	Establece los principios rectores para preservar, conservar, mejorar y recuperar el medio ambiente, los recursos naturales y la calidad de vida de la población.
Decreto N°101/03 Reglamentario a la Ley 11717/99	Provincial	Establece las formas de presentación y los trámites a los que estarán sometidos los estudios de impacto ambiental a fin de predecir razonablemente los impactos adversos que se generen sobre el medio ambiente.
Preservación del Agua		
Declaración de Dublín/92	Internacional	Debate sobre la necesidad de invertir las tendencias de consumo excesivo, la

Conferencia Internacional sobre el Agua y el Desarrollo Sostenible		contaminación y las amenazas derivadas de las sequías y las crecidas, donde se resalta que el agua dulce es un recurso finito y vulnerable, esencial para sostener la vida, el desarrollo y el medio ambiente.
Ley N°25.688/02 Régimen de gestión ambiental de aguas	Nacional	Establece los presupuestos mínimos ambientales, para la preservación de las aguas, su aprovechamiento y uso racional.
Ley N°11.220/94 Prestación y regulación de los servicios sanitarios	Provincial	Dispone la regulación de la prestación del servicio y prever los sistemas para la autorización de la provisión del servicio por los prestadores en todo el ámbito de la provincia de Santa Fe.
Ley N°13.740/17 Ley de aguas de Santa Fe	Provincial	Regula la gestión integrada de los recursos hídricos de la provincia de Santa Fe, con el fin de promover los distintos usos del agua de manera sustentable a favor de las generaciones presentes y futuras, garantizando el derecho humano fundamental de acceso al agua potable.
Resolución N°1.089/82 Reglamento para el control del vertimiento de líquidos residuales	Provincial	Establece las condiciones que deberá ajustarse el efluente que requiera un tratamiento previo para alcanzar las condiciones de vuelco aceptables para su descarga a los cuerpos receptores.
Energía Renovable		
Ley N°26.190/06 Régimen de Fomento Nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica.	Nacional	Es de interés nacional la generación de energía eléctrica a partir del uso de fuentes de energía renovables con destino a la prestación de servicio público como así también la investigación para el desarrollo tecnológico y fabricación de equipos con esa finalidad.
Ley N°27.191/15 Régimen de Fomento Nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica.	Nacional	Modifica a la Ley N°26.190/06
Ley N°27.414/17 Régimen de fomento a la generación distribuida de energía renovable integrada a la red eléctrica pública	Nacional	Complementa a las Leyes N°26.190/06 y 27.191/15. Fija las políticas y establece las condiciones jurídicas y contractuales para la generación de energía eléctrica de origen renovable por parte de usuarios de la red de distribución, para su

		autoconsumo, con eventual inyección de excedentes a la red.
Decreto 531/16	Nacional	Reglamenta a las Leyes N°26.190/06 y 27.191/15. Fomenta el desarrollo de emprendimientos para la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables de energía.
Ley N°26.093/06 Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles.	Nacional	Dispone el Régimen de Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles en el territorio de la Nación Argentina.
Ley N°12.692/06	Provincial	Adhesión provincial a la Ley Nacional N°26.093/06. Dispone el Régimen Promocional Provincial para la investigación, desarrollo, generación, producción y uso de productos relacionados con las energías renovables no convencionales.
Ley N°12.956/08	Provincial	Modifica a la Ley N°12.692/06
Decreto N°158/07	Provincial	Reglamenta a la Ley N°12.692/06. Declara a la Provincia de Santa Fe productora de combustible de origen vegetal.
Decreto 1.098/20	Provincial	Programa ERA (Energía Renovable para el Ambiente) Presenta como objetivo fomentar el desarrollo de redes inteligentes, con penetración de energía eléctrica distribuida renovable y uso eficiente de la energía.
Ley 12.503/05	Provincial	Es de interés provincial la generación y el uso de energías alternativas a partir de la aplicación de fuentes renovables en la Provincia de Santa Fe.

3. Marco Teórico

3.1. Biodigestión anaeróbica

La biodigestión anaeróbica se trata del proceso de fermentación microbiana de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Tiene la particularidad de dar como resultado biogás – un gas compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono, considerado un recurso energético sostenible – y digerido – un líquido que contiene el producto del crecimiento microbiano y sólidos estabilizados no digeridos, siendo empleado comúnmente como bioabono

–. La biodigestión ocurre dentro de recipientes cerrados herméticamente, denominados biodigestores.

El principio de funcionamiento consta de la inoculación del reactor con microorganismos. Luego, se procede a la planificación del suministro del alimento – siendo este gradual hasta poder llegar a la totalidad del valor calculado como el óptimo operacional –. El biogás generado es almacenado en un gasómetro – puede encontrarse separado del biodigestor –. Cabe destacar que en la etapa operacional, se suele recircular parte del digerido extraído con el objeto de mantener un consorcio microbiano adaptado al sustrato seleccionado. No obstante, esta recirculación debe ser analizada y controlada para evitar el envejecimiento de los microorganismos. Los lodos que no son recirculados son extraídos del sistema y en determinadas ocasiones pueden ser utilizados como reemplazo del fertilizante sintético.

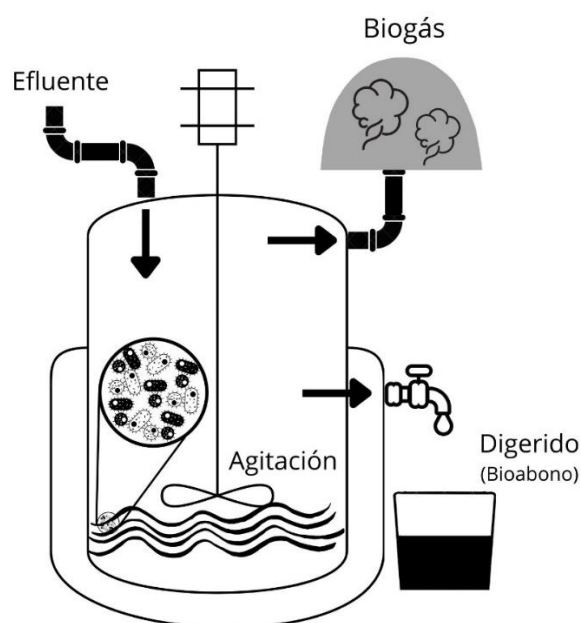


Ilustración 1: Esquema de un biodigestor.

3.1.1. Etapas de biodigestión

La digestión anaeróbica y, en consecuencia, la generación de biogás puede ser esquematizada en cuatro etapas cruciales; las cuales ocurren unas tras otras, como eslabones de una misma cadena productiva. Resulta vital recalcar que las poblaciones microbianas involucradas en cada una de estas fases cumplen roles específicos y requieren condiciones ambientales apropiadas para su crecimiento y viabilidad. La mantención y estabilidad de dichas condiciones representa, entonces, el desafío principal en la operatividad de un biodigestor.

Hidrólisis: la materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que la misma sea hidrolizada en compuestos solubles – azúcares, aminoácidos y ácidos grasos –, capaces de atravesar la pared celular. En esta etapa, por ende, la materia orgánica compleja – compuesta por hidratos de carbono, proteínas, lípidos, entre otros – es degradada por la acción de bacterias hidrolíticas – entre las que podemos nombrar a *Bacteroides*, *Lactobacillus*, *Propionibacterium* y *Sphingomonas* –. El pH idóneo para el crecimiento de este tipo de microorganismos ronda entre 5,3 - 6,7. Otros factores de interés son la temperatura y la composición química del sustrato. Resulta importante destacar que el

sustrato a ser empleado como alimentación debe poseer partículas de un tamaño reducido, con la finalidad de que las bacterias dispongan de una amplia superficie de acción para ocasionar la degradación sin dificultades. Es por este motivo que la etapa hidrolítica puede llegar a ser un limitante cuando se tratan residuos con alto contenido de sólidos.⁵

Acidogénesis o etapa fermentativa: esta etapa es llevada a cabo por bacterias facultativas y anaerobias estrictas, colectivamente denominadas bacterias formadoras de ácidos. Son las encargadas de efectuar la fermentación de las moléculas orgánicas solubles, produciendo compuestos aptos para ser empleados en forma directa por las bacterias metanogénicas, así como también compuestos orgánicos reducidos – los cuales deberán ser oxidados por bacterias acetogénicas en la siguiente etapa –. Entre ellas, destacan los géneros *Clostridium*, *Paenibacillus* y *Ruminococcus*. Su presencia resulta crucial debido que son las responsables de eliminar cualquier traza de oxígeno disuelto del sistema. El pH óptimo para el desarrollo de estos microorganismos es entre 5,5 y 6,5. Y dado que la acidogénesis es considerada la etapa más rápida del proceso, resulta vital controlarla para evitar un descenso del pH que interfiera con el accionar general de los microorganismos.⁶

Acetogénesis: en esta fase, intervienen dos tipos de microorganismos con vías metabólicas diferentes; pero con un fin en común: la generación de acetato para su posterior consumo por parte de las bacterias metanogénicas. Ellas son:

- Las bacterias acetogénicas, que transforman algunas moléculas – tales como etanol, ácidos grasos volátiles y algunos compuestos aromáticos – en acetato e hidrógeno. Representantes de este grupo son *Syntrophomonas wolfei* y *Syntrophobacter wolini*.
- Las bacterias homoacetogénicas son capaces de generar acetato, a partir del consumo de dióxido de carbono e hidrógeno. Dentro de este grupo destacan las *Acetobacterium woodii* o *Clostridium aceticum*.

Luego de esta fase, las bacterias anaeróbicas han extraído la totalidad del alimento de la biomasa y, como resultado de su metabolismo, han eliminado sus propios productos de desecho de sus células. Estos productos – ácidos volátiles sencillos – serán utilizados como sustrato por las bacterias metanogénicas.⁶

Metanogénesis: los microorganismos metanogénicos son los responsables de la formación del metano, por lo cual son considerados los de mayor relevancia dentro del consorcio pertinente al biodigestor. El metano se genera, como ya se ha mencionado con antelación, a partir del dióxido de carbono y del hidrógeno, así como también del ácido acético, – compuestos obtenidos en fases precedentes –. Son muy sensibles a cambios ambientales, siendo su pH óptimo entre 7,8 y 8,2.⁶

⁵ FAO (2019). *Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores*.

⁶ FAO (2011). *Manual de Biogás*.

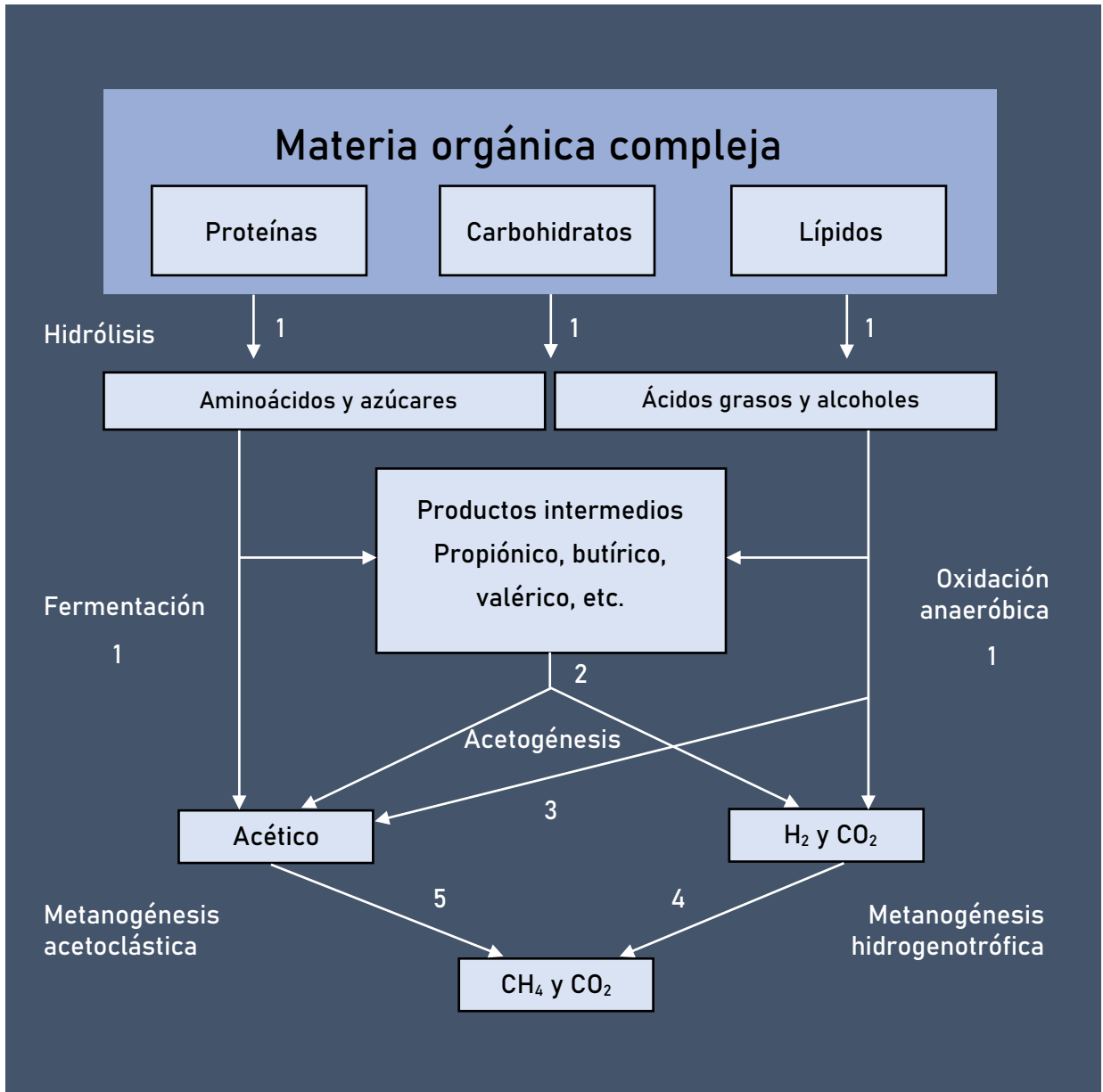


Ilustración 2: Esquema de reacciones de la digestión anaeróbica de materiales poliméricos. Los números indican la población bacteriana responsable del proceso: **1.** Bacterias fermentativas; **2.** Bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; **3.** Bacterias homocetogénicas; **4.** Bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; **5.** Bacterias metanogénicas acetoclásticas. **Fuente:** Manual de Biogás - FAO 2011.

⁷ García Páez, V. Dirección de Sustentabilidad, Medio Ambiente y Cambio Climático. *Manual de Biogás*.

3.1.2. Componentes de un biodigestor

La biodigestión requiere de los siguientes elementos: ⁸

- **Reactor:** recinto cerrado anaeróbicamente, donde sucede el proceso de degradación microbiana de la materia orgánica y la consecuente generación de biogás.
- **Cámara de entrada o de carga:** ingreso de la alimentación al reactor.
- **Salida del digerido:** abertura que permite la excreción de digerido. Puede existir un conducto de salida para el sobrenadante, y otro para el barro; o un único conducto colector.
- **Salida y sistema de gas,** compuesto por diferentes partes:
 - Almacenamiento de gas: se utiliza para acumular el biogás generado. En algunos casos se encuentra separado del biodigestor, llamándose gasómetro.
 - Válvulas: regulan la circulación de fluidos de forma parcial o total.
 - Válvulas de seguridad: garantizan que se descargue el fluido contenido, evitando el exceso de presión.
 - Apagallamas: evita que se propaguen llamas que se puedan originar por accidente.
 - Condensador de agua o trampa de agua: el biogás generado posee un elevado porcentaje de humedad, y en su recorrido desde el tanque caliente hasta zonas de temperatura más bajas el agua se condensa. Esta agua debe recogerse en los puntos bajos del sistema, ya que de lo contrario impedirá que el gas circule.
 - Filtro de H₂S: la presencia de H₂S, combinado con vapor de agua, produce H₂SO₄; el cual resulta sumamente corrosivo para los componentes metálicos de los equipos o motores. El sulfuro de hidrógeno puede eliminarse por varios métodos; siendo el más sencillo y económico la sustracción por absorción con Fe₂O₃.
- **Sistema de agitación:** distribuye el sustrato por todo el sistema, ayudando a que las bacterias entren en contacto con el mismo, lo cual favorece una mayor y más rápida digestión de la biomasa, acortando los tiempos de retención hidráulica, y acelerando en consecuencia los tiempos de producción de biogás. ⁹
- **Equipo de calefacción:** favorece el aumento de la velocidad de crecimiento de los microorganismos – acelerando el proceso de digestión –, lo que proporciona una mayor producción de biogás.

⁸ FAO (2011). *Manual de Biogás*.

⁹ García Páez, V. Dirección de Sustentabilidad, Medio Ambiente y Cambio Climático. *Manual de Biogás*.

3.1.3. Parámetros de operación

Caracterización del efluente

Este factor es considerado fundamental, puesto que permite conocer si el efluente seleccionado se ajusta a los requerimientos de la biodigestión, es decir, si posee materia orgánica apta para su degradación microbiana y si no posee inhibidores – tales como herbicidas, detergentes, entre otros –. Los parámetros principales son: ⁹

DQO: la demanda química de oxígeno es un parámetro que mide la cantidad de sustancia que es susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. Se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro y es considerada una medida indirecta de la concentración de materia orgánica presente en una muestra. ¹⁰ Suele ser medida en el efluente elegido como sustrato – para así poder efectuar luego los cálculos pertinentes a la alimentación a dosificarse – o en el digerido – para evaluar la efectividad del tratamiento –.

Relación C/N: el carbono y el nitrógeno son las principales fuentes de alimentación de las bacterias. El carbono constituye la fuente de energía y el nitrógeno es utilizado para la formación de nuevas células. En particular, las bacterias metanogénicas – limitantes del proceso – consumen treinta veces más carbono que nitrógeno, por lo que la relación óptima de estos dos elementos en la materia prima se considera en un rango de 30:1 hasta 20:1.

Sólidos volátiles: es aquel contenido de sólidos que remanece luego de secar la muestra en estufa a 104 °C, pero se pierde al entrar a una mufla a 550 °C. Hace referencia a la cantidad de materia orgánica de la muestra; puesto que la misma entra en combustión con el oxígeno y se pierde como dióxido de carbono a la temperatura antes mencionada. Nuevamente, la prueba de sólidos volátiles resulta útil a la hora de analizar un efluente como sustrato, así como también el digerido de un biodigestor.

Sólidos totales: se define como la materia que permanece como residuo después de la evaporación en estufa a 104 °C; brinda la humedad adecuada para el desarrollo del proceso biológico.

Tiempo de retención hidráulica (TRH)

Indica el tiempo medio de permanencia del sustrato en el biodigestor, sometido a la acción de los microorganismos. No es más que el cociente entre el volumen del reactor y el caudal diario de carga. Esta variable, directamente relacionada con la temperatura, determina el volumen del reactor.

¹⁰ Hanna Instrument (2004). *Demanda Química de Oxígeno*.

No debe confundirse este parámetro con el **Tiempo de Retención Celular (TRC)**, el cual representa el tiempo que los microorganismos permanecen dentro del biodigestor. Este último, se relaciona estrechamente con la purga y la recirculación de los barros.¹¹

Temperatura

Los procesos biológicos son fuertemente dependientes de la temperatura. Al incrementarse la misma, se acelera la velocidad de crecimiento de los microorganismos y, en consecuencia, el proceso de biodigestión. No obstante, si dicho aumento es demasiado significativo, podría derivar en la muerte del consorcio microbiano.

Resulta relevante recalcar que las variaciones bruscas de temperatura decantan, generalmente, en desestabilizaciones del proceso. Es por este motivo que los biodigestores suelen incluir un sistema de agitación y control de temperatura.

Se han definido tres rangos de temperatura, en los cuales los microorganismos pueden vivir y desarrollarse: psicrófilos (por debajo de 25°C), mesófilos (entre 25 y 45°C) y termófilos (entre 45 y 65°C), siendo la velocidad máxima específica de crecimiento mayor, conforme aumenta el rango de temperatura.¹¹ Es decir, a mayor temperatura, menor TRH, ya que la velocidad de degradación se acrecienta. Para los distintos rangos de temperatura, los TRH pueden ser muy variables. Es por este motivo, que existe un intervalo para el cual dicho parámetro se hace máximo; determinando así la temperatura de trabajo óptima en cada uno de los rangos posibles de operación:

Tabla 2: Rangos de temperaturas y tiempo de fermentación anaeróbica. Fuente: Manual de Biogás - FAO 2011.

Fermentación	Mínimo	Óptimo	Máximo	Tiempo de fermentación
Psicrofílica	4 – 10 °C	15 – 18 °C	20 – 25 °C	Sobre 100 días
Mesofílica	15 – 20 °C	25 – 35 °C	35 – 45 °C	30 – 60 días
Termofílica	25 – 45 °C	50 – 60 °C	75 – 80 °C	10 – 15 días

pH

El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa. Indica la concentración de iones de hidrógeno presentes en la misma. Se trata de un factor fundamental, puesto que los microorganismos pertinentes para el proceso poseen rangos óptimos de pH para su desarrollo y crecimiento; así como también presentan susceptibilidades a cambios en este parámetro. El pH adecuado para la supervivencia conjunta de los diferentes grupos bacterianos encargados de la biodigestión es cercano a la neutralidad, con valores entre 6,8 y 7,6.

¹¹ FAO (2011). *Manual de Biogás*.

Para que el proceso se desarrolle satisfactoriamente, entonces, el pH no debe bajar de 6 ni subir de 8. Los valores de pH bajo limitan el crecimiento de bacterias metanogénicas, generando una acumulación de hidrógeno y ácido acético y provocando una disminución en la generación de metano. Por el contrario, un aumento de pH favorece la formación de amoníaco; que en elevadas concentraciones inhibe el crecimiento microbiano.¹²

Inhibidores

El proceso de biodigestión anaeróbica puede verse afectado por distintos compuestos tóxicos – que pueden estar presentes en el sustrato que ingresa al biodigestor –. Entre ellos, destacan los metales pesados, el amoníaco, los fenoles, los desinfectantes, las sales minerales y el oxígeno. Por otra parte, en la operación del biodigestor se pueden producir sustancias tóxicas para el consorcio microbiano – tales como son el sulfuro, amoníaco y ácidos grasos –.¹²

Velocidad de carga

Este parámetro indica la cantidad de materia orgánica introducida por unidad de volumen y tiempo. La velocidad de carga orgánica dependerá del tipo de sustrato orgánico utilizado, ya que este determina el nivel de actividad bioquímica que ocurre dentro del biodigestor. Valores bajos implican un elevado TRH y/o baja concentración de sólidos volátiles en el efluente; mientras que incrementos en la velocidad de carga conllevan una reducción en la producción de biogás por unidad de sólidos volátiles introducidos. El valor óptimo deberá determinarse para cada instalación y sustrato a utilizar, para optimizar la operación técnica y económica del biodigestor.¹³

Agitación

Este parámetro es de gran importancia, puesto que es el responsable de distribuir el sustrato en la totalidad del sistema; ayudando a que las bacterias entren en contacto con el mismo para provocar una mayor y más rápida digestión. Por ende, una agitación acorde acortaría los tiempos de retención hidráulica y aceleraría la producción de biogás.¹⁴

3.1.4. Ventajas y desventajas

Ventajas

Algunas de ellas son:^{13 14}

- La reducción de la presión sobre los rellenos sanitarios.

¹² FAO (2011). *Manual de Biogás*.

¹³ FAO (2019). *Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores*.

¹⁴ García Páez, V. Dirección de Sustentabilidad, Medio Ambiente y Cambio Climático. *Manual de Biogás*.

- La generación de un bioabono comparativamente mejores frente a los fertilizantes sintéticos comerciales. Esto se debe al aporte de nutrientes en conjunto con materia orgánica – fundamental para mejorar la estructura del suelo –.
- El biogás se presenta como una fuente de energía renovable, gestada a partir de residuos (menor emisión de GEI que una fuente fósil convencional).
- La tecnología alberga grandes posibilidades de empleo de efluentes industriales y/o residuos orgánicos como fuente de sustrato.

Desventajas

Algunas de ellas son: ¹⁵ ¹⁶

- El digestor debe encontrarse cercano al sitio donde se recoge el sustrato, así como también al punto de consumo; debido al costo logístico asociado en caso de trasladar el sustrato y/o biogás a una distancia lejana.
- En caso de no contar con calefacción, se observarán cambios estacionales en la producción de biogás.
- Es posible que, como gas traza, el biogás contenga H₂S. Dicho compuesto resulta tóxico y corrosivo. Adicionalmente, la presencia de H₂S disminuye la calidad del biogás; lo cual encarece el proceso por la necesidad de depurarlo.
- Al gestarse un gas comburente, existe riesgo de explosión en caso de no cumplirse las normas de seguridad.
- La puesta en marcha suele ser lenta y dificultosa, debido a la necesidad de inocular y estabilizar el biodigestor antes de poder comenzar la etapa operacional.
- El proceso requiere de personal capacitado para diagramar y operar el sistema.
- Los costos asociados a la construcción de los digestores anaerobios suelen ser comparativamente mayores, frente a tratamientos aeróbicos convencionales.

3.1.5. Potencialidad de la biodigestión en la región

El sur de la provincia de Santa Fe se caracteriza por su gran producción agroganadera e industrial, generando una considerable cantidad de residuos orgánicos idóneos para la aplicación de procesos de biodigestión a gran escala. De esta manera, además del tratamiento necesario, se alcanzaría la producción de biogás para ser empleada como energía calórica y/o eléctrica.

Adecoagro S.A.

Un claro ejemplo de puesta en marcha del uso de biodigestores a gran escala es Adecoagro S.A., una empresa agroganadera productora de alimentos. La misma, se ubica al sur de Santa Fe, en la localidad de Christophersen. Allí, han desarrollado un modelo productivo donde el estiércol vacuno – generado en los tambos – se emplea para producir biogás – y con este, energía eléctrica

¹⁵ FAO (2019). *Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores*.

¹⁶ García Páez, V. Dirección de Sustentabilidad, Medio Ambiente y Cambio Climático. *Manual de Biogás*.

– y el bioabono resultante del proceso se aplica a los cultivos y forrajes que serán, posteriormente, el alimento de las vacas.¹⁷

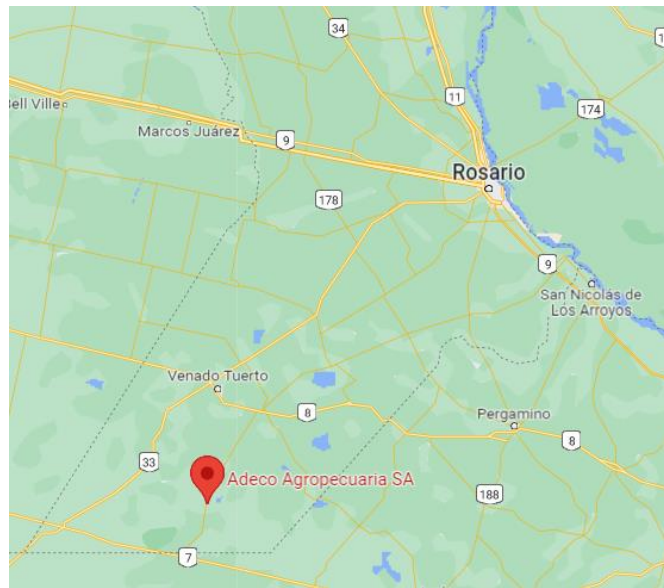


Ilustración 3: Ubicación Adecoagro SA.

Según su sitio web, la planta de biogás comenzó a funcionar a fines de 2017, generando más de 25.000 MWh de energía renovable, siendo esta inyectada a la red eléctrica local. En dos años se procesó 177.000 Tn de estiércol vacuno. En cuanto al bioabono, con su uso se reducen un 24% de los fertilizantes químicos.



Ilustración 4: Planta de biogás de Adecoagro S.A.

SOLAMB

Otro caso de aplicación es el de la empresa SOLAMB. Situada al sur de Santa Fe, en la localidad de Timbúes, la compañía se dedica al desarrollo de tratamientos de residuos industriales no peligrosos de alta carga orgánica en biodigestores – con la consecuente generación de biogás –

¹⁷ Adecoagro SA (2019). *Generamos Energía Renovable con un Biodigestor.*

Estos efluentes, generalmente, provienen de industrias alimenticias, aceiteras, lácteas y destiladoras de biodiesel, entre otras.¹⁸

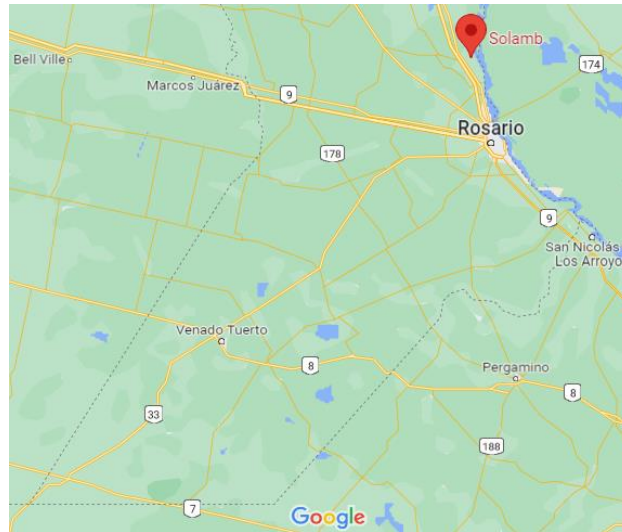


Ilustración 5: Ubicación de SOLAMB.

Según una noticia de su sitio web, la empresa desarrolló un esquema de autoabastecimiento energético gracias a la implementación de un sistema de lavado de gases que permite purificar los obtenidos en el proceso de biodigestión anaeróbica y quedarse solamente con el metano.¹⁹



Ilustración 6: Planta de tratamiento y producción de biogás - SOLAMB.

¹⁸ SOLAMB (2019). *Institucional – Sobre la empresa.*

¹⁹ SOLAMB (2019). *SOLAMB genera su propia energía eléctrica.*

3.2. Biogás

3.2.1. Composición del Biogás

La composición del sustrato utilizado determina la cantidad y composición final del biogás producido. En general, las grasas y aceites tienen un rendimiento en biogás (medido como m³/kg SV) mayor, con un contenido de metano alto. Las proteínas tienen un rendimiento comparativamente más bajo, con un contenido de metano bajo. En el caso de los carbohidratos, estos tienen un rendimiento menor comparado con los antes mencionados, con un bajo contenido de metano.

Debido a que, comúnmente, la composición de los distintos sustratos varía dentro de determinados rangos, en forma genérica no es posible entregar un valor categórico respecto de la productividad y la composición del biogás proveniente de ellos. Sin embargo, resulta factible definir rangos de valores que, en líneas generales, son válidos para los distintos tipos de sustratos.

Tabla 3: Producción y composición teórica de biogás en diversos compuestos orgánicos. Fuente: Manual de Biogás - FAO 2011.

Compuesto orgánico	Fórmula química	Biogás m ³ /kg SV	CH ₄ m ³ /kg ST
Carbohidratos	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,75	0,37
Lípidos	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1,44	1,44
Proteínas	C ₁₆ H ₂₄ O ₅ N ₄	0,98	0,49

El biogás se compone principalmente de:²⁰

- **Metano (CH₄):** Se trata de un gas inflamable, que le dota la capacidad al biogás de ser combustionado. Suele encontrarse con concentraciones de entre 45% y 75%. Un porcentaje mayor al 70 % se considera de buena calidad – siendo el 75% el óptimo –.
- **Dióxido de carbono (CO₂):** Luego del metano, es el compuesto con mayor representación en el biogás, encontrándose su concentración en rangos de entre 25% a 45%.
- **Sulfuro de Hidrógeno (H₂S):** Es un gas generado por bacterias sulfato reductoras ante la presencia de sulfatos, en cantidades que varían en función de la composición del

²⁰ FAO (2019). *Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores*.

alimento empleado para el biodigestor. En muy bajas concentraciones, el H₂S es tóxico para humanos y animales, como así también es corrosivo para equipos industriales.^{21 22}

- En pequeñas proporciones se hallan los siguientes compuestos: hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua.

3.2.2. Purificación

El biogás crudo puede combustionarse sin ningún tipo de depuración. Sin embargo, al margen del uso que se le dé al biocombustible, existen algunas impurezas que deben eliminarse para garantizar la vida útil de todos los componentes – tales como el vapor de agua y el sulfuro de hidrógeno –. La remoción del CO₂ se justifica, únicamente, en los casos en los que se quiere obtener biometano, es decir, metano en una concentración de 84% o más para inyectar a una red de distribución de gas natural o para gas natural vehicular.²³

3.2.3. Aplicaciones

El biogás puede ser utilizado para distintos fines, pero suele ser necesaria la realización de algunas adaptaciones en los equipos para su correcto aprovechamiento. Algunos usos son los siguientes:²⁰

- **Combustión directa:** en calefones, cocinas y calderas para generación de agua caliente o vapor.
- **Biometano:** como mencionamos anteriormente, a la hora de emplear el biogás para inyección en redes de distribución de gas o como combustible vehicular es necesario convertirlo en biometano (CH₄≥84%).
- **Cogeneración de energía eléctrica y térmica:** la cogeneración es la producción simultánea de energía térmica y energía eléctrica, a partir de un mismo combustible; logran eficiencias de hasta el 90% de utilización de la energía contenida en el biogás.
- **Generación eléctrica con microturbinas:** consisten en un generador de energía acoplado a una turbina de gas y/o biogás a pequeña escala.
- **Generación eléctrica con celdas de combustible:** en este tipo de sistemas, el biogás actúa como reductor y el aire como oxidante, para permitir la ocurrencia del proceso electroquímico – mediante una celda electroquímica, los cationes disueltos se mueven hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo; la corriente fluye del ánodo al cátodo dado que existe una diferencia de potencial eléctrico entre ambos electrolitos –.

²¹ Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2016). *Resúmenes de Salud Pública – Sulfuro de hidrógeno*.

²² Andriani, D. (2020) *A review on biogas purification through hydrogen sulphide removal*.

²³ FAO (2019). *Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores*.

3.3. El problema del azufre

El azufre es un compuesto muy utilizado en distintos procesos agroindustriales. A raíz de esto, es posible encontrarlo en efluentes en forma de sulfatos. Como ejemplo de este tipo de residuos, se encuentran las vinazas provenientes de la destilación del mosto en la fermentación del etanol, así como también efluentes derivados de la utilización de ácido sulfúrico como catalizador en la producción tanto de oleínas a partir de aceites vegetales como de gelatinas.²⁴ Cuando efluentes con alto contenido de sulfato es vertido en cursos superficiales, puede acumularse en el fondo, y, en condiciones anóxicas y gracias a las bacterias sulfato – reductoras, se reduce a H_2S , el cual es tóxico y puede generar mortandad en seres acuáticos.^{25 26} De aquí radica la importancia de tratar dichos efluentes antes de ser volcados a cursos de aguas, y como en el presente trabajo analizaremos la potencialidad de tratamiento a través de biodigestión anaeróbica.

3.3.1. En un biodigestor

En un proceso anaeróbico, la presencia de elevadas concentraciones de sulfato en el sustrato puede producir la inhibición en la fase de metanogénesis, ya que las bacterias metanogénicas compiten con las sulfato-reductoras por los mismos sustratos (hidrógeno y acetato) presentando ventajas termodinámicas y cinéticas sobre las primeras. A su vez, estas bacterias reducen el sulfato presente a sulfuro, el cual es un compuesto tóxico para las metanogénicas y las propias sulfato reductoras. El resultado de esta competencia determinará la proporción de ácido sulfhídrico y metano en el biogás producido.²⁷

La competencia generada con las BSR comienza en la fase de acetogénesis, cuando, a partir de los ácidos grasos volátiles, las BSR compiten con las bacterias acetógenas para formar H_2S , CO_2 , H_2O y ácido acético. A partir del ácido acético, las bacterias acetotróficas reductoras de sulfato compiten con las acetotróficas metanogénicas, para producir solo H_2S , H_2O y CO_2 . Luego, las BSR hidrogenotróficas compiten con las archeas metanogénicas hidrogenotróficas por el hidrógeno para producir H_2S y H_2O .²⁸

²⁴ Gelita (2022). *De la materia prima a la gelatina*.

²⁵ Instituto Valenciano de Microbiología (2018). *Bacterias productoras de H_2S – Cultivo cualitativo y cuantitativo*.

²⁶ Agua (2019). *Eliminación y prevención del H_2S causante de malos olores*.

²⁷ FAO (2011). *Manual de Biogás*.

²⁸ Barrera, E. et al. (2013). *The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate*.

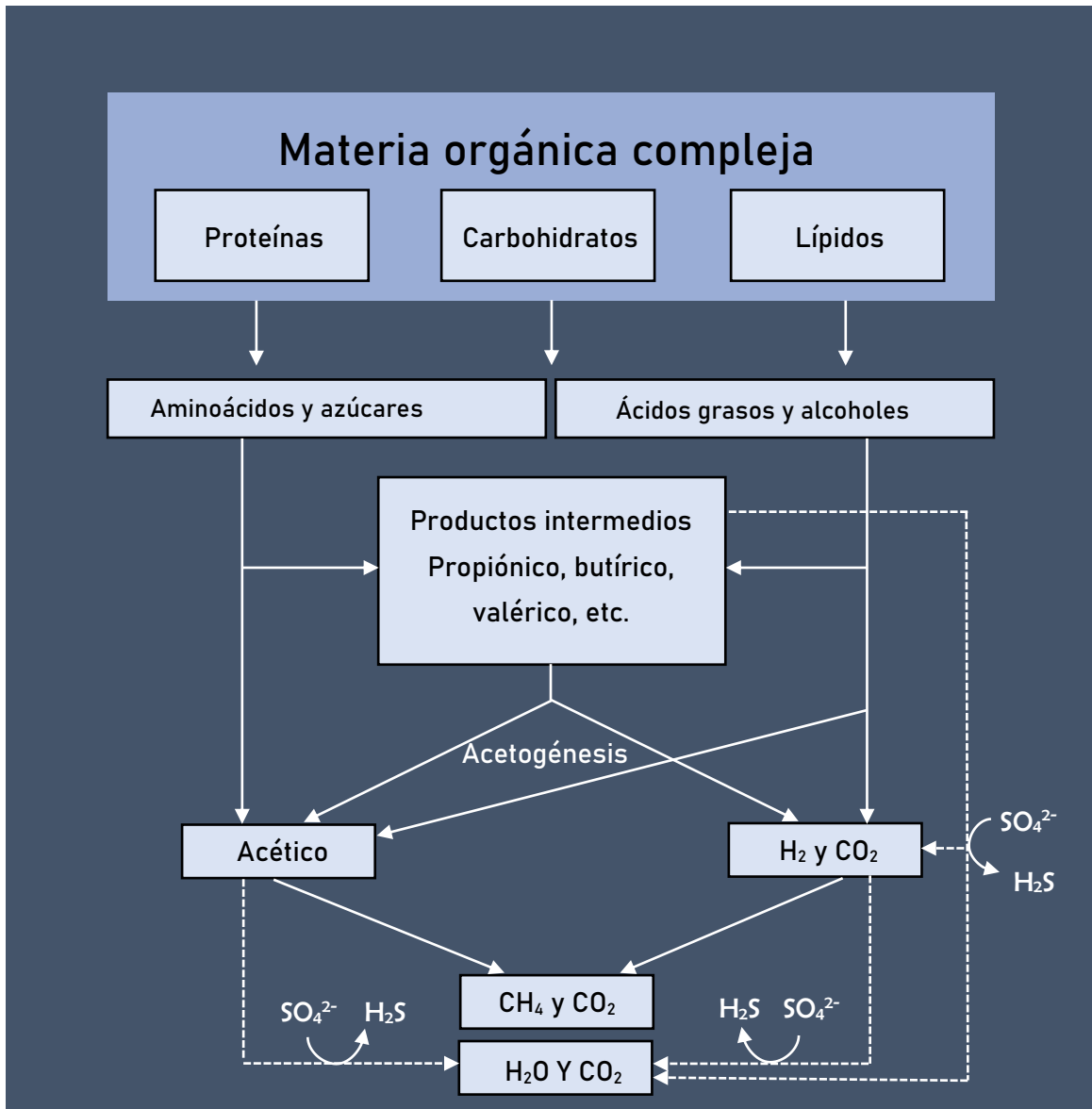


Ilustración 7: Esquema de la competencia sobre el sustrato entre las BSR, bacterias acetogénicas y archeas metanogénicas. Fuente: Barrera, E. et al. (2013).

3.3.2. Alternativas de tratamiento

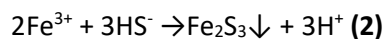
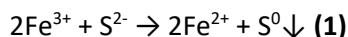
Adición de FeCl₃

El cloruro de hierro (III) – también denominado cloruro férrico – es un compuesto anhidro inorgánico, con una solubilidad en agua de 92g/100ml. Tiene diversos usos, tales como coagulante en el tratamiento de aguas residuales e industriales, uso en la fabricación de placas

electrónicas, industria de fabricación de PVC, aplicaciones en laboratorio para reacciones de catálisis y control de corrosión, etc.^{29 30}

En cuanto al problema de la presencia de sulfatos en un reactor anaeróbico, la adición de sales de hierro puede utilizarse para la precipitación de $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$, generando un precipitado insoluble que puede extraerse a partir de su sedimentación en el biodigestor.

La reacción ocurre de la siguiente manera:



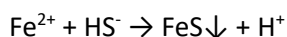
De estas dos reacciones se obtiene un precipitado de azufre elemental y sulfuro de hierro (III), donde la relación estequiométrica es la siguiente: 1,17 – 3,5 g de Fe^{3+} por gramo de sulfuro, lo que hace 2,27 – 6,82 g de FeCl_3 por un gramo de sulfuro.

Esta técnica no solo resulta eficaz para precipitar los sulfuros, sino que también aumenta la producción de metano, ya que el hierro es un nutriente esencial para el crecimiento bacteriano metanogénico.³¹

Adición de FeCl_2

El cloruro de hierro (II) – también denominado cloruro ferroso – es una sal de hierro de color pálido y verdoso, se utiliza en la potabilización del agua y en tratamientos de aguas residuales o industriales – para la disminución de sulfuro de hidrógeno, reducción de fósforo y cromato y eliminación de cianuros en agua depurada –.³²

La adición de FeCl_2 resulta eficaz para la precipitación de sulfuros. El mismo precipita directamente con HS^- , obteniendo como resultado FeS :



La diferencia entre FeCl_2 y FeCl_3 es que este último requiere de una reacción adicional, ya que necesita ser reducido a Fe^{2+} antes de precipitar al sulfuro.³³

²⁹ Formulación Química (2021). *Cloruro de hierro (III)*.

³⁰ Amoquímicos. *Cloruro férrico: características, usos y medidas de seguridad*.

³¹ Erdirencelebi, D y Kucukhemek, M. (2018). *Control of hydrogen sulphide in full-scale anaerobic digesters using iron (III) chloride: performance, origin and effects*.

³² Altair Chimica (2019). *Cloruro férrico y ferroso*.

³³ Kiilerich, B. et al. (2018). *Kinetics of sulfide precipitation with ferrous and ferric iron in wastewater*.

Adición de O₂

La dosificación de oxígeno en un reactor puede disminuir el contenido de H₂S tanto en el digerido como en el biogás. Si se añade entre un 5 y 10% de O₂, la concentración de H₂S en el biogás puede disminuir de 2.000 a 50 ppm. Esta técnica se basa en la oxidación aeróbica biológica del H₂S en azufre elemental por la acción de un grupo de microorganismos oxidantes de sulfuros. Estos son autótrofos y utilizan el CO₂ del biogás como fuente de energía.³⁴

Recuperación de Azufre Elemental

Dado la cantidad de efluente a tratar, que poseen un alto contenido de sulfato, en este apartado se planteará una alternativa de tratamiento para recuperar azufre elemental, para poder así aprovecharlo en su estado natural y que no finalice como desecho; o bien, darle otra utilidad.

Para ello, se desarrollará una investigación sobre un tratamiento de recuperación de azufre elemental de aguas residuales, a partir de sistemas bioelectroquímicos, estudiado y publicado por Enric Blázquez Ribas, en la Universidad Autónoma de Barcelona (2019).

Sistemas Bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos (BES) son una tecnología basada en la capacidad de algunas bacterias para intercambiar electrones con un electrodo sólido. Así, los BES combinan el metabolismo de estos microorganismos con la electroquímica. Los microorganismos colocados en el ánodo, responsables de la oxidación de la materia orgánica, se denominan bacterias respiradoras anódicas (ARB). El sistema consta de un ánodo, donde tiene lugar una reacción de oxidación – pérdida de electrones –, y un cátodo, donde tiene lugar una reacción de reducción – ganancia de electrones –.

Para separar los electrolitos, se puede utilizar una membrana de intercambio iónico – solución acuosa conductora –, que permite la difusión iónica entre las cámaras para el equilibrio de la carga. A su vez, las reacciones de óxido-reducción son catalizadas por microorganismos. Dependiendo de estas reacciones, el proceso puede ser espontáneo (energía libre de Gibbs negativa), o puede requerir algún aporte de energía para impulsarlo (energía libre de Gibbs positiva).

Principio de operación

Debido a la escasez de donantes de electrones que suelen encontrarse en las aguas residuales ricas en sulfatos, la etapa de reducción de los sulfatos suele requerir la adición de compuestos orgánicos o de hidrógeno, lo que da lugar a un elevado consumo de energía, y con ello sus costos asociados. El objetivo de los BES es recuperar el azufre con CO₂ como fuente de carbono y electricidad como agente reductor. Si esta electricidad se produce a partir de fuentes renovables (por ejemplo, con paneles solares o biodigestores anaeróbicos), la recuperación de azufre podría

³⁴ Andriani, D. (2020). *A review on biogas purification through hydrogen sulphide removal.*

ser económicamente viable y sostenible en comparación con los sistemas fisicoquímicos o biológicos actuales.

En el ánodo, muchos compuestos azufrados pueden ser oxidados: sulfuro de hidrógeno, polisulfuro (S_n^{2-}), azufre elemental o tiosulfato. Por otro lado, el cátodo puede actuar como donante de electrones impulsando reacciones reductoras de compuestos orgánicos e inorgánicos catalizadas por diferentes microorganismos. Una reacción típica estudiada en este caso es la reducción del sulfato a sulfuro de hidrógeno.

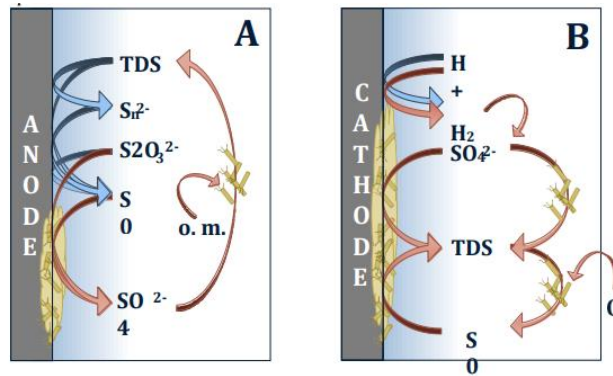


Ilustración 8: Procesos de oxidación y reducción relacionados con el azufre que ocurren en el ánodo (A) y en el cátodo (B) de los sistemas bioelectroquímicos. Flecha azul, reacción abiótica; Flecha roja, reacción biótica; o.m., materia orgánica; TDS, sulfuro total disuelto. **Fuente:** Promoting autotrophic sulfate reduction and elemental sulfur recovery in bioelectrochemical systems. Blázquez Ribas, E. (2019).

Como se observa en la figura, el sulfato se reduce biológicamente a sulfuro en el biocátodo – utilizando hidrógeno como intermediario en lugar de la transferencia directa de electrones –, mientras que el sulfuro se oxida parcialmente a azufre elemental, utilizando parte del oxígeno producido en la electrólisis anódica del agua, que se difunde a través de la membrana. En consecuencia, se produce azufre elemental en el cátodo. El hidrógeno se generaría bioelectroquímicamente sin necesidad de compuestos orgánicos fermentables externos o de un suministro externo de gas hidrógeno. Por lo tanto, se necesita un proceso reductor para impulsar la reducción del sulfato a sulfuro y un proceso oxidativo para obtener azufre elemental a partir del sulfuro. La dificultad del sistema radica en proporcionar estos dos escenarios en la misma cámara única.

Procedimiento experimental

En la investigación, se utilizaron dos configuraciones a diferente escala: dos BES parentales en forma de cubo (C-BES) y BES en forma de H (H-BES).

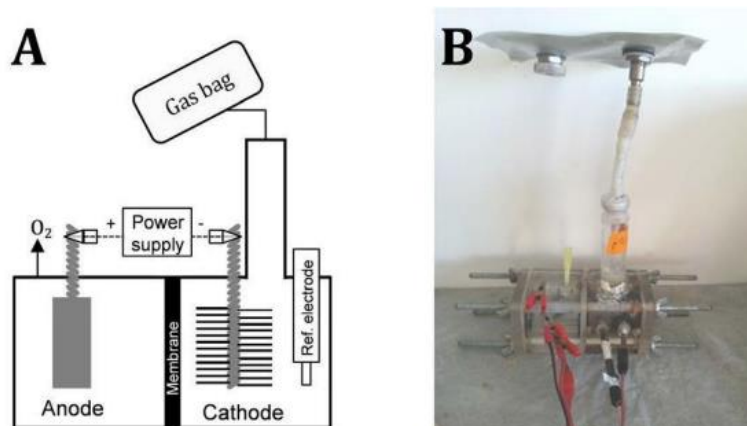


Ilustración 9: Esquema (A) e imagen (B) del C-BES. Fuente: Promoting autotrophic sulfate reduction and elemental sulfur recovery in bioelectrochemical systems. Blázquez Ribas, E. (2019).

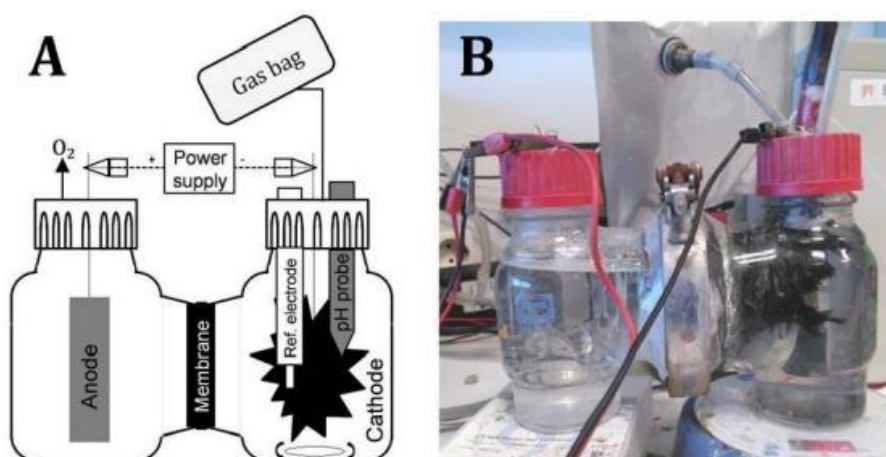


Ilustración 10: Esquema (A) e imagen (B) del H-BES. Fuente: Promoting autotrophic sulfate reduction and elemental sulfur recovery in bioelectrochemical systems. Blázquez Ribas, E. (2019).

Los cátodos de ambas BES se inocularon con lodo enriquecido. Después de la inoculación, se completaron ciclos de 3 a 7 días utilizando un medio mineral fresco para aclimatar la biomasa. El medio anódico contenía 2 g de NaCl /litro disuelto en agua destilada.

La operación experimental se dividió en tres períodos diferentes según las concentraciones iniciales de sulfato de los experimentos por lotes. Un primer período para enriquecer la comunidad microbiana, un segundo período para estudiar la actividad a una concentración inicial moderada de sustrato (500 mg de SO_4^{2-}), y un tercer período de alta concentración inicial de sulfato (1000 mg de SO_4^{2-}) para aumentar la actividad biológica.

En cuanto al pH, en el H-BES se controló en el cátodo con una sonda de pH conectada a un medidor de pH, y se controló automáticamente a 7 mediante la adición de HCl (1 M) con una bureta dispensadora. El pH del C-BES también se midió pero no se controló automáticamente. Ambos BES funcionaron a temperatura ambiente ($T= 24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Resultados obtenidos

El autor de dicha investigación evaluó la producción de azufre elemental en el cátodo luego de aproximadamente 200 días de funcionamiento. Se recogieron muestras de cepillo de fibra de grafito del biocátodo para su análisis por SEM (microscopio electrónico de barrido), donde se

pudo observar el crecimiento del biofilm y una deposición sólida sobre la superficie del cátodo. La parte rodeada de la deposición sólida se analizó por EDS (espectrometría de dispersión de energía) y los espectros obtenidos indicaron que el principal elemento encontrado en este sólido era el azufre. También se pudo observar carbono y oxígeno, probablemente debido a la presencia de grafito y de biopelícula, pero a un nivel menor.

4. Antecedentes Previos

En un Trabajo Final de Ingeniería previo, se realizó una prueba de adición de cloruro de hierro (III) a 5 reactores: R1, R2, R3, R5 y R6. R1 se alimentó con un sustrato rico en materia orgánica y bajas concentraciones de sulfatos – DQO: 80.027 ppm; sulfatos: 41 ppm –; R2, R3, R5 Y R6 fueron dosificados con una mezcla del efluente antes mencionado y otro denominado TK (al 10%), tal que la concentración final de sulfatos sea de 860 ppm – DQO: 80.027 ppm –.

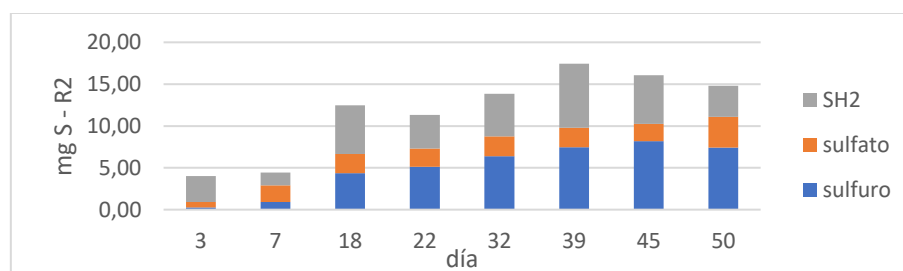
4.1. Procedimiento

La experiencia tuvo una duración de 56 días. En los primeros 37 días, se estabilizaron los biodigestores suministrándoles 55 ml de alimento a cada uno. Posteriormente, se comenzó a dosificar una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10%, para precipitar los sulfuros generados. Se les administró a R5 y R6 3,45 ml de la solución, necesario para precipitar el 20% de los sulfuros. En la siguiente jornada, se aumentó la dosificación a 7 ml, al no evidenciar disminución de la concentración de sulfuros en el digerido y sulfuro de hidrógeno en el biogás. Luego, a R5 y R6 se los alimentó únicamente con sustrato base hasta retornar a condiciones estacionarias durante 3 días. A partir del día 44, se les dosificó – diariamente, y a partir de bombas peristálticas – la cantidad necesaria de la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10% para abatir el 40% de los sulfuros presentes. Estas condiciones se mantuvieron constantes hasta el final de la experiencia. Además, a R2 y R3, en el último día, se les suministró una dosis para abatir el 100% de los sulfuros – 55 ml sustrato + 24 ml de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10% –.

4.2. Resultados

Al inicio de la dosificación de cloruro de hierro (III), se evidenció, en R5 y R6, un descenso de sulfatos y sulfuros disueltos en el digerido. Luego, en el período de estabilización, los valores retornaron a las condiciones iniciales. A partir del día 43, se observó que la concentración, tanto de sulfuro y sulfatos en el digerido y sulfuro de hidrógeno en el biogás, disminuyeron considerablemente en comparación con R2 y R3. Estos últimos se mantuvieron constantes a lo largo de la experiencia.

Para poder comprender los resultados de manera fehaciente, se calculó el contenido de azufre de los analitos H_2S , S^{2-} y SO_4^{2-} y se expresó en mg de S.



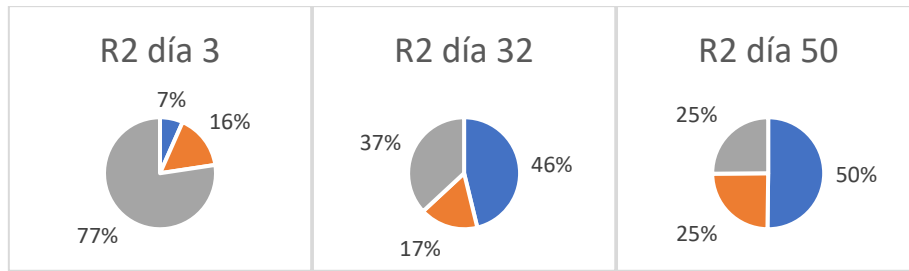


Gráfico 1: Salida de azufre en mg – R2. Fuente: Trabajo Final Ingeniería Ambiental, Lucía Fattobene (2022).

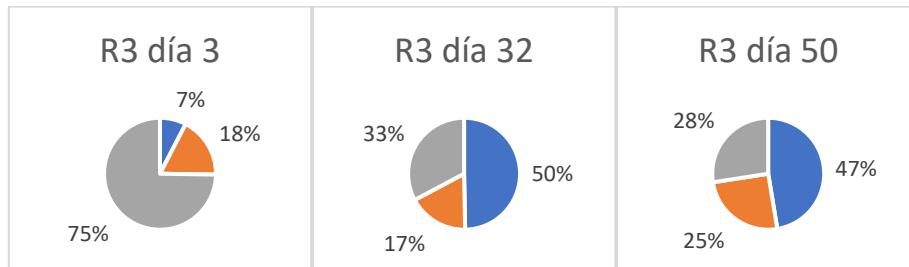
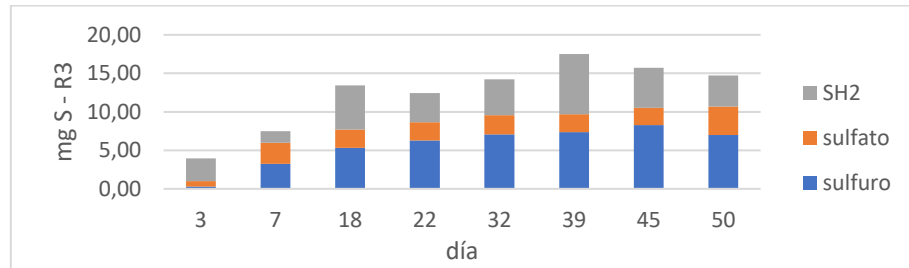


Gráfico 2: Salida de azufre en mg – R3. Fuente: Trabajo Final Ingeniería Ambiental, Lucía Fattobene (2022).

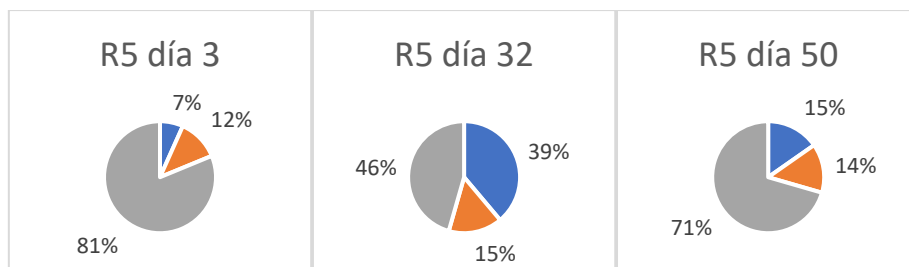
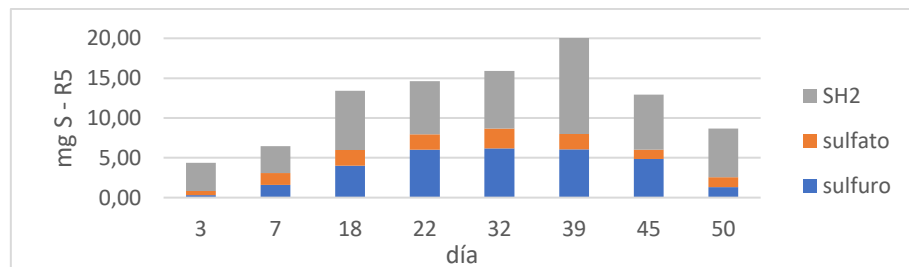


Gráfico 3: Salida de azufre en mg – R5. Fuente: Trabajo Final Ingeniería Ambiental, Lucía Fattobene (2022).

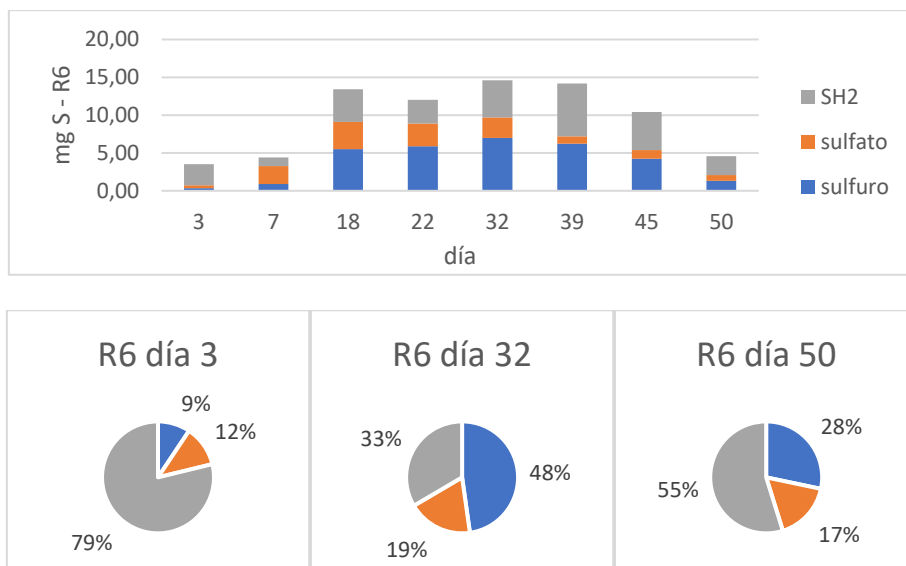


Gráfico 4: Salida de azufre en mg – R6. Fuente: Trabajo Final Ingeniería Ambiental, Lucía Fattobene (2022).

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que:

- La reacción del cloruro de hierro (III) con el sulfuro es prácticamente instantánea, así como la restauración de las condiciones iniciales al quitarle el suministro de este.
- La reducción de la concentración de sulfuros y H_2S no se evidencia de la misma manera que el descenso en la cantidad de sulfatos. Cuando se añade hierro, automáticamente precipitan los sulfuros metálicos; sin embargo, cuando se analizan los sulfuros disueltos en el digerido no se evidencian cambios, asimismo en la calidad del biogás, pero sí puede observarse un descenso en la concentración de sulfatos. Esto se debe a que, dentro de los reactores, existe un equilibrio fisicoquímico y microbiológico. Debido a que no se encuentra presente el sulfuro tóxico en el medio, las bacterias sulfato reductoras pueden reducir rápidamente el sulfato disponible a sulfuro nuevamente, retornando al equilibrio.
- La disminución de los analitos en R5 y R6 fue mayor que en R2 y R3, dejando en evidencia que el tratamiento con $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ al 10% es factible.

A partir de esta experiencia, se comprendió que, para poder abatir el sulfuro mediante precipitación con cloruro de hierro (III), resulta importante en primera instancia, evaluar el comportamiento del azufre – como sulfato, sulfuro y sulfuro de hidrógeno – en los biodigestores. Por lo tanto, en el presente trabajo se hará hincapié en la obtención de balances de masa representativos. Esto permitirá saber con certeza la cantidad de sulfuro existente en el digestor para su posterior tratamiento.

5. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- Analizar la potencialidad de tratamiento de un efluente agroindustrial con alto contenido de azufre – en forma de sulfato – y materia orgánica, por medio de la utilización de biodigestores.
- Realizar un seguimiento de los parámetros operativos de los biodigestores.
- Estudiar el comportamiento del azufre en el proceso de biodigestión anaeróbica, en términos de balance de masa.

6. Trabajo en Laboratorio

6.1. Materiales y Métodos

Particularmente, en el presente proyecto se utilizaron dos biodigestores a escala laboratorio, que cuentan con los siguientes componentes:

- Balón de 3 l
- Baño de agua
- Agitador magnético con calefacción
- Bombas peristálticas dosificadoras
- Recolector de biogás
- Mangueras para el circuito
- Frascos con alimento
- Válvulas
- Vasos recolectores de digerido

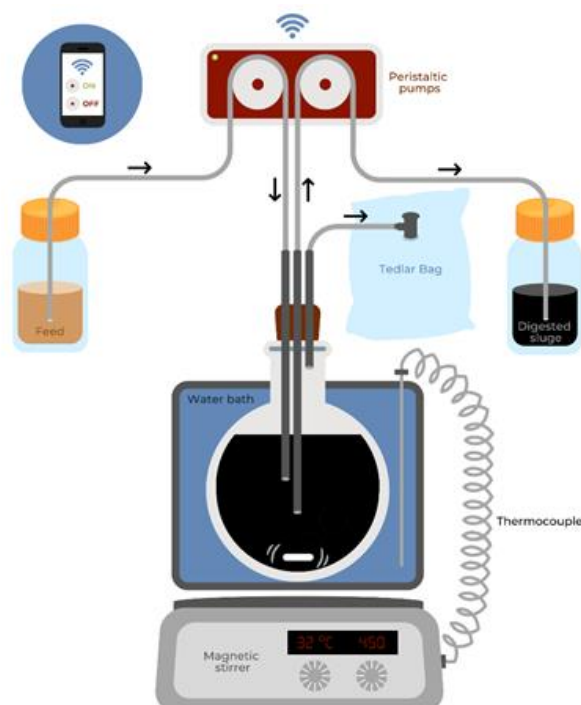


Ilustración 11: Esquema del biodigestor utilizado en el proyecto.

6.2. Operación y mantenimiento

Los biodigestores mencionados anteriormente operan de la siguiente manera: el balón se cierra herméticamente para que se lleve a cabo el proceso de biodigestión anaeróbica, sumergido dentro de un baño de agua a $32^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ – rango mesofílico –. Esto ocurre gracias a un agitador magnético con calefacción; el mismo proporciona calor – posee una termocupla, que mide la temperatura a la cual se encuentra el agua – y asegura el movimiento del digerido, garantizando que los microorganismos estén en contacto con todo el alimento, evitando espacios muertos sin actividad biológica que puedan afectar el volumen efectivo del reactor. Para la entrada del alimento y salida del digerido, se utilizan bombas dosificadoras peristálticas, que son programadas mediante una aplicación y operan a través de WiFi; así mismo pueden ejecutarse manualmente en caso de ser necesario. A su vez, el biogás generado se almacena en recipientes de 5 l, conectados al balón mediante mangueras y regulado por válvulas.

Diariamente, a un horario determinado, se extrae un volumen establecido de digerido, para luego alimentar con igual cantidad al biodigestor, mediante las bombas peristálticas antes mencionadas. Luego, se cierran las válvulas de paso de la salida del biogás para medir el volumen generado en 24 h, como así también su calidad. Además, se realiza un mantenimiento que consta de controlar que:

- La temperatura sea la adecuada;
- La cantidad de agua sea suficiente para que el balón se encuentre sumergido;
- La agitación funcione correctamente;
- Las mangueras no se hallen estranguladas;
- No existan pérdidas ni roturas que faciliten la entrada de oxígeno al biodigestor;
- No escasee alimentación en los frascos – rellenar de ser necesario –.

6.3. Desarrollo experimental

Como primera actividad, se comenzó con la inoculación de los dos biodigestores: R1 y R2. Este proceso se realizó con 3 litros de inóculo proveniente de un biodigestor agroindustrial de la región, aclimatado al sustrato elegido como alimentación. Luego, se les suministró alimento de manera paulatina, hasta alcanzar el volumen deseado. El mismo fue calculado según la COV – realizando los cálculos con las determinaciones de DQO como medida indirecta de la cantidad de materia orgánica –. La COV representa la cantidad de materia orgánica a suministrar por unidad de volumen por unidad de tiempo. El volumen corresponde a los 3 litros del reactor y el tiempo a 24 horas, porque se ha elegido realizar una única dosificación de alimentación al día de manera puntual. Para registrar los parámetros de operación que hacen a la estabilidad de los reactores, se midió semanalmente DQO, sulfuros, sulfatos y pH, y diariamente la calidad y composición del biogás.

De modo que, el día 14 de la experiencia, se añadió al sustrato base rico en materia orgánica, una solución de 50 g/l de sulfato de potasio (K_2SO_4) para alcanzar una concentración de 900 ppm de sulfatos.

Al día 76, se cambió de alimento, proporcionando una mezcla de dos efluentes: nuestro sustrato base con otro residuo también de origen agroindustrial (designado TK), para que nuevamente la concentración de sulfatos de la mezcla sea 900 ppm.

A partir del día 116, al reactor R1 se le adicionó diariamente 0,103 g de Fe^{+3} (correspondientes 0,5 ml de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10%) para abatir parte de los sulfuros presentes, buscando visualizar el efecto de su precipitación.

- **Caracterización sustrato TK:**

DQO: 139.028 ppm

Concentración de SO_4^{-2} : 8.269 ppm.

- **Caracterización efluente base:**

Intervalo 14-75:

DQO: 73.542 ppm

Concentración de SO_4^{-2} : 41 ppm.

Intervalo 76 – en adelante:

DQO: 67.927 ppm

Concentración de SO_4^{-2} : 567 ppm.

6.4. Mediciones

6.4.1. DQO – Reflujo cerrado método colorimétrico

La demanda química de oxígeno se trata de un parámetro de medición en el digerido – para evaluar la efectividad del tratamiento – o en el efluente seleccionado como sustrato – para poder realizar los cálculos referentes a la alimentación a dosificar –.

Se utilizó el método colorimétrico de reflujo cerrado.³⁵ Su principio, según *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales – APHA, AWWA, WPCF – (1992)*, radica en que “la mayor parte de la materia orgánica resulta oxidada por una mezcla a ebullición de los ácidos crómico y sulfúrico. Se somete a reflujo una muestra en una solución acida fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Después de la digestión, el dicromato de potasio no reducido que quede se determina con sulfato de amonio ferroso para determinar la cantidad de dicromato de potasio consumido y calcular la materia orgánica oxidable en términos de equivalente de oxígeno”.

Interferencias y limitaciones

- Los compuestos alifáticos de cadena lineal volátiles no se oxidan de manera perceptible; se oxidan con mayor eficacia cuando se añade sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador. Sin embargo, ante presencia de cloro, bromo o yodo, dicho catalizador produce precipitados oxidados parcialmente. Este inconveniente – causado por la presencia de haluros – puede ser resuelto, en gran medida, mediante la formación de un complejo con el sulfato de mercurio (HgSO_4) antes del procedimiento de reflujo.

³⁵APHA, AWWA, WPCF (1992). *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*.

- Una concentración mayor a 2 mg/l de nitrito (NO_2^-) es una interferencia significativa, pudiéndose eliminar con 10 mg de ácido sulfámico (H_3NSO_3) por cada mg de nitrito presente.

Reactivos

- **Solución de digestión:** se seca dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a 103 °C durante dos horas; en 500 ml de agua destilada se disuelven 10,216 gr de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; luego, se agregan 167 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 33,3 gr de sulfato de mercurio (HgSO_4). Se deja enfriar y se lleva a volumen final de 1.000 ml con agua destilada.
- **Solución catalizadora (reactivo de ácido sulfúrico):** se disuelven 9,897 gr de sulfato de plata (Ag_2SO_4) en 1.000 ml de ácido sulfúrico. Se deja reposar 1 a 2 días para que se disuelva.
- **Patrón de ftalato de hidrógeno de potasio:** considerar que FHP consume 1,176 mg de O_2 / mg de FHP. Para preparar una solución madre de 4.000 ppm, se disuelve 1,7028 mg en 500 ml de agua destilada. Se debe conservar como máximo durante 3 meses. Luego, a partir de la madre se preparan patrones de distintas concentraciones (100, 200, 400, 600 y 800 ppm) para realizar la curva de calibración.

Procedimiento

En caso de efectuarse la medición sobre el digerido, este debe ser previamente centrifugado a 7.000 rpm durante 5 minutos (Thermofischer Sorvall Legend X1R). Se realizan las diluciones de la muestra correspondientes para asegurar resultados localizados dentro de la curva de calibración. En tubos de vidrio de 10 ml se colocan 3,5 ml de la solución catalizadora y 1,5 ml de la solución de digestión. Ambos líquidos se mezclan por vortexeo, induciendo a la reacción exotérmica. A continuación, se añade 2,5 ml de la muestra – sea esta una dilución previamente preparada o solo agua destilada en el caso del blanco* –. Se vortexea nuevamente y luego se deposita en un digestor a 150°C por dos horas. Pasado dicho tiempo, se extraen los tubos, se homogenizan brevemente mediante vortexeo y se dejan enfriar. Finalmente, se mide la absorbancia de cada muestra mediante el espectrofotómetro Lambda 25 PerkinElmer a una longitud de onda de 600 nm; y se realizan los cálculos pertinentes³⁶ a las diluciones para obtener los valores de concentraciones finales.

*Blanco de reactivo: se utiliza como control; en vez de añadir muestra, se adiciona agua destilada, con el fin de medir la absorbancia de los reactivos, para luego sustraer dicho valor en el cálculo de las concentraciones.³⁷

Curva de calibración

Para realizar la curva de calibración, es necesario preparar cinco patrones de ftalato hidrógeno de potasio, con concentraciones conocidas de DQO que oscilen entre 20 y 900 $\mu\text{g O}_2/\text{l}$. Luego,

³⁶ $\text{DQO} [\text{mg O}_2/\text{l}] = (\text{mg O}_2 \text{ en el volumen final} \times 1000) / \text{ml de muestra}$

³⁷ HACH (2022). *¿Cuál es la diferencia entre un blanco de reactivo y un blanco de muestra?*

se completa el volumen con agua destilada, y se lleva el procedimiento de medición descrito anteriormente. Así, utilizando concentraciones conocidas y con los valores de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro, se realiza una regresión lineal para obtener la curva. Mediante la absorbancia de las muestras, se sustituyen dichos valores en la variable independiente de la función ($y = ax + b$), y se obtiene la concentración. Para medir la viabilidad de la curva, se emplea el coeficiente de determinación R^2 – proporciona una medida de cuán precisos son los resultados observados replicados por el modelo –, el cual debe ser mayor a 0,85 para asegurar un buen ajuste del modelo a los datos.

Cada vez que se preparan nuevos reactivos, es necesario realizar la curva de calibración. En nuestra experiencia, se llevó a cabo el 25/11/2021, 18/03/2022 y el 04/05/2022, con concentraciones de DQO de 100, 200, 400, 600 y 800 ppm.

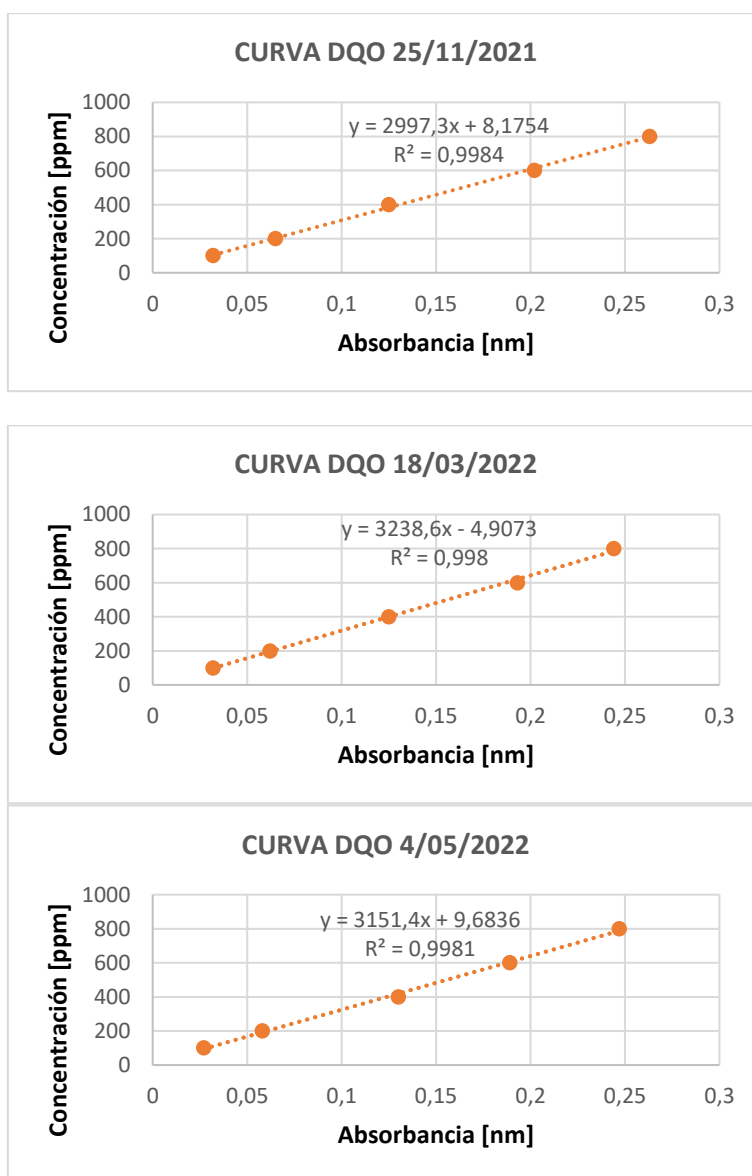


Gráfico 5: Curvas de calibración de DQO.

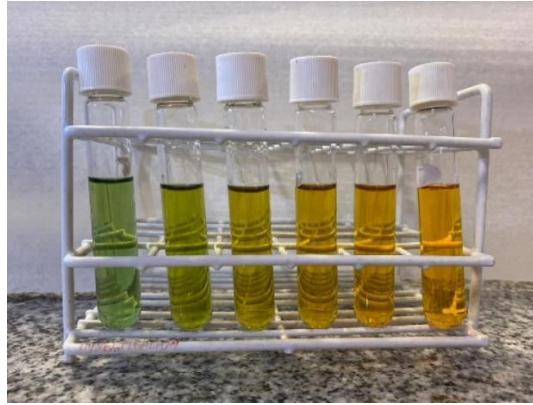


Ilustración 12: Viales de DQO. Concentraciones de 100, 200, 400, 600, 800 ppm y blanco.

6.4.2. Sulfuros – Método del azul de metileno

La presencia de sulfuros es común en las aguas residuales debido, en parte, a la descomposición de la materia orgánica – presente generalmente en los residuos industriales –, pero procedente mayoritariamente de la reducción bacteriana de los sulfatos.

Para su medición, se utiliza el método del azul de metileno³⁸, el cual consiste en una sucesión de reacciones, donde la N-N-dimetil-p-fenilendiamina es oxidada en presencia

de hierro (III); luego este compuesto intermediario es reducido por el sulfuro de hidrógeno para obtener como resultado el azul de metileno.³⁹

Interferencias y limitaciones

- Los agentes fuertemente reductores interfieren por impedir la formación del color azul – ejemplo de ellos son el tiosulfato, yoduro y sulfuros en grandes concentraciones –;
- En presencia de ferrocianuro, por el contrario, produce color azul.

Reactivos: kit HACH

- **Solución azul de metileno I;**
- **Solución II de azul de metileno.**

Procedimiento

En caso de efectuarse la medición sobre el digerido, este debe ser previamente centrifugado a 7.000 rpm durante 5 minutos (Thermofischer Sorvall Legend X1R). Se realizan las diluciones de las muestras correspondientes para asegurar resultados localizados dentro de la curva de

³⁸ APHA, AWWA, WPCF (1992). *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*.

³⁹ Laura Ferrer – Universidad de las Islas Baleares (2007). *Desarrollo de métodos automáticos de análisis por inyección en flujo multijeringa para la determinación del ion sulfuro en aguas*.

calibración. En tubos de 10 ml, se colocan 5 ml de la muestra en cuestión, y luego se adicionan 250 µl de reactivo I y 250 µl de reactivo II correspondientes al kit HACH. Se mezcla por inmersión. La presencia de una coloración rosa inicial, es indicativa de presencia de sulfuro. Posteriormente, se producirá el azul de metileno. Los blancos se generarán del mismo modo, pero exceptuando el agregado de los reactivos antes mencionados*. La absorbancia de las muestras se mide en el espectrofotómetro Lambda 25 PerkinElmer a una longitud de onda de 665 nm. Finalmente, con los datos obtenidos, se procede a realizar los cálculos pertinentes para obtener la concentración de sulfuros.

*Blancos de muestra: se realiza uno por dilución; con el fin de corregir posibles errores derivados del color o turbidez que presenten las muestras.⁴⁰

Curva de calibración

Para realizar la curva, se prepara una solución con cristales de $\text{NaS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ en un volumen determinado de agua destilada. Se realizan diversas diluciones y se prosigue con el método descrito anteriormente; sin embargo, las concentraciones se determinan en un laboratorio externo. Una vez que se obtienen los datos, se procede al armado de la curva. A partir de los valores de absorbancia de las muestras – obtenidos en el espectrofotómetro –, se sustituyen en la variable independiente de la ecuación de la curva, y , a partir de ello, se conocerán las concentraciones correspondientes.

En el método de determinación, se utilizan siempre los mismos reactivos – kit HACH –, por lo tanto, la curva se realiza por única vez.

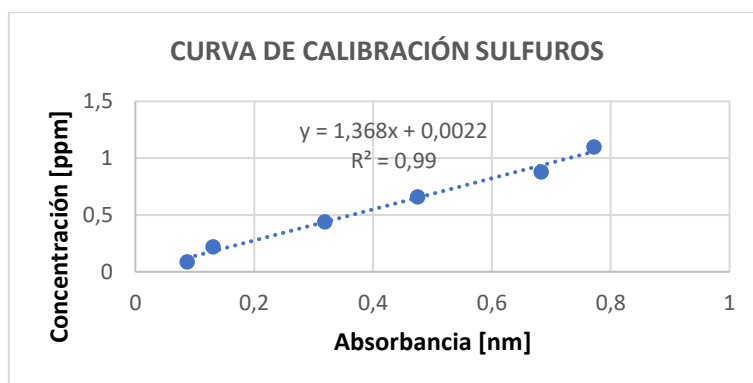


Gráfico 6: Curva de calibración de sulfuros.

6.4.3. Sulfatos – Método gravimétrico con combustión de residuos

Su principio, según *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales – APHA, AWWA, WPCF – (1992)*, es que “el sulfato precipita en una solución ácida como sulfato bórico (BaSO_4) por adición de cloruro de bario (BaCl_2). La precipitación se realiza cerca de la

⁴⁰ HACH (2022). *¿Cuál es la diferencia entre un blanco de reactivo y un blanco de muestra?*

temperatura de ebullición y, tras un período de digestión, el precipitado se filtra, se lava con agua hasta eliminar Cl^- , se somete a combustión y se pesa como BaSO_4 ”.

Interferencias y limitaciones

- Interferencias que producen resultados elevados: materia en suspensión, sílice, cloruro de bario, amoníaco y sulfitos.
- Interferencias que producen resultados bajos: los sulfatos de metales alcalinos – especialmente los hidrogenados –; y los metales pesados – como cromo y hierro – que interfieren con la precipitación completa de SO_4^{2-} .

Reactivos

- **Ácido clorhídrico:** valoración del 36,5 – 38%;
- **Solución de cloruro de bario:** se disuelven 100 gr de cloruro de bario dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 1 litro de agua destilada. Se filtra a través de un filtro de membrana o papel de filtro duro antes de usarla; 1 ml es capaz de precipitar aproximadamente 40 mg de sulfato (SO_4^{2-});
- **Reactivo de nitrato de plata-ácido nítrico:** se disuelven 8,5 gr de nitrato de plata (AgNO_3) y 0,5 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, en 500 ml de agua destilada.

Procedimiento

La medición de sulfatos resulta conveniente realizarla en dos jornadas, debido a que el procedimiento es extenso.

Primera jornada

En caso de efectuarse la medición sobre el digerido, este debe ser previamente centrifugado a 7.000 rpm durante 5 minutos (Thermofischer Sorvall Legend X1R) para eliminar los sólidos orgánicos interferentes. El sobrenadante es evaporado en mechero – de manera lentamente para evitar proyecciones por ebullición, y consecuentes pérdidas de muestra –. Continuando con la eliminación de la materia orgánica, el recipiente se lleva a mufla a 550 °C durante 18 minutos. Posteriormente se realiza una digestión ácida con 15 ml de ácido clorhídrico concentrado en caliente. El líquido resultante se vierte en un vaso de precipitado, empleando agua destilada para efectuar los lavados pertinentes. Se deja ebullicir por 5 minutos y, con agitación, se adiciona el BaCl_2 (en la cantidad estequiométrica necesaria, más 3 ml de exceso). Se deja enfriar la muestra, se la tapa con papel aluminio y se dispone en estufa a 80 °C durante 12 horas aproximadamente para mejorar la cristalización del precipitado.

Segunda jornada

Se comienza colocando cápsulas en la mufla a 800 °C durante 2 horas – para llevarlas a peso constante – y alistando el equipo de filtración – embudos de vidrio y papel de filtro (Banda Celeste 589/3 de 150 mm de diámetro, sin ceniza y pulpa de papel) –. Se extraen los vasos de precipitados de la estufa, se los agita suavemente para homogeneizar la solución y se inicia el filtrado. Los lavados se realizan con agua destilada caliente – a punto de ebullición –, y acto seguido se añaden entre 2 y 3 gotas de nitrato de plata al descarte, para verificar si resulta cloruro negativo o positivo – siendo una coloración blanquecina cuando es positivo e incolora cuando es negativo –. Dicho proceso se finaliza cuando se obtiene una prueba de cloruro negativa. Luego, se procede a colocar cada filtro en su cápsula correspondiente para ser calcinado en mechero. A continuación, se lleva a mufla a 800 °C durante una hora; transcurrido

el tiempo, se deja enfriar y se procede a pesar en balanza analítica. Con los datos obtenidos se realizan los cálculos pertinentes para conocer la concentración de sulfatos.

pH

El pH se mide con el fin de conocer si los biodigestores se encuentran dentro del rango óptimo – entre 6,8 y 7,6 – para asegurar que el conjunto microbiano coexista de manera satisfactoria. Para la medición, se utiliza el pH-metro Awda modelo AD1030; consiste en sumergir el electrodo en la muestra, se agita suavemente y se aguarda el resultado que figura en el equipo. Luego, se enjuaga con agua ultrapura, se seca y se prosigue con la siguiente muestra hasta finalizar.

Calidad y Composición del biogás

Diariamente, luego de la alimentación de los reactores, se cierran las válvulas que conectan los recipientes contenedores de biogás; se procede a medir su volumen – mediante el principio de Arquímedes – y luego, bajo campana extractora de gases, se mide su composición mediante el equipo OPTIMA7 Biogás Analyzer. El mismo arroja resultados sobre la concentración de metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, oxígeno y poder calorífico.

Su principio de funcionamiento consta de conectar el depósito de biogás en la manguera del equipo; el analizador extrae un volumen parcial del biogás y analiza sus componentes utilizando NDIR (medición infrarroja no dispersiva) y sensores electroquímicos; se aguarda a que los parámetros se encuentren estabilizados para registrar los datos.⁴¹

7. Resultados

En los siguientes gráficos se puede observar la secuencia de datos medidos en la evolución de los 150 días de experimentación, presentados conforme una fácil lectura e interpretación.

En el conjunto del Gráfico 7 a 10 se representan los datos de la producción y composición diaria del biogás.

Los Gráficos 11 y 12 muestran por su parte, las mediciones de la concentración de sulfuros y sulfatos en el digerido extraído del biorreactor en diferentes días.

Por último, completan los Gráficos 13 y 14, evidenciando la estabilidad de los reactores en términos de pH y DQO del digerido.

⁴¹ MRU Air Fair (2021). *OPTIMA 7 Biogás – Manual del usuario*

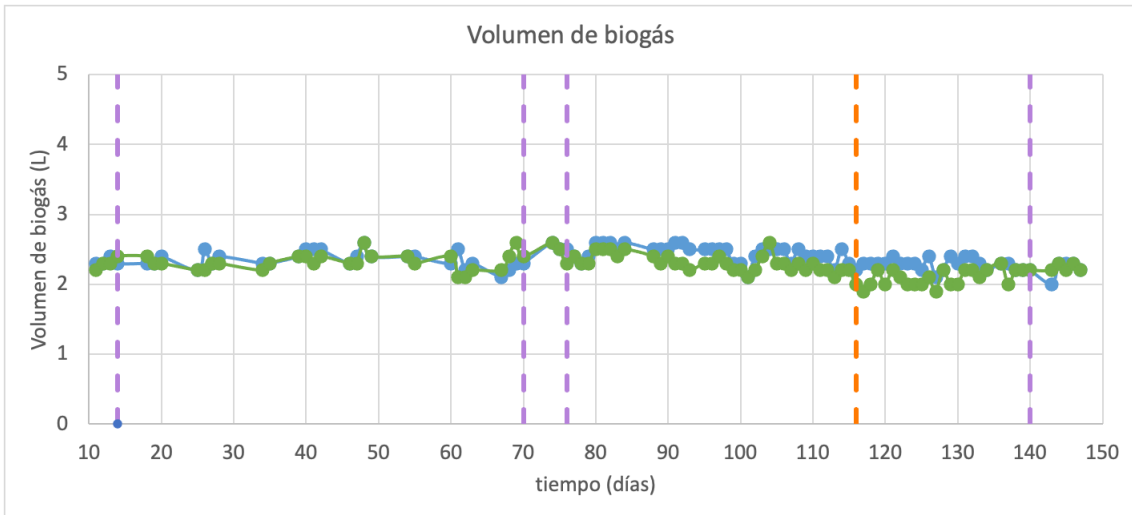


Gráfico 7: Variación en el volumen de biogás.

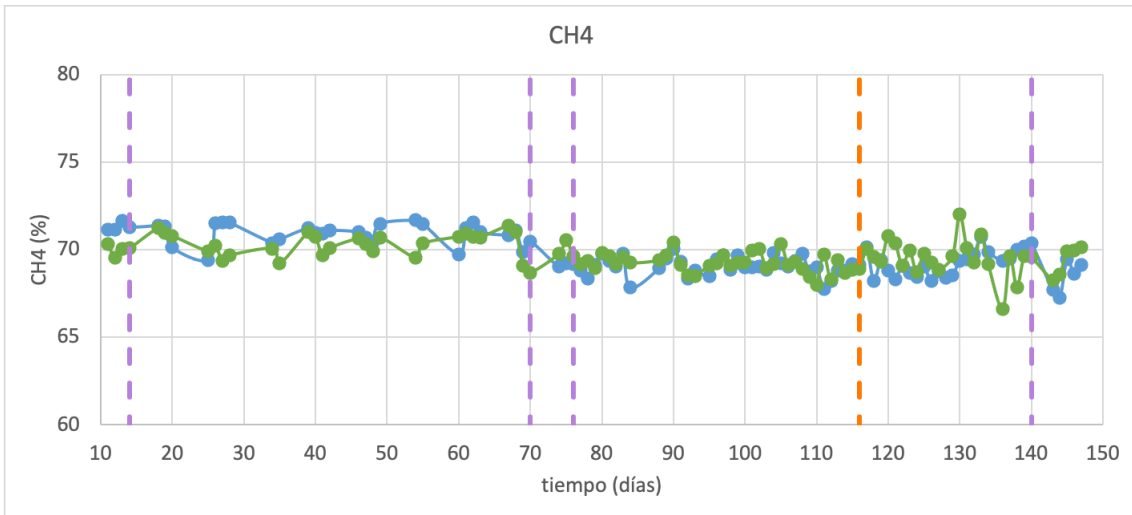


Gráfico 8: Variación en el porcentaje de CH₄ en el biogás.

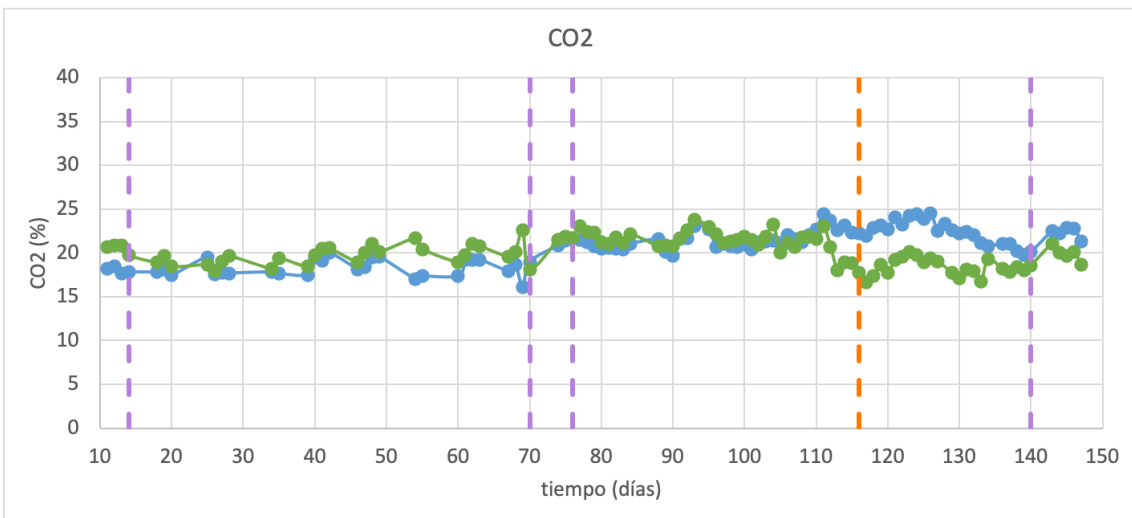


Gráfico 9: Variación en el porcentaje de CO₂ en el biogás.

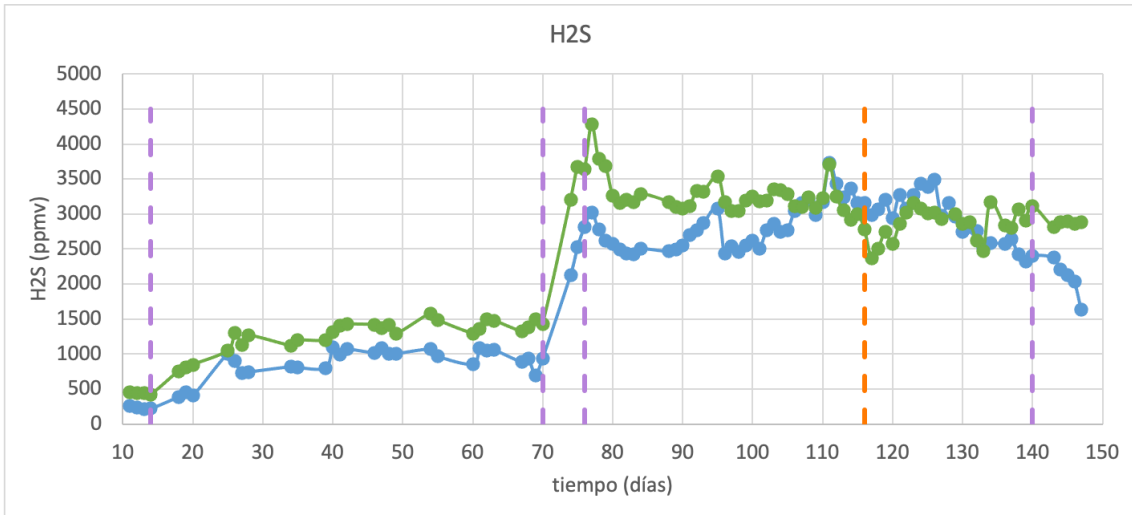


Gráfico 10: Concentración de H₂S en el biogás (ppmv).

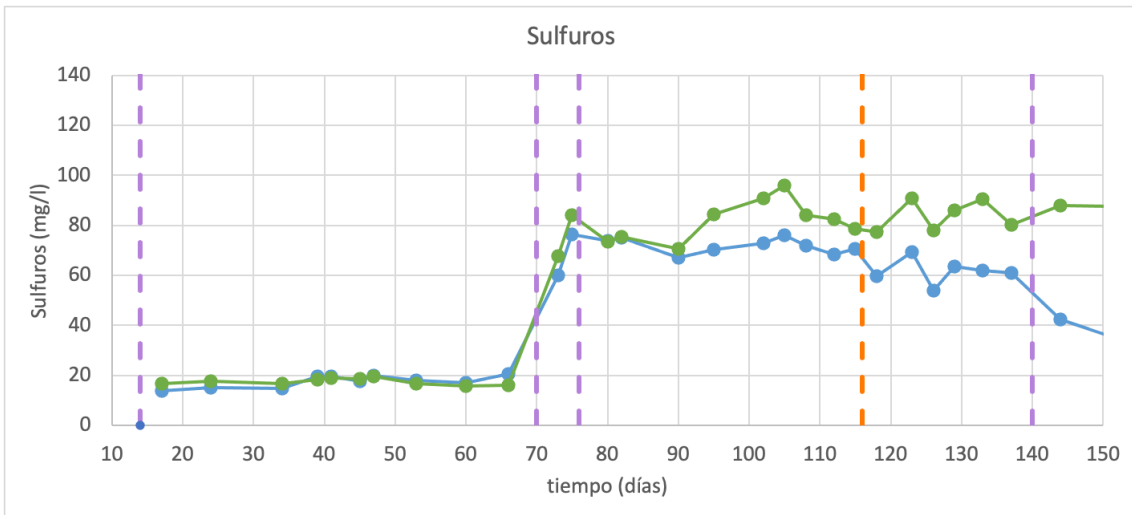


Gráfico 11: Concentración de sulfuros (ppm).

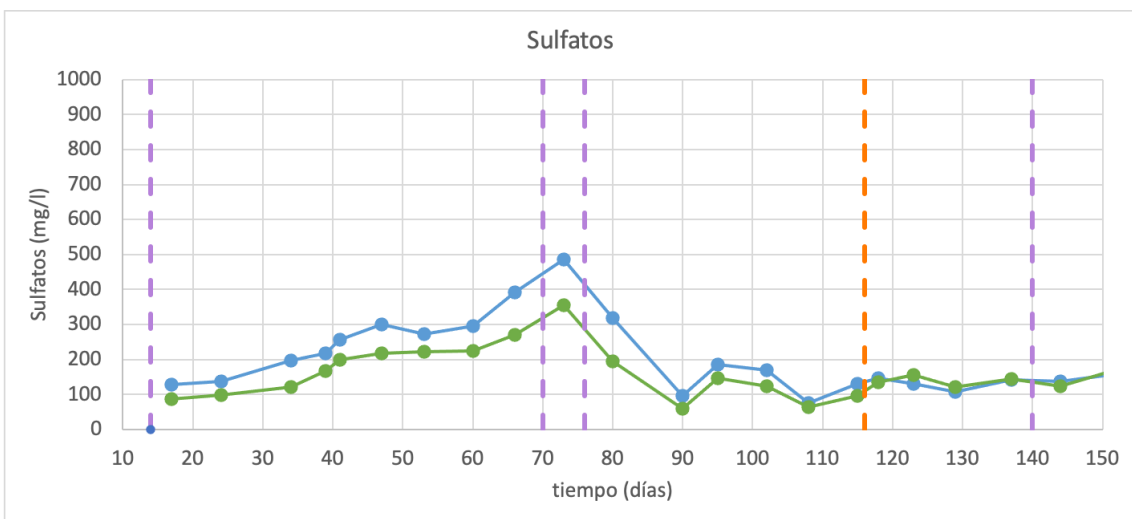


Gráfico 12: Concentración de sulfatos (ppm).

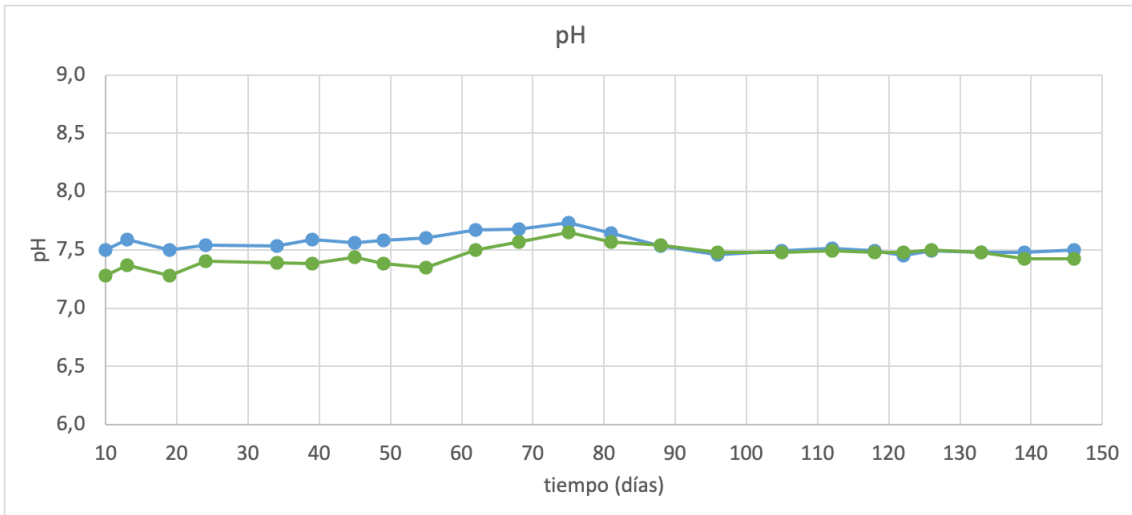


Gráfico 13: Variaciones de pH.

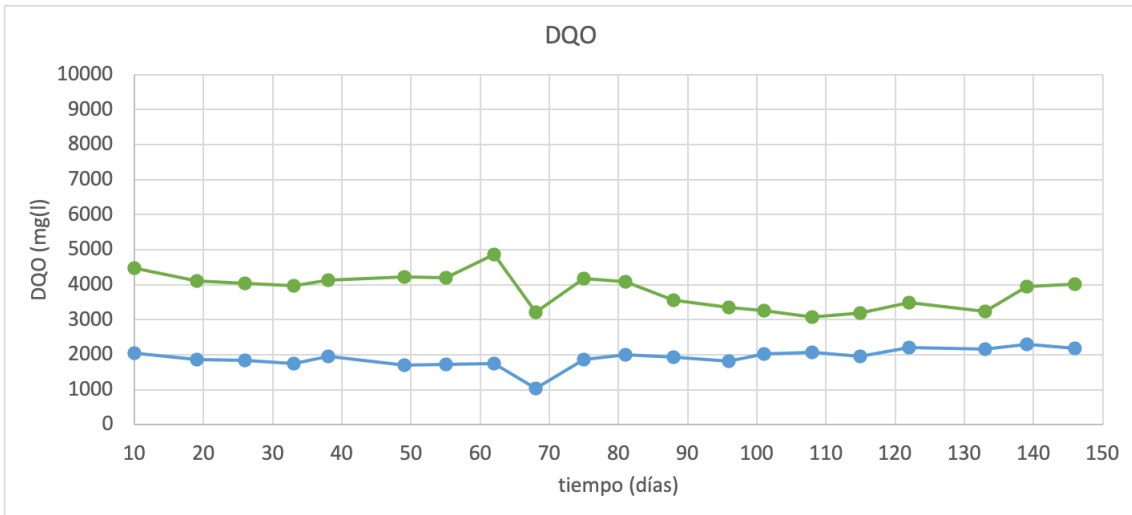


Gráfico 14: Variaciones en la DQO.

7.1. Balances de Masa para el Azufre

Se realizaron 4 balances de masa en distintos intervalos de tiempo, asociados a diferentes condiciones de trabajo.

Intervalo 1:

Integrado entre el día 27 y el día 69.

Alimentación: DQOdiaria = 4.412 mg/día; carga SO_4^{-2} = 60 mg/día (equivalente a carga S = 20 mg/día).

Origen del azufre: solución concentrada de K_2SO_4 .

Intervalo 2:

Integrado entre el día 81 y el día 115.

Alimentación: DQOdiaria = 4.415 mg/día; carga SO_4^{-2} = 60 mg/día (equivalente a carga S = 20 mg/día).

Origen del azufre: efluente agroindustrial de alto contenido en SO_4^{-2} .

Intervalo 3:

Integrado entre el día 117 y el día 137.

Alimentación: DQOdiaria = 4.415 mg/día; carga SO_4^{-2} = 60 mg/día (equivalente a carga S = 20 mg/día).

Origen del azufre: efluente agroindustrial de alto contenido en SO_4^{-2} .

R1 con agregado de 0,103 g/día de Fe^{3+} (0,5 ml/día de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10%).

Intervalo 4:

Integrado entre el día 138 y el día 147.

Alimentación: DQOdiaria = 4.415 mg/día; carga SO_4^{-2} = 60 mg/día (equivalente a carga S = 20 mg/día)

Origen del azufre: efluente agroindustrial de alto contenido en SO_4^{-2} .

R1 con agregado de 0,103 g/día de Fe^{3+} (0,5 ml/día de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10%).



Ilustración 13: Esquema del comportamiento del S al ingresar al reactor, empleado para determinar el balance de masa.

En cada una de las siguientes tablas, se observan los balances para los cuatro Intervalos analizados. Todos los valores se expresaron como mg de S, haciendo referencia si su forma es en estado oxidado de SO_4^{-2} o reducido S^{-2} .

Tabla 4: Balance de masa del Intervalo 1 entre día 27 y 69.

1er Intervalo	Ingresado	En biogás	En el biorreactor		En digerido		Total S Recuperado	Total S Recuperado (%)
	S	como H ₂ S	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²		
R1	20	3,73	7	2	6	1,3	20	99%
R2	20	4,39	5	2	4	1,3	17	85%

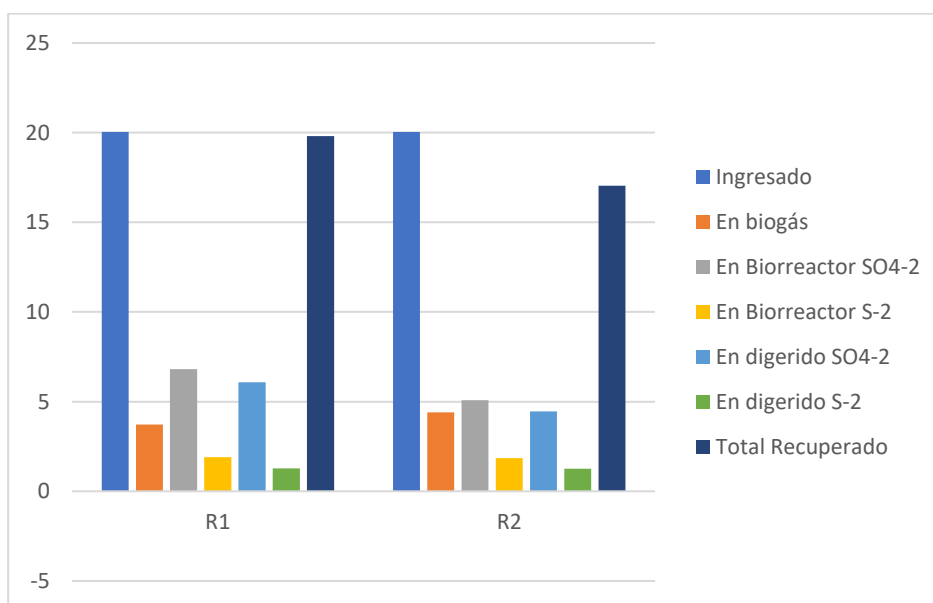


Gráfico 15: Representación gráfica de los valores pertinentes al balance de masa (intervalo día 27 y 69).

Tabla 5: Balance de masa del Intervalo 2 entre día 81 y 115.

2do Intervalo	Ingresado	En biogás	En el biorreactor		En digerido		Total S Recuperado	Total S Recuperado (%)
	S	como H ₂ S	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²		
R1	20	8,8	-2,2	-0,3	3,5	4,8	15	71%
R2	20	9,5	-0,9	0,4	2,5	5,6	17	84%

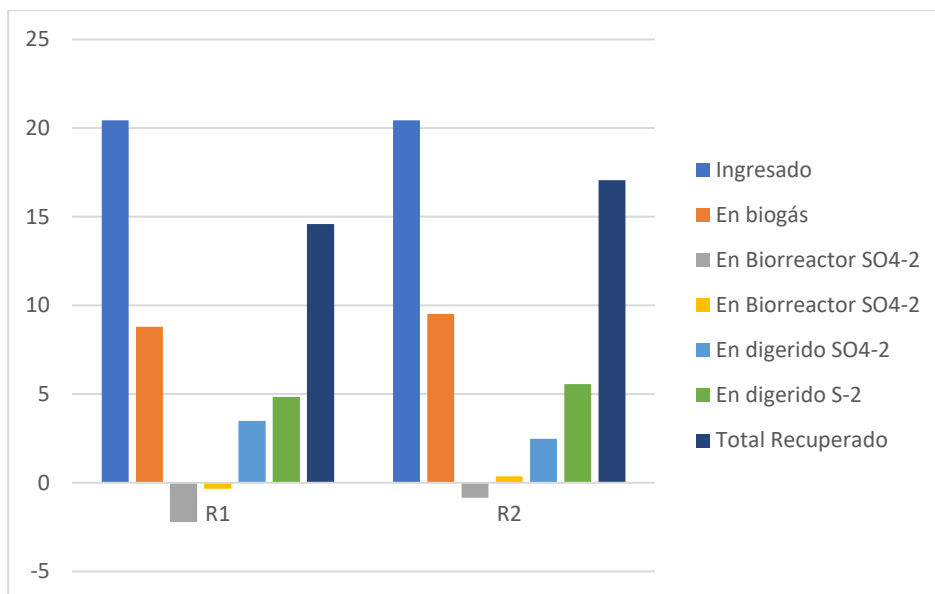


Gráfico 16: Representación gráfica de los valores pertinentes al balance de masa (intervalo día 81 y 115).

Tabla 6: Balance de masa del Intervalo 3 entre día 117 y 137.

3er Intervalo	Ingresado	En biogás	En Biorreactor		En digerido		Total S Recuperado	Total S Recuperado (%)
	S	como H ₂ S	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²		
R1	20	8,9	0,3	-0,6	2,9	4,2	16	77%
R2	20	7,7	1,4	0,3	3,1	5,7	18	89%

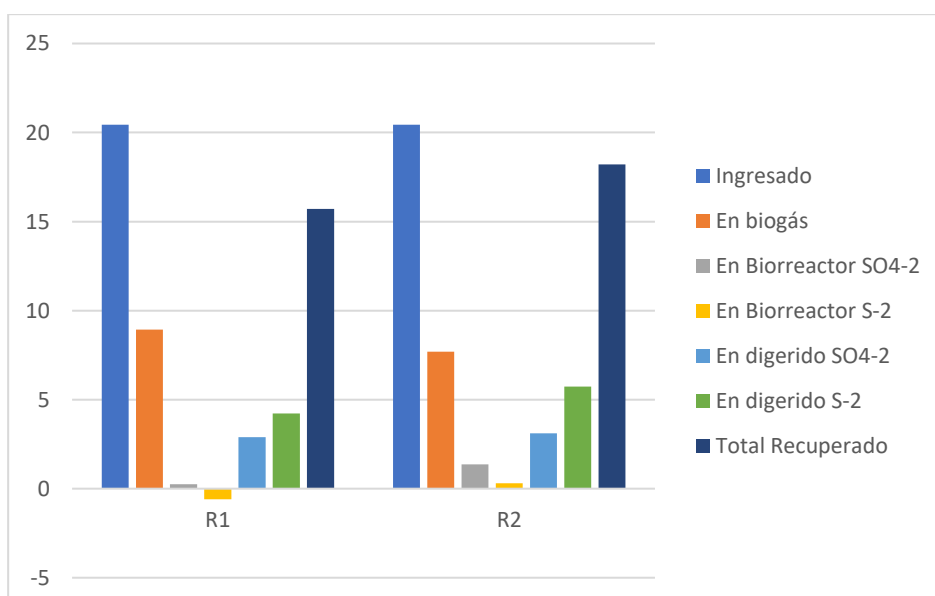


Gráfico 17: Representación gráfica de los valores pertinentes al balance de masa (intervalo día 117 y 137).

Tabla 7: Balance de masa del Intervalo 4 entre día 138 y 147.

4to Intervalo	Ingresado	En biogás	En Biorreactor		En digerido		Total S Recuperado	Total S Recuperado (%)
	S	como H ₂ S	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²	como SO ₄ ⁻²	como S ⁻²		
R1	20	6,8	0,7	-3,8	3,3	3,2	10	49%
R2	20	8,6	1,1	1,1	3,1	5,8	20	96%

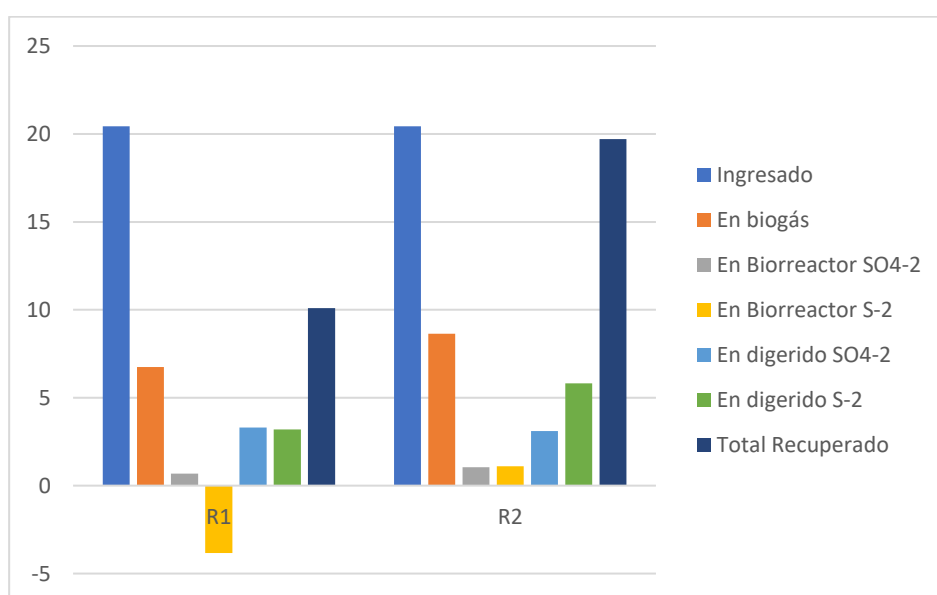


Gráfico 18: Representación gráfica de los valores pertinentes al balance de masa (intervalo día 138 y 147).

7.2. Análisis de los Resultados y Discusión

Como puede observarse, durante el 1er intervalo analizado, se obtuvo una respuesta de moderada a escasa frente a la aplicación de 20 mg de S/día a cada biorreactor. La concentración de H₂S en el biogás, estabilizó en valores promedio entre 1000 y 1500 ppmv, cuando la concentración de sulfuros en solución prácticamente quedó invariable al valor de base inferior a 20 mg/l. Sin embargo, puede apreciarse que una gran parte del azufre incorporado en forma de SO₄⁻², se va acumulando en el biorreactor sin modificaciones. En términos del balance de masa, por cada 20 mgS/día incorporados a cada sistema, sólo un 37% fueron reducidos a sulfuros, y el 20% a su vez volatilizado en el biogás.

A partir del 2do intervalo, se reemplazó el origen de la carga de azufre, manteniendo el valor en 20 mgS/día. Aparentemente, el azufre contenido en la nueva matriz orgánica en el nuevo efluente usado como cosustrato, si bien se encuentra como SO₄⁻² al igual que la solución de K₂SO₄ usada en el 1er Intervalo, estaría por alguna razón más biodisponible o tendría asociado un efecto sinérgico con el tipo de moléculas orgánicas presentes. Tal es así, que la concentración de H₂S en el biogás, aumenta y estabiliza entre 2500 y 3000 ppmv. Este aumento, está a su vez ratificado con el incremento de sulfuros en solución, a valores entre 75 y 85 mg/l. Por su parte,

parecería que esta activación de la reducción del azufre también comienza a consumir la masa acumulada de azufre en forma de SO_4^{2-} dentro de ambos biorreactores a valores similares a los iniciales, alrededor de 150 mg/l. Esto estaría indicando que toda la carga de azufre diaria es transformada a sulfuros, siendo prácticamente la mitad gasificada junto al biogás en forma de H_2S .

En el 3er y 4to intervalos, se comienza a diferenciar al biorreactor R1 mediante el agregado de 0,103 g/día de Fe^{3+} . Si bien en el primero de ellos no se observan cambios apreciables, ya en el último, la recuperación de azufre en el balance respectivo evidencia un 49%, indicando que el resto probablemente se encuentre precipitado como FeS .

Es importante destacar que las modificaciones realizadas entre los intervalos no modificaron la carga orgánica de la alimentación, evidenciado por la constancia del volumen generado de biogás, así como la composición en términos de CH_4 y CO_2 y la estabilidad del pH y la DQO del digerido de salida.

8. Conclusiones

Se pudieron poner a punto metodologías analíticas de determinación de parámetros para la realización de balances de masa para el azufre en procesos de digestión anaeróbica de producción de biogás. Si bien es posible mejorar las recuperaciones porcentuales, el sesgo siempre inferior estaría indicando la subvaloración de la concentración de azufre acumulada en cada biorreactor por la formación de precipitados.

El rediseño de cada unidad con sistemas de agitación más eficientes y captura de precipitados permitirá mejorar dichas valoraciones.

Finalmente, el desarrollo y puesta a punto de estas metodologías, permitirá a futuro que se puedan implementar estrategias de precipitación de sulfuros basadas en mediciones cuantitativas.

9. Agradecimientos

Gracias a la Universidad Católica Argentina, por haber permitido formarnos como profesionales; a los docentes por brindarnos sus conocimientos y sabiduría y, en especial, al director de carrera Javier Gómez Insausti, por acompañarnos en este camino, resolviendo nuestras inquietudes y motivándonos a crecer como persona.

A nuestros tutores académicos, Valentina Girardi y Lucas Salvatierra, por permitirnos realizar nuestro Trabajo Final en el laboratorio y confiar en nuestro potencial; guiándonos a lo largo del desarrollo del mismo con su experiencia y profesionalismo.

Gracias a nuestros amigos y colegas, por compartir esta etapa, haciendo que el paso por la vida universitaria sea inolvidable.

Por último, gracias a nuestra familia, que nos dio la posibilidad de estudiar la carrera que elegimos, que nos acompañaron y sostuvieron en estos casi 7 años. Su apoyo fue incondicional.

10. Referencias Bibliográficas

- *¿Cuál es la diferencia entre un blanco de reactivo y un blanco de muestra?* (2022). HACH. Recuperado de: https://essupport.hach.com/app/answers/answer_view/a_id/1027525/~/%E2%BFcu%E3%A1-es-la-diferencia-entre-un-blanco-de-reactivo-y-un-blanco-de-muestra%3F- Visitado por última vez: 21 de junio de 2022.
- Andriani, D. et al. (2020) *A review on biogas purification through hydrogen sulphide removal*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- APHA, AWWA, WPCF (1992). *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*. (17ª edición). Edición Díaz de Santos S.A.
- *Bacterias productoras de H₂S – Cultivo cualitativo y cuantitativo*. (2018). Instituto Valenciano de Microbiología. Recuperado de: <https://www.ivami.com/es/microbiologia-de-alimentos/5444-bacterias-productoras-de-h2s-reductoras-de-sulfato-reductoras-de-sulfuro-reductoras-de-azufre-y-otras-moleculas-con-azufre-cultivo-cualitativo-y-cuantitativo-e-identificacion-molecular> Visitado por última vez: 10 de junio de 2022.
- Barrera, E. et al. (2013). *The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. Society of Chemical Industry.
- Blázquez Ribas, E. (2019). *Promoting autotrophic sulfate reduction and elemental sulfur recovery in bioelectrochemical systems*. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Casanovas, G. et al. (2019). *Guía teórico-práctica sobre el biogás y los biodigestores*. FAO. Secretaría de Energía. Ministerio de Hacienda. Presidencia de la Nación.
- *Cloruro de hierro (III)*. (2021). Formulación Química. Recuperado de: <https://www.formulacionquimica.com/FeCl3/> Visitado por última vez: 6 de junio de 2022.
- *Cloruro férrico y ferroso* (2019) Altair Química. Recuperado de: <https://www.altairchimica.com/es/productos/cloruro-ferrico-y-ferroso/#:~:text=El%20cloruro%20ferroso%20se%20produce,grado%20potable%20est%C3%A1ndar%20o%20extremo> Visitado por última vez: 7 de junio de 2022.
- *Cloruro férrico: características, usos y medidas de seguridad*. Q Amoquímicos. Recuperado de: <https://www.amoquimicos.com/propiedades-del-cloruro-ferrico> Visitado por última vez: 6 de junio de 2022.
- *Contaminación del agua por materia orgánica y microorganismos*. (2007). Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental. Recuperado de: <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-materia-organica-y-microorganismos/#:~:text=Contaminaci%C3%B3n%20por%20materia%20org%C3%A1nica%20y,protozoarios%20y%20diversos%20organismos%20mayores> Visitado por última vez: 10 de junio de 2022.

- *De la materia prima a la gelatina* (2022). Gelita. Recuperado de: <https://www.gelita.com/es/conocimientos/gelatina/que-es-la-gelatina/produccion> Visitado por última vez: 4 de junio de 2022.
- *Demanda Química de Oxígeno* (2004). Hanna Instruments. Recuperado de: <https://www.hannainst.es/blog/81/demanda-quimica-de-oxigeno> Visitado por última vez: 10 de junio de 2022.
- *Eliminación y prevención del SH₂ causante de malos olores* (2019). iAgua. Recuperado de: <https://www.iagua.es/noticias/sewervac-iberica/hipo-so4600-eliminacion-y-prevencion-h2s-causante-malos-olores> Visitado por última vez: 10 de junio de 2022.
- Erdirencelebi, D. y Kucukhemek, M. (2018). *Control of hydrogen sulphide in full-scale anaerobic digesters using iron (III) chloride: performance, origin and effects*. Water S.A.
- Ferrer, L. (2007). *Desarrollo de métodos automáticos de análisis por inyección en flujo multijeringa para la determinación del ion sulfuro en aguas*. Universidad de las Islas Baleares. Recuperado de: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/9452/tlft1de1.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Visitado por última vez: 15 de junio de 2022.
- García Páez, V. *Manual de Biogás. Conceptos básicos. Beneficios de su producción y la aplicación de sus subproductos*. Dirección de Sustentabilidad, Medio Ambiente y Cambio Climático.
- *Generamos Energía Renovable con un Biodigestor*. (2019). Adecoagro S.A. Recuperado de: <https://sustainability.adecoagro.com/gestion-ambiental/biodigestor> Visitado por última vez: 4 de junio de 2022.
- *Institucional – Sobre la empresa*. SOLAMB. Recuperado de: <https://www.solamb.com.ar/cms/1-grupo-solamb> Visitado por última vez: 4 de junio de 2022.
- Kiilerich, B. et al. (2018). *Kinetics of sulfide precipitation with ferrous and ferric iron in wastewater*. Water Science and Technology.
- *Laboratorio clínico y biomédico: obtención de la curva de calibración*. (2018) Instituto Superior de Formación Profesional Sanitaria CLAUDIO GALENO. Recuperado de: [https://www.fpclaudiogaleno.es/blog/laboratorio-clinico-y-biomedico-obtencion-de-la-curva-de-calibracion/#:~:text=La%20curva%20de%20calibraci%C3%B3n%20es,determinada%20se%C3%B1al%20anal%C3%ADtica%20\(propiedad\)](https://www.fpclaudiogaleno.es/blog/laboratorio-clinico-y-biomedico-obtencion-de-la-curva-de-calibracion/#:~:text=La%20curva%20de%20calibraci%C3%B3n%20es,determinada%20se%C3%B1al%20anal%C3%ADtica%20(propiedad)) Visitado por última vez: 25 de junio de 2022.
- Mastronardi, L. et al. (2019). *Escenarios Energéticos 2030*. Secretaría de Gobierno de Energía - Ministerio de Hacienda. Recuperado de: http://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/planeamiento/2019-11-14_SsPE-SGE_Documento_Escenarios_Energeticos_2030_ed2019_pub.pdf Visitado por última vez: 10 de junio 2022.
- *Optima 7 Biogás - Manual del usuario*. (2021) MRU. Recuperado de: https://mruiberica.es/wp-content/uploads/2021/03/4102ES-BIO_USER-

[Manual OPTIMA7biogas V1.02.EN 20210309.pdf](#) Visitado por última vez: 21 de junio de 2022.

- *Resúmenes de Salud Pública – Sulfuro de hidrógeno.* (2016). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Recuperado de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs114.html#:~:text=La%20exposici%C3%B3n%20a%20concentraciones%20bajas,pueden%20producir%20p%C3%A9rdida%20del%20conocimiento Visitado por última vez: 2 de junio de 2022.
- *SOLAMB genera su propia energía eléctrica.* (2019). SOLAMB. Recuperado de: <https://www.solamb.com.ar/seccion/home/noticia-principal/41-solamb-genera-su-propia-energia-electrica;jsessionid=D19619871C68145388A8C01C3DAC87C1#:~:text=En%20su%20sed%20fabril%20en,de%20infraestructura%20en%20el%20entorno> Visitado por última vez: 4 de junio de 2022.
- Varnero Moreno, M.T. (2011). *Manual de Biogás.* Editado por: Proyecto CHI/00/G32: “Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables”. Ministerio de Energía de Chile, PNUD, FAO, GEF.