

Escuela Politécnica Superior De Ingeniería (E.P.S.I).

Sección de Ingeniería Agraria

Grado en Ingeniería Agrícola y del Medio Rural

Análisis de biodegradabilidad de gallinaza y lactosuero y su potencial de biometanización a escala de laboratorio

Claudia Lesly Vargas Avendaño

San Cristóbal de La Laguna, Septiembre de 2018

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi madre por todo su apoyo y la motivación que me ha brindado a lo largo de la formación de la carrera profesional.

Seguidamente, y no menos importante, agradezco a mis tutores del presente trabajo de fin de grado, por su diligencia, y su dedicación constante para transmitirme conocimientos y formación adecuada.

Por otro lado, agradezco al departamento de Ingeniería Agraria, de la Escuela Politécnica Superior de Ingeniería. A todas esas personas que de manera directa e indirecta me han ayudado año tras año en mi formación profesional.

Por último, quiero agradecer a los compañeros, y los amigos que terminaron convirtiéndose en familia. Agradecerles por todo el apoyo incondicional para la culminación de este T.F.G.

A todos, muchas gracias.

TÍTULO: ANÁLISIS DE BIODEGRADABILIDAD DE GALLINAZA Y LACTOSUERO Y SU POTENCIAL DE BIOMETANIZACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO.

AUTORES: Vargas-Avendaño, C. L.; Mata-González, J.; Ramos-Suárez, J. L.

PALABRAS CLAVE: Valorización de residuos, Digestión anaerobia, Codigestión, Biogás, Digestato, Suero, Residuos avícolas.

RESUMEN

La acumulación o tratamiento inadecuado de las deyecciones ganaderas ha encauzado otras vías de estudio para su gestión. Con la digestión anaeróbica pueden degradarse parcialmente en un ambiente controlado, evitando su liberación de metano a la atmósfera. La captura de este gas puede aprovecharse para su conversión en energía. En este trabajo se llevaron a cabo tratamientos anaeróbicos a escala laboratorio de gallinaza y lactosuero en co-digestión y degradaciones unitarias para obtener el máximo biogás posible. Para ello se ha realizado un cálculo teórico de biogás a partir de lactosuero, gallinaza y una mezcla estudiada de estos dos residuos, que ha proporcionado un rendimiento de metano 591 L CH₄/kg de sólidos volátiles (SV), 331,14 L CH₄/kg SV, y 434,98 L CH₄/kg SV, respectivamente. También se realizó un análisis de biodegradabilidad en discontinuo, con reactores artesanales, que dieron un rendimiento de metano para lactosuero inoculado 691,92 L CH₄/kg SV, gallinaza inoculada 282,08 L CH₄/kg SV, y mezcla inoculada con 357,41 L CH₄/kg SV. Finalmente se ha imitando las condiciones mecánicas y biológicas de una planta de biogás, elaborando un reactor de forma artesanal en régimen mesofílico y continuo para analizar la degradación de la mezcla de los sustratos en estudio, del cual se obtuvo un rendimiento de metano de 370 L CH₄/kg SV. Este metano se extrapoló a los datos de residuos de la granja ADISFUER SL. para calcular su aprovechamiento en motores de co-generación, obteniéndose una energía eléctrica de 762,7 kWh_e/día, y una energía térmica de 1525,4 kWh_t/día.

En los distintos estudios se observó que la gallinaza incrementa su potencial metanogénico con el lactosuero, además que hace posible su tratamiento sin adición de agua.

TITLE: ANALYSIS OF BIODEGRADABILITY OF HEN MANURE AND WHEY AND ITS POTENTIAL OF METHANE/BIOGAS POTENTIAL AT LABORATORY SCALE.

AUTHORS: Vargas-Avendaño, C. L.; Mata-González, J.; Ramos-Suárez, J. L.

KEY WORDS: Waste valorization, Anaerobic digestion, Co-digestion, Biogas, Digestate, Whey, Poultry manure.

ABSTRACT

The accumulation or inadequate treatment of excrement on cattle farms has channeled other ways of study for their management. By anaerobic digestion they can be partially degraded in a controlled environment, avoiding methane releases into the atmosphere. The capture of this gas can be harnessed to its energy conversion. Laboratory scale anaerobic treatments of poultry manure and whey in co-digestion and unit degradations were carried out in this study in order to maximize biogas collection. Biogas theoretical calculations from whey, poultry manure and a examined mixture of those two waste has been made, delivering a methane yield of 591 L CH₄/Kg of volatile solids (SV), 331,14 L CH₄/Kg SV, y 434,98 L CH₄/Kg SV, respectively. Biodegradability batch analysis with artisanal reactors has also been made, which resulted in a methane yield for inoculated whey 691,92 L CH₄/Kg SV, inoculated poultry manure 282,08 L CH₄/Kg SV, and an inoculated mixture with 357,41 L CH₄/Kg SV. Finally, the mechanical and biological conditions of a biogas plant have been replicated, developing an artisanally reactor in mesophyllic and continuous scheme so as to analyse the mixture degradation of the substrates under examination, obtaining a methane yield of 370 L CH₄/Kg SV. This methane was extrapolated to the ADISFUER S.L. farm data waste in order to calculate its harnessing in co-generation engines, delivering 762,7 kW_eh/day of electricity and 1525,4 kW_th/day of thermal energy.

Different studies showed that poultry manure increases its methanogenic potential with whey, further that it makes possible its processing without water addition.

INDICE

RES	SUMEN	4
ABS	STRACT	5
IND	ICE	6
1. II	NTRODUCCIÓN	8
2. C	DBJETIVOS	14
3. R	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1 Historia del biogás	. 17
	3.2 Situación actual en Europa	. 19
	3.3 Situación actual en España	. 22
	3.4 Digestión anaerobia	. 23
	3.5 Etapas de la biometanización	. 24
	3.6 Parámetros de la digestión anaerobia	. 29
	3.7 Tipos de biodigestores	. 39
	3.8 Bioenergía o Energía de la biomasa	. 48
	3.9 Digestión anaerobia de residuos ganaderos	. 67
	3.10 Co-digestión de residuos	. 71
4. N	MATERIAL Y METODOS	73
	4.1 Emplazamiento	. 75
	4.2. Conversión teórica de biogás	. 75
	4.3 Ensayo de biodegradabilidad	. 80
	4.4 Ensayo en continuo	. 86
	4.5 Extrapolación de datos a escala de la granja	. 94
	4.6 Metodología de análisis físicos y químicos	. 95
	4.7 Análisis estadístico	. 97

5. RESULTADOS Y DISCUSION	98
5.1. Determinación de la producción teórica de biogás de los sustratos	99
5.2. Ensayo de biodegradablidad	101
5.3. Ensayo en continuo	117
5.4. Dimensionamiento de la planta de biogás	129
6. CONCLUSIONES	131
7. BIBLIOGRAFÍA	134

1. INTRODUCCIÓN

El excesivo crecimiento de la generación de residuos en nuestra sociedad actual, y su inadecuado tratamiento, trae consigo importantes impactos ambientales, y con ellos, problemas de salud o baja calidad de vida para las personas y las futuras generaciones. En la Unión Europea la generación de residuos ascendió a 2.053 millones de toneladas, estos proceden de las actividades económicas y de los hogares; es la cifra más elevada durante el periodo 2004-2014 (Eurostat, 2014).

La gestión principal de la mayoría de residuos es la de su eliminación en vertederos o incineradoras, y la de reciclaje, y compostaje. La situación en España para estos tratamientos es de bajos porcentajes de incineración (12%), al igual que de reciclaje y compostaje (33%), y un elevado porcentaje de eliminación en vertedero (55%) (AEVERSU, 2015).

El tratamiento inadecuado para los distintos tipos de residuos se convierte en una amenaza para la capacidad regenerativa de los sistemas naturales. Los residuos orgánicos dispuestos incorrectamente pueden generar problemas de contaminación muy importantes como gases, contaminación de aguas superficiales y subterráneas por los lixiviados, y es que también pueden presentar metales pesados, fitotoxinas, patógenos de origen animal y vegetal. Los residuos orgánicos son biodegradables, y fácilmente reciclables; su procedencia puede ser de tipo doméstico, comercial o industrial, deyecciones ganaderas o, lodos biológicos de depuración, y juntos forman una fracción importante del conjunto de residuos (Flotats et al., 2016). Un posible tratamiento para estos podría ser la de someterlos a un proceso de digestión anaerobia, con la obtención de subproductos como el biogás para su conversión en energía, y el digerido como abono para aplicación en la agricultura. Un digestor de residuos es un contenedor cerrado herméticamente (reactor), en donde se introduce el material a degradar; de esta manera, y con un manejo controlado, se reducen los gases de efecto invernadero que se producirían de forma natural.

Con el presente trabajo fin de grado se pretende analizar la degradación biológica de residuos ganaderos por medio de una digestión anaeróbica. La generación de residuos de las explotaciones ganaderas intensivas ha aumentado progresivamente, llegando a una problemática acumulación y costosa eliminación de dichos residuos. El uso prioritario del estiércol es la de su aplicación como abono a los cultivos; en el caso de aquellas zonas en que la superficie agrícola sea menor a la necesaria para disponer el estiércol generado, o si el coste de transporte para esta labor es excesivo, se deberá dar un tratamiento de nitrificación-desnitrificación, o la concentración de nutrientes mediante la separación sólido-líquida (Campos et al., 2004). Aun así, el tipo de transporte, el adecuado manejo, el desconocimiento de la calidad microbiana, los malos olores durante las labores de manejo, la posible contaminación de aguas subterráneas, acumulación de metales y fósforo en los suelos, y la intensificación de este sector, determinan rotundamente reducir su impacto ambiental. En la figura 1.1 se muestran las posibles actuaciones para la gestión de estiércol.

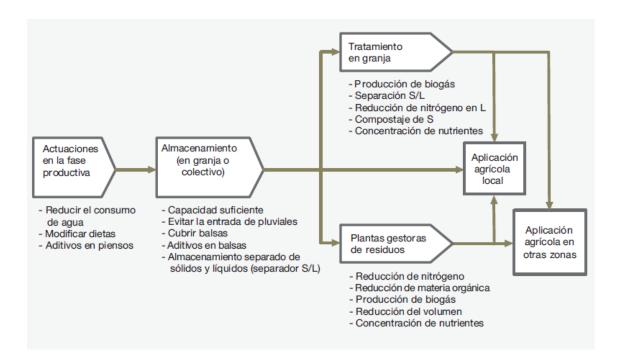


Figura 1.1. Líneas de actuación para la gestión y el tratamiento de deyecciones ganaderas (Fuente: Campos et al., 2004).

La contaminación procedente de la gestión de estiércol en Europa, se ha estimado en un coste de impacto ambiental de 12.300 millones €/año. La cantidad estimada de estiércol producido en Europa es de 1.400 millones de t (Forged et al., 2011; citado por Bernal et al., 2015).

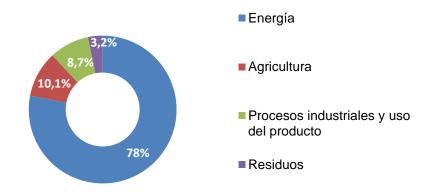
En Canarias la dispersión geográfica de las explotaciones, unido a su pequeño tamaño, dificulta una adecuada gestión de las deyecciones ganaderas (Ramos et al., 2018). La intensificación del sector ha desvinculado a ganaderos y agricultores, la generación de estiércol se ha incrementado, y de momento no disponen de gestores para la materia orgánica generada. Por el momento, los ganaderos no se encuentran en condiciones de asumir la responsabilidad de la gestión de sus residuos, ya sea por la problemática de este tipo de residuos para gestores autorizados, o los elevados costes que supondría la explotación ganadera (Dupuis, 2008).

En Tenerife, de acuerdo al Plan Territorial Especial de Ordenación de Residuos (PTEOR), las deyecciones de ganado bovino, caprino, cunícola, y ovino no presentan problemáticas de gestión al ser residuos sólidos. Sin embargo los purines y estiércol porcino, purines de gallina, y la gallinaza, al ser de textura pastosa o líquida presentan dificultades de manejo; sobre todo la gallinaza que tiene elevado contenido en nitrógeno y pH ácido, y puede contener restos de antibióticos. Estas características hacen que su aplicación directa es agresiva con el terreno y, por tanto, se desaconseja.

El residuo de la fabricación de quesos (lactosuero) de forma tradicional se consumía por las personas, también se les daba como alimento líquido a los cerdos (Dupuis, 2015). Actualmente su gestión en Canarias lleva problemáticas asociada a pequeñas y medianas explotaciones, aunque se desconoce el número de este tipo de explotaciones, se sabe que no están equipadas adecuadamente con sistemas de tratamientos; y aunque está totalmente prohibido, realizan vertidos no controlados por la red de saneamiento, o en barrancos. La producción de queso genera cantidades y variables de suero, va depender del tipo de especie, del proceso de transformación, pero se estima que representa entre un 70-90% de suero generado (Dupuis, 2015).

Con la preocupación del cambio climático se ha llegado a establecer controles sobre los gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y hidrofluocarburos) que influyen en la regulación térmica del planeta y procesos meteorológicos. En el 2015 los principales países emisores fueron China, Estados Unidos, la Unión Europea, India y Brasil. Dentro de la Unión Europea, el conteo por sectores indicó que la agricultura emitió un 10,1% del total de gases de efecto invernadero (GEI), mientras que para el sector de residuos emitió un 3,2%. España ocupó en el quinto puesto con más emisiones de CO₂ (gases de efecto invernadero equivalentes en CO₂) (Noticias Parlamento Europeo, 2018). En la gráfica 1.2 se observa las emisiones de CO₂ por sectores de la Unión Europea en el 2015.

Emisiones de Gases de efecto invernadero por sectores* en UE-28 en 2015



Gráfica 1.2. Emisiones de gases de efecto invernadero por sector en la UE en 2015. *Todos los sectores, excluyendo el uso de tierra, el cambio de uso de tierra y la silvicultura (Fuente: AEMA, Eurostat).

La Unión Europea se marcó como objetivo un 32% de energías limpias o renovables para el 2030, para cumplir el acuerdo de París contra el calentamiento global (La Vanguardia, 2018). El Gobierno de Canarias, de acuerdo a la estrategia energética del periodo 2015-2025, espera alcanzar un 45% de energía obtenida de fuentes renovables (EECan25, 2017).

Se denomina fuentes de energía a aquellos elementos de la naturaleza que pueden suministrar energía, y las energías renovables son aquellas a las que se puede recurrir de forma permanente, y ya sea por su cantidad casi inagotable en la que las proporciona la naturaleza, y/o por su carácter autóctono ayudan a reducir el consumo de las no renovables, (petróleo, carbón, gas natural) (IDAE, 2007). Las fuentes de energía renovables son la solar, hidráulica, eólica, biomasa, mareomotriz y energía de las olas, y geotérmica.

La biomasa residual, mediante centrales de biogás para producir energía, puede ser una fuente importante para contribuir a los objetivos de Canarias en cuanto a generación de energías renovables. Además, el biogás a partir de biomasa residual puede contribuir al desarrollo rural (Directiva 2009/28/CE; PER, 2011; Flotats et al., 2014). En un registro del 2015, sólo las islas de Tenerife y Lanzarote producen energía eléctrica a partir de biogás de vertedero, (EECan2025, 2017).

La biomasa residual es muy variable, dependiendo su composición de muchos factores. Por ello es importante evaluar cada biomasa residual y su energía útil, y para ello es necesario un estudio de caracterización de los residuos que permita obtener el mayor rendimiento de biogás posible, ya sea por una digestión de un solo tipo de residuo (mono-digestión), o la co-digestión de dos o más residuos.

Por otra parte, el presente trabajo fin de grado es la base experimental del estudio para resolver la problemática de la gallinaza generada por la granja ADISFUER SL., mediante un convenio del Gobierno de Canarias y la Universidad de La Laguna.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este estudio fue analizar la degradación biológica de residuos ganaderos procedentes de una granja de gallinas ponedoras, y la posibilidad de trabajar con residuos de industrias queseras cercanas (lactosuero), revalorizándolos por medio de digestión anaerobia con monodigestión o su co-digestión, para obtener el máximo biogás y aprovecharlo energéticamente.

A continuación se identifican los objetivos específicos:

- Evaluar la producción de biogás teórico de los sustratos en estudio.
- Determinar el potencial de biometanización de los sustratos mediante ensayos en discontinuo.
- Evaluar la complementariedad de los sustratos para su co-digestión definiendo una mezcla que maximice el rendimiento de metano.
- Estudiar la degradación, compatibilidad y estabilidad de los sustratos en estudio mediante la co-digestión de ambos, en régimen continuo.
- Extrapolar el rendimiento de biogás a la explotación de gallinas ponedoras ADISFUER SL. y determinar el potencial de energía renovable útil para la explotación.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Historia del biogás

Los primeros antecedentes del biogás datan del siglo X a.c. En el imperio Asirio utilizaban el biogás para calentar agua, y en el año 3000 a.C., los sumerios ya utilizaban un tratamiento anaerobio para los residuos (Dubleain y Steinhauser, 2008). Estos hechos no se encuentran documentados y no hay constancia de ellos (Flotats et al., 2016). En el siglo I d.C., Plinio describió unas luces parpadeantes y llamas provenientes de los pantanos. La historia científica de la digestión anaerobia comienza en 1776 con Alessandro Volta, quien aportó una serie de observaciones como: "La cantidad de gas que evoluciona es una función de la cantidad de vegetación en descomposición en los sedimentos de los que emerge el gas"; "Ciertas proporciones del gas así obtenido forman una mezcla explosiva con el aire". En 1801 John Dalton estructura la fórmula del metano (Van Brakel, 1980; Dubleain y Steinhauser, 2008); para Dubleain y Steinhauser (2008) más tarde, en 1821 fue Avogadro quien elucida la fórmula para este compuesto.

La aparición de biogás procedente de desechos agrícolas podría fijarse en 1806 con el químico Humphry Davy, que recogió 0,3 litros de metano y 0,6 litros de dióxido de carbono a partir de estiércol de vaca preservado en una retorta bajo vacío (Van Brakel, 1980).

Durante la segunda mitad del siglo XIX se ha llevado a cabo investigaciones y discusiones del proceso de digestión anaerobia. A partir de entonces se sabe de la hidrólisis y la descomposición total o parcial de las sustancias orgánicas para dar alcoholes y ácidos grasos, formándose el metano a partir de estos productos, y que el hidrógeno a veces se convierte en gas o es consumido inmediatamente; también de las bacterias implicadas en el proceso. Por otro lado, Louis Pasteur (1884) presentó los resultados de su alumno Ulysse Gayon sobre la digestión anaerobia de estiércol a 35°C, en el cual obtuvo 100 litros de metano por metro cúbico de estiércol; afirmando como conclusión que este proceso de fermentación podría ser una fuente calefacción e iluminación. Gayon rechazó una solicitud para diseñar una instalación donde digerir estiércol y obtener el metano para alumbramiento público, dijo que sus

estudios aún eran preliminares. De esta manera, la fuente de biogás para energía se quedó en el olvido (Van Brakel, 1980).

Está documentada la instalación de un tanque séptico, diseñado por Cameron en 1895, un ingeniero de Inglaterra, del que recogió biogás para alumbrar parte de las calles de Exeter (Flotats et al., 2016). En 1897 en un asilo de leprosos de Matinga (Bombay, India) instalaron un digestor alimentado con sus residuos orgánicos, el biogás obtenido se usó para el alumbrado, y en 1907 también como carburante para un motor (Van Brakel, 1980).

Según Van Brakel (1980), que documentó numerosas investigaciones, hacia la primera mitad del siglo XX se desarrolló digestores a gran escala que empiezan en los Países Bajos (1914 y 1928, digestión de aguas residuales y de melaza, respectivamente), y en Alemania (1924 digestión de aguas residuales); aunque con pocos éxitos. En EE.UU. se realizó una larga investigación sobre el tratamiento anaerobio de aguas residuales, dirigido por Buswell M.A. y sus colaboradores (1926-1950). Sus aportaciones en este campo han sido importantes, aunque muchos datos son cualitativos. También aporta información sobre otros residuos aptos para la digestión anaerobia; de estos autores se sabe que realizaron una planta de biogás a escala piloto. Dichos estudios tuvieron su origen en un colapso de la alimentación de las alcantarillas, que hasta entonces se mezclaba desechos industriales con lodos de depuradoras o basura.

A raíz de la segunda guerra mundial y con la escasez de la energía fósil, se fue desarrollando más la tecnología de la digestión anaerobia; y cuando la escasez cesó, la digestión anaerobia dejó de ser rentable por los precios de los combustibles fósiles, quedando en funcionamiento pocos digestores en Alemania y Francia. Europa se vio influenciada por estos dos países, siguiendo sus modelos o patentes; después de la segunda guerra mundial, Dinamarca instaló tres plantas de biogás de modelo Alemán, en Italia está documentado ocho digestores de 12m³ (Flotats et al., 2016). España también se vio influenciada, el Ministerio de Agricultura podía subvencionar algunas plantas de tratamiento para granjas (Cibrian, 1960).

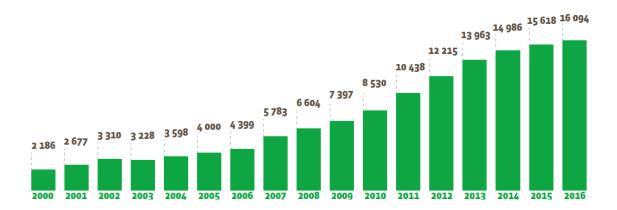
Con la crisis del petróleo en los años setenta volvió el interés del proceso anaeróbico a partir de materia orgánica residual. Aunque su desarrollo se frenó por los elevados costes de instalación. En la década de los 80 del siglo pasado se implantaron más instalaciones anaeróbicas por Europa y Suiza, estas supusieron una producción de energía primaria de 33 ktep (33.000 toneladas equivalentes de petróleo) (Demuynck et al., 1984; citado por Flotats et al., 2016). En una publicación de El País (1982) reportaron que una planta de biogás procesaba más de 100 t de residuos de destilería, produciendo 2.700 m³ de biogás al día, y que también una parte considerable de la población en China, consiguió suministrarse energía procedente del biogás para calefacción y el gas de cocina.

A partir de entonces la aplicación de estos tratamientos ha ido en aumento, implantándose plantas de biogás a escala de granja, centralizadas, aplicando tratamientos de una sola materia prima, o de un conjunto de materias primas.

3.2 Situación actual en Europa

La producción de biogás en Europa, en el presente siglo, se ha incrementado notoriamente, así para el año 2006 hubo una producción de biogás contabilizada en unidades de energía primaria de 4898,9 ktep (toneladas equivalente de petróleo), siendo los países líderes en estos tratamientos para este año Alemania, Gran Bretaña e Italia (EurObserv'ER, 2008, citado por Flotats et al., 2016). Para el año 2016 el 75% de tratamientos anaeróbicos son de biogás de granja, biogás industrial, y biogás de codigestión, el otro 25% son de tratamiento anaeróbico de vertederos y lodos de aguas residuales. Asimismo se estimó una producción de 16,1 Mtep (millones de toneladas equivalente de petróleo) en energía renovable primaria de la producción de biogás, siendo el 77% responsables de ésta producción Alemania (8 Mtep), Reino Unido (2,4 Mtep), e Italia (2 Mtep) (EurObserv'ER, 2017). Se observa que hubo un incremento del 2006 al 2016 de un 228%. En la

gráfica 3.2.1 se muestra la evolución de la producción de biogás en unidades de energía primaria (ktep), a partir del año 2000 hasta el 2016 (último estudio estadístico de EurObserv'ER).



Gráfica 3.2.1 Evolución de la producción de energía primaria de biogás en la Unión Europea (UE 28) desde el año 2000 (en ktep) (Fuente: *Barómetro de biogás, EurObserv'ER, 2017*).

En las tablas 3.2.1 y 3.2.2 se muestran las producciones de biogás procedentes de diferentes materias primas en la Unión Europea en 2006 y 2016, respectivamente, para los 12 países con mayor producción.

Tabla 3.2.1 Producción de biogás en unidades de energía primaria (ktep), en la Unión Europea en el año 2006. (EurObserv'Er, 2008)

U. E (2006)	Vertedero	EDAR ¹	Otros ²	Total
Alemania	383,2	270,2	1011,7	1665,3
Gran Bretaña	1318,5	180	-	1498,5
Italia	337,4	1	44,8	383,2
Francia	150,5	144	3,6	298,1
República Checa	24,5	31,1	7,8	63,4
Holanda	46	48	47,1	141,1
España	251,3	48,6	19,8	319,7
Austria	11,2	3,5	103,4	118,1
Polonia	18,9	43,1	0,5	62,4
Bélgica	51	17,6	9,1	77,6
Suecia	9,2	17,1	0,8	27,2
Dinamarca	14,3	21	57,6	92,6
Total UE	2007,3	867,8	1330,8	4898,9

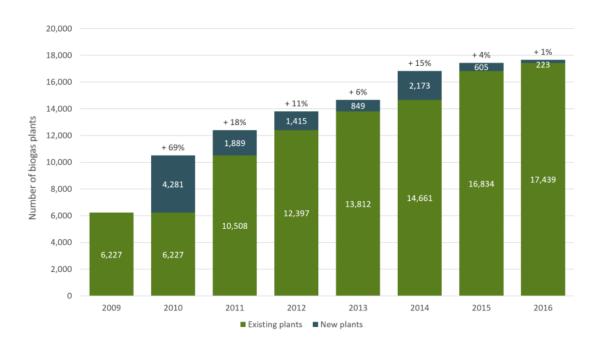
¹Lodos de depuración urbanos e industriales; ²Unidades descentralizadas en el sector agropecuario, unidades de metanización de residuos sólidos urbanos y unidades de codigestión (Fuente: *Ingeniería y aspectos para la digestión anaerobia, Flotats et al., 2016*).

Tabla 3.2.2. Producción de biogás en unidades de energía primaria (ktep), en la Unión Europea en el año 2016.

U.E (2016*)	Vertedero	EDAR ¹	Otros ²	Total
Alemania	84,6	461,5	7410,2	7956,3
Reino Unido	1400,4	345,6	660,9	2406,3
Italia ⁽³⁾	400,1	58	1570,8	2028,9
Republica	25,4	41,5	534	601
Checa				
Francia	350	35	194,6	579,6
Países Bajos	16,4	57,5	250,5	324,4
Austria	3,1	11,7	294	308,9
Polonia	51	100	121,8	272,8
Bélgica	26,8	25,2	184,6	236,6
España	124,1	62,1	44,6	230,8
Suecia ⁽³⁾	15	61	97,6	173,5
Eslovaquia	3,4	14,7	130	148,1
Dinamarca	3,4	17,7	101,8	122,9
Finlandia	28	15	64,5	107,5
Total UE	27773	1393,5	11927,1	16093,6

⁽¹⁾ Urbano e industrial (2) Planta agrícola descentralizada. Planta de metanización de residuos sólidos municipales. Planta de metanización industrial. Planta de co-digestión centralizada (3) Una producción de biometano por procesos térmicos se ha incluido en la categoría "otros biogas (biometano)" en Italia. Finlandia y Suecia. * Estimación. Nota: cuando la información aún no estaba disponible. El desglose entre los diferentes tipos de biogás fue estimado por EurObserv'ER para el año 2016 según el desglose del año 2015 (Fuente: EurObserv'ER, 2017).

De acuerdo a los datos estadísticos de la Asociación Europea de Biogás (EBA, en sus siglas en inglés), (2017), la cantidad de plantas de biogás en Europa se ha incrementado desde el 2009 hasta el 2016 con 11.435 unidades más, siendo el 67% de este aumento para plantas agrícolas de biometanización (7.999 unidades incrementadas), seguidas por plantas de biogás con lodos de alcantarillado, desechos de vertederos, y otros. Especialmente se vio mayores incrementos de unidades en el 2010 y 2012. En la siguiente gráfica 3.2.2 se observa la evolución de dicho incremento.



Gráfica 3.2.2. Evolución del número de plantas de biogás en Europa (número total de plantas en **2016: 17.662)** (Fuente: *Informe estadístico de la Asociación Europea de Biogás, EBA, 2017*).

3.3 Situación actual en España

De acuerdo al informe de noticias de Rico, (2018), para España se hace difícil la exposición de datos recientes o actualizados, pero anuncia la existencia de 49 plantas agroindustriales para el 2016, (3 plantas más que en el 2015), una de ellas con biometano en Madrid.

Según los datos estadísticos de la Asociación Europea de Biogás (2017), España se encuentra como uno de los países que más desarrollo tuvo en el 2016, en cuanto a capacidad eléctrica instalada, con 101 MW de incremento; aunque afirman que este dato es incierto debido a la clasificación diferente del país y que ello dificulta la investigación con precisión. Los datos que recogen en dicho informe provienen de las asociaciones nacionales de biogás, informes estadísticos nacionales e industrias. En el caso de ausencia de datos, son recogidos de una compilación de datos por la EBA.

De acuerdo al informe de noticias de Rico, (2018), anuncia la existencia de 49 plantas agroindustriales para el 2016, (3 plantas más que en el 2015),

una de ellas con biometano en Madrid. En la tabla 3.3.1 se muestra la producción de biogás en España, desde el 2006, expresada en unidades de energía primaria (ktep).

Tabla 3.3.1 Producción de biogás en unidades de energía primaria (ktep), del año 2006 al 2016.

Año	Vertedero	EDAR	Otros	Total (ktep)
2006	251,3	48,6	19,8	319,7 (EurOvserb'ER, 2008 citado por Flotats et al., 2016)
2007	116,1	49,1	27,3	192,4 (EurOvserb'ER, 2009 citado por IDAE 2011)
2008	157	19,7	26,6	203,2 (EurOvserb'ER, 2010)
2009	140,9	10	32,9	183,7 (EurOvserb'ER, 2011)
2010	119,6	12,4	66,7	198,7 (EurOvserb'ER, 2012)
2011	-	-	-	287 (EurOvserb'ER, 2013)
2012 **	140,8	33,8	116,2	290,8 (EurOvserb'ER, 2014)
2013	-	-	-	479,4 (EurOvserb'ER, 2015)
2014	-	-	-	353 (EurOvserb'ER, 2016)
2015	140,6	70,4	50,6	261,6 (EurOvserb'ER, 2017)
2016*	124,1	62,1	44,6	230,8 (EurOvserb'ER, 2017)

^{**} Cuando la información no estaba disponible, EurObserv'ER estimó el desglose entre los diferentes tipos de biogás para el año 2013 sobre la base del desglose observado en 2012. Fuente: EurObserv'ER 2014. *Estimado.

3.4 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia, también denominada biometanización, es un proceso de descomposición bioquímica y microbiológica de la materia orgánica, en ausencia de oxígeno. Se lleva a cabo gracias a la acción de microorganismos anaerobios, resultando como productos (efluentes) el biogás y un digerido (residuo del proceso).

El biogás obtenido está compuesto mayoritariamente por metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), y otros gases de forma minoritaria como ácido sulfhídrico (SH₂), hidrógeno (H₂), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂), y vapor de agua

entre otros. Las proporciones de estos componentes son variables ya que dependen del tipo de sustrato empleado para la digestión (Solera et al., 2014).

El producto de mayor interés de este proceso es el metano, dependiendo el poder calorífico del biogás de la concentración de éste (De Juana et al., 2003).

El digerido es un residuo semilíquido de mejor calidad que al inicio de la digestión, la materia orgánica está más estable gracias a la acción de los agentes biológicos, sufre una higienización por las condiciones mesófilas o termófilas a las que está sometido. Suele tener un alto contenido en agua, el producto bruto se puede separar en su fracción líquida, y su fracción sólida. La forma aprovechable de este residuo es la de aplicarlo como abono en la agricultura, ya que sigue teniendo los nutrientes de partida en forma inorgánica para una asimilación directa por las plantas (Bernal et al., 2014). Este producto puede tener un biogás residual, algunos países establecen que el digerido debe sufrir una degradación completa; en el Reino Unido determinan que debe someterse a un tratamiento de almacenamiento (tiempo de maduración) antes de aplicarlo al suelo. Respecto a otros países con mayor implantación de digestores anaerobios, España no tiene un manual de calidad del digerido (Bernal et al., 2011).

3.5 Etapas de la biometanización

Para la elaboración de este apartado se ha utilizado fundamentalmente el libro "Aspectos biológicos de la digestión anaerobia" de Solera et al. (2014). Aunque también se ha consultado otros autores, como se verá más adelante.

En el proceso de la digestión anaerobia intervienen un conjunto de microorganismos procariotas, anaerobios estrictos y facultativos que cumplen misiones específicas con interacciones complejas en el que va depender del tipo de sustrato a degradar, pero en general un sustrato orgánico se compone de cuatro tipo de macromoléculas, hidratos de carbono, proteínas, lípidos y

material lignocelulósico (en éste último la lignina es resistente a la degradación anaerobia). La acción de estos microorganismos se puede identificar en cuatro etapas que conforman la producción de biogás. En la siguiente figura 3.1 se puede observar la degradación de la materia orgánica en cada etapa de la digestión anaerobia.

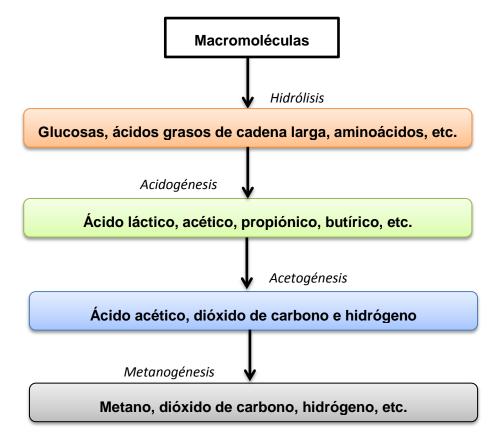


Figura 3.1. Esquema de las etapas de la degradación anaerobia para la materia orgánica.

Etapa de hidrólisis

En esta primera etapa intervienen las bacterias hidrolíticas que son anaerobios facultativas y estrictas. Excretan enzimas extracelulares que hidrolizan las sustancias más complejas y de esta manera las hacen más solubles para su metabolismo. En el caso de tratarse de residuos con bajo contenido en humedad, este inicio de la digestión anaerobia puede ser un factor limitante de la velocidad del proceso global de la digestión anaerobia. Las macromoléculas del sustrato son hidrolizados por distintos grupos de enzimas. Los carbohidratos se hidrolizan en glucosas, las proteínas en proteosas, peptones, péptidos y aminoácidos. Los lípidos resultan en ácidos

grasos, glicerol, o galactosa. De los materiales lignocelulósicos la celulosa se hidroliza en celobiosa y glucosa; y la hemicelulosa en pentosas, hexosas y ácidos urónicos.

En esta etapa se producen gases como dióxido de carbono, hidrógeno, amoniaco y trazas ácido sulfhídrico (De Juana et al., 2003).

En la tabla 3.5.1 se puede observar las diferentes enzimas que actúan sobre las macromoléculas.

Tabla 3.5.1. Composición de sustratos y sus productos hidrolizados (Solera et al., 2014)

Macromolécula	Enzimas	Productos de la hidrólisis	
Hidratos de carbono (azúcares)	Amilasas y gluco- amilasas	Glucosas.	
Proteínas	Proteasas	Proteosas, peptonas, péptidos, y aminoácidos.	
Lípidos	Lipasas	Ácidos grasos de cadena larga, glicerol o galactasa.	
Material lignocelulósico:	-	a. Celobiosa y glucosa	
a. Celulosa b. Hemicelulosa	b. Pentosas, hexosas, y urónicos.		

(Fuente: Solera et al., 2014).

Etapa de fermentación o acidogénesis

Después de que las macromoléculas sean más solubles, estas son fermentadas por bacterias fermentativas o acidogénicas para dar productos de menor peso molecular, tales como hidrógeno, y dióxido de carbono, y productos de fermentación como ácido láctico, etanol, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acético, ácido fórmico, y ácido succínico. Esta segunda etapa ocurre rápidamente y sus microorganismos son anaerobios facultativos y estrictos.

Estas bacterias tienen treinta minutos de duplicación. Algunos ejemplos de las reacciones que ocurren partiendo de la glucosa se muestran en la figura 3.2 (De Juana et al., 2003).

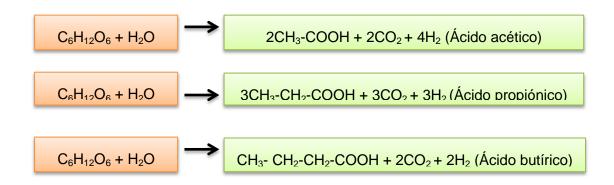


Figura 3.2. Productos de la glucosa en la acidogénesis (De Juana et al., 2003).

Etapa acetogénica

En esta tercera etapa, las bacterias acetogénicas se encargan de transformar los productos de la segunda etapa en acetatos, hidrógeno y dióxido de carbono. Se trata de bacterias sintróficas, anaerobias facultativas y estrictas, de crecimiento muy lento; necesitan reacciones de transferencia de hidrógeno de otros microorganismos, o reacciones de deshidrogenación acetogénica (consumo de hidrógeno) por bacterias homoacetogénicas y/o por las arqueas hidrogenotróficas de la cuarta etapa de la digestión a la misma velocidad o superior de la que se produce.

Estas bacterias tienen un tiempo mínimo de duplicación, siendo de 1.5-4 días (Sebastián et al., 2010; De Juana et al., 2003). En la figura 3.3 se muestran algunas reacciones químicas que ocurren en esta tercera etapa.

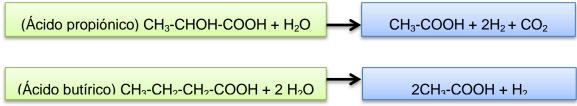


Figura 3.3. Reacciones que ocurren en la acetogénesis (De Juana et al., 2003).

Etapa metanogénica

Finalmente las arqueas metanogénicas, anaerobias estrictas, son las encargadas de consumir los productos de la anterior etapa, y a partir de materias mono o bicarbonados producen metano en su metabolismo energético. Estas son las arqueas hidrogenotróficas que consumen hidrógeno, dióxido de carbono o ácido fórmico, y las arqueas acetoclásticas que consumen acetato, metanol, y metil-aminas.

En esta etapa es de vital importancia que el hidrógeno se consuma por las arqueas hidrogenotróficas, para que no se produzca una acumulación de ácidos grasos volátiles y una disminución del pH del proceso que pueden inhibir la producción del biogás.

Según Rincón et al. (2014) el 30% del metano total producido se debe a la acción de las arqueas hidrogenotróficas, mientras el 70% de metano obtenido se debe a las arqueas acetoclásticas. Para De Juana et al. (2003) las reacciones de las arqueas vía hidrogenofílica generan un 25% de metano, teniendo un crecimiento más rápido de unas seis horas de duplicación; y las acetoclásticas, con un crecimiento más lento, generan alrededor del 75% de metano, con un tiempo de generación de dos a tres días. En la figura 3.4 se muestran las reacciones principales vía hidrogenofílica y vía acetoclástica.

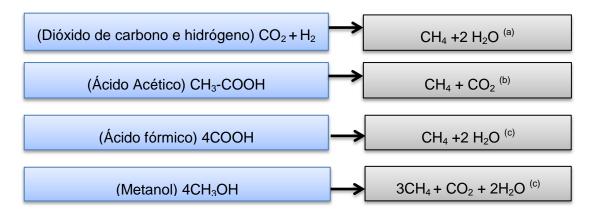


Figura 3.4. Principales reacciones de la metanogénesis. Siendo la reacción (a) vía hidrogenofílica, (b) vía acetoclástica, y (c) reacciones que se producen en pequeña proporción (De Juana et al., 2003).

Por último, cabe mencionar que hay bacterias que no están relacionadas con la producción de metano. Una de ella son las bacterias sulforreductoras, convierten anión sulfúrico (SO₄-2) en ácido sulfhídrico y pueden utilizar el sustrato para producir alcoholes y ácidos (San Miguel et al., 2015).

3.6 Parámetros de la digestión anaerobia

En el proceso de la digestión anaerobia intervienen diversos parámetros ambientales y de operación. Conocerlos permite entender la cinética de este proceso para su control. Estos factores se pueden clasificar en parámetros ambientales (en los que deben mantenerse la digestión anaerobia) y parámetros operacionales (son las condiciones de trabajo) (IDAE, 2007).

3.6.1 Parámetros ambientales

Nutrientes

Los microorganismos anaerobios necesitan macronutrientes y micronutrientes para realizar sus funciones metabólicas en el proceso de la digestión anaerobia. Los primeros son carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo, azufre, potasio, calcio y magnesio, y los micronutrientes son hierro, manganeso, zinc, molibdeno, cobre, cobalto, níquel, boro, cloro, sodio, selenio, sílice y wolframio (Solera et al., 2014). Estos últimos son muy importantes, ya que si un digestor presenta rendimientos bajos sin motivos aparentes, se debe comprobar la disponibilidad de estos, porque pueden estar presentes en el medio pero no estar disponibles (Demirel y Scherer, 2011). Las arqueas metanogénicas necesitan hierro entre 280-50.400 mg/m³, selenio entre 79-790 mg/m³, y cobalto entre 6-120 mg/m³ (Speece et al., 1990).

Respecto a los macronutrientes, el nitrógeno es esencial para la formación de proteínas y por ende para el crecimiento de los microorganismos, Relaciones de C:N:P:S de 500-100:15-20:5:3 en la materia orgánica, o relaciones de DQO:N:P:S de 800:5:1:0,5 son aptos para su crecimiento. También pueden necesitar elementos orgánicos, ciertos microorganismos requieren de aminoácidos, purinas, pirimidinas y vitaminas (Solera et al., 2014). Los sustratos con un contenido alto de carbono son más lentos de biodegradarse, y la producción de biogás es más extensa. La relación carbono:nitrógeno (C/N) es un parámetro importante, esta relación debe estar comprendida entre 10 y 30, una relación menor de 8:1 de C/N inhibe el proceso de la digestión anaerobia, debido a la formación excesiva de amoniaco (Werner et al., 1989), tóxico para los microorganismos.

La cantidad de nutrientes que los microorganismos necesitan va acorde a la masa celular de la bacteria, y puede calcularse asumiendo la fórmula empírica C₅H₇O₂N para la célula bacteriana. Por ejemplo, siendo el nitrógeno un componente del 12% de la masa celular, por cada 100g de biomasa anaeróbica producida se requieren 12 g de nitrógeno (Varnero, 2011).

Pobeheim et al., (2010); Nges et al., (2012) realizaron investigaciones para la digestión anaerobia mesofílica, con adición de micronutrientes, y macro y micronutrientes, respectivamente. Demostraron un mejor rendimiento de metano con la adición de dichos nutrientes. De acuerdo a Solera et al., (2014) la manera más adecuada y económica de equilibrar la falta de nutrientes es mediante una co-digestión.

<u>рН</u>

Las arqueas metanogénicas operan adecuadamente en un rango de pH de 6,5 y 7,5. Para sistemas que operan en dos fases, uno de los parámetros que se diferencia entre los reactores es el pH. Se ajusta el pH idóneo de bacterias hidrolíticas y acidogénicas y otro pH idóneo para la segunda etapa (acetogénicas y metanogénicas) en dos reactores independientes consecutivos (Dublain y Steinhauser, 2008). En una compilación de varias fuentes, para

Solera et al., (2014) las bacterias hidrolíticas tienen un pH idóneo de 7,2-7,4, mientras las acidogénicas y acetogénicas entre 5,5-6,5 y 7-7,2, respectivamente. Siendo el pH 6,5-7,5 para las metanogénicas y en el que operan la mayoría de los reactores industriales.

De acuerdo a San Miguel y Gutiérrez (2015) el pH del reactor debe estar comprendido entre 6,5-8,5, siendo inhibitorios los pH inferiores a 6 y superiores a 8,5. Según Varnero (2011) todos los microorganismos operan correctamente en un pH cercano a neutro y las arqueas metanogénicas se ven más afectadas con las variaciones de pH, no debiendo bajar de 6 ni subir de 8, ya que el pH también puede influir en la composición del biogás. Para Lay (1992), el valor óptimo de la digestión anaerobia debe estar en el rango de 7,6-8.

Como se indicó en un apartado anterior, las arqueas metanogénicas tienen un crecimiento más lento que los dos grupos anteriores del proceso, lo que una elevada velocidad de carga orgánica (VCO) puede afectarlas al producir una acumulación de ácidos que disminuyen el pH del medio. Por otro lado las disoluciones parciales del dióxido de carbono le confieren capacidad amortiguadora al sistema, siendo el principal equilibrio dióxido de carbonobicarbonato que controla la alcalinidad (Solera et al., 2014). Para que el medio no se vea afectado por una subida de ácidos grasos, la alcalinidad debe ser superior a 1500 mg CaCO₃/L (IDAE, 2007). Según San Miguel y Gutiérrez (2015) resulta útil determinar la relación de ácidos grasos volátiles y la alcalinidad, siendo óptima esta relación mayor a 0,1, y la alcalnidad debe estar dentro el rango de 1000-5000 mg CaCO₃/L. Para valores superiores a 0,3-0,4 se debe añadir disolución tampón o bases.

En el caso necesario de corregir una disminución de pH en el proceso, puede hacerse de dos maneras. Una de ellas es detener la alimentación del reactor hasta que los ácidos grasos se consuman por las arqueas metanogénicas y vuelvan al equilibrio, iniciándose la alimentación nuevamente de forma gradual; la segunda opción es la adición de hidróxido de sodio o carbonato sódico, este método conlleva una corrección inmediata del sistema (Marchaim, 1992).

<u>Inhibidores</u>

En el proceso de la digestión anaerobia, tanto los parámetros operacionales como ambientales deben ser los ideales, ya que las variaciones de alguno de ellos puede implicar la inhibición del sistema. Los compuestos inhibidores son los siguientes (Solera et al., 2014):

Metales.- Los microorganismos necesitan metales ligeros y metales pesados (nutrientes) en cantidades pequeñas. Los metales pesados forman parte de algunas enzimas, y de acuerdo al pH, a la cantidad en que se encuentran presentes, su potencial redox, y si presentan solubilidad, pueden resultar estimulantes o inhibitorios. Las arqueas metanogénicas son más propensas a la toxicidad de estos y demás tóxicos que el resto de los microrganismos. En las tablas 3.6.1 y 3.6.2 se muestra las concentraciones de metales a la que resultan inhibitorios en el proceso de degradación.

Tabla 3.6.1. Concentraciones beneficiosas e inhibidoras de diversas especies químicas, según varios autores (adaptado de Chen et al., 2008)

Metal	Concentración beneficiosa (mg/L)	Concentración inhibitoria (mg/L)	Concentración inhibitoria tras proceso de aclimatación (mg/L)
Cobre	-	1	
Zinc	-	1	
Níquel	0,048	1	
Plomo	-	1	
Aluminio	-	1000	2500
Calcio	200	>2500 (moderada)	
Potasio	≤ 400	>5800	
Sodio	≤ 350	3500-5500 (moderada).	<12000
		>8000 (fuerte)	
Azufre	1-25 (S ⁻²)	100-800 (S ⁻²).	1000 (H ₂ S)
		50-400 (H ₂ S)	
Hidróxido de amonio	50-200	1500-2000 (moderada).	5000
		>3000 (fuerte)	

(Fuente: Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética, San Miguel y Gutiérrez, 2015).

Tabla 3.6.2. Concentración a la que determinados metales pesados deben estar presentes en el reactor anaerobio y a la que son tóxicos (Deublein y Steinhauser, 2011)

Metal Mínima requerida como			ón a la que empieza vición (mg/L)	Toxicidad, microorganismos
	traza (mg/L)	Como ion libre	Como carbonato	adaptados (mg/L)
Cr	0,005-50	28-300	530	500
Ni	0,005-0,5	10-300	-	30-100
Cu	Lo requieren las bacterias acetogénicas	40-300	170	170-300
Zn	Lo requieren las bacterias acetogénicas	400	160	250-600
Cd	-	70-600	180	20-600
Pb	0,02-200	8-340	-	340
Со	0,03-0,06	-	-	-
Мо	0,05	-	-	-
Mn	0,05-50	1500	-	-
Se	0,008	-	-	-

(Fuente: Aspectos bilógicos de la digestión anaerobia, Solera et al., 2014).

Ácidos grasos volátiles.- La acidez del medio es una consecuencia de la cantidad de ácidos grasos volátiles generados por las bacterias acetogénicas. Es un parámetro importante de control en la degradación de la materia orgánica, su acumulación es un indicativo de desestabilización, ya que indica que las arqueas metanogénicas no las están consumiendo en equilibrio. Como consecuencia el proceso se detiene.

Nitrógeno amoniacal.- Los microorganismos anaerobios necesitan nitrógeno inorgánico total alrededor de 200 mg/L. Durante el proceso el nitrógeno se presenta en forma de amonio (NH⁺⁴) y amoníaco o amonio libre (NH₃); las concentraciones inhibitorias de nitrógeno amoniacal va depender del sustrato y otros parámetros, concentraciones entre 2,5 g/L-16 g/L de N-NH₄ pueden causar una disminución del 50% en la producción de biogás, siendo las arqueas metanogénicas acetoclásticas las más sensibles.

<u>Sulfuros</u>.- Los requerimientos de azufre para los microorganismos anaerobios se limitan a nivel de trazas; sin embargo la forma no disociada, el ácido sulfhídrico es el que causa toxicidad para las arqueas metanogénicas y para las bacterias reductoras de sulfato. Se debe mirar en la naturaleza de los sustratos y su riesgo de aparición en el proceso, (composición de algunos tipos de residuos ricos en compuestos sulfurados y sulfatos).

Oxígeno.- La presencia de oxígeno dentro del reactor repercute de manera negativa, no llegando a alcanzarse la etapa metanogénica. Algunas bacterias son facultativas y pueden tolerar su presencia.

3.6.2 Parámetros operacionales

Temperatura

Las reacciones del proceso dependen de la velocidad del crecimiento de los microorganismos que a su vez es mayor según aumenta la temperatura (Varnero 2011). Las fluctuaciones de temperatura afectan a los

microorganismos, este parámetro también influye en la solubilidad de los gases y de las sales en el equilibrio de diferentes reacciones químicas (Solera et al., 2014).

Los microorganismos de la digestión anaerobia se desarrollan adecuadamente en tres intervalos de temperatura.

Psicrofílico.- Para Varnero (2011) ocurre por debajo de los 25°C, siendo para San Miguel y Gutiérrez (2015) entre 18 y 25°C, para Solera et al., (2014) entre 5 y 20°C. En una compilación de varios autores, Marchaim Uri (1992) nombra diversas publicaciones sobre el uso de reactores UASB con éxito en digestión anaeróbica psicrofílica de materia orgánica con bajas concentraciones en sólidos volátiles y tiempo de retención prolongado.

Mesofílico.- El rango de temperatura varía poco para diversos autores, siendo entre 25 y 45°C para Varnero (2011), y San Miguel y Gutiérrez (2015) teniendo mejores rendimientos entre 30-38°C y con óptimos de la fase metanogénica de 35-37°C. En cambio para Solera et al., (2014) el rango mesofílico puede oscilar entre 30 y 40°C, teniendo un valor óptimo entre 35-37°C.

<u>Termófilo</u>.- Los rangos específicos varían de acuerdo a diversos autores. Para Solera et al., (2014) puede oscilar entre 50 y 60°C, teniendo un óptimo de 55-57°C. En cambio para la Varnero (2011) el régimen termófilo puede oscilar entre 45 y 65°C, para San Miguel y Gutiérrez (2015) se encuentra entre 45 y 60°C con buenos rendimientos entre 55-60°C.

Los distintos regímenes de temperatura son considerados para el proceso global de la degradación anaeróbica, pero las distintas fases del proceso operan mejor en un rango determinado (San Miguel y Gutiérrez 2015; Hermann 2012; Solera et al., 2014).

La importancia de la estabilidad de temperatura se acentúa en la fase metanogénica, una oscilación de +/- 2°C puede provocar una pérdida del 30% de biogás (Deublein y Steinhauser 2011; citado por Flotats et al., 2016). Pequeñas variaciones de hasta 2°C pueden suponer el predominio de unas bacterias u otras (San Miguel y Gutiérrez 2015). Para que el proceso se efectúe adecuadamente se recomienda que en el diseño del reactor las oscilaciones de

temperatura no excedan de 0,6-1,2°C/día (Varnero 2011). Hay una disminución en las velocidades de reacción al sobrepasar las temperatura óptimas (>42°C en mesofílico y >65°C en termófilo), y un cambio de 10°C puede aumentar o bajar la velocidad de reacción, o inhibirla completamente (Solera et al., 2014).

El régimen psicrofílico es poco viable para sustratos con alto contenido de sólidos, ya que el crecimiento de los microorganismos tiene una velocidad baja, esto reincide en que tenga un TRH más alto, y con ello volúmenes grandes de reactores (Solera et al., 2014). El rango mesofílico es el que se usa más para el diseño de digestores. En cambio el termófilo garantiza la eliminación de patógenos, sin embargo es el que más problemas de estabilidad tiene. Con el aumento de la temperatura se dan efectos como la disminución de la solubilidad de los gases (H₂S, O₂) desapareciendo más rápido del medio acuoso, la solubilidad de las sales aumenta y la materia orgánica está más accesible para los microorganismos. Si existen compuestos tóxicos para los microorganismos pueden inhibir el proceso: por ejemplo, se dan más las formas no ionizadas como amoniaco y ácidos grasos volátiles que son tóxicas para los microorganismos. (Solera et al., 2014; Varnero 2011; Deublein y Steinhauser 2011, citado por Flotats et al., 2016).

La hidrólisis se ve beneficiada a 57°C; por lo general el crecimiento microbiano hidrolítico aumenta con la temperatura independientemente del sustrato que sea. En cualquier caso, el rendimiento de la degradación anaeróbica depende del tipo de sustrato que se utilice, si se trata de sustratos complejos (lodos de depuradora, residuos ganaderos o alimentarios), o en aquellos sustratos donde la fase hidrolítica es la etapa limitante puede convenir una digestión en etapas, termófila para hidrólisis y acidogénesis, para la acetogénesis y metanogénesis termófila o mesófila (Solera et al., 2014).

Tiempo de retención (tiempo de residencia).

El tiempo de retención es el tiempo medio que un líquido o biomasa permanece en el interior del digestor. Sería la definición adecuada para sistemas en discontinuo (batch) cuando normalmente se completa la degradación del sustrato (Ramos, 2014). Para sistemas continuos se definen

dos tiempos de residencia, el tiempo de retención hidráulica (TRH) y el tiempo de retención de sólidos (TRS). De acuerdo a la tecnología de aplicación en los distintos tipos de reactores, estas definiciones pueden ser iguales o diferenciarse, ambas se definen con la siguiente ecuación (San Miguel y Gutiérrez 2015):

$$Tiempo \ de \ retenci\'on \ = \frac{Volumen \ del \ digestor}{Caudal \ de \ influente \ diario \ del \ digestor}$$

Por lo tanto, el TRH es el tiempo promedio que un líquido permanece dentro del reactor (por lo general se expresa en días, pudiendo ser más cortos como horas), y es igual al cociente entre el volumen activo del reactor (m³) y la velocidad del flujo de entrada (m³/día).

Cuando la tecnología permite la detención y recirculación de la biomasa se distingue el tiempo de retención de sólidos, que es mayor al tiempo de retención hidráulico. Todas las tecnologías lo permiten, exceptuando digestores discontinuos, de mezcla total y de flujo pistón. El TRH y el TRS son idénticos cuando la tecnología de digestión no favorece la retención de la biomasa en el interior del digestor (San Miguel y Gutiérrez, 2015).

El TRS es la relación entre la cantidad de materia orgánica o sólidos volátiles (SV) que entra al digestor y la cantidad de materia orgánica o sólidos volátiles que sale cada día del sistema, y representa el tiempo promedio de retención de los microorganismos en el reactor (Varnero 2011; Arango, 2011, citado por Julio, 2016).

Velocidad de carga orgánica

La velocidad de carga orgánica (VCO) es un parámetro referido a la cantidad de sustrato, correspondiente a la cantidad de sólidos volátiles, introducidos diariamente en el reactor por unidad de volumen (g SV/L_{reactor} y día). Los sólidos volátiles son parte de los sólidos totales (ST), que se volatilizan cuando la materia seca (ST) se incinera a 550°C. Teóricamente los

componentes orgánicos de los SV son los que pueden convertirse en biogás (Oler, 1974, citado por Campero, 2009). Este parámetro se puede expresar también como demanda química de oxígeno (DQO), indica la materia orgánica aportada al digestor para ser degrada, al igual que los sólidos totales y sólidos volátiles (San Miguel y Gutiérrez, 2015).

Una VCO baja conlleva una baja concentración del influente y/o un tiempo de retención alto; por el contrario, una elevada VCO se traduce en un TRH menor. Se debe optimizar este valor para cada reactor y biomasa (IDAE, 2007).

El sustrato no debe exceder de un 10% de sólidos en la mayoría de los casos, por lo que la biomasa debe tener un contenido alto de humedad (Campero, 2009; Lorenzo y Obaya, 2005).

Una sobrecarga orgánica puede dar a lugar problemas en el proceso, como la incapacidad de degradar todo el sustrato por parte de los microorganismos, esto puede conllevar a la acumulación de ácidos grasos volátiles, reducción de la capacidad tampón del sistema e incluso una reducción del pH (Ramos, 2014).

Agitación

Con la agitación del sustrato en el reactor se consigue evitar espacios muertos, estratificación de la materia, evitar la formación de sólidos flotantes en la zona superior de los reactores y despojar el biogás del sustrato (Solera et al., 2014). Asimismo, el objetivo de la agitación es la de homogeneizar la degradación, mantener baja la concentración de inhibidores, la distribución del sustrato para los microorganismos, y distribuir la temperatura en el sistema (San Miguel y Gutiérrez, 2015; IDAE, 2007).

Para los distintos tipos de rectores anaerobios se pueden clasificar tres clases de agitación, mecánica, recirculación hidráulica, e inyección de biogás.

Agitación mecánica.- El más simple es un eje rotativo con una o más paletas. El punto más delicado de este sistema es mantener la estanqueidad por la

zona de inserción del eje, en una avería obliga a vaciar el digestor (San Miguel y Gutiérrez, 2015). La agitación puede ser de velocidad lenta con operación continua, de velocidad intermedia con operación intermedia, o de velocidad alta con funcionamiento de 5-60 minutos con una repetición de 1-10 veces al día (Solera et al., 2014).

<u>Sistemas de recirculación del contenido del biodigestor</u>.- Se utilizan bombas de hélice, centrífugas o de flujo axial. Son adecuados para digestores de cubierta fija, el efluente debe recircularse de 2 a 5 veces al día (Deublein y Steinhauser, 2011; citado por Flotats et al., 2016). Para asegurar una buena homogeneización la impulsión debe estar comprendida entre 1,5-2,7 m/s (San Miguel y Gutiérrez, 2015).

<u>Sistemas de inyección de biogás</u>.- Para digestores de cubierta fija o flotante. Se clasifican en confinados y no confinados; en los últimos la agitación en el reactor se logra por liberación de burbujas que ascienden hacia la superficie con un flujo de gas de 4,5-5L/m³ y minuto. En los confinados hay dos tipos, mediante una bomba de emulsión de gas (el gas comprimido asciende mediante burbujas creando un efecto air-lift), y el sistema de émbolo de gas (las burbujas se liberan de forma intermitente creando un émbolo que empuja el contenido del digestor hacia la superficie) (Solera et al., 2014).

3.7 Tipos de biodigestores

Para la elaboración de este apartado se ha utilizado fundamentalmente el libro "De residuo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad. Ingeniería y aspectos técnicos de la digestión anaeróbica" de Flotats et al., (2016); aunque se verá más adelante que se ha consultado otra bibliografía.

3.7.1 Procesos de cultivo en suspensión

Digestores de bajo coste sin modelo de flujo definido

Son digestores discontinuos que no llevan agitación, ni calefacción, a menudo operados con diferentes reactores paralelos, y con un tiempo hidráulico de 30-60 días como mínimo. La curva de producción de gas imita la tendencia de crecimiento de los microorganismos (fase de latencia o adaptación, crecimiento exponencial, meseta y decrecimiento). Por ejemplo, para Francia en los años 80 tenían cuatro reactores y cada uno operaba durante siete semanas, realizando cargas en cada uno con una separación temporal.

<u>Digestor chino e hindú</u>.- Llevan una carga de alimentación diaria, procesan residuos de concentración alta de sólidos, necesitan dilución y con esto un aporte de agua. Son sistemas enterrados, y se diferencian en la disposición del gasómetro.

<u>Digestor tubular de polietileno o geomembrana de PVC</u>.- Adecuados a climas tropicales o en invernaderos. Estos digestores se han caracterizado por una obtención de biogás de 0,35 m³/kg de sólidos volátiles (SV). Su tiempo de retención es inferior a 60 días, con una velocidad de carga orgánica (VCO) de 1 kg de SV/m³, día.

<u>Digestor anaerobio de laguna</u>.- Es un tanque con cubierta impermeabilizada en donde se produce la digestión de estiércol con residuos sólidos inferiores al 2%, no es posible calentar el reactor, por ello es para climas cálidos. Es el más económico de los reactores (Martín et al., 2003). Son balsas y lagunas de almacenamiento de estiércol con una cubierta para recuperar el biogás producido (Flotats et al., 2016).

Digestor de flujo de pistón

Se trata de digestores horizontales para el tratamiento de estiércol de rumiantes con un alto contenido de sólidos, entre 11-13%. Por un extremo del reactor se introduce el estiércol y la biomasa se mueve longitudinalmente como si fuera un pistón. En el interior la biomasa tiene una consistencia viscosa, con tuberías que circulan agua para mantener una temperatura mesófila (25°-40°C) (Martín et al., 2003). Este tipo de reactores pueden ser de flujo vertical u horizontal, su diseño es aplicado a los residuos domésticos. Los de flujo horizontal necesitan un desplazamiento de la biomasa debido a que la concentración de organismos es alta donde se va consumiendo el sustrato y por ende la concentración de microorganismos es menor a la entrada de la carga de alimentación. Necesitan purgas y limpiezas periódicas; estos reactores han sido aplicados también a residuos ganaderos de consistencia líquida con menos de 7% de sólidos totales (ST). En cambio los de flujo vertical no requieren un mecanismo de desplazamiento (Flotats et al., 2016).

<u>Digestor de tanque agitado (CSTR, Continuous Stirried Tank Reactor).</u>

Es un digestor utilizado en laboratorios y también a escala industrial, responde al modelo básico de reactor continuo de mezcla completa. Se aplica a lodos primarios y secundarios de depuradora, lodos procedentes del tratamiento de vertidos muy concentrados del procesamiento de aceites y destilerías, fracción orgánica de residuos municipales, residuos orgánicos industriales, agrarios, siendo recomendable para aguas residuales o residuos con 2-6% de SV. También se usa en co-digestión de residuos de la industria alimentaria, deyecciones ganaderas y cultivos energéticos, en éste último tiene un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 60 días pudiendo superar esta cifra y además requiere reactores en serie. Lleva agitación mecánica vertical, horizontal u oblicuo, o neumático con recirculación de biogás a presión. Habitualmente se alimenta por un extremo, mientras la descarga del efluente se realiza por el otro extremo, permite hasta un 15% de ST en la alimentación del reactor, no tiene sistema de retención de biomasa, por ello lleva tiempos de retención hidráulica elevados (10-30 días), con un tiempo de arranque de 30-90 días que va depender de las características del inóculo empleado. No tiene

recirculación, por lo que el TRH coincide con el tiempo de retención de sólidos (TRS). En un caso concreto en Vilasana (Lleida, España) de dos reactores en serie y co-digestión de purines de cerdo y residuos de la industria alimentaria, se opera a un TRH de 50-60 días.

Proceso anaerobio de contacto

Se trata de un reactor monoetapa con agitación, aplicable sólo para el tratamiento de aguas residuales de alta carga orgánica (aguas residuales de azucareras, cerveceras, etc.). Fue el primer diseño de reactor de contacto, utilizado con éxito a escala industrial. Su sistema se centra en la recirculación del efluente, debido a la baja formación de los microorganismos anaerobios, y con esto es posible conseguir TRH más bajos; por lo que el TRS es mayor que el TRH. La recirculación es mediante un decantador (separador de sólido-líquido), el sobrenadante (líquido) a menudo se somete a un tratamiento posterior, mientras el fango sedimentado sirve de inóculo. El efluente debe tener una desgasificación antes de su decantación, sino no sería posible la separación del fango (IDAE 2007; Flotats et al., 2016).

Reactores de membrana (AnMBR).

Se trata de reactores para el tratamiento de aguas urbanas, en su interior contienen membranas semipermeables que permiten clasificar partículas (filtración por membranas de ultrafiltración, microfiltración, nanofiltración y ósmosis inversa), con el objetivo de retener biomasa e independizar el tiempo de retención celular del TRH, ya que algunas aguas residuales pueden tener contenidos altos de sólidos en suspensión. La aplicación de estos sistemas se encaminó para sustituir los decantadores.

Reactor anaerobio discontinuo secuencial (AnSBR).

Para residuos sólidos que no puede realizarse la alimentación en el reactor por bombeo, sino de manera mecánica o manual (tractores pala), también para aguas residuales de consistencia líquida. Es un reactor que consta de cuatro etapas consecutivas, las cuales son:

- 1) Llenado.- Se introduce inóculo y el agua residual a tratar.
- Reacción.- Consiste en la agitación para un óptimo contacto de la biomasa y el sustrato. Efectuándose las reacciones biológicas.
- 3) Sedimentación.- Cuando la producción de biogás empieza a decrecer y es prácticamente nula, se detiene la agitación y el reactor se mantiene en reposo para la sedimentación de microorganismos; esta fase no suele retardarse.
- 4) Vaciado.- El reactor posee una válvula a una altura determinada. Una vez alcanzada la sedimentación (separación sólido-líquido), se extrae el sobrenadante o líquido clarificado. Existe un posterior procedimiento de forma periódica, que es la extracción de una parte del sólido sedimentado para mantener el TRS deseado.

Proceso anaerobio de lecho de lodo de flujo ascendente (UASB).

Los sistemas UASB y EGSB se caracterizan por usar bacterias anaerobias que crecen formando gránulos densos, de esta manera se consigue la retención de los microorganismos en el reactor. Es utilizado en industrias de productos alimentarios, plantas azucareras, cerveceras, fábrica de conservas alimenticias, industrias de celulosa y papel, aguas residuales, etc.

El influente tiene un previo tratamiento de ajuste de pH, temperatura, dosificación de nutrientes, también se mezcla con el efluente recirculado del reactor; luego de esto, el influente se bombea en continuo y caudal constante por la parte inferior del reactor, el cual fluye de forma ascendente por las capas de la biomasa, lecho de lodos y manto de lodos respectivamente, el biogás formado colabora en el mantenimiento y formación de los gránulos de microorganismos. En la parte superior del reactor hay un sistema de separación trifásico (sólido-líquido-gas), de forma que con el ascenso y posterior salida del efluente, este se limpie; la biomasa es recirculada en el reactor. Este sistema admite concentraciones de 5.000-15.000mg de O₂/L (DQO, demanda química orgánica), y una VCO de 4-12 kg DQO/m³ y día, tiene un THR de 4-12 horas y una velocidad de ascenso de fluido entre 0,5-0,9 m/h. El periodo de arranque es de 30-60 días.

Reactor de lecho granular expandido (EGSB, Expanded Granular Sludge Bed).

Es una combinación de la tecnología UASB y la tecnología de lecho fluidizado, usado para el tratamiento de aguas residuales, efluentes residuales generados por la industria química, farmacéutica, cerveceras y alimentarias, se ha diseñado principalmente para la eliminación de la DQO soluble. Se trata de un reactor de 12-20m de altura, donde el lecho de lodo granular expandido puede tener 7-14m de altura, debido a esto requiere menos superficie de ocupación. Tiene un separador trifásico al igual que los reactores UASB, el efluente puede mezclarse con el influente. Admite una VCO de 15-35 kg DQO/m³ y día, con una velocidad de ascenso del fluido de 5-10m/h (límite de 15m/h) que provoca turbulencias, y buen contacto entre biomasa y sustrato.

Proceso con circulación interna (IC).

Este sistema consiste en dos reactores UASB superpuestos, con dos separadores trifásicos. En la parte inferior se encuentra un lecho de lodo granular expandido, donde se realiza la mayor conversión de biogás. El influente se bombea por la parte inferior para que entre en contacto con la biomasa granular, el biogás es separado en el primer compartimento y asciende al segundo de forma que actúa como un flujo que arrastra agua y lodo hasta llegar al segundo separador trifásico para salir del reactor, la biomasa es retenida y recirculada. La parte superior trabaja a menos carga, y menor velocidad ascensional que la primera. Estos reactores pueden medir 16-20 m de altura, con una VCO de 25-30 kg DQO/m³ y día; para Chernicharo (2007) hasta 40 kg DQO/m³ y día, sin que se vea afectada el rendimiento del proceso. Son utilizados para degradar aguas residuales.

3.7.2 Procesos anaerobios de cultivo fijo

Reactores de lecho fijo

Filtro anaerobio.- Son reactores de lecho fijo, con un material cerámico o de plástico en su interior que hace de soporte y en este se retienen flóculos biológicos (forman una biopelícula), por lo tanto elevados tiempos de retención celular. Pueden tener flujo ascendente o descendente; en el de tipo ascendente (entrada de sustrato por la parte inferior) la mayor concentración de microorganismo degradadores se encuentra en la parte inferior del reactor con una elevación de biomasa lenta; en cambio los de tipo descendente tienen la mayor concentración de microorganismos en la base del reactor, pero no la mayor concentración del sustrato (nutrientes de microorganismos). Uno de los parámetros importantes en estos reactores es la superficie del soporte de biopelículas, siendo habitual que tengan 200 m²/m³, diámetros comprendidos entre 0,2-60mm; este mismo actúa de separador de biogás. Tiene bajos costes de operación, elevada estabilidad del proceso, se adapta ante variaciones de carga y economía de espacio. Los costes de inversión y de soportes son elevados, puede tardar 6 meses en arrancar. La VCO puede ser 1-12 kg DQO/m³ y día, TRH de 0,75-3días, carga orgánica de influente 0,4-30 kg DQO/m³ y día.

Utilizado para el tratamiento de aguas residuales de las industrias alimentarias (IDAE 2007). Restringido para aguas con baja concentración de sólidos en suspensión (Flotats et al., 2016).

Reactor anaerobio de película fija (DSFF, Downflow Stationary Fixed Film).Son reactores que tienen soportes en formas de tubos verticales y casi el total de microorganismos degradadores se encuentran retenidos en estos; el diámetro de los soportes puede ser entre 5-10mm, su superficie debe ser como mínimo 100 m²/m³ (Díaz, M.B. 1987), e inferiores a 150 m²/m³ y día (Flotats et al., 2016). La alimentación se realiza en la parte superior del rector y es de flujo descendente; con una VCO de 5-15 kg DQO/m³ y día (Díaz B., M. 1987). El

TRH puede ser 60-90 días, y una concentración de sólidos en el influente del 4% (Kennedy, K.J.; Droste, R.L. 1991).

Reactor de lecho expandido/fluidizado (LE/F).

Permite altas cargas orgánicas bombeadas por el fondo del digestor, la biomasa está adherida a partículas de pequeño diámetro como bolas de vidrio, carbón, arena, etc.; el bombeo fluidifica la biomasa aumentando la superficie de contacto. En la parte superior se recoge el biogás y aquí también parte del efluente sale por rebosamiento y otra parte es recirculada al reactor. Requiere calefacción, tiene tiempos de retención hidráulica cortos, y tarda en arrancar (Martín y Colino, 2003). Las partículas son el soporte de los microorganismos suministrando una gran área superficial (3.000 m2/m3 para lecho de arena).

3.7.3 Otros procesos de cultivo fijo

Son sistemas basados en la adhesión de la biomasa bacteriana, y aún no han sido implantados a escala industrial: (Flotats et al., 2014).

<u>Sistemas de lecho móvil</u>.- Los microorganismos de la degradación se encuentra en discos rotatorios (material inerte), el caudal del agua residual fluye a través de estos. Cuando hay un exceso y desprendimiento de la biomasa bacteriana que se ve arrastrada por el flujo de agua, se recolecta por sedimentación en un separador sólido-líquido. Su uso no está muy extendido y por ello sus características operacionales tampoco.

<u>Sistemas de lecho reciclado (CASBR, Carried Assited Sludge Bed Reactor)</u>.-Tiene poca cantidad de soporte para los microorganismos, (arenas, plásticos, etc.), las partículas usadas tienen un diámetro entre 5-25 mm, pueden mantenerse en suspensión con poca agitación. Es adecuado para el tratamiento de aguas residuales, residuos de la industria alimentaria. Se puede usar con una VCO entre 4-25 kg DQO/m³ y día.

3.7.4 Procesos múltiples

Sistemas multietapa

Se trata de la combinación de reactores para aprovechar las ventajas individuales (Flotats et al., 2016). Consistes en reactores con circulación del influente/efluente en serie, en el que cada reactor puede operar en diferentes regímenes de temperatura, TRH. Es adecuado para el tratamiento de residuos sólidos cuya etapa limitante es la hidrólisis, (frutas, verduras, residuos sólidos urbanos, residuos de ganado vacuno, etc.) (IDAE, 2007).

Reactores híbridos

Son reactores que tienen tecnologías de otros reactores para aprovechar las ventajas de cada característica, evitando los inconvenientes individuales (Flotats et al., 2016).

Sistemas con separación de fases.

Se trata de diferenciar cada etapa que ocurre en la digestión anaerobia en sus óptimas condiciones (pH, y temperatura). Se opera en dos fases con el objetivo de disminuir el tiempo de retención global, controlando el tiempo de retención de cada reactor:

- 1) Fase hidrolítica: Hidrólisis y acidogénesis. Es más corta.
- Fase metanogénica: Acetogénesis y metanogénesis. De mayor duración.

Al separar estas fases se consigue controlar la fase hidrolítica, operando con pH entre 5,5-6,5, y preparar el sustrato adecuadamente para las arqueas metanogénicas en pH neutro (Solera et al., 2014). En la tabla 3.7.1 se muestran los valores de pH adecuados de las fases separadas.

Tabla 3.7.1. Comparación de los diferentes requisitos de bacterias hidrolizantes y bacterias metanizantes.

Fase	Desarrollo	Temperatura	рН
Hidrolítica	Desde 3h hasta 3 días.	Variable, de 30°C a 65°C	≤ 4.5
Metanogénica	De 6 a 14 días	De 37°C (mesófilo) a 55°C (termófilo). Debe ser mantenida en un grado constante	Entre 7-8

(Fuente: SLP-High Performance-Biogas Plant High Performance Biogas Plant with Hydrolysis and Acidification Unit. Gerald A. Herrmann, 2012).

De manera general, independientemente del sustrato, la tasa hidrolítica aumenta con la temperatura. En los sustratos complejos que tienen la etapa hidrolítica más lenta podría interesar una digestión por etapas, con un régimen termófilo en el primer reactor, y en el segundo termófilo también, o mesófila, de esta manera se puede conseguir mejoras en las reducciones de patógenos y de sólidos volátiles.

3.8 Bioenergía o Energía de la biomasa

"Se denomina biomasa a la materia orgánica (animal o vegetal) que tuvo su origen inmediato en un proceso biológico. Actualmente es de aceptación, referirse al término de biomasa para denominar al grupo de productos energéticos y materias primas de tipo renovable que se originan a partir de la materia orgánica formada por vía biológica." (De Juana, et al., 2003).

Atendiendo a la última denominación, la biomasa tiene diversas fuentes, de tipo natural (bosques, matorrales, etc.), residual (agrícolas y de las agroindustrias, ganaderos, urbanos, etc.), excedentes agrícolas, y cultivos energéticos (en lugar de producir alimentos, se cultiva con fines energéticos) (De Juana, et al., 2003).

La obtención biocombustibles a partir de estas biomasas se clasifican en sólidos, líquidos y gaseosos (De Juana, et al., 2003; Rincón y Silva, 2014). En

este apartado se centra el biogás como biocombustible y su aprovechamiento energético.

3.8.1 Usos del biogás

Como se dijo en otro apartado anterior, la composición del biogás puede ser variable, siendo sus mayores componentes el metano y el dióxido de carbono, los demás gases se encuentran en pequeñas cantidades o trazas; y además va depender de la materia prima digerida.

De acuerdo a su uso, ya sea producción de calor, cogeneración eléctrica y térmica, o inyección a la red de gas natural, va necesitar una limpieza, depuración o acondicionamiento del biogás, también está la posibilidad de un mejoramiento u obtener biometano. Por ello es necesario conocer los componentes del biogás y los posibles efectos negativos que pueden tener a la hora de aprovecharlo (Flotats et al., 2016). En la tabla 3.8.1 se muestran los componentes aproximados según las materia primas degradadas.

Tabla 3.8.1. componentes del biogás en función de su origen (Adaptada de Coombs, 1990)

Componente	Residuos agrarios	EDAR	Residuos industriales	Gas de vertedero	Efecto
CH ₄ (% Vol.)	50-80	50-80	50-70	45-65	Combustible
CO ₂ (% Vol.)	30-50	20-50	30-50	34-55	Diluyente, asfixiante
H ₂ O	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado	Corrosivo, reduce poder calorífico
H ₂ (% Vol.)	0-2	0-5	0-2	0-1	Combustible
H₂S (mg/Nm³)	100-7000	0-1 (% Vol.)	0-8 (% Vol.)	0.5-100	Corrosivo, tóxico
NH ₃	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Corrosivo
CO (% Vol.)	< 1	< 1	< 1	Trazas	Tóxico
N ₂ (% Vol.)	0-1	0-3	0-1	0-20	Diluyente
O ₂ (% Vol.)	0-1	0-1	0-1	0-5	Corrosivo
COV*	Trazas	Trazas	Trazas	0.01-0.6%*	Olores, corrosivo
Siloxanos	-	0-0.02	0-0.02	0.02	Abrasivo
Partículas	Presentes	Presentes	Presentes	Presentes	Obstructor

^{*} Compuestos orgánicos volátiles (terpenos, ésteres, hidrocarburos halogenados, etc.) (Fuente: *Ingeniería y aspectos técnicos de la digestión anaerobia, Flotats et al., 2016*).

3.8.1.1 Componentes del biogás a considerar en el uso del biogás

Dióxido de carbono

Para la mayoría de los usos del biogás como calentadores, motores de combustión interna, o generadores, el CO₂ sólo pasa a través del quemador o motor. En cambio para su uso en vehículos el dióxido de carbono debe ser removido en procesos de absorción o adsorción, membranas y criogénicas (Varnero, 2011). Cuando sus concentraciones son, puede reducir el poder calorífico del biogás y resultar un medio ácido para los motores diésel (Flotats et al., 2016).

Componentes de azufre

El componente más importante es el sulfuro de hidrógeno ya que reacciona con metales según su concentración, presión, presencia de agua, y temperaturas elevadas. En la combustión se forman sulfatos y sulfitos, el biogás usado para inyectar a la red de gas natural tiene concentraciones máximas permitidas de compuestos azufrados (Flotats et al., 2016). Los sulfuros y el ácido sulfhídrico son corrosivos para el motor, en especial éste último que desgasta más el aceite de lubricación y son más gastos y costes para la explotación (Marí, 2011).

Vapor de agua

Cuando el biogás sale del reactor anaeróbico contiene vapor de agua saturado y pueden ocasionar problemas de obturación en las conducciones del gas, por ello debe disponer de tramos con pendientes y purgadores con pequeños depósitos para el agua. Aun así puede quedarse vapor de agua en equilibrio con el biogás que puede bajar el poder calorífico de éste (Flotats et al., 2016).

Amoniaco

La presencia de amoniaco en el biogás puede causar problemas en los motores de combustión, y a menudo los fabricantes limitan su concentración con un máximo de 100 mg/Nm³. Su presencia en el biogás es debida al tratamiento de degradación con pH elevado, y contenido alto de nitrógeno amoniacal, por ello la mejor manera de reducir el amoniaco del biogás es en la operación del reactor. El amoniaco es soluble, al igual que el dióxido de carbono; cuando se hace un tratamiento con absorción en agua del CO₂ tiene el mismo efecto para el amoniaco (Deublein y Steinhauser, 2008).

<u>Siloxanos</u>

Pueden estar presentes en el biogás proveniente de lodos de depuradora y residuos urbanos, provienen de detergentes, cosméticos, etc. Los compuestos de siloxanos son excesivamente perjudiciales para los motores ya que en la combustión pueden producirse microcristales de dióxido de silicio, silicatos, y cuarzos que disminuyen el volumen en la cámara de combustión y contribuyen a la abrasión dentro del motor (Marí, 2011; Flotats et al., 2016).

Halogenados

Son compuestos volátiles que pueden encontrarse en el biogás procedente de vertederos. En la combustión del biogás con presencia de halógenos, estos pueden oxidarse en productos como clorados y fluorados, que son corrosivos (Flotats et al., 2016).

<u>Aerosoles</u>

Los aerosoles son partículas sólidas y líquidas que se pueden encontrar presentes en el biogás, una de cada 10¹² microorganismos se transfieren. Para ello se utilizan filtros de 2-5 µm que pueden reducir el agua y hasta gotas de aceite (Flotats et al., 2016).

Oxígeno y nitrógeno

El oxígeno y el nitrógeno son habituales en gases de vertedero (Flotats et al., 2016). La presencia de oxígeno puede ser debido a la limpieza del ácido sulfhídrico con inyección de aire (Varnero, 2011; Flotats et al., 2016)

3.8.1.2 Producción de calor

La forma más sencilla de aprovechar el biogás con menor calidad es mediante la quema de este combustible; puede usarse su energía producida para calentar el digestor u obtener agua caliente para calefacción o vapor, o también para cocinas domésticas. Hay equipos comerciales para gas natural que son aptos para usar el biogás. Se debe garantizar su funcionamiento con una presión entre 8-25 mbar (Flotats et al., 2016; San Martín y Gutiérrez, 2015). Según Flotats et al., (2016) debe usarse intercambiadores de calor, chimeneas de acero inoxidable o hierro fundido, eliminar el agua del biogás, y el ácido sulfhídrico debería estar en concentraciones menores a 1000 mg/Nm³.

3.8.1.3 Cogeneración eléctrica y térmica

El metano es un excelente combustible para usarlo en motores de combustión interna, el biogás con un 70% de metano es muy estable, tiene un número de octano de 130 (Mitztlaff, 1988). Mediante la cogeneración se obtiene energía eléctrica y el calor generado del motor puede usarse para calentar agua, calefacción, secado, invernaderos, etc (Solera et al., 2014).

Pueden usarse en motores de ciclo OTTO o Diesel con relaciones de compresión de 9/1-10/1 y 15/1-16/1, respectivamente (Mitzlaff, 1988; Creus, 2009; San Miguel y Gutiérrez, 2015; Flotats et al., 2016). El biogás puede usarse en turbinas o microturbinas, aunque no son muy usadas ya que trabajan con potencias superiores (Mesa del biogás, 2010; Nicolás, 2010; Flotats et al., 2016). Esta cogeneración proporciona ahorros a las industrias de más del 40% comparando con la generación convencional por su alta eficiencia térmica (Nicolás, 2010).

Los motores de combustión interna emplean la energía química del combustible para transformarla en energía mecánica, así en motores de gasolina convierten el 100% de energía del biogás en 20-25% de energía

mecánica, y 30-35% en los de diésel (San Miguel y Gutiérrez, 2015). Para Flotats et al., (2016) estos motores tienen un rendimiento eléctrico entre 30-40% que aumentan con la potencia, y un rendimiento térmico entre 45-60%, y un rendimiento global de recuperación energética de hasta el 90%. En las siguientes figuras 3.5 y 3.6 se muestran los flujos de energía de un motor diésel y de gasolina.

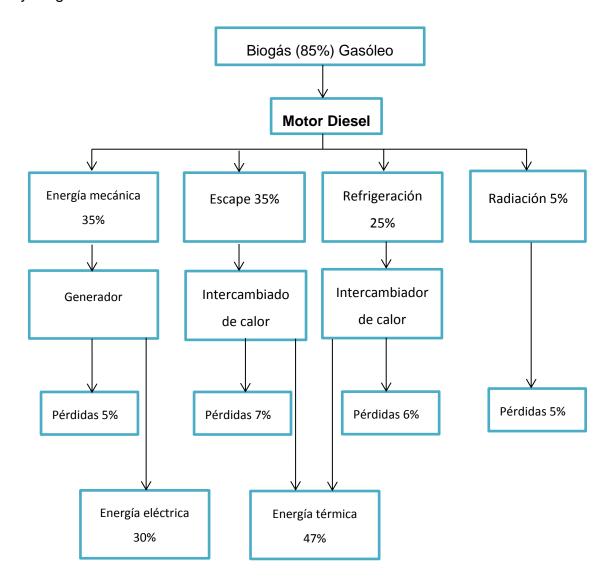


Figura 3.5. Flujo de energía en un motogenerador diésel accionado por el biogás (Fuente: Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética, San Miguel y Gutiérrez, 2015).

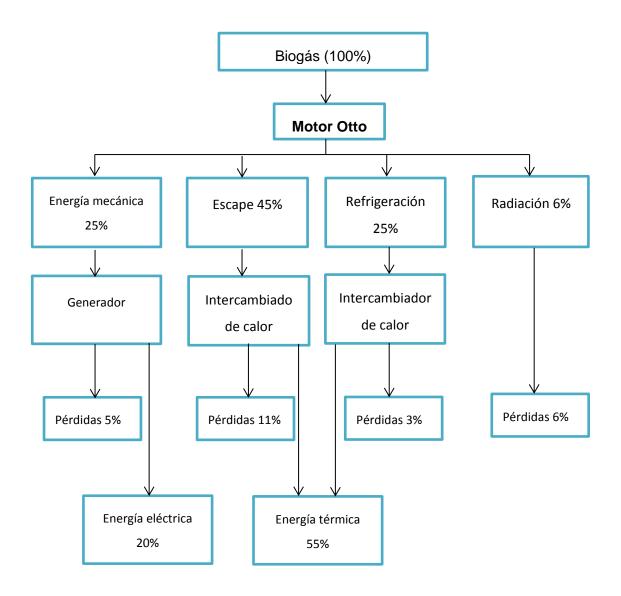


Figura 3.6. Flujo de energía en un motogenerador Otto accionado por el biogás (Fuente: Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética, San Miguel y Gutiérrez, 2015).

El RD 2/2013, de 1 de febrero, de medidas urgentes en el sistema eléctrico y en el sector financiero publica modificaciones del RD 661/2007, de 25 de mayo, donde exponen requisitos, y tarifas reguladas y primas de referencia con valores superiores e inferiores suprimidos para verter la energía proveniente de biogás a la red.

Los motores y los tubos de escape llevan refrigeración con agua, la energía térmica de ésta puede ser usada para el reactor de la digestión, y los excedentes como agua caliente sanitaria, o el acondicionamiento del digestato (San Miguel y Gutiérrez, 2015).

Para una marca comercial de motores, el biogás necesita ciertos requisitos. En las tablas 3.8.2 y 3.8.3 se muestran valores de especificaciones de calidad para motores y microturbinas.

Tabla 3.8.2. Requisitos para el aprovechamiento del biogás en motores MWM

Características	Límite
Poder calorífico inferior (PCI)	> 4 kWh/Nm ³
Contenido en sulfhídrico (H₂S)	< 1500 ppm
Silicio	< 10 mg/Nm ³
Humedad relativa	60-80%
Temperatura del gas	10-50°C
Relación CO ₂ /PCI	< 10

Valores referidos a 100% de metano.(Fuente: 7^{as} Jornadas técnicas del saneamiento y depuración del análisis del biogás a las plantas de generación, Marí, 2011)

Tabla 3.8.3. Especificaciones de calidad del biogás para motores de combustión interna y microturbinas (adaptado de Bailón y Hinge. 2012).

Características	Motores de combustión interna	Microturbinas		
Condiciones de alimentación				
Presión del gas	20 mbar	3,44-5,17 mbar		
Poder calorífico (Mj/Nm³)	14,9-44,7	13,1-44,7		
Temperatura (°C,T)	-28,8-60	13,1-46,1		
Concentraciones máximas admisibles de contaminantes				
Humedad (Temperatura de rocío	< T-6,7°C	<t-6,7°c< td=""></t-6,7°c<>		
H ₂ S (ppm _v respecto CH ₄)	542-1.742	25-450*		
Siloxanos (ppm _√ respecto CH ₄)	9-44**	0,005		
Hidrocarburos halogenados (ppm _v respecto CH ₄)	60-491	200		
Partículas (µm, tamaño máximo)	5	3		

^{*} Bailón y Hinge (2012) referencian valores máximos muy superiores para un fabricante.

Según los datos estadísticos de European Biogas Association (2017), la capacidad eléctrica instalada (IEC) por las plantas de biogás en Europa

^{**}Concentración como Si (Fuente: Ingeniería y aspectos técnicos de la digestión anaeróbica, Flotats et al., 2016).

aumentó desde el 2010 con 4.158 MW hasta el 2016 con 9.985 MW. En el año 2011 el incremento se debió principalmente por el tratamiento de sustratos agrícolas. En la siguiente figura 3.7 se muestra la evolución de la capacidad eléctrica instalada en Europa desde el 2010.

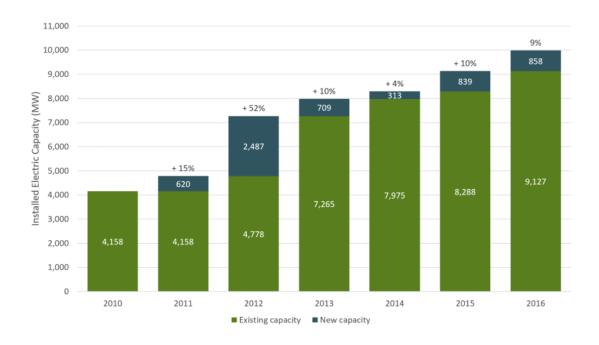


Figura 3.7. Crecimiento de la capacidad eléctrica instalada en Europa 2010-2016 (MW) (IEC total en 2016: 9.985 MW) (Fuente: Informe estadístico de la Asociación Europea de Biogás, EBA, 2017).

3.8.1.4 Biometano para uso vehicular e inyección a la red de gas

Para poder inyectar el biogas la red de gas natural, este debe ser depurado de dióxido de carbono y demás compuestos, se concentra y se enriquece el metano ("upgrading"), a partir de esto el biogás comienza a llamarse biometano (origen no fósil), que debe llegar a tener más del 95% en metano.

Según Creus (2009) el biogás tiene un valor calorífico entre 50-70% del gas natural. En la tabla 3.8.4 se muestra el consumo de biogás por varios equipos.

Tabla 3.8.4. Consumo de varios equipos (Fuente: Unidad Planeación Minero-Energética-Bogotá marzo 2003)

Equipos y utilización y consumo de biogás	Consumo de biogás, m³/hora
Estufa de cocina	0,150-0,200
Fogón de cocina	0,3
Lámpara de gas = Bombilla de 60 W	0,1
Refrigerador a gas de 0,225 m ³	0,078
Calentadores para lechones/m³	0,25
Calentadores para cría de pollos/m³	0,15
Motor biogás-diésel/H.P (/kW)	0,420 (0,92)
Generación de 1 kWh electricidad con una mezcla de biogás-diésel	0,7

(Fuente: Energías renovables (2a. ed.), Creus Sole, Antonio, 2009).

La calidad y requisitos del biometano es la misma para el uso vehicular que para su inyección en la red. En Europa, las normativas para acceder a la red son a nivel nacionales, en España su normativa está en desarrollo (Mesa del biogás, 2010; Repullo, 2017).

Sin embargo, la Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 "Medición, Calidad y Odorización de Gas" de las normas de gestión técnica del sistema gasista, indica especificaciones para la introducción a la red de gas, provenientes de fuentes no convencionales como el biogás, el gas obtenido por biomasa, gas producido mediante procesos de digestión microbiana. Estas especificaciones se muestran en la tabla 3.8.5.

Tabla 3.8.5. Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el Sistema Gasista.

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo	
Metano (CH ₄)	mol %	95	-	
СО	mol %	-	2	
H ₂	mol %	-	5	
Compuestos haloge	nados			
- Flúor/Cloro	mg/m³	-	10/1	
Amoniaco	mg/m³	-	3	
Mercurio	mg/m³	-	1	
Siloxanos	mg/m³	-	10	
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg/m³	-	500	
Microorganismos	-	Técnicamente puro		
Polvo/Partículas	-	Técnicamente puro		

(*) Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: [0°C, V (0°C, 1,10325 bar)]

En el caso del biogás, se aceptará la inyección de biogás en la red con un contenido de O₂ hasta el 0,3 mol % siempre que concurran simultáneamente las siguientes circunstancias en el punto de inyección:

- 1. El contenido en CO₂ no deberá superar en ningún momento el 2 mol %.
- 2. El punto de rocío de agua no deberá superar en ningún momento los menos ocho grados centígrados (– 8 °C).
- 3. El volumen de inyección de biogás en la red de transporte troncal nunca excederá de 5.000 m³/h (en condiciones de referencia). Para volúmenes mayores y en todo caso para el resto de puntos de entrada al sistema gasista, el volumen máximo de inyección de biogás se determinará para cada caso concreto en función de la calidad y el volumen del gas vehiculado de la red a la que se conecte, por el titular de la misma y se comunicará a la Dirección General de Política Energética y Minas, al GTS y a la Comisión Nacional de Energía.»
 - «...Las concentraciones de productos odorizantes a adicionar se considerarán expresadas en las condiciones de referencia del sistema gasista.»

En Europa, de acuerdo a los datos estadísticos de *European Biogas Association* (2017) la producción de biometano se ha incrementado desde el 2011 (752 GWh) hasta el 2016 (+16.512 GWh), siendo el año 2016 el de mayor

incremento en un 40%. Los países con mayor incremento fueron Alemania (+900 GWh), Francia (+133 GWh), y Suecia (+78 GWh). En la tabla 3.8.6 se muestran las especificaciones técnicas para inyección a la red de Alemania, Francia, Suecia y España; y en la figura 3.8 se muestran datos aportados por la Asociación Europea de biogás para la producción de biometano.

Tabla 3.8.6. Especificaciones técnicas para la inyección de gases a la red de gas natural (Lanao-Sisó, 2013). Los valores de los componentes indican valores máximos permitidos.

Parámetro	Unidades	Alemania	Francia	Suecia*	España
Poder	MJ/m ³	30,42-47,2	34,2-37,8 (L).		36,94-47,74
calorífico			38,5-46,1 (H)		
Índice de	MJ/m ³	37,8-46,8 (L).	42,5-46,8 (L).	44,7-46,4 (A).	48,25-57,81
Wobbe		46,1-56,5 (H)	48,2-56,5 (H)	43,9-47,31 (B)	
Densidad relativa	-	0,55-0,75	0,555-0,7		0,555-0,7
Humedad (Punto de rocío)	۰C		< -5	< -9 (200bar)	< 2 (70bar)
		Com	ponentes		
CH₄	% Vol.			97 ± 1 (A).	> 95
				97 ± 2 (B)	
CO ₂	% Vol.	6	2,5	3	2,5
СО	% Vol.		2		2
O ₂	% Vol.	3	0,01	1	0,01**
N ₂	% Vol.				
H ₂	% Vol.	5	6	0,5	5
H₂S	mg/m ³	5	5 (H ₂ S+COS)	15,2	15 (H₂S+COS)
Azufre total (S)	mg/m ³	30	30	23	50
Mercaptano s	mg/m ³	6	6		
NH ₃	mg/m³		3	20	3
Siloxanos	mg/m³				10

^{*}Incluyen los requisitos para uso como combustible en vehículos. Tipo A: sin control lambda; Tipo B: con control lambda (Bailón y Hinge, 2012). **Para biogás, el contenido de O₂ puede ser hasta 0,3% si se cumple simultáneamente: %CO₂ <2, punto de rocío <-8°C, volumen de inyección <5.000 m³/h (Fuente: Ingeniería y aspectos técnicos de la digestión anaeróbica, Flotats et al., 2016).

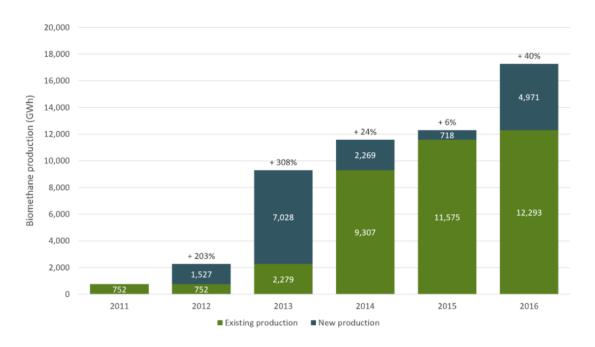


Figura 3.8 Evolución de la producción de biometano en Europa (GWh) (Fuente: *Informe estadístico de la Asociación Europea de Biogás, EBA, 2017*).

3.8.2 Tratamientos del biogás

Los diferentes tratamientos que se realizan en el biogás son para aumentar su poder calorífico, y cumplir requisitos según su aprovechamiento (Varnero, 2011). La depuración del biogás de acuerdo a su empleo, puede hacerse mediante una limpieza (eliminación de componentes minoritarios), o con una mejora (obtención de biometano) (Ryckebosh et al., 2011). La purificación o acondicionamiento del biogás debe realizarse paso a paso, de la siguiente manera (Dublein y Steinhauser, 2008):

- Separación del ácido sulfhídrico en el reactor o con un depurador separado.
- Eliminación de restos de ácido sulfhídrico
- Separación de dióxido de carbono y otros.
- Eliminación de la humedad (Si la eliminación del CO₂ se realiza por vía seca, este paso debe hacerse antes).

En la siguiente figura 3.9 se muestran los procesos de acondicionamiento del biogás según su uso final.

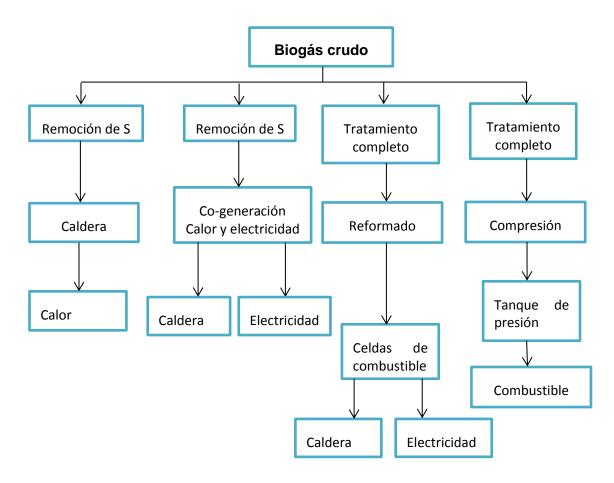


Figura 3.9. Alternativas de utilización del biogás y sus requerimientos de purificación (Fuente: *Manual de Biogás, Varnero, 2011*).

3.8.2.1 Remoción del ácido sulfhídrico

Procesos biológicos

Hay microorganismos autótrofos y aerobios que catalizan las oxidaciones del ácido sulfhídrico, se inyecta 4-6% de oxígeno respecto del biogás, no se debe pasar esta cantidad porque puede provocarse la explosión. El 75% del ácido sulfhídrico se convierte en azufre, y el resto en sulfatos (Dublein y Steinhauser, 2008).

Eliminación biológica en el interior del reactor.- Este sistema se usa en mayoría de las plantas de biogás agroindustriales. Dosifican oxígeno dentro de la cabeza del reactor con la ayuda de un compresor para evitar dosis de error, y alejado de la salida del efluente. Se complementa con un filtro de adsorción de carbón activo. Permite un control completo en la concentración final de H₂S (Varnero, 2011; Flotats et al., 2016).

<u>Biofiltro de H_2S exterior al digestor</u>.- El biogás se introduce en un reactor de lecho fijo donde crecen los microorganismos catalizadores de ácido sulfhídrico, se dosifica una solución con nutrientes que lava el azufre depositado sobre el lecho (Flotats et al., 2016).

Procesos químico

Se realiza un lavado del biogás con solventes orgánicos, el cual elimina ácido sulfhídrico, agua, ácido cianhídrico, y amoniaco. Tiene una eficiencia igual o mayor al 97%, los costes de inversión y operación son elevados.

Procesos de adsorción

<u>Carbón activo</u>.- Este se puede usar como un afinado final para los restos de sulfuro de hidrógeno, luego de haber efectuado la depuración biológica y una eliminación de humedad porque el carbón activo puede colmatarse, ya que también puede adsorber otros contaminantes (humedad, siloxanos), (Flotats et al., 2016). Para producir biogás libre de oxígeno y concentraciones media-alta de ácido sulfhídrico (sin procesos biológicos), se puede usar el carbón activo impregnado con catalizadores que aceleran la velocidad de reacción del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental (Varnero, 2011).

Zeolitas.- Otro proceso de adsorción podría ser con zeolitas, tiene menor capacidad que el carbón activo, pero puede modificarse para que contengan óxidos de cobre y/o de zinc y resulten productos de sulfuro de cobre y/o sulfuro de zinc con agua (Salihu y Alam, 2015)

<u>Cartuchos de óxido de zinc</u>.- En plantas pequeñas de biometanización agrícola se puede obtener biogás con bajas concentraciones de ácido sulfhídrico con la ayuda de cartuchos de óxido de zinc. El azufre, el sulfuro de carbonilo (COS) y mercaptanos del biogás se quedan retenido en el cartucho; estos dos últimos deben estar previamente hidrolizados en H₂S (Dublein y Steinhauser, 2008).

Procesos de absorción

<u>Bioscrubber</u>.- El ácido sulfhídrico es soluble, y se aprovecha esta cualidad para este tratamiento. Se trata de dos columnas, una con hidróxido de sodio al 20%, y otra con microorganismos degradadores, donde fluye aire. En la primera, el biogás atraviesa separándose el ácido sulfhídrico y convirtiéndose en sulfito de sodio, polisulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio. Luego esta misma solución atraviesa la segunda columna con oxígeno (aire) donde se separa la sosa del azufre, se produce también bisulfato sódico. El azufre sedimenta y este puede recuperarse. Este sistema es adecuado para plantas que quieran eliminar hasta 30.000 mg/m³ (Dublein y Steinhauser, 2008)

<u>Precipitación de sulfuros</u>.- Se trata de un equipo de dosificación de cloruro férrico o ferroso, el cual se adiciona al digestor con el influente, y sale con el digerido en forma de sulfuro de hierro, también sale el azufre. Este tratamiento está en desuso por su elevado coste en consumo de productos químicos, comparándolo con el proceso biológico (Flotats et al., 2016).

3.8.2.2 Remoción de dióxido de carbono

Se realiza una eliminación del dióxido de carbono para purificar el gas y cumplir con los requisitos de calidad del gas natural. Existen métodos físicos, químicos, adsorción de oscilación de presión o adsorción a alta presión (PSA), adsorción de oscilación a vacío, separación mediante membranas, separación criogénica, enriquecimiento biológico de metano (Ryckebosh et al., 2011).

Absorción física.- El ácido sulfhídrico es mucho más soluble que el dióxido de carbono, y este último más soluble que el metano en medio líquido. Se realiza un lavado del biogás con agua a presión donde se elimina el dióxido de carbono. El biogás entra en el lavado con presión alta (4-10 bar), con temperatura regulada (5-10 °C). El biogás sale saturado de humedad y necesita un proceso de deshumidificación o secado. El CO₂ pasa por una columna de desorción que deberá estar controlado para un uso posterior o regido por la legislación de emisiones de gases de efecto invernadero (Flotats et al., 2016).

Absorción química.- Con el proceso químico se utilizan aminas para que reaccionen con el CO₂, requieren menos presión. Las aminas tienen una alta reactividad con el ácido sulfhídrico y este proceso requiere una eliminación previa del sulfuro de hidrógeno. Luego el dióxido de carbono atraviesa una columna de desorción (Flotats et al., 2016).

Enriquecimiento biológico.- Se emplea el organismo *Methanobacterium thermoautotrophicum*, con una adición de hidrógeno, requieren una temperatura de 65-70 °C. El dióxido de carbono se convierte en metano y el ácido sulfhídrico se elimina efectivamente, en el que se consigue un 96% de metano, e inapreciables cantidades de ácido sulfhídrico (Strevett et al., 1995).

<u>Separación mediante membranas</u>.- Se tratan de membranas permeables al dióxido de carbono, agua y amoniaco, ligeramente permeables al ácido sulfhídrico y nitrógeno, y muy poco permeables al metano. Por ello se necesita que se eliminen con anterioridad el sulfuro de hidrógeno, y amoniaco (Flotats et al., 2016). Funcionan con presión alta, entre 16-40 bares, tienen una eficiencia del 96%, inversión y operación de bajos costes, pero pueden producirse pérdidas de metano por permeabilidad (San Miguel y Gutiérrez, 2015).

<u>Destilación criogénica</u>.- Está fundamentado en los puntos de ebullición a 1 atm de presión, del metano (-106 °C), y del dióxido de carbono (-78 °C). La separación del CO₂ del biogás se realiza por condensación y destilación fraccionada del cual se obtiene metano líquido con 97% de pureza. Los costes de inversión y operación son elevados, pero requiere menos energía si se

pretende licuar el metano posteriormente (Varnero, 2011; San Miguel y Gutiérrez, 2015).

Adsorción por oscilación de presión (Pressure swing adsorption, PSA).- Se trata de una separación del dióxido de carbono con lechos adsorbentes que tienen ciclos alternativos de presión, de esta manera la adsorción se realiza a presión alta, seguida con una despresurización hasta una presión muy baja para la desorción. El lecho adsorbente tiene menor capacidad de adsorción de metano, pero con la aplicación de presiones altas puede ser retenido y esto se debe tener en cuenta (Flotats et al., 2016). Con este proceso puede separarse también oxígeno y nitrógeno del biogás (Ryckebosh et al., 2011). El material adsorbente por lo general es carbón activo o zeolitas que se encuentran en cuatro recipientes o más trabajando en paralelo, cuando un recipiente se satura, el biogás crudo atraviesa otro recipiente con material adsorbente regenerado (regeneración con reducción de presión). Puede separar también el ácido sulfhídrico pero el material de separación se quedará con este compuesto irreversiblemente, y el agua puede destruir dicho material. Debe separarse el agua y el sulfuro de hidrógeno con anterioridad a este proceso (Petersson y Wellinger, 2009).

Adsorción de oscilación a vacío. - Aplicación especial de PSA, donde la presión de desorción se realiza con presión inferior a la atmosférica (Plaza et al., 2010).

3.8.2.3 Remoción del agua

<u>Condensación</u>.- Con trampas de agua, mallas con microporos de 0,5-2 mm (eliminadores de vapor), refrigeración del biogás con presión para condensar la humedad.

<u>Absorción</u>.- filtros de silica gel, alúmina (óxido de aluminio), sales higroscópicas, glicol o trilengicol.

En la tabla 3.8.7 se muestran algunos procesos para eliminar el agua con sus ventajas y desventajas.

Tabla 3.8.7. Ventajas y desventajas de las técnicas para la eliminación de agua.

Método	Ventajas	Desventajas
Método de condensación Demister Cyclone Moister trap Grifos de agua	Se eliminan el polvo y el aceite de HC superior. Técnicas sencillas. Se usa a menudo como pretratamiento antes que otras técnicas.	Presión atmosférica: punto de rocío mínimo 1 ° C Gas a presión más alta para alcanzar un punto de rocío más bajo (mínimo -18 ° C) pero puede ocurrir congelación
Secador de Adsorción Silica Aluminio	Alta eliminación: punto de rocío -10 a -20 ° C Bajo costo operacional Regeneración posible	Inversión más costosa: presión 6- 10 bar El polvo y el aceite deben eliminarse con anticipación
Absorción con glicol	Alta eliminación: punto de rocío de -5 a -15 ° C Se eliminan los HC y el polvo más altos No es tóxico ni peligroso	Inversión más costosa: alta presión y 200 ° C para regeneración Mayores volúmenes de gas (> 500 m ³ / h) para ser económicos
Absorción con sales higroscópicas	Alta eficiencia de eliminación No es tóxico ni peligroso	Sin regeneración hecha

(Fuente: Técnicas para la transformación de biogás en metano, Ryckebosh et al., 2011).

3.9 Digestión anaerobia de residuos ganaderos

Las deyecciones ganaderas presentan una amplia variabilidad en cuanto a sus características para un posible tratamiento anaerobio, que dependen de varios de factores como la especie animal, su estado fisiológico, operaciones de manejo en la granja (limpieza, almacenaje de las deyecciones, etc. Pero existe un elevado conocimiento, experiencia y tradición que los problemas operacionales como sobrecargas orgánicas o acidificación no son habituales; en general su caracterización como sustrato es la siguiente (Flotats et al., 2016):

 Rango muy amplio de variabilidad en la composición y características que obliga un seguimiento permanente.

- Contenido bajo en materia orgánica por almacenamientos largos, ya que tienen compuestos orgánicos volátiles y reduce la posibilidad de su tratamiento posterior.
- Elevada capacidad tampón que favorece a un tratamiento anaeróbico estable.
- Contenido en nutrientes suficiente para los microorganismos de la degradación
- Contenido suficiente de agua que permite utilizar sistemas de mezcla completa.
- Baja relación C/N. Su contenido en amoniaco puede superar los 3-4 g N-NH₄⁺/L
- Elevados valores de pH para los microorganismos de la degradación, también puede resultar problemas de inhibición por amoniaco.
- Elevados compuestos azufrados que dan a lugar a una competencia de sustrato entre las arqueas metanogénicas y las sulfato-reductoras. El ácido sulfhídrico es tóxico para las primeras, y además incide en la calidad del biogás, pueden contener más de 2 g/m³ de H₂S.
- Presencia elevada de metales pesados, y otros inhibidores como antibióticos, desinfectantes.
- Comparando con otros tipos de sustrato, las devecciones ganaderas tienen bajo potencial de producción de biogás que puede limitar la rentabilidad de las plantas anaeróbicas.

3.9.1 Ventajas del tratamiento anaeróbico

Materia orgánica parcialmente estabilizada

El digerido o digestato tiene mejor calidad debido a la reducción de sus partículas y su viscosidad, mineralización del nitrógeno. En este último puede aumentar entre 17-30% de nitrógeno disponible comparando con purines sin degradación anaeróbica, para una posterior aplicación al suelo. Además que mejora las características de la materia orgánica para otros posibles tratamientos (Evaporación/secado, stripping de amoniaco) (Flotats et al., 2016).

<u>Higienización</u>

La degradación anaeróbica supone una aplicación de temperatura mesófila o termófila que es favorable para evitar presencias patógenas, parásitos animales, larvas o semillas de malas hierbas (Jeynayagam y Collins, 1984; Johansen et al., 2013; citados por Flotats et al., 2016).

Reducción de gases de efecto invernadero

Se reconoce que el medio más rentable de controlar las emisiones del estiércol es con instalaciones de tratamiento controlado, en condiciones aerobias o anaerobias (Lukehurst y Bywater, 2015). Con la biometanización anaerobia se disminuyen la liberación de compuestos intermedios como son los ácidos grasos volátiles, responsables del olor característico de las deyecciones. En un análisis de ciclo de vida se ha calculado que la producción energética con biogás reduce el consumo de combustibles fósiles de unos 2 g de CO₂eqv/m³ de biogás, por el efecto de su aprovechamiento energético y su reducción de emisiones incontroladas de metano (Flotats et al., 2016).

Producción de energía

Las devecciones ganaderas con la eliminación parcial de la materia orgánica y su conversión a biogás, tienen potencial energético de elevado poder calorífico (Flotats et al., 2016). El metano capturado puede sustituir el consumo de combustibles fósiles para energía eléctrica y/o térmica, o calefacción, refrigeración (Lukehurst y Bywater, 2015).

3.9.2 Reactores para devecciones ganaderas

El modelo de reactor anaeróbico en granjas debe ir acorde con su actividad laboral, su tratamiento no puede ir más rápido que las deyecciones generadas, o que ir más lento (Lukehurst y Bywater, 2015).

Como en un anterior apartado se explicó las características de los distintos tipos de reactores anaeróbicos, en este apartado sólo se indica los tipos de digestores para tratamientos de deyecciones ganaderas. Según Lukehurst y Bywater (2015); Flotats et al., (2016) los reactores para residuos ganaderos son los siguientes:

- Digestores de bajo coste sin modelo definido. El reactor más habitual para la degradación anaeróbica de residuos ganaderos es el de tanque agitado (CSTR). Otro sistema puede ser las balsas o lagunas con superficie cubierta. (Lukehurst y Bywater 2015; Flotats et al., 2016).
- Reactor de flujo de pistón. Resulta interesante para pequeños volúmenes, ya que presentan complejidad tecnológica de operación (Flotats et al., 2016). En la práctica se producen mezclas de la materia alimentada con la de salida, aunque hay diseños que mueven el material de manera lenta de acuerdo a la entrada del sustrato (Lukehurst y Bywater, 2015).
- Reactor anaerobio discontinuo secuencial (AnSBR). Aplicable a la fracción líquida de purines porcinos, vacunos mediante bombeo. Y para la biomasa sólida con sistema de alimentación y vaciado de forma manual o tractores de pala (Flotats et al., 2016).

3.9.3 Condiciones para su tratamiento

Una consideración importante para un tratamiento de digestión anaerobia con estos residuos es su tiempo de almacenamiento antes realizar el proceso de degradación, son materias activas que en pocos días o pocas horas generan metano y su potencial va disminuyendo, se logra la máxima producción de metano realizando el tratamiento tan pronto se generen las deyecciones (Flotats et al., 2016).

Existen varios métodos de pretratamientos en el mercado orientados en la mayor producción de metano (Lukehurts y Bywater, 2015). Aquellos residuos que pueden contener paja u otros materiales fibrosos deben ser sometidos a un

pretratamiento de reducción de tamaño con el objetivo de que la materia orgánica esté accesible para las bacterias hidrolíticas (Flotats et al., 2016).

3.10 Co-digestión de residuos

Hoy en día, se conocen los límites y posibilidades del tratamiento anaeróbico de materias orgánicas. Hasta hace poco tiempo estaba orientada en la degradación anaeróbica de un sólo sustrato (Braun y Wellinger, 2003).

La co-digestión anaerobia es el tratamiento simultáneo de dos o más tipos de materia orgánica, de diferentes composiciones (Braun y Wellinger, 2003; Flotas et al., 2016). Su aplicación es un hecho en varias plantas de digestión (San Miguel y Gutiérrez, 2015). En Europa, el desarrollo de tratamientos en co-digestion está tomando importancia en su desarrollo por el hecho de unificar tratamientos para distintos residuos (EurObser'ER, 2017).

El objetivo de una co-digestión es el de aprovechar las características adecuadas, complementarias de cada sustrato, y las sinergias de estos para obtener una mayor producción de biogás (Flotats et al., 2016).

El hecho de tratar residuos de diferentes industrias puede aminorar los costes de inversión y operación, que por el contrario es menos rentable realizar el tratamiento por separado de cada tipo de residuo (Angelidaki, I. s.f.; Flotats et al., 2016).

Se favorece la producción constante de biogás, se pueden evitar las sobrecargas o lo contrario, cargas inferiores de alimentación, la tasa de salida de residuos tratados se aumenta, esto se traduce en mayores ingresos (Braun y Wellinger, 2003).

Respecto al digestato, se mejoran sus nutrientes, y la organización centralizada del tratamiento de residuos mejora su distribución para los agricultores (Angelidaki, I. s.f.; Braun y Wellinger, 2003).

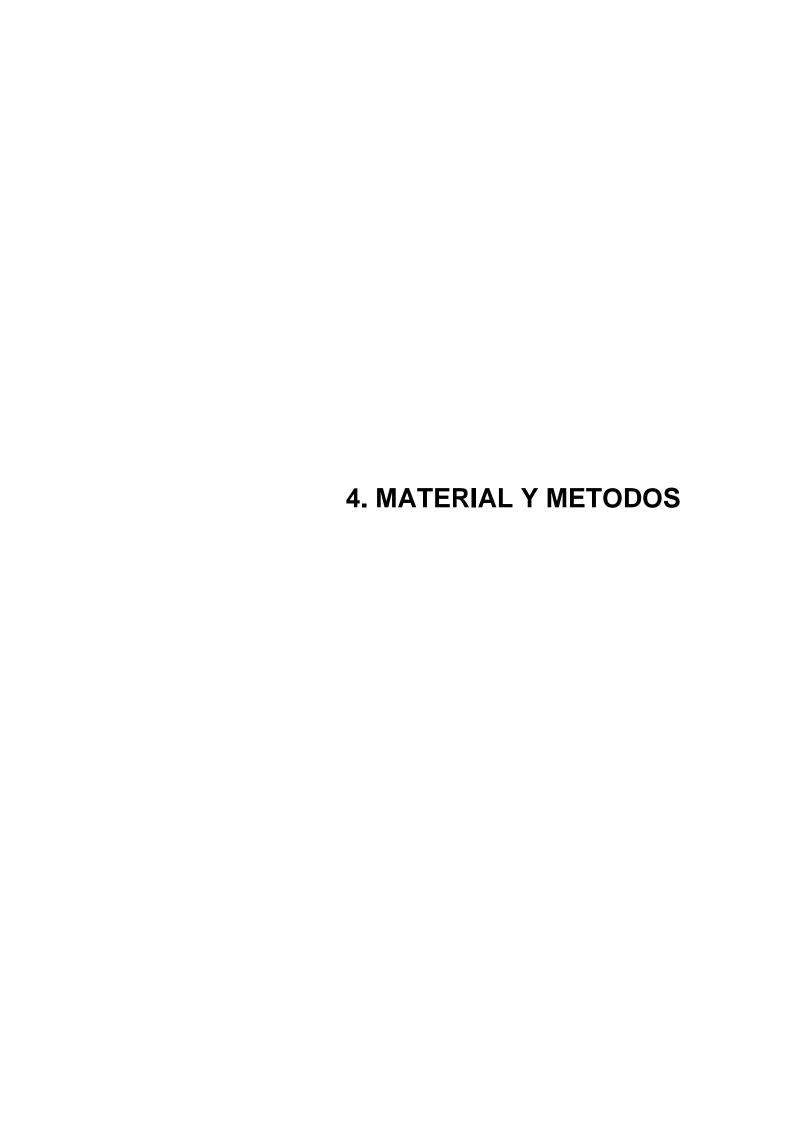
Los sustratos aptos para una co-digestión son de un rango muy amplio, en el que cabe destacar las precauciones como evitar la contaminación del sustrato con residuos peligrosos, o materiales que puedan afectar al objetivo de la co-digestión. En España, con la Ley de Residuos 22/2011 de 28 de febrero, se requiere inscribirse como gestor de residuos para realizar el tratamiento anaeróbico de más de un tipo de sustrato.

Para San Miguel y Gutiérrez (2015), hay pocos sustratos que reúnen características idóneas para un tratamiento de digestión anaerobia. Según Flotats., (2016) y Braun y Wellinger (2003) los residuos ganaderos líquidos y lodos de depuradora son pobres en materia orgánica, comparándolos con otras materias orgánicas. En la tabla 3.10.1 se muestran características generales de varias materias orgánicas.

Tabla 3.10.1 Características principales de las distintas materias primas utilizables en la obtención de biogás

Materia prima	рН	Relación C/N	Inhibidores	Necesidad de tratamientos
Residuos vegetales	Ligeramente ácido (hojas y tallos verdes) → Muy ácido (pulpas de cítricos)	Media (hojas) → Muy alta (paja)	Biocidas, oleínas	Ocasionalmente (alpechines)
Residuos ganaderos	Alcalino	Media (estiércoles fibrosos)→ Muy baja (gallinaza)	Metales (Cu,Zn), antibióticos	No
Residuos de matadero	Neutro	Muy baja (sangre) → Muy alta (grasa)	Antibióticos en vísceras	En función del tipo específico
Residuos urbanos	Ligeramente ácido (restos de alimentos) → Alcalino (lodos)	Media (lodos) → Muy alta (papel y cartón)	Metales, biocidas	Ocasionalmente (residuos muy fibrosos)
Cultivos	Ligeramente ácido	Alta	Posibles restos de biocidas	Ocasionalmente (residuos muy fibrosos)
Microalga s	Alacalino (debido al pH del medio)	Media → Muy baja	Na ⁺ (especies marinas), posibles sustancias tóxicas propias	En función de la especie

(Fuente: Tecnologías para el uso de transformación de biomas energética, San Miguel y Gutiérrez, 2015).



La primera parte de este trabajo se basa en un cálculo teórico de biogás de acuerdo a la composición de los sustratos y su conversión a compuestos de biogás, mediante el cálculo estequiométrico de Boyle.

Como segunda parte, se ha llevado a cabo dos tipos de ensayo de digestión anaerobia, de tipo "batch" o discontinuo, y semicontinuo.

La primera trata de caracterizar los sustratos y hallar su rendimiento máximo de biogás a través de un estudio de su biodegradabilidad.

La segunda determina la obtención de biogás en régimen continuo con una mezcla idónea de los sustratos en estudio en condiciones óptimas de degradación anaeróbica, operando o hallando un TRH idóneo, junto a una VCO para el tratamiento de dichos sustratos.

Finalmente, se extrapola la producción de biogás con los datos de la granja ADISFUER SL. En la siguiente figura 4.1se muestra el diagrama de Gantt para conocer los resultados de este trabajo fin de grado.

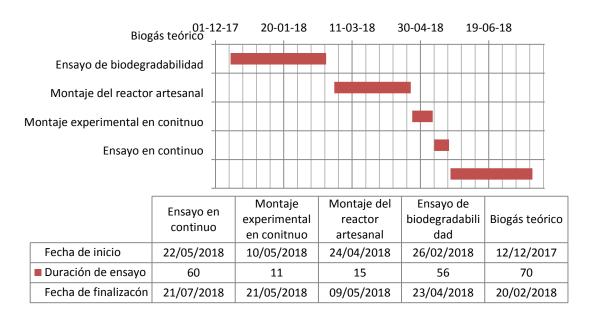


Figura 4.1. Diagrama de Gantt del T.F.G.

4.1 Emplazamiento

La realización de los distintos ensayos experimentales se ha llevado a cabo en las instalaciones de Escuela Politécnica Superior de Ingeniería (E.P.S.I.) Sección de Ingeniería Agraria, situada en la carretera de San Miguel de Geneto del Término Municipal de San Cristóbal de La Laguna. El laboratorio donde se realizó el experimento es el de Producción Animal.

Para la realización de determinados análisis necesarios en este trabajo fin de grado, se ha contado con la colaboración del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna en el Instituto Universitario de Bio-Orgánica Antonio González (IUBO-AG), y la colaboración del Instituto de Productos Naturales y Agrobiología (IPNA.), centro de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

4.2. Conversión teórica de biogás

El cálculo teórico de producción de biogás determina la viabilidad de llevar a cabo el tratamiento anaerobio de los residuos. En 1930, A. M. Buswell realiza un cálculo de reacciones redox de distintos compuestos de residuos (glucosa, lípidos, y proteínas), donde supone que toda la composición de un residuo se va a transformar en biogás (metano y dióxido de carbono). Más adelante en 1952, Boyle reformula la estequiometría general de biogás de Buswell, para incluir en la conversión de la materia orgánica elementos que también se producen en el biogás como amoniaco y ácido sulfhídrico (Norma VDI 4630, 2016).

Ecuación de Boyle

$$C_cH_hO_oN_nS_s + y H_2O \rightarrow x CH_4 + (c-x) CO_2 + n NH_3 + s H_2S$$

Donde,

X = 0.125(4c+h-2o-3n2s); Y = 0.250(4c-h-2o+3n+2s).

Este cálculo se basa en la reacción entre el sustrato más agua, dando lugar al biogás con gases de metano, dióxido de carbono, amoniaco y ácido sulfhídrico. El modelo teórico se basa en muchos supuestos:

- Engloba los productos en la Ley de Avogadro; los gases perfectos ocupan el mismo volumen molar en condiciones estándar, (1 atmósfera de presión y 0°C de temperatura).
- Los sustratos en la digestión, son en su totalidad carbohidratos, lípidos y proteínas (C_cH_hO_oN_nS_s).
- Toda la cantidad de C_cH_hO_oN_nS_s se digiere por completo en el proceso bioquímico, para transformarse en biogás.

4.2.1. Biomasas empleadas

Las materias orgánicas en estudio para el cálculo teórico del biogás fueron gallinaza y lactosuero.

<u>Gallinaza</u>.- Estiércol de gallina proveniente de C.E.E. Granja Adisfuer, S.L., localizada en el término municipal de Puerto del Rosario (Fuerteventura). Recogida de la muestra el día 28/11/2017.

<u>Lactosuero</u>.- Residuo de la Quesería Montesdeoca, localizada en el término municipal de Adeje (Santa Cruz de Tenerife). Muestreo realizado el día 29/11/2017.

Las muestras se trasladaron a la Escuela Politécnica Superior de Ingeniería-Sección de Ingeniería Agraria. Fueron conservadas mediante refrigeración para evitar su degradación y obtener datos representativos (gallinaza congelada, y lactosuero en refrigeración 4-5°C).

Observaciones.- La gallinaza tenía muchos restos de plumas, y el lactosuero parecía haber empezado su degradación. En la fotografía 4.2.1 se puede observar las muestras empleadas para este ensayo.



Fotografía 4.2.1. Biomasas para cálculo teórico (Izquierda: Gallinaza, derecha: Lactosuero).

4.2.2. Materiales

Para la realización del cálculo teórico de los sustratos se ha utilizado materiales del laboratorio de Producción Animal, de la E.P.S.I. Sección Ingeniería Agraria, y análisis elementales realizados por el Instituto Universitario de Bio-Orgánica Antonio González. A continuación se citan los distintos equipos e instrumental:

- Estufa de secado y esterilización. JP SELECTA. Modelo Conterm.
- Horno de mufla, CARBOLITE
- Trituradora de sólidos.
- Crisoles
- Balanza de precisión con 4 decimales. Mettler Ac 100
- Desecador
- Liofilizador ALPHA 1-4 LSC
- Analizador de CHNS Flash EA 1112

4.2.3. Procedimiento experimental

Se realizó un análisis de contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, y azufre de los sustratos de gallinaza y lactosuero. Para ello se trituró y secó la gallinaza en estufa (105°C). En el caso del lactosuero se tuvo que repetir el análisis por un posible error de falta de homogeneización, o posible contaminación de la muestra, por lo tanto, se procedió a la liofilización del lactosuero (conservación de sus componentes eliminando el agua), con esto se obtuvo resultados representativos de su composición elemental.

Se analizó los sólidos totales y sólidos volátiles de las dos muestras en estudio. Se efectúo el cálculo estequiométrico de Boyler sobre materia fresca para la gallinaza, el lactosuero y una mezcla teórica usando el criterio de relación C/N entre 10-30, en base a la bibliografía documentada.

Además del cálculo teórico de biogás de las muestras, los resultados se extrapolaron a los datos de la granja ADISFUER SL. para calcular la energía producida por cogeneración (combinación de calor y energía, CHP). El estiércol generado por dicha granja L es de 1,7 t/día. Se elige una eficiencia eléctrica de 30% y poder calorífico inferior (PCI) del metano de 9,96 kWh/m³

4.2.4. Análisis físicos y químicos

Para el cálculo teórico fueron necesarios los análisis expuestos en la tabla 4.1, como se puede observar a continuación:

Tabla 4.1 Análisis físicos y químicos para el cálculo de biogás teórico

Análisis	Nº de Réplicas			
Sólidos totales	3 por cada muestra.			
Sólidos volátiles	3 por cada muestra.			
Liofilización	100 g.			
Análisis elemental	2 por cada muestra.			

El liofilizador es un secador, deshidrata las muestras en estado sólido, para ello es necesario que la muestra esté congelada (sublimación de agua).

El analizador elemental cuantifica la composición de C, H, N, y S. Este combustiona la muestra a altas temperaturas (aproximadamente 1800°C), se determinan los productos de la combustión (mezcla de gases: CO₂, N₂, H₂O y SO₂), y se separan los elementos de los gases (C, H, N, S) para proporcionar porcentajes de estos respecto al peso de la muestra. Con la composición de estos elementos se pueden determinar relaciones C/N.

En las fotografías 4.2.2 y 4.2.3 se muestran un ejemplo de los análisis necesarios para determinar el cálculo teórico.



Fotografía 4.2.2. Liofilización de lactosuero



Fotografía 4.2.3. Desecador con muestras de lactosuero para ST y SV

4.3 Ensayo de biodegradabilidad

La determinación de este experimento se llevó a cabo de acuerdo con la metodología de la norma VDI 4630 de la Asociación Alemana de Ingenieros para "Fermentación de materiales orgánicos" (Verein Deutscher Ingenieure, 2016).

Se realizó un ensayo de degradación casi completa para ver los comportamientos de los sustratos y/o la mezcla de estos en una digestión anaerobia de forma discontinua o batch. Se trata de un ensayo por lotes con una sola carga inicial de muestras, la descarga se realizó cuando la producción de biogás fue menor de 0,5% de nueva formación de gas en 3 días.

4.3.1 Biomasas empleadas

Los sustratos empleados para la digestión en discontinuo fueron, gallinaza del 28/11/2017 y lactosuero de un nuevo muestreo en la Quesería Montesdeoca del día 21/02/2018. Se usó también, un inóculo (lodo de siembra), residuo procedente de la planta de biometanización del Complejo Ambiental de Salto del Negro de Las Palmas de Gran Canaria, que trata la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos y los lodos de depuradora de Gran Canaria. Este lodo digerido es bastante apto para inocular los sustratos por tener una diversa biocenosis. La recogida de la muestra fue el día 27/11/2017, (conservación a 4-5 °C). En la fotografía 4.3.1 se puede observar las biomasas empleadas para este ensayo.



Fotografía 4.3.1. Muestras para ensayo de biodegradabilidad (gallinaza, inóculo y lactosuero).

4.3.2 Materiales

Los equipos y materiales utilizados fueron los siguientes:

- Estufa de secado y esterilización. JP SELECTA. Modelo Conterm.
- Horno de mufla. CARBOLITE
- Batidora de cocina.
- Crisoles
- Balanza de precisión con 4 decimales. Mettler Ac 100
- desecador
- Baño termostático. Marca GRANT
- Frascos de vidrio de 1000ml y 500ml, con tapones GL
- Probetas de 500ml
- Calentador de tubos de ensayo (reactor) HI 839800-02
- Fotómetro multiparamétrico de sobremesa con medida de DQO HI83399;
 con Kit de reactivos para DQO de rango medio HI 94754B-25 MR.

4.3.3 Procedimiento experimental

Como primera parte del ensayo se realizó un montaje de degradación del inóculo (con material de laboratorio de forma artesanal), con la intención de aminorar el gas endógeno. El inóculo se puso a ¾ de su capacidad en

reactores de 1 L dentro de un baño termostático a 37°C, con tapones que tenían insertados mangueras para el desplazamiento del biogás, estos conectaban con dos líneas de frascos lavadores (agua) y terminaban su enlace en una probeta de 500 ml, se realizó una agitación una vez al día de forma manual. No se contabilizó de forma significativa la producción de biogás, ya que algunos reactores no estaban estancos, pero se determinó el consumo o disminución de los sólidos volátiles. Se separaron los reactores en los que se produjo biogás para usarlos de inóculo en las muestras del ensayo de biodegradabilidad. En la fotografía 4.3.2 se puede observar el montaje artesanal para la degradación del inóculo.



Fotografía 4.3.2. Montaje de degradación del inóculo.

Después de este procedimiento se realizó análisis de sólidos totales y sólidos volátiles de la gallinaza, el lactosuero y el inóculo; en el caso de la gallinaza ya se habían realizado para el estudio del biogás teórico, pero se hicieron nuevamente por la llegada nueva de lactosuero y para garantizar los análisis. En la tabla 4.2 se reflejan dichos análisis.

Tabla 4.2. Sólidos totales y sólidos volátiles de las muestras (%)

Muestra	ST ± *Ea	SV/ST ± Ea	
Gallinaza	38,55 ± 2,11	74,25 ± 1,38	
Lactosuero	8,13 ± 0,11	77,99 ± 0,09	
inóculo	5,12 ± 0,01	69,44 ± 0,16	

^{*}Ea= Error absoluto.

En el montaje del experimento de biodegradabilidad se utilizó la técnica de desplazamiento de volumen. Para ello se preparó 25 L de disolución de sosa al 2,5%. Las muestras a degradar se pesaron y se homogeneizaron en una batidora para introducirlas en reactores de 500ml. Los reactores se pusieron dentro un baño termostático a 37 °C. La co-digestión de las muestras se realizó con una relación C/N mayor de 10, esta relación se determina por un análisis elemental de los sustratos, y con una relación de sólidos volátiles de sustratos e inóculo ≤ 0,5 (el cumplimiento de esta relación es para prevenir que una cantidad elevada de sustrato respecto al inóculo pueda inhibir la degradación). En la tabla 4.3. se muestra la cantidad de muestras y sus réplicas, siendo la gallinaza representada como G, el lactosuero como L, y el inóculo como I.

Tabla 4.3. Composición de cada reactor de biodegradabilidad.

Muestras en cada reactor	Composición de la mezcla	Réplica de cada reactor	Cantidad de muestra en cada reactor	Relación C/N	SV _{sustrato} / ST _{inóculo} <0,5
*G + **I + Agua	24,2 7g de G + 90,80 g de agua destilada + 350 g de l	3	465,07 g	7,2	0,6
***L + I	109,55 g de L + 350 g de l	2	459,55 g	21,6	0,5
G + L + I + Agua	14,6 g de G + 43,8 g de L + 55 g de agua destilada + 350 g de I	3	463,4 g	10,2	0,5
I	450 g de l	2	450 g	-	-

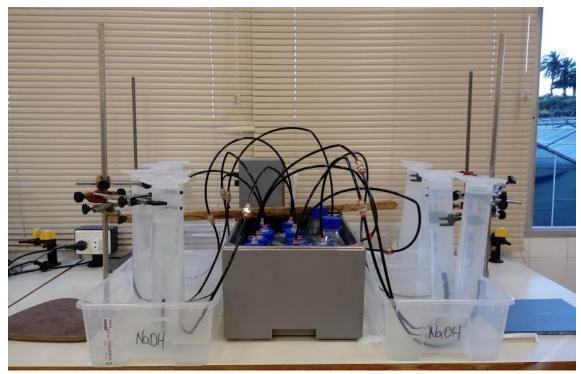
^{*}Gallinaza. ** Inóculo. *** Lactosuero.

Se realizó una última réplica de cada reactor para realizar análisis de parámetros de control.

Los reactores tenían mangueras insertadas para la conducción del biogás que llegaban al interior de probetas invertidas de 500 ml, rellenas de la disolución alcalina preparada, y a su vez sumergidas en una cuba con la misma solución. Se realizó una agitación manual de los reactores una vez al día.

La producción de biogás se contabilizó en volumen de metano, por ser el metano y el dióxido de carbono los mayores componentes de gas en una

digestión anaerobia, y el dióxido de carbono se omitió porque es soluble en hidróxido sódico. En la fotografía 4.3.3 se muestra el montaje del ensayo en discontinuo.



Fotografía 4.3.3. Montaje del ensayo de digestión anaerobia en discontinuo.

El volumen de metano producido se registró por desplazamiento del volumen de sosa, rellenándose las probetas de la disolución homogénea de las cubetas cada vez que fue necesario. La duración de este análisis fue 56 días para observar la producción casi completa de biogás de cada reactor.

4.3.4 Análisis físicos y químicos

De acuerdo a la bibliografía consultada, y la norma alemana que se usó como base para este ensayo, la digestión anaerobia debe controlarse con parámetros para pronosticar su adecuado proceso.

Se realizaron análisis de parámetros de control para las muestras réplicas de inicio sin degradación anaeróbica y para los reactores de

finalización de la degradación. En la tabla 4.4 se muestran dichos parámetros del control.

Tabla 4.4. Análisis físicos y químicos para determinar el adecuado proceso de la digestión en discontinuo.

Análisis	N⁰ de Réplicas
Sólidos totales	3 por cada muestra.
Sólidos volátiles	3 por cada muestra.
Alcalinidad	2 por cada muestra.
рН	2 por cada muestra.
Demanda química de oxígeno total (DQO₁)	2 por cada muestra.
Demanda química de oxígeno soluble (DQO _s)	2 por cada muestra.
Nitrógeno total	1 por cada muestra.
Nitrógeno amoniacal	1 por cada muestra.

Los análisis de nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, alcalinidad y pH se realizaron en las instalaciones del CSIC, en el departamento de Agrobiología y Medio Ambiente (grupo de Fertilidad de Suelos y Nutrición Vegetal).

Se calculó el amonio libre que es parte del nitrógeno amoniacal o nitrógeno inorgánico, dicho parámetro depende de la temperatura y del pH, se considera las condiciones del reactor para comprobar si su concentración afecta al proceso.

En la fotografía 4.3.4 se puede observar el análisis de sólidos totales y volátiles de las biomasas antes de la degradación anaeróbica en discontinuo.



Fotografía 4.3.4. Análisis de ST y SV de gallinaza inoculada, lactosuero, mezcla inoculada, lactosuero inoculado y gallinaza, respectivamente.

4.4 Ensayo en continuo

A través de este ensayo se pretende imitar las condiciones mecánicas y biológicas de una planta industrial a pequeña escala. Se diseñó un reactor de forma artesanal, el cual se operó en continuo, con régimen mesófilo. El ensayo tuvo un TRH de 60 días. De acuerdo a la norma alemana VDI 4630 se debe operar durante 1,5-2 el TRH, el cuál no se pudo completar debido a los problemas operacionales observados y que se describen en la sección 5.3.1. Al transcurrir el ensayo se fue variando la VCO hasta que el proceso se estabilizara y se terminó trabajando con una carga única.

4.4.1 Biomasas empleadas

Los sustratos utilizados fueron gallinaza y lactosuero. Al principio se llenó el digestor con inóculo. La recogida de las muestras se realizó en los siguientes sitios:

Complejo Ambiental de Salto del Negro (Ecoparque Gran Canaria Norte).-Localizada en el término municipal de Las Palmas de Gran Canaria (Las Palmas de Gran Canaria).

<u>Granja Adisfuer SL</u>.- Localizada en el término municipal de Puerto del Rosario (Fuerteventura).

<u>Granja Quesería Montesdeoca</u>.- Localizada en el término municipal de Adeje (Santa Cruz de Tenerife).

<u>Granja La Recova</u>.- Localizada en el término municipal de Arico (Santa cruz de Tenerife).

<u>Granja Cholucas</u>.- Localizada en el término municipal de Fasnia (Santa Cruz de Tenerife).

Las muestras de gallinaza y lactosuero se congelaron para su mejor conservación. El inóculo estuvo en refrigeración a 4-5°C. Se realizó una mezcla de las biomasas para la alimentación del digestor y de cada preparación de sustratos se guardó 200 ml para realizar análisis de parámetros de control. La fotografía 4.4.1 muestra la preparación de la mezcla de sustratos. Y en la tabla 4.5 se indican algunas características de la mezcla de los sustratos que se realizó. La mezcla de sustratos se representa como M, siendo numeradas por las veces que se ha realizado su preparación.



Fotografía 4.4.1 Preparación de la mezcla de sustratos

Tabla 4.5. Mezcla de sustratos

Sustrato. Preparación (2018). (dd/mm)	Gallinaza (granja). Muestreo (dd/mm/aa)	Lactosuero (granja). Muestreo (dd/mm/aa)	(granja). Muestreo de	
*M1 (10/05)	Adisfuer SL (28/11/17)	Quesería Montesdeoca (21/02/18)	1500	25% G ¹ + 75% L ²
*M2 (24/05)	2 (24/05) Adisfuer SL Quesería (28/11/17) Montesdeoca (21/02/18)		3288,6	25% G + 75% L
*M3 (07/06)	Adisfuer SL (28/05/18)	Quesería Montesdeoca (21/02/18)	1312,5	36% G + 64% L
*M4 (14/06)	Adisfuer SL (28/05/18)	Cholucas (13/06/18)	6157,6	36% G + 64% L
*M5 (11/07)	La Recova (04/07/18)	Cholucas (13/06/18)	6918	30% G + 70% L

¹ Gallinaza. ² Lactosuero. *Mezcla de sustratos, numeradas por las veces que se ha realizado su preparación.

4.4.2 Materiales

El reactor anaeróbico es un diseño de Ramos Suarez, J.L. y puede observarse en la fotografía 4.4.2. Los equipos y materiales utilizados fueron los siguientes:

Digestor anaeróbico en continuo

- Reactor anaeróbico: Tubo de PVC DN 200, capacidad de trabajo aprox.
 16L., tapón rosca hembra de PVC
- Agitador: Modelo mezcladora 544004, enchufe con temporizador programable, sargentos abrazaderas, vigas de madera.
- Control de temperatura: Baño termostático. Marca GRANT, depósito para circulación de agua de 20L (camisa reguladora de temperatura).
- Alimentación: Válvula de bola de PVC ¾ de pulgada con acoples, tubo de PVC ¾ de pulgada, embudo.
- Descarga: Válvula salida esfera DN15, probeta de 500ml

- Salida del biogás: Mangueras de aire comprimido, válvula de esfera, racordaje en Te y enchufes rápidos, Probeta de 500ml (válvula de seguridad sobrepresión).
- Medición de volumen de biogás: Ritter MilliGascounter MGC-1 PMMA, registrador de datos (datalogger).
- Gasómetro: Fitball antiexplosión
- Dispositivo de medición de gases múltiples: Multitec-Modelo 545
- Accesorios: Juntas de alta resistencia, de metal, silicona, etc.

<u>Análisis</u>

- Estufa de secado y esterilización. JP SELECTA. Modelo Conterm.
- Horno de mufla. CARBOLITE
- Batidora de cocina.
- Crisoles
- Balanza de precisión con 4 decimales. Mettler Ac 100
- desecador
- Calentador de tubos de ensayo (reactor) HI 839800-02
- Fotómetro multiparamétrico de sobremesa con medida de DQO HI83399;
 con Kit de reactivos para DQO de rango medio HI 94754B-25 MR.



Fotografía 4.4.2 Reactor anaeróbico en continuo

4.4.3 Procedimiento experimental

Montaje experimental

Se comenzó con el arranque del digestor anaeróbico en continuo el día 10/05/18, con un volumen de trabajo inicial de 13 L, y se programó un TRH de 32 días, pero por complicaciones en el sistema estos parámetros se modificaron.

El baño termostático se gradúo a 38°C, tenía un motor para impulsar y circular el agua a un depósito que hizo de camisa reguladora de temperatura, en el cual se introdujo el reactor (con 13 L de inóculo). En éste último se incorporó un agitador eléctrico que se sujetó con dos vigas de madera sujetas con sargentos (abrazaderas), se programó una agitación de 15 minutos cada 2 horas. El procedimiento para comprobar el arranque del digestor fue el de sumergir la manguera de salida de biogás en una probeta con 450 ml de agua. Al cuarto día (14/05/2018) se incorporó al sistema un caudalímetro de gas, y un gasómetro (tanque de gas). Más adelante se incorporó un registrador de datos al Caudalímetro (24/05/2018).

Para la alimentación diaria del digestor se procedió de la siguiente manera:

- Agitación durante unos minutos. De manera manual en caso de estar apagado el digestor; de lo contrario, detención del agitador.
- Descarga de digestato, con el mismo volumen de alimentación.
- Carga de todo el volumen de sustrato en el embudo.
- Apertura de llave de paso. Y cierre inmediato en cuanto termine de descender el sustrato.

A continuación, en la fotografía 4.4.3 se muestra la descarga de digestato y la alimentación del reactor.



Fotografía 4.4.3. Descarga y alimentación del reactor.

La primera carga orgánica se realizó el 11/05/2018 con 188 ml de sustrato (M1), la misma cantidad de carga se realizó los dos días siguientes. Luego se paró la alimentación porque no se observó producción de biogás en la probeta (burbujas de biogás) y más adelante se verificó que fue por falta de estanqueidad.

Ensayo en continuo

Cuando se comprobó la estanqueidad del reactor y comenzó la producción de biogás registrado en el caudalímetro se dio el inicio del ensayo en continuo. La temperatura del baño termostato fue constante, y la agitación también, salvo días puntuales de desestabilización del reactor (ver apartado 5.3.1). La alimentación y la descarga comenzaron de forma gradual y se realizó todos los días, a partir de la tercera semana se procedió a alimentar con un volumen constante de 200 ml de sustrato hasta la duración del ensayo (60 días). De igual forma se tuvo que disminuir el volumen de trabajo a 12 L. Una vez en semana se guardó 250 ml de muestra de digestato descargado (de dos días de descarga) para realizar análisis de parámetros de control. En el transcurso del ensayo se midió la composición de biogás del gasómetro y/o directamente de la salida del reactor, se realizaron 10 mediciones.

4.4.4 Análisis físicos y químicos

Como indicadores de estabilidad del proceso de la digestión en continuo se llevaron a cabo análisis de parámetros de control según la norma de aguas res*iduales Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1992). Estos análisis se realizaron durante el proceso de la digestión anaerobia para la mezcla de sustratos y digestatos. En la tabla 4.6 se muestran los distintos análisis realizados para los digestatos y los sustratos de alimentación. En este último no se realiza el análisis de alcalinidad.

Tabla 4.6. Indicadores de estabilidad del proceso en continuo.

Parámetros	Periodicidad	Nº de Réplicas para cada muestra.
ST	Semanal	3
sv	Semanal	3
рН	Semanal	2
DQO total	Quincenal	2
DQO soluble	Quincenal	2
Nitrógeno total	Quincenal	1
Nitrógeno amoniacal	Quincenal	1
Alcalinidad	Quincenal	2

Los análisis de sólidos totales, volátiles, la demanda química orgánica total y soluble se realizaron en el laboratorio de Producción Animal. Los análisis restantes se realizaron en las instalaciones del CSIC, en el departamento de Agrobiología y Medio Ambiente (grupo de Fertilidad de Suelos y Nutrición Vegetal).

4.5 Extrapolación de datos a escala de la granja

La cantidad de biogás (m³/día) obtenida del ensayo en continuo es la que determina la conversión en energía. Se usó una eficiencia eléctrica del 30%. Y para la conversión de biogás en energía térmica se usó una eficiencia térmica del 60%. Se suele usar una eficiencia eléctrica de 35% para unidades modernas, y para unidades más pequeñas puede estar entre 26-28%, y un 60% de eficiencia térmica, la caldera puede tener una eficiencia del 90% (Ramos et al., 2017).

La explotación ADISFUER SL. tiene 16.000 gallinas ponedoras, dispuestas en jaula. Según su registro de residuos genera 1,7 t/día de gallinaza.

Para el cálculo de conversión de energía se debe estimar la capacidad del reactor anaeróbico en la granja. Para ello se tomó las mismas condiciones de operación del ensayo en continuo. En la tabla 4.7 se muestran dichos parámetros.

Tabla 4.7. Parámetros para la extrapolación a la granja a partir del biogás teórico

Parámetro	Valor
TRH	60 días
C/N	≥10
Gallinaza	25%
Lactosuero	75%

4.6 Metodología de análisis físicos y químicos

Para los distintos análisis físicos y químicos de este trabajo fin de grado se realizaron los análisis detallados en la tabla 4.8, que se muestra a continuación:

Tabla 4.8. Indicadores de análisis físicos y químicos

Parámetros	Métodología				
Composición elemental	Combustión.				
ST	Estufa 105°C (24h). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1992).				
sv	Estufa 105°C (24h), mufla 550°C (1h). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1992).				
рН	Potenciometría				
DQO total	Colorimetría. Fotómetro marca HANNA instruments (HANNA instruments, Smithfield, RI 02917 EE.UU.), mediante una adaptación del método 410.4 de la U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency).				
DQO soluble	Colorimetría.				
	Para la determinación de la DQO _s de sustratos sólidos, estos son lixiviados durante dos horas a un ratio sustrato:agua 1:10 y centrifugados a 5100 rpm durante cinco minutos. Posteriormente el sobrenadante se filtra y sobre el filtrado se mide la DQO _s con el mismo método que el empleado para la DQO _t .				
Nitrógeno total	Método oficial Kjeldahl				
Nitrógeno amoniacal	Destilación alcalina y volumetría. Método oficial Kjeldahl sin fase de digestión ácida.				
Amonio libre	Cálculo. En función de la concentración de nitrógeno inorgánico, y las condiciones del reactor, pH y temperatura. $\frac{NH_3}{TNH_3} = \frac{1}{\left(1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-(0.09018 + \frac{2729.92}{T(K)})}}\right)}$				
Alcalinidad	Volumetría. Método propuesto por Ripley et al., (1986)				

Las fotografías 4.4.4 y 4.4.5 muestran análisis de nitrógeno y alcalinidad, respectivamente, realizadas en los laboratorios del IPNA, CSIC. Y en la fotogrfía 4.4.6 se muestra el análisis de DQO_t y DQO_s, realizadas en el laboratorio de Producción Animal de la Escuela Politecnica Superior-Sección de Ingeniería Agraria.



Fotografía 4.4.4. Destilación alacalina, en análisis de nitrógeno.



Fotografía 4.4.5. Análisis de alcalinidad.



Fotografía 4.4.6. Análisis de DQO (total y soluble).

4.7 Análisis estadístico

Se ha realizado un análisis estadístico de variables de biodegradabilidad para las muestras del ensayo en discontinuode, estas son:

- Producción de metano
- Rendimiento de metano
- Degradación de sólidos volátiles

Como se trata de muestras con pocos datos, se ha verificado homgeneidad de medias, de varianza, y normalidad. Y pruebas de nivel de significación.



5.1. Determinación de la producción teórica de biogás de los sustratos

El análisis elemental de las muestras determina que la gallinaza está compuesta por un 36,12% de carbono, 4,65% de hidrógeno, 5,03% de nitrógeno, sin presencia de azufre. Y para el lactosuero fueron 45,95% de carbono, 7,26% de hidrógeno, y 2,13% de nitrógeno, sin presencia de azufre. La composición centesimal de las muestras dio una relación de carbono y nitrógeno baja para la gallinaza, de 7,18. En cambio la relación C/N de, lactosuero es adecuada para un proceso de digestión anaerobia, de 21,57. Según Werner et al., (1989), una relación C/N de 8 inhibe la digestión anaerobia por excesiva formación de amoniaco, y debe estar comprendida entre 10 y 30. Flotats y Sarquella (2008) afirman que la gallinaza proveniente de gallinas ponedoras tiene un alto contenido de nitrógeno y sólidos que necesitan una dilución con agua para que no ocasione problemas de inhibición y manejo; por ello también, el lactosuero puede favorecer la aportación de agua en el proceso.

El principal objetivo del presente estudio es el del tratamiento de la gallinaza, de esta manera se intenta que la co-digestión tenga la mayor parte de este residuo. Por ello se escoge una relación de C/N entre lactosuero y gallinaza de 10,2. Lo más próximo al rango adecuado, siendo la menor cantidad posible de lactosuero. En la tabla 5.1.1 se muestran las cantidades de sólidos totales y volátiles de los sustratos, análisis elemental y la relación C/N elegida (>10).

Tabla 5.1.1. Sólidos totales, sólidos volátiles, y composición elemental de gallinaza y lactosuero.

Sustrato	ST (%)	SV/ST (%)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	C/N
Gallinaza	38,55	74,25	36,12	4,65	54,24	5,03	7,2
Lactosuero	8,13	77,99	45,95	7,26	44,66	2,13	21,6
25% G + 75% L	*15,74	*75,69	*39,93	*5,66	*50,53	*3,91	*10,2

La mezcla teórica está compuesta por un 25% de gallinaza (G), y un 75% de lactosuero (L). *Valores calculados.

La aplicación de la ecuación de Boyle de los sustratos, y la mezcla teórica de los sustratos reflejan las siguientes producciones teóricas de metano:

- Gallinaza: 331,14 L CH₄/kg SV, siendo este valor correspondiente al 32,62% del biogás
- Lactosuero: 591,18 L CH₄/kg SV, siendo este valor correspondiente al 51,75% del biogás
- Mezcla (25% gallinaza y 75% lactosuero): 434,98 L CH₄/kg SV, siendo este valor correspondiente al 40,8% del biogás

La producción de metano es mayor para el lactosuero que la gallinaza y la mezcla. La gallinaza se ve favorecida para una mayor producción de metano si se realiza una co-digestión con el lactosuero.

En la tabla 5.1.2 se muestran valores teóricos de otros estudios para distintos residuos.

Tabla 5.1.2. Otros residuos de producción teórica de biogás con Buswell, o Boyle.

Sustrato	L CH ₄ /kg SV	Observaciones de cálculo			
Estiércol ovino	336,6	Aplicación de la ecuación de Buswell			
Peladuras de papa	433,1	para carbohidratos, lípidos, proteínas y en el caso del estiércol también s			
Papa frita residual	825,8	contabilizó ácidos grasos volátiles (Lobato, 2012).			
Camada de pollos (seco)	544,05	Aplicación de Boyle. Al valor indicado			
Porcinos sólidos (seco)	641,88	le aplican un factor de corrección, para acercarse más a un valor real			
Estiércol de ternera para engorde	551,41	(Achinas y Euverink, 2016)			

Aunque se trate de distintos residuos, y hay mucha variabilidad en cuanto la composición de cada sustrato, los resultados teóricos obtenidos en el presente trabajo fin de grado se asemejan al cálculo de los residuos indicados en la tabla 5.1.2.

De acuerdo a Achinas y Euverink (2016), los valores teóricos con la ecuación de Buswell y Boyle son mayores que en un proceso real de digestión

anaerobia, ya que se asume que toda la biomasa se transforma en biogás, sin

tomar en cuenta la energía consumida por los microorganismos. Es un modelo

de predicción que puede ayudar en la toma de decisiones para realizar

estudios de digestión anaerobia.

Para extrapolar estos resultados con la gallinaza generada por la granja

ADISFUER SL. se mantuvo la proporción de mezcla.

La cantidad de metano que se puede producir con 1,7 t/día de gallinaza

en una co-digestión con lactosuero, de la misma proporción calculada, es de

352,28 m³/día de metano. Con un motor para cogeneración con 30% de

eficiencia eléctrica se produce 1052,62 kWh_e/día, con una potencia eléctrica

entregada de 43,86 kW_e.

5.2. Ensayo de biodegradablidad

5.2.1. Producción de metano

La degradación anaeróbica en discontinuo refleja los siguientes

resultados:

- Gallinaza: 282,08 L CH₄/kg SV

- Lactosuero: 691,92 L CH₄/kg SV

- Mezcla: 357,41 L CH₄/kg SV

Esta producción de metano obtenida resultó inferior al teórico de la

relación estequiométrica, exceptuando el lactosuero. La mezcla presenta un

valor intermedio entre la gallinaza y el lactosuero.

Flotats y Sarquella (2008) en un ensayo de biodegradabilidad,

suponiendo un 65% de metano, indican una producción de metano para

gallinaza de 272 L CH₄/kg SV. En un estudio para Tenerife de AINIA (2017) se

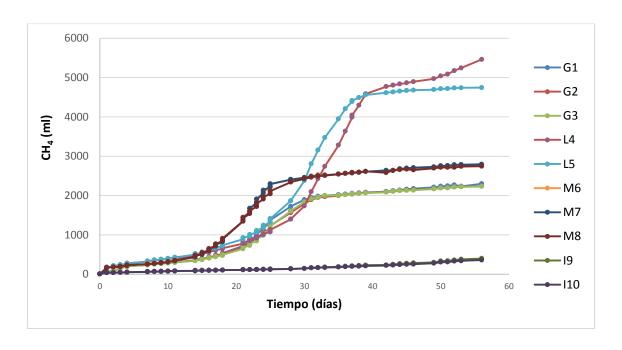
101

obtuvo 415,8 L CH₄/kg SV (660 L de biogás/kg SV con 63% de metano) para una mezcla de gallinazas de distintas granjas con una relación C/N de 4,6; y para el lactosuero 629 L CH₄/kg SV (850 L de biogás/kg SV con 74% de metano).

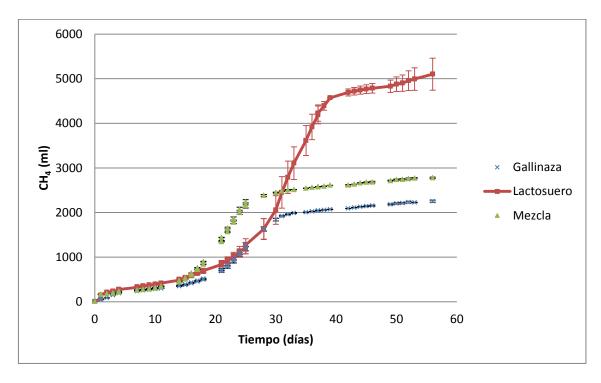
El rendimiento de metano para la gallinaza obtenido por Flotats y Sarquella (2008) se acerca más al que se obtuvo en el presente trabajo fin de grado. En cambio, el de AINIA (2017) fu superior en un 30%, pero el rendimiento de metano del lactosuero es semejante.

Como se ha indicado en la bibliografía para la digestión anaerobia de deyecciones ganaderas, los sustratos tienen características muy variables que dependen de muchos factores. Además, según Dublein y Steinhauser (2008), la composición en cuanto a carbohidratos, proteínas, lípidos, y la cantidad en se encuentran presentes cada una, va influir en el rendimiento de metano; así, un sustrato que contenga mayor cantidad de lípidos (menos elementos de oxígeno en su composición) va generar mayor cantidad de metano.

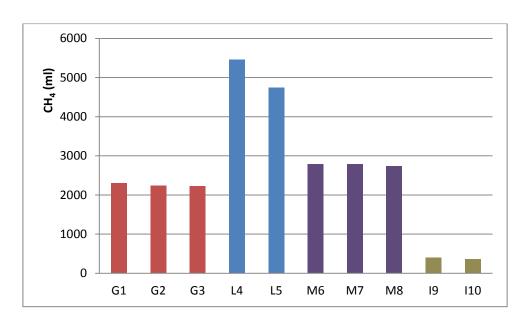
Por lo tanto, los resultados obtenidos parecen representativos comparando con otros estudios. En las gráficas 5.2.1, 5.2.2 se muestran la producción acumulada para las cuatro muestras y sus réplicas, y en las gráficas 5.2.3 y 5.2.4 puede verse la producción final de dichas muestras. Siendo la gallinaza inoculada, los reactores G1, G2, y G3, los reactores de lactosuero inoculado L4 y L5, los reactores de la mezcla de sustratos inoculada son M6, M7, y M8; y los reactores de inóculo son I9, e I10.



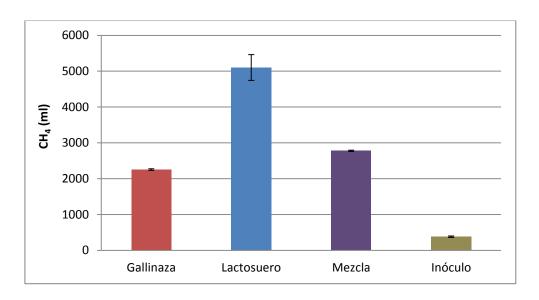
Gráfica 5.2.1. Producción de metano acumulado a lo largo del tiempo de experimentación (56 días).



Gráfica 5.2.2. Producción de metano acumulado de cada sustrato



Gráfica 5.2.3. Producción final de metano para cada muestra.



Gráfica 5.2.4. Producción final de metano para cada sustrato e inóculo.

5.2.2. Biodegradabilidad

Producción de metano

En la Tabla 5.2.1 se muestran algunos estadísticos descriptivos de la variable "Producción de metano". Así se recoge el tamaño de la muestra (N), la

media muestral, los valores mínimo y máximo, la desviación estándar, el error estándar y los límites del intervalo de confianza para la media al 95%.

Tabla 5.2.1. Estadísticos descriptivos. Producción de metano (ml)

Muestra	³ N	Media	Mín.	Máx.	*Desvest.	**SEM.		e confianza edia (95%)
Muestra	IN		IVIIII.	iviax.	Desvesi.		Límite inferior	Límite superior
¹ G.	3	2255	2.230	2.300	39,05	22,54	2.157,99	2.352,01
² L.	2	5102	4.744	5.460	506,29	358	553,18	9.650,82
Mezcla	3	2778,33	2.745	2.795	28,86	16,67	2.706,62	2.850,04

^{*}Desviación estándar. ** Error estándar de la media. ¹ Gallinaza. ² Lactosuero. ³ Número de muestras.

Para contrastar la hipótesis nula de homogeneidad de varianzas, se aplicó el test de Levene. En la tabla 5.2.2 se recogen los valores asociados a este test. Como se observa, al 5% de nivel de significación, se rechaza hipótesis nula de igual de varianzas.

Tabla 5.2.2. Test de homogeneidad de varianzas de Levene

Estadístico de Levene	g.l. 1	g.l. 2	p-valor
665,241	3	6	0

Para contrastar la hipótesis nula de normalidad, se aplicó el test Shapiro Wilk. En la tabla 5.2.3 se muestran los valores asociados a este test.

Tabla 5.2.3. Prueba de normalidad

	Shapiro Wilk				
	Estadístico gl p-valo				
Producción de metano	0,753	8	0,009		

Al 5% de nivel de significación se rechaza la hipótesis nula de normalidad de los datos.

Al no cumplirse las hipótesis necesarias, no se puede usar el análisis de la varianza y se optó por la aplicación del test no paramétrico de Kruskall-Wallis.

En la tabla 5.2.4 se muestran los valores asociados con el estadístico de Kruskall-Wallis. Al 5% de nivel de significación existen diferencias en la producción media de metano obtenida por Gallinaza, Lactosuero y Mezcla.

Tabla 5.2.4. Prueba de Kruskall-Wallis

	Estadístico	g.l.	p-valor
Producción de metano	6,325	2	0,042

La aplicación del contraste de comparaciones múltiples de Dunn permite identificar dónde se encuentran estas diferencias. En la Tabla 5.2.5 se recogen los resultados obtenidos al aplicar este contraste.

Tabla 5.2.5. Comparaciones múltiples. Producción de metano

	Mucatra	NI	Subconjuntos		
	Muestra	IN	1	2	
Dunn	Gallinaza	3	2255		
	Mezcla	3	2778,33	2778,33	
	Lactosuero	2	5102	5102	

Se han identificado dos subconjuntos. Al primero pertenecen la gallinaza, el lactosuero y la mezcla. Al segundo pertenecen la mezcla y el Lactosuero. La menor producción media de metano se obtiene con la gallinaza y la mayor con el lactosuero. Aunque los resultados muestran diferencias en la producción de metano, no se puede hablar de diferencias significativas estadísticamente.

Degradación de Sólidos Volátiles (SV).

En la Tabla 5.2.6 se muestran algunos estadísticos descriptivos de la variable "Degradación de SV". Así se recoge el tamaño de la muestra (N), la media muestral, los valores mínimo y máximo, la desviación estándar, el error estándar y los límites del intervalo de confianza para la media al 95%.

Tabla 5.2.6. Estadísticos descriptivos. Degradación de SV (%)

N	Media	Mínimo	Máximo		Error	confiar	valo de nza para ia (95%)	
					estándar	estándar	Límite inferior	Límite superior
Gallinaza	3	40,60	39,42	41,55	1,08	0,63	37,91	43,30
Lactosuero	2	68,92	68,14	69,7	1,10	0,78	59,01	78,83
Mezcla	3	49,97	48,16	51,27	1,62	0,93	45,95	53,99

Para contrastar la hipótesis nula de homegeneidad de varianzas, se aplicó el test de Levene. En la tabla 5.2.7. se recogen los valores asociados a este test. Como se observa, al 5% de nivel de significación, no puede rechazarse la hipótesis nula de igual de varianzas.

Tabla 5.2.7. Test de homogeneidad de varianzas de Levene

Estadístico de Levene		g.l. 1		g.l. 2		p-valor
	0,629		2		5	0,571

Para contrastar la hipótesis nula de normalidad, se aplicó el test de Shapiro Wilk. En la tabla 5.2.8 se muestran los valores asociados a este test.

Tabla 5.2.8. Prueba de normalidad

	Shapiro-Wilk Estadístico g.l. p-valor					
Degradación SV (%)	0,847	8	0,09			

Al 5% de nivel de significación no puede rechazarse la hipótesis nula de normalidad de los datos. Puede usarse, por tanto, el estadístico F de Fisher Snedecor para contrastar la hipótesis nula de igualdad de medias.

En la tabla 5.2.9 se muestra el análisis ANOVA. Al 5% de nivel de significación existen diferencias en la degradación media de SV obtenida por la gallinaza, lactosuero y mezcla. La aplicación de un contraste de comparaciones múltiples permite identificar dónde se encuentran estas diferencias. En la Tabla 5.2.10 se recogen los resultados obtenidos al aplicar el contraste de comparaciones múltiples de Tukey. Se observa que todas las diferencias son estadísticamente significativas al 5% de nivel de significación.

Tabla 5.2.9. ANOVA. Degradación de SV (%)

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	p-valor
Entre grupos	969,379	2	484,689	275,212	0
Dentro de grupos	8,806	5	1,761		
Total	978,185	7			

Tabla 5.2.10. Comparaciones múltiples. Degradación de SV (%)

	(I) Muestra	(J) Muestra	Diferencia (I-J)	Error estándar	p-valor
Callinara	Gallinaza	Lactosuero	-28,31667 [*]	1,21145	0
	Gallinaza	Mezcla	-9,37000 [*]	1,08356	0,001
Tukov	Tukey Lactosuero	Gallinaza	28,31667*	1,21145	0
HSD		Mezcla	18,94667 [*]	1,21145	0
	Mezcla	Gallinaza	9,37000*	1,08356	0,001
		Lactosuero	-18,94667 [*]	1,21145	0

Por último, en la tabla 5.2.11 se muestran los subconjuntos que presentan una degradación media de SV homogénea. Se han identificado tres subconjuntos (uno por tratamiento). Así, con la gallinaza, se obtiene la menor degradación de SV y, con el lactosuero, la mayor. La mezcla ocupa un lugar intermedio entre estos dos.

Tabla 5.2.11. Subconjuntos homogéneos. Degradación de SV

	Muestra	Augstra N Subco			3
	Muestia	IN	1	2	3
T. d	Gallinaza	3	40,6033		
Tukey HSD ^{a,b}	Mezcla	3		49,9733	
TIOD	Lactosuero	2			68,92

Rendimiento de metano

En la Tabla 5.2.12 se muestran algunos estadísticos descriptivos de la variable "Rendimiento de metano". Así se recoge el tamaño de la muestra (N), la media muestral, los valores mínimo y máximo, la desviación estándar, el error estándar y los límites del intervalo de confianza para la media al 95%.

Tabla 5.2.12.- Estadísticos descriptivos. Rendimiento de metano (ml/g SV)

	N	Media	Mínimo	Máximo	Máximo Desviación		confiar	valo de nza para ia (95%)
					estándar	estándar	Límite inferior	Límite superior
Gallinaza	3	282,08	278,48	288,55	5,62	3,25	268,11	296,04
Lactosuero	2	691,92	640,39	743,46	72,88	51,54	37,09	1346,76
Mezcla	3	357,41	352,62	359,81	4,16	2,40	347,09	367,74
Inóculo	2	21,47	20,54	22,39	1,31	0,93	9,69	33,24

Para contrastar la hipótesis nula de homegeneidad de varianzas, se aplicó el test de Levene. En la tabla 5.2.13 se recogen los valores asociados a este test. Como se observa, al 5% de nivel de significación, se rechaza la hipótesis nula de igual de varianzas.

Tabla 5.2.13. Test de homogeneidad de varianzas de Levene

Estadístico de Levene	g.l. 1	g.l. 2	p-valor
680,789	3	6	0,000

Para contrastar la hipótesis nula de normalidad, se aplicó el test Shapiro Wilk. En la tabla 5.2.14 se muestran los valores asociados a este test.

Tabla 5.2.14. Prueba de normalidad

	Shapiro Wilk				
	Estadístico g.l. p-valor				
Rendimiento de metano	0,753	8	0,009		

Al 5% de nivel de significación se rechaza la hipótesis nula de normalidad de los datos.

Al no cumplirse las hipótesis necesarias, no puede usarse el Análisis de la varianza y optamos por la aplicación del test no paramétrico de Kruskall-Wallis.

En la tabla 5.2.15 se muestran los valores asociados con el estadístico de Kruskall-Wallis. Al 5% de nivel de significación existen diferencias en el Rendimiento medio de metano obtenido por la gallinaza, lactosuero, mezcla e inóculo.

Tabla 5.2.15. Prueba de Kruskall-Wallis

	Estadístico	g.l.	p-valor
Degradación de SV	9,452	3	0,024

La aplicación del contraste de comparaciones múltiples de Dunn permite identificar dónde se encuentran estas diferencias. En la Tabla 5.2.16 se recogen los resultados obtenidos al aplicar este contraste.

Tabla 5.2.16. Comparaciones múltiples. Rendimiento de metano

	Mucetro	NI	Subconjuntos		
	Muestra	IN	1	2	
	Inóculo	2	21,465		
Dunn	Gallinaza	3	282,07	282,07	
Dunn	Mezcla	3	352,62	352,62	
	Lactosuero	3		640,39	

Se han identificado dos subconjuntos. Al primero pertenecen el inóculo, la gallinaza y la mezcla. Al segundo pertenecen la gallinaza, la mezcla y el lactosuero. El menor Rendimiento medio de metano se obtiene con el inóculo y el mayor con el lactosuero. No obstante, no existen diferencias estadísticamente significativas entre los rendimientos medios del lactosuero, la gallinaza y la mezcla.

5.2.3. Resto de parámetros de control

<u>рН</u>

El pH de inicio de las distintas muestras fue menor de 8,5, y mayor que 6. El pH final fue menor de 8,5, exceptuando los reactores de inóculo; y mayor de 6. De acuerdo a San Miguel y Gutiérrez (2015), la digestión anaerobia se puede inhibir a pH fuera del rango de 6-8,5. Mientras Varnero (2011) indica que pH superiores a 8 puede afectar en la composición del biogás. Por tanto, con la producción continua de biogás, y los valores de pH, se puede decir que no hubo inhibición del proceso. En la tabla 5.2.17 se muestra el pH de las distintas muestras.

Tabla 5.2.17.. Análisis de pH de las muestras

Muestras	pH inicio	Muestras	pH final	Media pH final
		G1	8,21	
Gallinaza	7,53	G2	8,16	8,16
		G3	8,10	
		L4	8,03	
Lactosuero	6,86	L5	7,85	7,94
		M6	8,12	
Mezcla	7,43	M7	8,01	8,02
		M8	7,93	
		19	8,67	
Inóculo	7,91	I10	8,44	8,56

<u>Alcalinidad</u>

Las muestras de inicio no presentaron una buena relación de ácidos grasos volátiles con alcalinidad, exceptuando la gallinaza. De acuerdo a San Miguel y Gutiérrez (2015) el ratio de alcalinidad intermedia y parcial es óptimo en 0,1, y no debe superar 0,3-0,4, de lo contrario se necesitaría aportar bases o disoluciones amortiguadoras. Y comprobando la generalización por Flotats et al. (2016) para las deyecciones ganaderas, la gallinaza tiene capacidad tampón. Y el inóculo se encuentra en nivel óptimo de alcalinidad.

Las muestras del final de ensayo mostraron una capacidad tampón aceptable, lo cual indica el proceso estable de la digestión anaerobia con un consumo equilibrado de los ácidos grasos volátiles. En la tabla 5.2.18 se muestran los resultados obtenidos del análisis de alcalinidad.

Tabla 5.2.18. Resultados de análisis de alcalinidad, en mg CaCO₃/L

	Inicio					Final				
Muestra	AP	Al	АТ	$\frac{AI}{AP}$	Muestra	AP	Al	AT	$\frac{AI}{AP}$	
C-III					G1	13.750,0	2.183,3	15.933,3	0,2	
Galli- naza	10.170,8	3.552,1	13.722,9	0,3	G2	12.725,0	2.300,0	15.025,0	0,2	
Huzu						G3	12.500,0	1.800,0	14.300,0	0,1
Lacto-	6.861,9	4.239,3	11.101,2	0,6	L4	11.500,0	1.250,0	12.750,0	0,1	
suero	0.801,9	4.239,3	11.101,2	0,6	L5	10.429,6	2.261,1	12.690,7	0,2	
					M6	12.300,0	2.583,3	14.883,3	0,2	
Mezcla	8.840,9	4.059,1	12.900,0	0,5	M7	12.408,3	3.091,7	15.500,0	0,2	
					M8	12.376,4	2.243,1	14.619,5	0,2	
Inóculo	12.750,0	1.681,8	14.431,8	0,1	19	14.609,8	2.884,5	17.494,3	0,2	
	12.730,0	1.001,0	14.431,0	0,1	I10	15.181,8	3.040,9	18.222,7	0,2	

<u>Nitrógeno</u>

ΕI nitrógeno orgánico е inorgánico necesario es microorganismos, y se debe seguir un control de estos parámetros ya que parte del nitrógeno inorgánico, en concreto, el amonio libre o amoniaco es perjudicial para las arqueas metanogénicas acetoclásticas, y a partir de 550 mg/L, en régimen termófilo pueden inhibir hasta el 50% de la metanogénesis. Este parámetro depende del pH y la temperatura para que se encuentre en mayor o menor cantidad en el medio (Solera et al., 2014). Por ello se cuantifica a partir de los análisis de nitrógeno y considerando las condiciones del reactor. En las tablas 5.2.19 y 5.2.20 se muestran los resultados de nitrógeno total e inorgánico, respectivamente, para las distintas muestras.

Tabla 5.2.19. Resultados de análisis de nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno inorgánico

Inicio			Final					
Muestras	NTK (g/L)	NTA (mg/L)	Muestras	NTK (g/L)	NTA (mg/L)	Media NTK (g/L)	Media NTA (mg/L)	
			G1	6,24	5.684			
Gallinaza	6,66	6.188	G2	6,57	5.712	6,43	5.712	
			G3	6,49	5.740			
Lactosuero	6,62	5.208	L4	6,05	4.844	6,16	4.648	
Lactosuero	0,02	3.206	L5	6,27	4.452	0,10	4.046	
			M6	5,56	6.216		E 000 CC	
Mezcla	7,14	4.970	M7	5,48	5.908	5,49	5.898,66	
			M8	5,42	5.572			
Inóculo		5.488	19	6,15	5.572	6,03	5.082	
inoculo	12,02	3.488	I10	5,91	4.592	0,03	5.082	

Tabla 5.2.20. Concentraciones de amoniaco de las distintas muestras, en mg/L

Inicio		Final		
Muestras NH ₃		Muestras	NH ₃	
Gallinaza	314,05	Gallinaza	1.060,79	
Lactosuero	58,86	Lactosuero	561,58	
Mezcla	202,47	Mezcla	836,39	
Inóculo	623,84	Inóculo	1.851	

La concentración de amonio libre (amoniaco) fue mayor para la gallinaza y el inóculo sin digestión anaeróbica, y menores para la mezcla y el lactosuero. Mientras al final del ensayo del ensayo fue la gallinaza quien presentó mayor cantidad de amoniaco, y en su mezcla con el lactosuero se vio una pequeña reducción de este parámetro.

En una compilación de varios estudios de diferentes residuos en digestión anaeróbica, Solera et al., (2014) afirman que un dato inhibitorio es muy variable, y que puede oscilar entre 2,5-16 g N-NH₄/L, desde una reducción de metano hasta la inhibición completa del proceso.

Se puede corroborar que el proceso de este ensayo en discontinuo fue estable, ya que hubo producción continua de metano, además de que se comprobó una buena capacidad tampón del sistema.

Demanda Química de Oxígeno (DQO).

En las muestras influentes se observa que el lactosuero tiene mayor materia orgánica total y soluble que la gallinaza, y la mezcla; el inóculo presenta mayor cantidad de materia orgánica total respecto a todas muestras, pero menor materia orgánica soluble que todas las muestras. Por último la gallinaza en co-digestión con lactosuero (mezcla) se ve favorecida con un aumento de materia orgánica soluble.

En la tabla 5.2.21 se muestran los resultados de los análisis de DQO total y soluble para las distintas muestras influentes.

Tabla 5.2.21. Resultados de análisis de DQO de las muestras influentes, en mg O₂/L

Inicio							
Muestras DQO _t DQO _s %DQO _s /DQO _t							
Gallinaza	66.100	12.390	18,74				
Lactosuero	77.800	18.210	23,41				
Mezcla	63.150	14.390	22,78				
Inóculo	80.650	10.970	13,6				

Las muestras efluentes de gallinaza e inóculo presentaron mayor degradación en materia orgánica total respecto a su estado inicial por presentar mayor materia orgánica soluble al final de ensayo. Esto puede indicar su capacidad de degradación con la digestión anaerobia. Respecto al lactosuero y la mezcla, mostraron una buena aptitud en el consumo de materia orgánica soluble, posiblemente para su conversión en mayor cantidad de biogás. La degradación anaeróbica de la gallinaza no muestra reducción de materia orgánica soluble respecto antes de su degradación, lo mismo para el blanco (inóculo), esto puede indicar menor potencial de producción de biogás respecto

a los sustratos de lactosuero y la mezcla. En las tablas 5.2.22 y 5.2.23 se muestran los resultados de los análisis de DQO_t y DQO_s, respectivamente, para los digestatos efluentes, y su reducción de materia orgánica para el lactosuero y la mezcla.

Tabla 5.2.22. Resultados de análisis de DQO de las muestras influentes

	Final							
Muestras	DQO _t (mg O ₂ /L)	DQO _s (mg O ₂ /L)	Media de DQO _t (mg O ₂ /L)	Media de DQO _s (mg O ₂ /L)	DQO _s /DQO _t (%)			
G1	61.000	10.450			15,72			
G2	62.750	8.540	60.333	9.483				
G3	57.250	9.460						
L4	53.000	9.600	54.575	9.210	16,88			
L5	56.150	8.820	54.575	9.210				
M6	55.600	10.250			15,92			
M7	40.050	6.740	50.300	8.010				
M8	55.250	7.040						
19	47.150	13.380	44.900	12.925	28,79			
l10	42.650	12.470	44.300	12.925				

Tabla 5.2.23. Demanda química de oxígeno degradada, en mg O₂/L

Muestras	DQOt degradada (inicio-final)	DQOs degradada (inicio-final)
Gallinaza	5.767	-
Lactosuero	23.225	9.000
Mezcla	12.850	6.380
Inóculo	35.750	-

De acuerdo a Flotats y Sarquella (2008), los purines de cerdo pueden tener una DQO entre 8-150 g O₂/kg, dicha variabilidad se debe a la alimentación del animal, edad, método de manejo del residuo. La gallinaza en estudio y su mezcla con lactosuero se parecen a la DQO de purines, por estar dentro del rango citado.

5.3. Ensayo en continuo

5.3.1. Condiciones de operación y problemas operacionales

Sustratos

En la tabla 5.3.1 se muestra la caracterización de las alimentaciones introducidas en los 60 días de ensayo.

Tabla 5.3.1 Caracterización de los sustratos

Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5	Promedio
%ST	14,82	15,33	13,18	11,72	12,16	13,4
%SV/ST	77,78	74,46	71,56	76,68	78,83	75,9
pH	4,9	4,87	5,15	5,13	4,99	5,0
Nitrógeno total (g/L)	8,89	8,69	8,61	7,98	7,7	8,4
Nitrógeno inorgánico (mg/L)	1.988	1.904	3.108	3.248	1.988	2.247,2
Nitrógeno libre (mg NH ₃ /L)	0,20	0,18	0,56	0,56	0,25	0,29
DQO total (mgO2/L)	260.000	185.750	254.500	306.500	162.250	233.800

Velocidad de Carga Orgánica (VCO)

La carga orgánica es la aportación de sólidos volátiles al digestor, expresada como g SV/(L_{digestor}*día), y determina la carga introducida al digestor que es susceptible de convertirse en biogás. A continuación, en la tabla 5.3.2 se refleja la VCO durante este periodo experimental:

Tabla 5.3.2. Carga orgánica del proceso en continuo, medido en g SV(L_{digestor}*dia).

Sustrato	%SV	L Reactor	g SV(/L* día) = (reactor)
M1	11,49		1,91
M2	11,27	12	1,88
M3	9,43		1,57
M4	8,99		1,50
M5	9,58		1,60
Promedio	10,15		1,69

<u>TRH</u>

El tiempo de retención hidráulico fue el siguiente, una vez se estabilizaron las condiciones en el reactor.

$$TRH = \frac{12L \ (volumen \ de \ trabajo \ del \ reactor)}{0, 2L/día \ de \ influente} = 60 \ días$$

V introducido y descarga

El volumen de alimentación o carga del influente fue de 200ml/día, y el volumen de descarga fue de la misma cantidad. Como se citó en la bibliografía, una baja velocidad de carga orgánica da tiempos de retención hidráulica elevados. Este fue el caso del presente trabajo fin de grado, debido a los problemas operacionales que se detallan en las siguientes secciones.

<u>Agitación</u>

La agitación fue mecánica, de velocidad intermedia, de manera programada (15 minutos/2 horas). Hubo días puntuales de formación de espuma en la cabeza del reactor, como se explica en el siguiente apartado (problemas operacionales), en los que se procedió a una agitación de velocidad alta para intentar disminuir la espuma.

Problemas operacionales

El proceso en continuo tuvo días de inestabilidad por la formación de espumas en el reactor, en especial, al sexto día del tratamiento el reactor se desbordó, causando un parón del proceso, por el cuál no se realizó la alimentación ése día. Sin embargo se realizó la descarga y/o disminución de volumen de trabajo a 12 L.

De acuerdo Kougias et al., (2014) la generación de espuma suele ser común en plantas de biogás, y suele ser a causa de sobrecargas orgánicas en el digestor. Por lo cual este pudo ser el caso del presente estudio.

La producción de biogás continuó favorablemente observándose la estabilización gradual del reactor. Inusualmente se produjo espuma pero sin volver a perjudicar el proceso. En la fotografía 5.3.1 que se muestra a continuación se puede observar la espuma generada en el reactor y también su estado sin espuma.



Fotografía 5.3.1. Cabeza de reactor, con espuma a la izquierda, sin espuma a la derecha.

También hubo obstrucción por digestato seco en la llave de descarga; excepcionalmente se realizó la descarga con agitación del reactor. Algunos días se observó que el digestato descargado estaba ligeramente espumoso, con esta situación se esperó 24 horas para contabilizar el volumen real de descarga. En general, el proceso de la digestión anaerobia siguió en marcha y de forma estable con producción continua de biogás hasta el final del ensayo. En la tabla 5.3.3 se muestran, en detalle, los días de problemas operacionales, las causas de ello, y algunas observaciones.

Tabla 5.3.3. Problemas operacionales puntuales del proceso en continuo.

Fecha	Problemas operacionales	Observaciones o decisiones tomadas.
29/05/2018	Desbordamiento del reactor causando un paro en la producción de metano.	Disminución del volumen de trabajo.
02/06/2018 y 03/06/2018	Sin descarga del reactor. Pero se realizó la alimentación.	*En los siguientes días se realizó mayor volumen de descarga de forma gradual, correspondiente a estos dos días.
05/06/2018 y 06/06/2018	No se produjo biogás del 05/06/2018 al 06/06/2018, y en este último no se pudo realizar descarga.	Fallo operacional en la llave de alimentación, se quedó abierta por lo que hubo fugas de biogás. Se realizó la alimentación.
12/06/2018	Formación de espuma en la cabeza del reactor. No se realizó la alimentación.	No se realizó la alimentación para no provocar más formación de espuma. *Se realizó descarga del reactor en mayor volumen de forma gradual en los siguientes días.
08/07/2018	Sin descarga del reactor.	Obstrucción de la llave de descarga.
13/07/2018	Sin descarga del reactor.	No se pudo efectuar la descarga, ni con la ayuda del agitador y no se observó ninguna obstrucción en la llave de efluente para digestato. *La descarga correspondiente se realizó de forma gradual, y a partir de esto se observó estabilidad en los siguientes digestatos descargados.

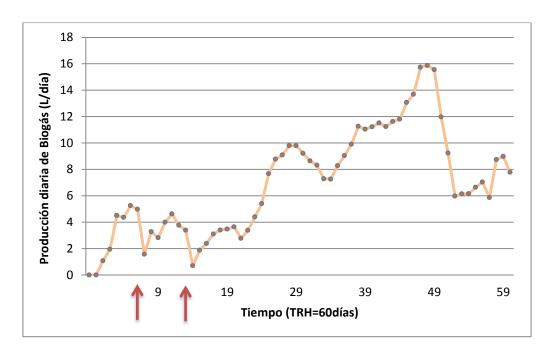
^{*}Las descargas no realizadas se compensaron controlando en volumen los días posteriores, de forma gradual, para mantener el volumen de trabajo.

5.3.2. Producción de biogás y metano

En la tabla 5.3.4 se muestra la producción de biogás contabilizado por el caudalímetro. Esta misma información se observa en la gráfica 5.3.1, en esta última se puede observar los problemas operacionales más significativos en el proceso, que fue el desbordamiento del digestor por formación de espuma, y el fallo operacional de quedarse abierta la llave de alimentación repercutiendo en la producción de biogás (falta de estabilización y falta de estanqueidad, respectivamente), correspondientes a los días 7 y 14 del TRH. La producción máxima de biogás corresponde al día 48 del TRH, con 15,87 L/día.

Tabla 5.3.4. Producción diaria de biogás a lo largo del ensayo en continuo.

	Biogás		Biogás		Biogás
Día	(L/día)	Día	(L/día)	Día	(L/día)
23/05/2018	1,07	13/06/2018	3,38	04/07/2018	11,62
24/05/2018	1,95	14/06/2018	4,39	05/07/2018	11,81
25/05/2018	4,50	15/06/2018	5,40	06/07/2018	13,06
26/05/2018	4,36	16/06/2018	7,67	07/07/2018	13,69
27/05/2018	5,25	17/06/2018	8,77	08/07/2018	15,73
28/05/2018	4,98	18/06/2018	9,09	09/07/2018	15,87
29/05/2018	1,57	19/06/2018	9,79	10/07/2018	15,55
30/05/2018	3,28	20/06/2018	9,79	11/07/2018	11,97
31/05/2018	2,82	21/06/2018	9,21	12/07/2018	9,24
01/06/2018	4,00	22/06/2018	8,64	13/07/2018	5,98
02/06/2018	4,62	23/06/2018	8,31	14/07/2018	6,14
03/06/2018	3,76	24/06/2018	7,29	15/07/2018	6,15
04/06/2018	3,39	25/06/2018	7,26	16/07/2018	6,64
05/06/2018	0,70	26/06/2018	8,28	17/07/2018	7,04
06/06/2018	1,87	27/06/2018	9,04	18/07/2018	5,86
07/06/2018	2,39	28/06/2018	9,90	19/07/2018	8,74
08/06/2018	3,10	29/06/2018	11,26	20/07/2018	8,98
09/06/2018	3,41	30/06/2018	11,03	21/07/2018	7,78
10/06/2018	3,47	01/07/2018	11,23	22/07/2018	4,15
11/06/2018	3,65	02/07/2018	11,51		
12/06/2018	2,77	03/07/2018	11,23		



Gráfica 5.3.1. Producción diaria de biogás

Las mediciones de la composición de biogás se realizaron desde el gasómetro o a veces directamente del reactor. En la tabla 5.3.5 se muestran dichos valores:

Tabla 5.3.5. Composición de biogás del ensayo en continuo, en porcentaje

Día	CH₄	CO ₂	H₂S	02	Lugar de medición
04/06/2018	60,26	39,67	0,0729	0	Gasómetro
07/06/2018	17,8	7	0,005	15,9	Gasómetro
04/06/2018	36,8	0	4	17,5	Gasómetro
20/06/2018	64	30	0,21	1,7	Reactor
22/06/2018	64,8	32	0,018	1,1	Reactor
03/07/2018	61	34	0,066	1	Gasómetro
06/07/2018	67,4	12	0,0046	5,6	Gasómetro
06/07/2018	62,5	33	0,0164	0,9	Reactor
20/07/2018	48,6	43	0,0037	1,8	Reactor

Los datos representativos son de las mediciones del reactor, ya que se debe considerar las condiciones ideales, sin pérdida o contaminación del biogás. A continuación, en la tabla 5.3.6 se excluyen las mediciones del gasómetro.

Tabla 5.3.6. Composición de biogás directamente del reactor, en porcentaje

Día	CH₄	CO ₂	H ₂ S	O ₂	Lugar de medición
20/06/2018	64	30	0,210	1,700	Reactor
22/06/2018	64,8	32	0,018	1,100	Reactor
06/07/2018	62,4	33	0,016	0,900	Reactor
20/07/2018	48,6	43	0,004	1,800	Reactor
Promedio	59,95	34,5	0,062	1,375	

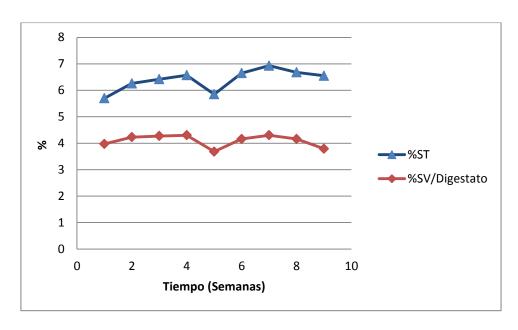
Se puede observar que la producción de biogás tiene un 60% de metano en promedio.

5.3.3. Biodegradabilidad

En la tabla 5.3.7. se muestra los sólidos volátiles de los efluentes digestatos. Y en la gráfica 5.3.2 se muestran estos mismos datos. Semana a semana la degradación de sólidos volátiles indica cierta estabilidad de degradación, aunque no se haya traducido en un valor constante de biogás, que pudo haberse debido a las espumas generadas en el reactor.

Tabla 5.3.7. Resultados de sólidos totales y volátiles de los digestatos

Digestato. Semana	%ST	%SV/ST	%SV/Digestato
D. 1	5,7	69,73	3,97
D. 2	6,26	67,59	4,23
D. 3	6,42	66,5	4,27
D. 4	6,57	65,52	4,3
D. 5	5,85	62,94	3,68
D. 6	6,65	62,65	4,16
D. 7	6,93	62,03	4,3
D. 8	6,68	62,27	4,16
D. 9	6,55	57,85	3,79
Promedio	6,40	64,12	4,10



Gráfica 5.3.2. Degradación de Sólidos totales y volátiles.

5.3.4. Otros parámetros analíticos

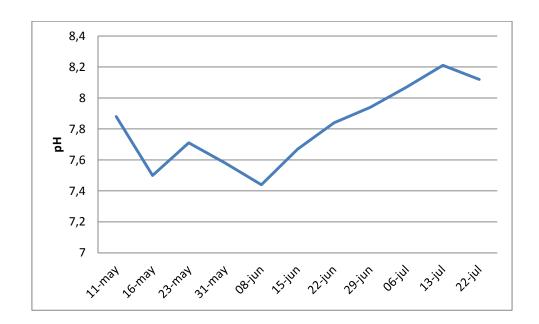
<u>рН</u>

El pH de los digestatos fueron menores de 8,5 y mayores de 6, que es cuando se produce inhibición, de acuerdo a San Miguel y Gutiérrez (2015).

Por lo cual a lo largo del ensayo no se produjo inhibición, y ha sido de manera estable. En la tabla 5.3.8 y gráfica 5.3.3 se muestran los valores continuos de semana a semana en los efluentes digestatos.

Tabla 5.3.8. Seguimiento de pH en los digestatos a lo largo del proceso en continuo.

Digestatos						
Semana Muestra (dd/mm)						
0	D. 11/05	7,88				
-	D. 16/05	7,5				
1	D. 23/05	7,71				
2	D. 31/05	7,58				
3	D. 08/06	7,44				
4	D. 15/06	7,67				
5	D. 22/06	7,84				
6	7,94					
7	8,07					
8	D. 13/07	8,21				
9	D. 22/07	8,12				



Gráfica 5.3.3. Seguimiento de pH desde el arranque del reactor hasta final de ensayo

Alcalinidad

En la tabla 5.3.9 y gráfica 5.3.4 se muestran el seguimiento de la alcalinidad en el proceso en continuo. Se puede observar que el ratio de Al/AP es mayor de 0,3. De acuerdo a la bibliografía, para valores superiores a 0,3-0,4

se recomienda la adición de sustancias tampón o bases. Se observó que hubo un desequilibrio en el proceso, que se tradujo en mayor cantidad de ácidos grasos volátiles. Luego fue recuperando la estabilidad de forma gradual. También se observa que en el momento de mayor producción de metano (9 de julio), la alcalinidad parcial se encontraba alrededor de 13.000 mg CaCO₃/L.

Tabla 5.3.9. Seguimiento de alcalinidad en los efluentes digestatos, mg CaCO₃/L

Muestra (Digestato. Semana)	Fecha de muestra (dd/mm)	АР	AI	АТ	AI AP
D. 0	11-may	11.550,00	3.600	15.150	0,31
D. 1	23-may	10.547,60	3.878,60	14.426,20	0,37
D. 3	08-jun	6116,7	9.066,70	15.183,30	1,48
D. 5	22-jun	10.983,30	7.083,30	18.066,70	0,64
D. 7	06-jul	12.966,70	5.816,70	18,783,3	0,45
D. 9	22-jul	14.950,00	5.083,30	20,033,33	0,34

25.000
20.000
15.000
10.000
5.000
0
30-abr. 20-may. 09-jun. 29-jun. 19-jul. 08-ago.

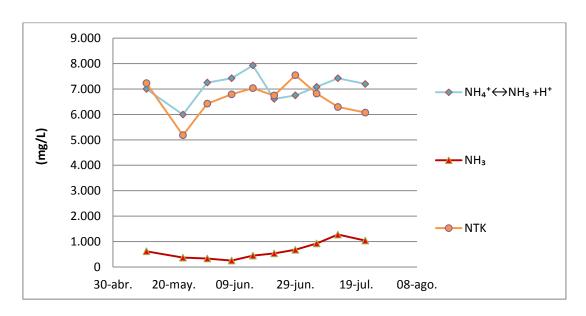
Gráfica 5.3.4. Alcalinidad (TRH=60 días).

<u>Nitrógeno</u>

Los resultados de nitrógeno total obtenidos no son representativos, se debió cometer un error en la toma de muestra, y/o en la homogeneización de ésta. En cambio, los resultados de nitrógeno inorgánico son bastante homogéneso, y se aceptan para poder calcular el amonio libre que afecta a los microorganismos metanogénicos. Tal y como se puede observar en la tabla 5.3.10 y la gráfica 5.3.5.

Tabla 5.3.10. Resultados de nitrógeno total e inorgánico en los digestatos.

Muestra (Digestato. Semana)	Fecha de muestreo (dd/mm)	NTK (g/L)	NTA (mg/L)	Amonio libre (mg NH ₃ /L)
D. 0	11/05	7,23	7.000	620,41
D. 1	23/05	5,18	5.992	369,66
D. 2	31/05	6,42	7.252	337,04
D. 3	08/06	6,79	7.420	253,06
D. 4	15/06	7,03	7.924	448,27
D. 5	22/06	6,74	6.608	538,33
D. 6	29/06	7,54	6.748	677,78
D. 7	06/07	6,82	7.084	927,32
D. 8	13/07	6,29	7.420	1.277,18
D. 9	22/07	6,07	7196	1.040,31



Gráfica 5.3.5. Nitrógeno inorgánico (TRH=60 días).

Se considera 37°C (temperatura del reactor) para el cálculo de amonio libre presente en los digestatos. Se observa que el ensayo presentó cantidades elevadas de nitrógeno inorgánico. Al final del ensayo se observa mayor

producción de amoniaco y coincide con un cambio de lactosuero proveniente de otra granja, que puede ser dato relevante. Por ello es necesario el seguimiento continuo del digestor.

De acuerdo a Solera et al., (2014), la cantidad de nitrógeno inorgánico que puede afectar al proceso es variable en diferentes estudios. Para Angelidaki et al., (1994) se ha comprobado tratamientos con 1100 mg NH₃/L sin reducción de biogás.

Se puede decir que el ensayo no tuvo inhibición, aunque al final del tiempo de retención hidráulico se observó una reducción de biogás.

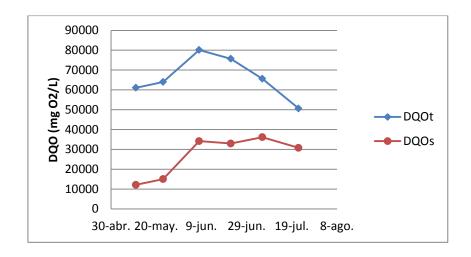
Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de DQO indica menor reducción de materia orgánica total y mayor reducción de materia orgánica soluble en la segunda mitad del ensayo. Los resultados de estos análisis pueden observarse en la tabla 5.3.11 y en la gráfica 5.3.6.

Tabla 5.3.11. Resultados de análisis de DQO del ensayo en continuo

Fecha de muestreo	DQO _t (mg O ₂ /L)	DQO _s (mg O ₂ /L)	DQO _s /DQO _t (%)
*11/05/2018	61100	12150	19,89
23/05/2018	64000	15040	23,50
08/06/2018	80150	34167	42,63
22/06/2018	75700	32967	43,55
06/07/2018	65600	36150	55,11
22/07/2018	50650	30800	60,81

^{*}Arrangue del reactor del 11/05/2018 al 22/05/2018.



Gráfica 5.3.6. Demanda química de oxígeno, total y soluble durante el ensayo en continuo

La mezcla en estudio se parece a la DQO de purines de cerdo nombrada por Flotats y Sarquella (2008), por estar en el rango de 8-150 g O₂/L_.

5.4. Dimensionamiento de la planta de biogás

Para el dimensionamiento de la planta de biogás se necesita saber la cantidad de biomasa que se va a someter al tratamiento anaerobio, influye la calidad, el manejo del sustrato, y el rango de temperatura del proceso. El volumen del digestor va de acorde al tipo de sustrato del tratamiento, y el TRH.

Las características que se presentan a continuación en la tabla 5.4 son la base para el dimensionamiento.

Tabla 5.4 Características para el dimensionamiento del reactor.

Parámetros	25%Gallinaza y 75% Lactosuero
C/N	10,2
%ST	13,44
%SV/ST	75,86
%SV/Sustrato	10,2
TRH (días)	60
TºC	37
VCO (m³/día)	6,8
Rendimiento de biogás L CH4/kg SV	370,03

Para realizar el tratamiento del estiércol generado por la granja ADISFUER SL (1,7 t) se necesita el siguiente volumen de reactor:

$$V_{digestor}(m^3) = 6.8 \left(\frac{m^3}{dia}\right) \times 60 (dias) \approx 425 m^3$$

La cantidad de metano que podría generarse, de acuerdo con el valor medio obtenido en el ensayo en continuo una vez estabilizado el proceso, es de 256,54 m³/día. Este metano puede usarse mediante un motor de cogeneración para producir energía eléctrica con un 30% de eficiencia, obteniéndose:

$$E_{diaria}\left(\frac{kWh}{dia}\right)=256,54\,\left(\frac{m3}{dia}\right)x$$
 9,91 $PCI_{CH4}\left(\frac{kWh}{m3}\right)x$ 0,30 = 762,69 kWh_e/día

Con una potencia eléctrica entregada de: 31,94 kW_e

Para su aprovechamiento de calor con una eficiencia térmica de 60%, se produce: 1525,39 kW_th/día, con una potencia térmica entregada de 63,56 kW_t/día.

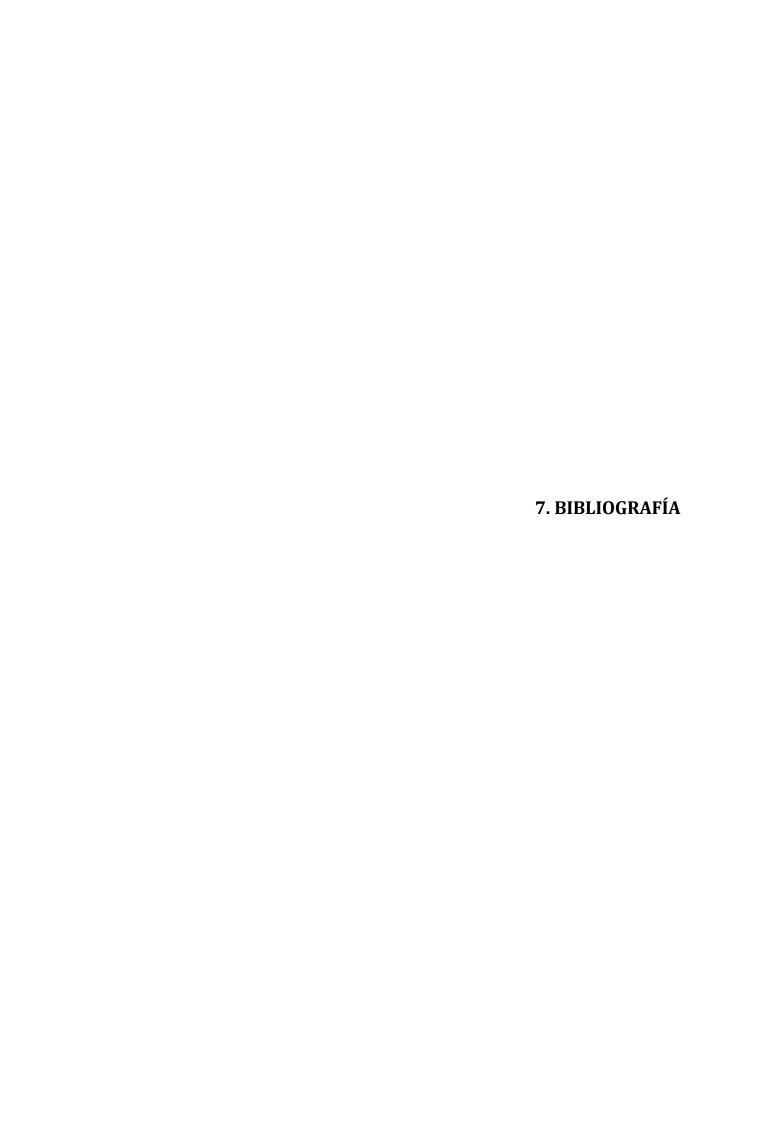


- La producción teórica de metano es mayor para el lactosuero, menor para la gallinaza, mientras la mezcla elegida de estas dos materias orgánicas muestra una producción intermedia entre sus producciones teóricas unitarias.
- Los potenciales de biometanización de los distintos sustratos determinaron una mayor producción de metano para el lactosuero, seguida de la mezcla, y menor para la gallinaza, aunque estadísticamente sin diferencias significativas.
- La degradación de los distintos sustratos se comporta adecuadamente con la digestión anaerobia, resultando significativamente diferentes en la degradación de sólidos volátiles.
- 4. La gallinaza se complementa con el lactosuero en cuanto a la reducción de sólidos totales, aumento de humedad, aumento de la relación C/N, y en cuanto a un mayor rendimiento de metano. La posibilidad de su codigestión, siendo el objetivo el tratamiento de la gallinaza, se sintetiza en una relación C/N de 10,2.
- 5. Las generaciones puntuales de espuma en el reactor indican cierta inestabilidad y necesidad de más parámetros de control, pero la degradación casi uniforme de los sólidos volátiles indica cierta estabilidad del proceso.
- 6. El tratamiento de la gallinaza mediante co-digestión anaeróbica con el lactosuero incrementa su rendimiento de metano.

La gallinaza puede tratarse en co-digestión anaeróbica con el lactosuero, de este modo se beneficia en un aumento de la relación C/N y se obtiene mejores resultados en cuanto a producción de biogás. Esta co-digestión evita la adición de agua si se tuviera que tratar el residuo sólido de manera individual. Y posibilita una reducción de costes de inversión y de operación si se llega a compartir la instalación de tratamiento.

- 1. The theoretical production of methane is higher for whey, less for poultry manure, while the chosen mixture of these two organic materials shows an intermediate production between their unit theoretical productions.
- 2. The biomethanization potentials of the different substrates determined a higher production of methane for whey, followed by mixing, and lower for poultry manure, although statistically without significant differences.
- The degradation of the different substrates behave adequately with the anaerobic digestion, being significantly different in the degradation of volatile solids.
- 4. The manure is complemented with the whey in terms of the reduction of total solids, increase in humidity, increase in a C / N ratio, and in terms of a higher methane yield. The possibility of co-digestion, with the aim of treating poultry manure, is synthesized in a C / N ratio of 10.2.
- 5. Specific generations of foam in the reactor indicate some instability and greater need for more control parameters, but the almost uniform degradation of the volatile solids indicates some stability of the process.
- 6. The treatment of poultry manure by anaerobic co-digestion with whey increases its methane yield.

The poultry manure can be treated in anaerobic co-digestion with the whey, in this way it benefits in an increase of the C/N ratio and better results are obtained in terms of biogas production. This co-digestion prevents the addition of water if the solid residue had to be treated individually. And it allows a reduction of investment and operation costs if the treatment facility is shared.



Achinas, S., y Euverink, G. J. W (2016). Theoretical analysis of biogas potential prediction from agricultural waste. *Resource-Efficient Technologies*, *2*(3), 143-147.

Angelidaki, I., (s.f.). Biogas development in swedwen and denmark: integration pf public private and academic policies. Recuperado de: http://www.redbiogas.cl/wp-content/uploads/2009/06/8-Irini-Angelidaki.pdf

Angelidki, I., Ahring, B., (1994). *Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads:effect of temperatura.* Water. Res., 28, 727-731.

APHA (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos S.A. Madrid.

Asociación de Empresas de Valorización Energética de R.S.U (2015). La gestión de residuos en España. http://www.aeversu.org/index.php/es/gestion-de-residuos-en-espana

Bernal Calderón, M., Alburquerque Méndez, J., Bustamente Muñoz, M., y Clemente Carrillo, R., (2011). *Guía de utilización agrícola de los materiales digeridos por biometanización.* Murcia: Tipografía San Francisco S.A.

Bernal Calderón, M., Alburquerque Méndez, J., Bustamente Muñoz, M., Albiach Vila, R., Bonmati Blasi, A., y Moral Herrero, R., (2014). *Uso agrícola de materiales digeridos: Situación actual y perspectivas de futuro*. Madrid: Mundi-Prensa. p. 15.

Bernal, M. P., Bescós, B., Bonmatí, A., Burgos, L., Bustamante, M., Clemente, R., Fabbri, C., Flotats, X., García-González, M. C., Herrero, E., Mattachini, G., Moscatelli, G., Noguerol, J., Palatsi, J., Piccinini, S., Proniewicz, M., Provolo, G., Riaño, B., Riau, V., Sáez, J. A., Teresa, M., Tey, L., Torrellas, M., Valli, L., Ward, A. J., y Wiśniewska, H (2015). "Evaluación de sistemas de digestión de estiercol en Europa. SARGA.

Braun, R., y Wellinger, A., (2003). *Potential of Co-digestion*. IEA Bioenergy. Task 37: Energy from Biogas and Landfill Gas.

Campero Rivero, O., (2009). Valorización integral de residuos de aldeas rurales mediante biodigestión en reactores flexibles. Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, pp. 15-38.

Campos E., Palatsi J., Illa, J., Solé, F., Magrí, A., y Flotats, X., (2004). Guía de los tratamientos de las deyecciones ganaderas. Lleida: Generalidad de Cataluña.

Creus Solé, A., (2009). *Energías Renovables (2ª Edición)*. Murcia: SL. Ediciones Ceysa, pp. 53-63.

De Juana, J., Santos García, F., Crespo Martínez, A., Herrero García, M., De Franciso García, A., y Fernández González, J., (2003). *Energías renovables para el desarrollo*. Madrid: Paraninfo, pp. 191-252.

Demirel, B. y P. Scherer, (2011). *Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. Biomass and Bioenergy*. 35(3), 992-998.

Deublein, D., y Steinhauser, A (2008). *Biogas from waste and renewable resources: an introduction*. John Wiley y Sons.

Dupuis, I., (2008). Guía para la intervención municipal sobre los residuos agrarios. Santa Cruz de Tenerife. Sociedad Cooperaiva del Campo La Candelaria.

Dupuis, I., y Álvarez, R., S (2015). Evaluación de subproductos agroalimentarios para la alimentación animal en Canarias: análisis geográfico, de viabilidad y desarrollo metodológico. Santa Cruz de Tenerife. Instituto Canario de Investigaciones Agrarias.

EurObserv'ER (2010). *Biogas Barometer*. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2010/

EurObserv'ER (2011). État des Énergies Renouvelables En Europe. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2011/

EurObserv'ER (2012). *Biogas Barometer*. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2012/

EurObserv'ER (2013). *The State Of Renewable Energies in Europe*. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2013/

EurObserv'ER (2014). *Biogas Barometer*. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2014/

EurObserv'ER (2015). The State Of Renewable Energies in Europe. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2015/

EurObserv'ER (2016). *The State Of Renewable Energies in Europe*. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/barometer-2016/

EurObserv'ER (2017). *Biogas Barometer*. Recuperado de: https://www.eurobserv-er.org/category/all-biogas-barometers/.

European Biogas Association (2017) *Statiscal report 2017. Abridged versión.* Brussels, Belgium: EBA.

Eurostat Sstatistics Explained, (2017) Estadísticas sobre residuo. Recuperado de: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/es

Flotats Ripoll, X., Bonmatí Blasi, A., Fernández García, B., Sales Márquez, D., Aymerich Soler, E., Irizar Picón, I., Palatsi Civit, J., Pérez García, M., Vicent Huguet, T. y Font Segura, X (2016). *Ingeniería y aspectos técnicos de la digestión anaeróbica*. Madrid, España: Mundi-Prensa.

Flotats, X., y Sarquella, L., (2008). *Producció de biogás per codigestió anaeròbia*. Col·lecció Quadern Pràctic Número 1. Cataluña: Instituto Catalán de Energía, pp. 25-40.

Gobierno de Canarias, Consejería de Comercio Industria Comercio y Conocimiento, (2017). Estrategia Energética de Canarias 2015-2025. Recuperada de:

http://www.gobiernodecanarias.org/ceic/energia/temas/planificacion/EECan25_DocumentoPreliminar_junio2017.pdf

Herrmman, G., (2012) SLP-High Performance-Biogas Plant High Performance Biogas Plant with Hydrolysis and Acidification Unit. For energy crops and waste as feedstock. Munich: Snow Leopard Projects.

Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDAE) (2007). Biomasa: Digestores anaerobios. Madrid: http://www.idae.es/index.php/mod.documentos.mem.descarga?file=/documentos_10737_Bi omasa digestores 07 a996b846.pdf (consulta: 05 de julio de 2018).

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), (2007). Consumo eficiente y responsable. Madrid: IDAE

Kennedy, K. J., y Droste, R. L (1991). Anaerobic wastewater treatment in downflow stationary fixed film reactors. *Water Science and Technology*, *24*(8), 157-177.

Lorenzo Acosta, Y., y Obaya Abreu, M., (2005). Sobre los derivados de la caña de azúcar. ICIDCA, XXXIX(1), 35-48.

Marchaim, U (1992). Biogas processes for sustainable development.

Recuperado de:

http://agrienvarchive.ca/bioenergy/download/Marchaim biogas processes fao 1992.pdf

Martín Municio, A., y Colino Martínez, A., (2003). Diccionario español de la energía. Madrid: Doce Calles, pp. 245-246.

Mitzlaff, K. V (1988). Engines for biogas: Theory, modification, economic operation. *Braunschweig: Vieweg (GATE/GTZ)*.

Nges, I. A., Björn, A., y Björnsson, L (2012). Stable operation during pilot-scale anaerobic digestion of nutrient-supplemented maize/sugar beet silage. *Bioresource technology*, *118*, 445-454.

Nicolás, M., R (2010). Guía de la Cogeneración. Madrid. Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid (IDAE).

Oler, (1974). Citado por Campero: Campero Rivero, O., (2009). *Valorización integral de residuos de aldeas rurales mediante biodigestión en reactores flexibles*. Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, pp. 15-38.

Petersson, A., y Wellinger, A., (2009). *Biogas upgrading technologies – developments and innovations*. IEA Bioenergy. Task 37: Energy from Biogas and Landfill Gas.

Plaza, M. G., García, S., Rubiera, F., Pis, J. J., y Pevida, C (2010). Post-combustion CO2 capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. *Chemical Engineering Journal*, *163*(1-2), 41-47.

Pobeheim, H., Munk, B., Johansson, J., y Guebitz, G. M (2010). Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage. *Bioresource technology*, *101*(2), 836-839.

Ramos, J. y Carreras, N. (2014). *Producción de biogás a partir de la biomasa de la microalga Scenedesmus sp. procedente de diferentes procesos.* (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos.

Ramos, J., Ritter, A., Camacho, M., y Mata, J. (2017). *Caracterización del sector ganadero de Tenerife para la producción de biogás.* Santa Cruz de Tenerife: Cabildo de Tenerife y Universidad de La Laguna.

Ramos, J., Ritter, A., Mata, J., y Camacho, M., (2018). *Biogas production potential from animal manure in the Canary Islands and its contribution to the energy system.* Santa Cruz de Tenerife: Universidad de La Laguna.

RD 2/2013, de 1 de febrero, de medidas urgentes en el sistema eléctrico y en el sector financiero publica modificaciones del RD 661/2007, de 25 de mayo.

Repullo, F., (2017). Expectativas del uso del biogás en España Septiembre 2017 —Expobiomasa. Recuperado de: https://www.expobiomasa.com/sites/default/files/presentacioneseb17/biogas/1-Expectativas_del_uso_del_biogas_en_Espanha.AEBIG.pdf

Rincón, J., y Silva, E (2014). Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad. Red Iberoamericana de Aprovechamiento de Residuos Orgánicos en Producción de Energía. Bogotá, Colombia, 332.

Ripley, L.E., Boyle, W.C., y Converse, J.C (1986.) Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. Journal of Water Pollution Control Federation, 58 (5), 406-411.

Ryckebosch, E., Drouillon, M., y Vervaeren, H (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and bioenergy*, *35*(5), 1633-1645.

San Miguel, G. y Gutiérrez Martín, F (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*. Madrid, España: Mundi-Prensa, pp.317-356.

Sebastián Nogués, F., García Galindo, D., y Rezeau, A (Eds.) (2010). *Energía de la biomasa II (Energías renovables)* (Vol. 182). Prensas de la Universidad de Zaragoza.

Solera del Río, R., Álvarez Gallego, C., Aymerich Soler, E., Bedmar Gómez, E., Castrillón Pelaez, L., Font Ripoll, X., López López, M., Marañón Maison, E., Prefanata Boldú, F., Tortosa Muñoz, G. y Vicent Huguet, T (2014). *Aspectos biológicos de la digestión anaeróbica*. Madrid: Mundi-Prensa.

Strevett, K. A., Vieth, R. F., y Grasso, D (1995). Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism y kinetics. *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, *58*(1), 71-79.

Van Brakel, J., (1980). *The Ignis Fatuus of Biogas.* The Netherlands: Delft University Press, pp. 1-30.

Varnero Moreno, M., (2011). Manual de biogás. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), pp. 35-63.

Werner, U., Stöhr, U., y Hees N., (1989). *Biogas plants in animal husbandry*. Braunschweig: Vieweg, p. 41.