



Universidad
de La Laguna

Departamento de Ingeniería Química y
Tecnología Farmacéutica

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química Industrial

Curso 2016/2017

APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LOS RESIDUOS DE PURINES DE ANIMALES Y LODOS DE DEPURADORA

Alumno: José Aythami Pérez Remedios

La Laguna, 5 de julio de 2017

Tutores internos: Candela Díaz García y Douglas Escalante Ayala

Tutor externo: Ana Baroni Luengo (Canbe Lab S.L.)

Contenido

	pág.
1. Resumen.....	1
2. Introducción	5
2.1 Problemática energética	5
2.2 Problemática medioambiental	8
2.3 Biocombustibles	9
2.3.1 Clasificación de los biocombustibles	10
2.3.2 Beneficios y retos de los biocombustibles	12
2.3.3 Biogás.....	12
2.3.4 Post-tratamientos del biogás.....	20
2.3.5 Aplicaciones de los productos de la digestión anaerobia.....	21
2.4 Perspectivas futuras de los biocombustibles en Canarias	23
3. Objetivos	26
4. Materiales y métodos	29
4.1 Set de biodigestores	30
4.1.1 Materias primas	30
4.1.2 Material de laboratorio	30
4.1.3 Instalación experimental.....	31
4.1.4 Preparación de biodigestores.....	32
4.1.5 Medida del volumen de biogás.....	34
4.1.6 Análisis de la composición del gas producido	35
4.1.7 Reactivación de los biodigestores	36
4.1.8 Estudio de sólidos totales, volátiles y fijos.....	37

4.1.9	Análisis elemental	38
5.	Resultados y discusión	39
5.1	Estudio de la ganadería en Tenerife. Cuantificación de residuos	40
5.2	Estudio de la influencia de cada mezcla sobre la producción de gas	46
5.3	Estudio de la influencia de cada mezcla sobre la composición del gas	60
5.4	Análisis elemental de las mezclas de residuos	62
5.5	Análisis del contenido en sólidos de las mezclas de residuos	63
6.	Conclusiones y sugerencias	61
7.	Bibliografía	71
8.	Anexo 1	78

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mis tutores Candela Díaz García, Douglas J. Escalante Ayala y Ana Baroni Luengo por su tiempo dedicado y ayuda prestada durante el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado.

Además, agradecer a mi pareja y familia por el apoyo incondicional prestado durante mi desarrollo académico, siendo importante para poder conseguir lo que soy a día de hoy.

Finalmente, agradecer a mis compañeros y amigos del grado por hacer el desarrollo del mismo de forma más amena.

1. Resumen

Resumen

La producción de energías renovables, tanto por su respeto al medio ambiente como por su alta densidad de energía y sus posibilidades de comercialización, tienen cada vez, más participación en los mercados energéticos.

Las propuestas de acciones de los gobiernos en este sentido son cada vez mayores exigiendo que los países se comprometan con los protocolos medioambientales establecidos. En este punto entran en juego, entre otras energías alternativas, las originadas a partir de residuos de distinta procedencia, tales como residuos alimentarios, agrícolas, forestales y de origen ganadero, cuya materia orgánica es susceptible de ser transformada en biocombustibles con altos rendimientos.

Canarias es una comunidad que se ha basado en el sector primario durante muchos años, y como consecuencia, la tradición de seguir con las empresas familiares ha sido hasta hoy en día una realidad. En Tenerife, concretamente, según datos del Gobierno de Canarias, el número de explotaciones ganaderas actuales se encuentra en torno a unas 200, con un total de unos 1.700.000 cabezas de ganado, predominando la ganadería avícola y caprina.

En este Trabajo Fin de Grado se estiman los flujos de residuos de purines de la isla de Tenerife y se estudia la producción y composición de biogás mediante procesos de digestión anaerobia, a partir de distintas mezclas de purines procedentes de todas las explotaciones ganaderas. También se evalúa la influencia de lodos de depuradora de la isla como elemento en la co-digestión de estas mezclas. Y finalmente se caracterizan todas las mezclas de purines estudiadas, mediante los análisis correspondientes de sólidos totales, volátiles y fijos, determinando también sus contenidos en carbono y nitrógeno a partir de ensayos realizados por el Servicio General de Apoyo a la Investigación con la finalidad de establecer las relaciones C/N parámetro indicativo de la calidad de estas materias primas en relación con biocombustibles generados.

Abstract

The production of renewable energies, as much for their respect to the environment as for their high energy density and their commercialization possibilities, have more and more participation in the energy markets.

Proposals for government actions in this regard are largest demanding that countries commit to the established environmental protocols. At this point, it is introduced alternative energies originates from residues of different origin, such as food, agricultural, forestry and livestock waste, whose organic matter is susceptible of being transformed into biofuels with high yields, come into play.

Canarias is a community that has been based in the primary sector for many years, and as a consequence, the tradition of continuing with family businesses has been a reality today. In Tenerife, in particular, according to data from the Canary Government, there are around 200 of livestock farms currently, and a total of about 1,700,000 head of cattle, predominantly poultry and goat farming.

In this Final Degree Work, the wastewater flows of the island of Tenerife are estimated and the biogas production and composition are studied through anaerobic digestion processes, using different slurry mixtures from all livestock farms. The influence of sewage sludge on the island is also evaluated as an element in the co-digestion of these mixtures. Finally, all the slurry mixtures studied are characterized by the corresponding analyses of total, volatile and fixed solids, also determining their carbon and nitrogen contents from tests carried out by the General Service of Research Support to establish The C / N ratios indicative of the quality of these raw materials in relation to biofuels generated.

2. Introducción

En este capítulo se aborda principalmente la problemática energética y medioambiental actual producida por el uso de combustibles fósiles, presentándose los biocombustibles como una excelente propuesta de futuro a muy corto plazo. Por otra parte, se analizan distintos residuos ganaderos como materias primas para solucionar estos problemas, así como su posible uso en Canarias.

2.1 Problemática energética

La Globalización ha sido un proceso en el cual se han producido numerosos avances desde el punto de vista social, económico, tecnológico, político y cultural. Estos avances se han desencadenado por la desaparición de las restricciones geográficas, permitiendo así tanto comunicación como transporte entre los distintos países. Pero más allá de esto, incluye compartir el acceso de ideas y avances tecnológicos conduciendo a un desarrollo más productivo. Todo ha derivado a una economía global, precios más libres y aumento de la economía tanto países desarrollados como de los que continúan en vías de desarrollo.

Como consecuencia de este proceso, se han producido avances tecnológicos y numerosos, así como un aumento de calidad de vida, llevando la tecnología no solo a la industria sino a los individuos, que unido al gran aumento de la población mundial en el último medio siglo, tal como se muestra en la Figura 2.1, se requiere de un alto consumo energético.

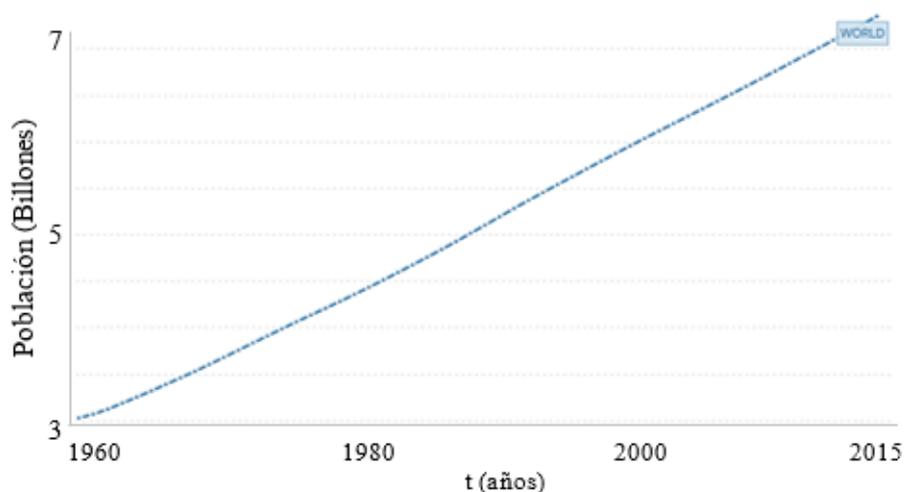


Figura 2.1. Crecimiento de la población mundial

(The World Bank, 2015)

En la Figura 2.2, a título de ejemplo, se observa el aumento en consumo energético en el periodo entre el 2013 y el 2015, del orden del 20%.

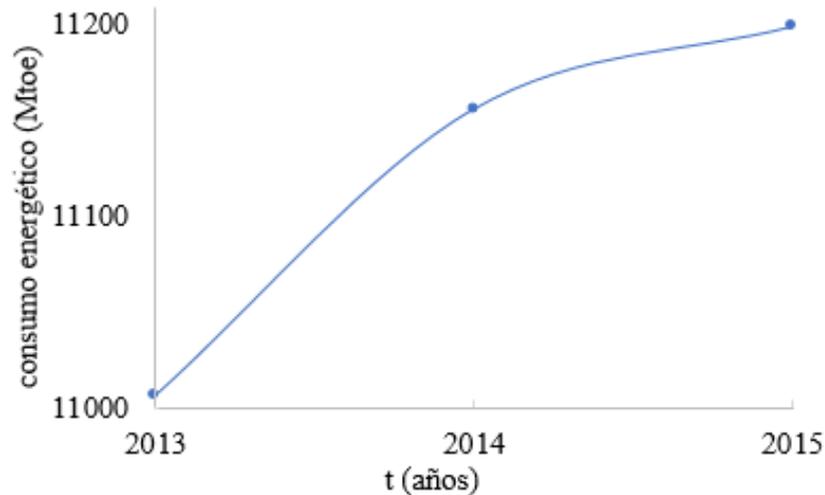


Figura 2.2. Evolución del consumo energético global

(Autoría propia, Datos: Global Energy Statistical Yearbook, 2016)

Por último, ya desde los últimos años del siglo pasado y los que llevamos de éste, el abastecimiento de la demanda energética ha implicado el uso de energías alternativas, tal como se observa en la Figura 2.3, dado el agotamiento de las reservas actuales del petróleo.

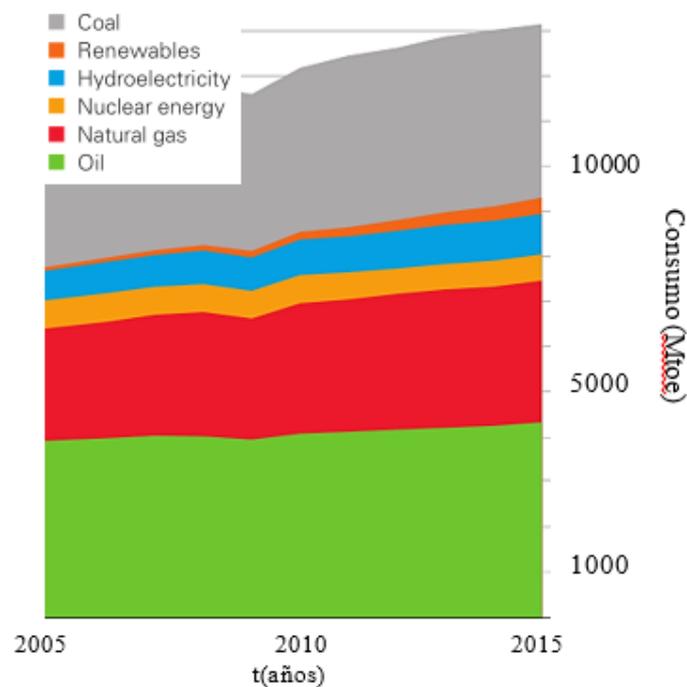


Figura 2.3. Consumo mundial de cada materia prima empleada para producir energía, en Millones de toneladas de petróleo equivalentes
(Bp. *Statistical Review of World Energy, 2017*)

Y en la Figura 2.4 se puede observar la reducción en las reservas de petróleo en los últimos 20 años, pasando de unos $10,4 \cdot 10^{11}$ t en 1995 a unos $8,9 \cdot 10^{11}$ en 2015, esto es una reducción proximada de un 15%. En bien conocido el dato del año 2040 como fecha límite para el final del petróleo.



Figura 2.4. Distribución de las reservas de petróleo en 1995, 2005 y 2015
(Bp. *Statistical Review of World Energy, 2017*)

Una posible causa del gran uso del petróleo como materia prima para producir la energía mundial se tribuye a la reducción del 55% en el precio del barril en los últimos cinco años. Este descenso en el precio del crudo ha sido ocasionado, principalmente, por la vuelta al mercado del petróleo de Irán, una vez eliminado su penalización por el uso de energías nucleares impuesta por los países occidentales.

Todos estos hechos han sido determinantes para apostar por las energías renovables rentables permitiendo su expansión en el mercado energético actual, dando como consecuencia una economía eficiente y un medioambiente sostenible, tal como establecen los protocolos impuestos por las entidades mundiales, como es el caso del Protocolo de Kioto.

Y todo ha llevado a una búsqueda de más alternativas renovables para abarcar la actual demanda energética en crecimiento permanente.

2.2 Problemática medioambiental

El continuo crecimiento de la demografía mundial ha ido acompañado de una mayor demanda de recursos y por consiguiente de un aumento en la producción de gases de efecto invernadero, especialmente el CO₂, tal como se puede observar en la Figura 2.5, en la cual se aprecia un aumento en torno a un 20% en los últimos veinte años.

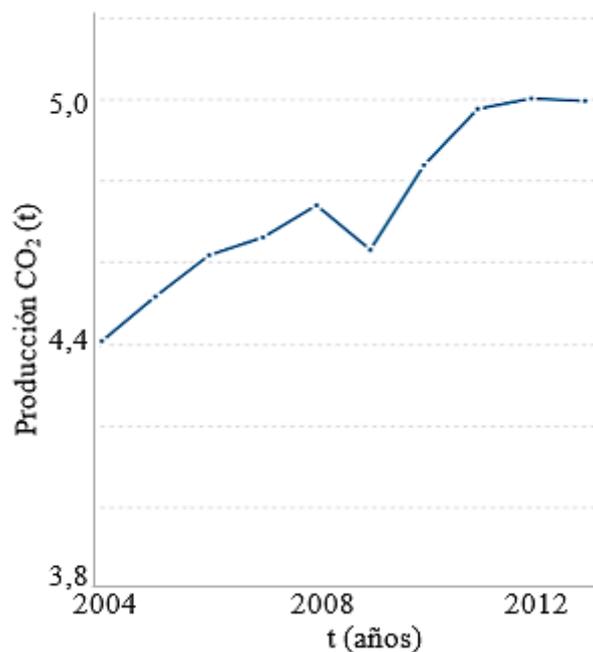


Figura 2.5. Evolución de la producción de toneladas de dióxido de carbono por persona (Banco mundial, 2017)

Las emisiones a la atmósfera de este gas, junto con otros como CH₄ y NO_x, proceden de procesos de combustión para obtener energía en centrales y en vehículos de transporte, de fuentes naturales como volcanes o aguas termales, de descomposiciones de materia orgánica consecuencia de la actividad humana mediante fermentación de los residuos en los vertederos, del manejo de purines de animales, en procesos de digestión de los rumiantes,... y son estos gases que se encuentran en la atmósfera los causantes del efecto invernadero o calentamiento global del planeta, pues absorben la radiación solar y la emiten en radiación de onda larga devolviéndola a la corteza terrestre.

Pero no solo es el exceso de producción de gases de efecto invernadero lo que conduce a un calentamiento global del planeta, sino también la reducción de las denominadas áreas de selva o “pulmones de la Tierra” causada por las deforestaciones

en beneficio de plantaciones de arbustos de palma para extraer su aceite, de eucaliptos para industrias de la celulosa, de forrajes y de la agricultura intensiva para el abastecimiento de la demanda de la población para su alimentación.

Además, la generación de residuos sólidos por parte de la actividad humana también contribuye a la producción de estos gases nocivos; residuos clasificados según su procedencia en residuos sólidos urbanos, industriales, agrarios, médicos, de laboratorio y radiactivos. Su principal consecuencia no es simplemente su gestión y producción, sino mayormente su acumulación, que al estar apilados en grandes cantidades producen CH₄, el gas más perjudicial en el cambio climático. Asimismo, estos residuos son causantes de malos olores por causa de la fermentación anaeróbica, degradan el paisaje donde se sitúan las acumulaciones y en caso de precipitaciones los lixiviados arrastran sus sustancias tóxicas.

Se concluye, pues, que los residuos sólidos sin tratar son perjudiciales para la salud y para el medioambiente, unido al espacio necesario cada vez mayor para su acumulación, destruyendo ecosistemas y provocando una mayor generación de contaminación por su transporte.

En este sentido resaltar que existen algunas medidas políticas previstas para la reducción del volumen de residuos que irían a vertederos, tales como el reciclaje más selectivo para un óptimo reprocesamiento permitiendo un mayor agrupamiento de materia orgánica y, en consecuencia, una mayor eliminación de residuos tóxicos de la misma. Todo esto implica la acción y participación de todos los sectores de la población, dado que a todos afecta, y por tanto está en las manos de todos cambiarlo.

2.3 Biocombustibles

Los biocombustibles son una respuesta a la hora de combatir la problemática energética y ambiental, reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles y evitando la acumulación de residuos sin fin alguno. Estos biocombustibles son un tipo de combustible de origen biológico obtenidos a partir de biomasa.

Se define, pues, la biomasa como la materia viva que puede transformarse en un importante recurso energético o biocombustible no contaminante y mucho menos nocivo para el planeta. La biomasa es una fuente renovable, pues el CO₂ que consume

para constituirse es el que luego se genera en la combustión del biocombustible del que procede. Se cierra así el ciclo del carbono por lo que se dice que la contaminación es nula. En la Figura 2.6, se puede observar a título de ejemplo, el caso del biocombustible “biodiesel” donde el CO₂ producido en su combustión es consumido posteriormente por las plantas oleaginosas de las que se obtiene el aceite a partir del que se forma.



*Figura 2.6. Ciclo de obtención del biodiesel
(AENews, 2017)*

2.3.1 Clasificación de los biocombustibles

Los biocombustibles se pueden clasificar de varias maneras. En este documento, la clasificación se realizará de acuerdo a la manera en que se genera la biomasa a utilizar como alimentación del proceso. Esta clasificación divide los biocombustibles en dos grupos:

- Primarios, los que se pueden usar directamente para dar energía
- Secundarios, los que pasan por un proceso de transformación antes de su posible uso. A su vez, los secundarios se dividen en tres grupos según del tipo de sustrato del que se obtienen, como se puede observar en la Figura 2.7.
 - De primera generación, procedentes de las cosechas que pueden también destinarse a la alimentación humana o del ganado.
 - De segunda generación, provenientes de materia prima que no va a ser usada para la alimentación, caso del aceite usado por ejemplo.
 - De tercera generación, producidos a partir de algas o microalgas.

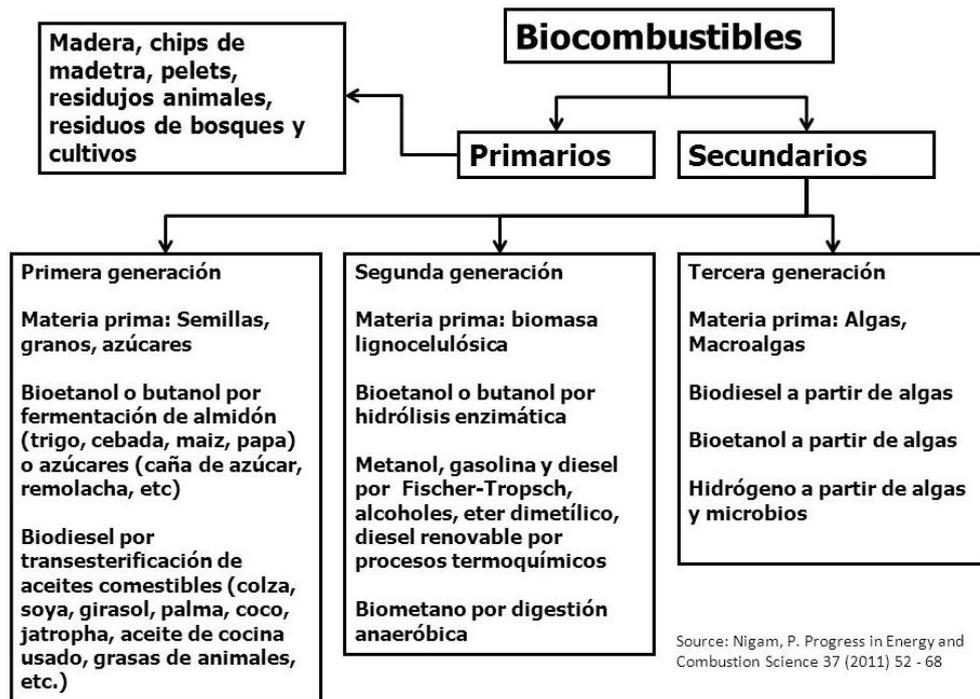


Figura 2.7. Clasificación de los biocombustibles

(Seminario internacional en Uso energético sostenible de biomasa residual, 2014)

Tal y como se muestra en la figura anterior, los biocombustibles secundarios de primera generación tienen como fuente el almidón, el azúcar, las grasas animales y los aceites vegetales. Los principales cultivos empleados son el maíz, la caña de azúcar, la soja y los aceites vegetales vírgenes. Aunque usan como materia prima cultivos muy extendidos y con gran oferta, produciendo conflictos con la alimentación de la población y podrían causar crisis alimentarias. En cambio, los biocombustibles de segunda generación usan para su producción cosechas que no están destinadas a la alimentación. Su generación se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica procedente de residuos de cultivos, de subproductos de las industrias alimentaria y forestal, o de cultivos específicamente destinados a su obtención tales como la *Jatropha* (Raúl, 2013). Así que este tipo de biocombustible no sólo no compite con la alimentación, sino que reduce los residuos provenientes de los cultivos aportando una utilidad energética.

Al igual que los biocombustibles de segunda generación, los cultivos de origen de los biocombustibles de tercera generación no provienen de cultivos usados para la alimentación tampoco, siendo generados a través de algas o microalgas y se ha comprobado que son más eficientes, y por tanto, mejor rendimiento que el resto debido a que utiliza una menor cantidad de materia prima. Además, no tienen que cultivarse en

terrenos destinados a la agricultura, se pueden producir en laboratorios (en fotobiorreactores) o en instalaciones de círculo cerrado y el CO₂ y el agua residual producidos se vuelven a utilizar como nutrientes (Energías Renovables Info, 2015).

2.3.2 Beneficios y retos de los biocombustibles

Como se ha comentado anteriormente, los biocombustibles ofrecen una atractiva alternativa a los combustibles fósiles, siendo renovables y reduciendo las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. No sólo éstos, tiene más beneficios, entre los que se destaca la sostenibilidad de los bosques, por causa de que la recolección de madera contribuye a la salud de los mismos; la reducción de olores y manejo de nutrientes para evitar vertidos que contaminen las aguas, produciendo metano por procesos anaerobios (Agustín, 2016); y favorece el desarrollo y fijación de las poblaciones rurales que se dediquen a la producción de los mismos (Penélope, 2011).

Sin embargo, las tecnologías de producción están todavía en crecimiento, analizándose permanentemente nuevas alternativas y optimizando los procesos para la obtención de mayor cantidad de producto con menores cantidades de materias primas.

2.3.3 Biogás

El biogás es un biocombustible gaseoso compuesto por CH₄ entre un 40-60%, CO₂ y pequeñas proporciones de otros gases. Este gas se produce a través de fermentaciones de materia orgánica en ausencia de oxígeno que suele realizarse en biodigestores cerrados herméticamente, mediante la acción bacteriana y temperatura adecuada la descomposición microbológica de la materia orgánica produce un gas rico en metano: el biogás.

Este biogás puede obtenerse a partir de diferentes residuos orgánicos, como los agroindustriales, formados por deyecciones ganaderas, lodos de las industrias agroalimentarias, restos de cosechas, residuos sólidos urbanos, etc. Eligiendo este tipo de fermentación frente la aerobia porque la materia orgánica se reduce entre un 60% y un 80% (ICIDCA, 2005); asimila alimentaciones con baja y alta carga orgánica; solo es necesario un consumo para mantener los biodigestores a en torno a una temperatura; elimina malos olores y produce metano, el cual tiene un alto valor energético obteniéndose energía a partir de él.

Los beneficios del biogás son múltiples, destacándose la reutilización de los residuos sólidos y una revalorización de los mismos; como se ha dicho anteriormente es un biocombustible renovable; permite el autoconsumo en sitios rurales y en explotaciones ganaderas; los residuos producidos se pueden usar como fertilizantes y además son residuos inodoros y estabilizados; la disminución de la contaminación de suelos y acuíferos, evitando el vertido o almacenamiento inadecuado de los residuos.

Por último, destacar que los residuos al ser de diferente índole con composiciones de materia orgánica diferentes y una proporción carbono-nitrógeno diferente, optándose por la “co-digestión”, siendo la digestión de dos o más residuos permitiendo que los potenciales de cada residuo se complementen y conseguir sistemas más eficientes, unificando su gestión y concentrándose en una misma planta, reduciendo costes de inversión y operación (Ainia, 2008).

2.3.3.1 Digestión de los residuos orgánicos

La obtención de biogás se realiza a partir de la biodigestión de residuos sólidos en unas determinadas condiciones de operación y en ausencia de oxígeno. Durante la digestión anaerobia las bacterias descomponen en biogás la materia orgánica de los residuos, estando compuesto por CO₂, CH₄, H₂, H₂S mayormente, y obteniéndose el digestato, como subproducto formado por restos de materia orgánica reducida no degradable retenida en el biodigestor. Este digestato está compuesto por nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, etc.

El proceso de la digestión anaerobia se divide en cuatro etapas: la hidrólisis, la acidogénesis, la acetogénesis y la metanogénesis (De Juana, J., 2003).

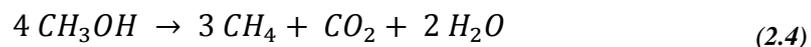
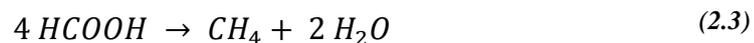
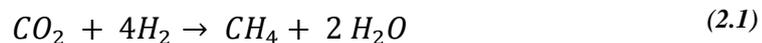
En la primera etapa, la hidrólisis, los microorganismos anaerobios o facultativos producen y excrementan al medio enzimas hidrolíticas, las cuáles fraccionan los polisacáridos que forman la biomasa en unidades elementales (monómeros) de azúcares simples, ácidos grasos o aminoácidos (De Juana, J., 2003).

En la segunda etapa, la acidogénesis, los compuestos simples producidos por los microorganismos en la etapa anterior son fermentados por otros microorganismos anaerobios más estrictos, produciendo una gran cantidad de ácidos orgánicos (mayormente láctico, acético, propiónico y butírico). Además, se producen gases como

el CO₂, H₂, pequeñas cantidades de NH₃ y trazas de SH₂ y alcoholes, como el glicerol. En resumen, en esta etapa se parte de glucosa para convertirse en ácido acético, propiónico y butírico, CO₂ e H₂, mayormente.

Posteriormente, en la acetogénesis, las bacterias acetogénicas metabolizan los alcoholes, el ácido láctico y los ácidos grasos volátiles de más de dos carbonos unido al etanol, ácido láctico y ácido butírico producidos en la etapa de acidogénesis, produciendo ácido acético e H₂, y en algunas ocasiones CO₂.

Por último, la última etapa y la más importante es la metanogénesis; en esta etapa, las bacterias metanogénicas metabolizan las grandes concentraciones de acetato (CH₃COO⁻), H₂ y CO₂ (en forma de bicarbonato), junto con el formiato y el metanol, producido en las etapas anteriores, dando como resultado metano. Estas bacterias son autótrofas y utilizan el CO₂, como fuente de carbono y el H₂ como fuente de energía y poder reductor (electrones), aunque pueden usar como fuente de electrones los procedentes de la oxidación del ácido fórmico, metanol y acetato. Además, las condiciones de trabajo de temperatura de estas bacterias suelen ser mesofílicas (30-40 °C), aunque hay algunas adaptadas a condiciones termófilas (45-70 °C). El metano producido en esta etapa es producto de las siguientes reacciones:



En la reacción 2.1 el metano que es producido por las bacterias hidrogenofílicas es alrededor de 25 % de la producción de metano total. En cambio, en la reacción 2.2, y por acción de las bacterias acetoclásticas se produce en torno al 75 % del metano. Pero el metano causante por las reacciones 2.3 y 2.4, se produce en pequeñas cantidades (De Juana, J., 2003).

En la Figura 2.8 se puede observar un esquema del proceso de digestión anaerobia con la identificación de cada etapa. Los números indicados en la figura corresponde a la

población bacteriana responsables de cada proceso (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991), siendo: 1, bacterias fermentativas; 2, bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3, bacterias homoacetogénicas; 4, bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5, bacterias metanogénicas acetoclásticas (Varnero, 2011).

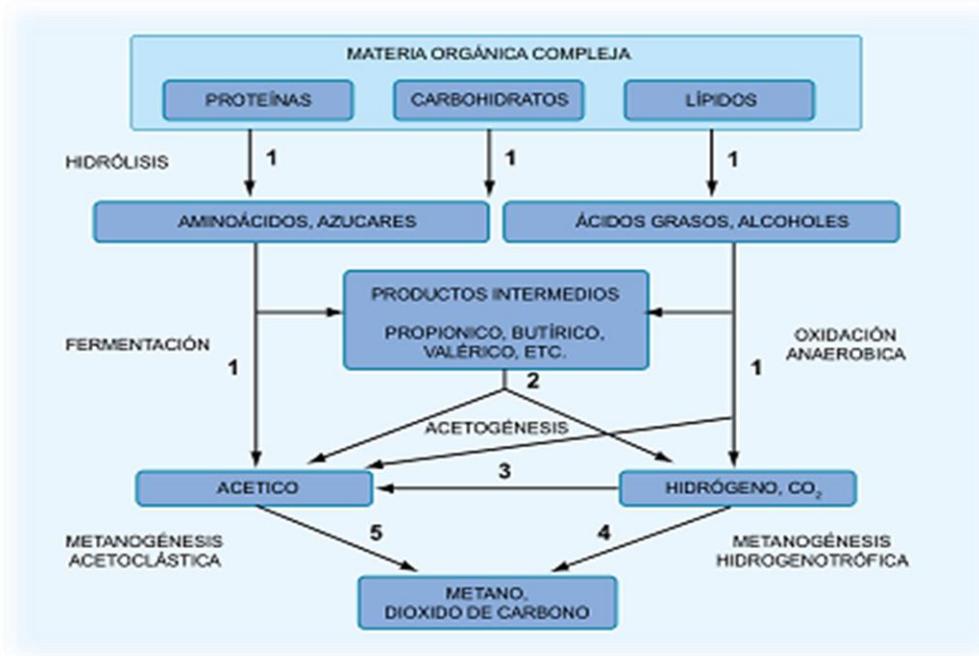


Figura 2.8 Esquema de reacciones de la digestión anaeróbica de materiales poliméricos (Varnero, 2011)

2.3.3.2 Parámetros ambientales y operacionales

En la fermentación anaeróbica existen diferentes factores que afectan a la producción de biogás. Es la etapa metanogénica la de mayor interés, dado que es donde se produce el metano en una mayor proporción, y es a su vez la más susceptible a los cambios u otros factores que inhiben las bacterias. Algunos de los parámetros de mayor importancia son: la temperatura, el tipo de materia prima, el tiempo de retención, el pH, el contenido en sólidos, la concentración de compuestos inhibidores y el grado de agitación.

El primer parámetro, la temperatura del sistema, es determinante en la velocidad de crecimiento de los microorganismos involucrados en cada etapa, porque un aumento la temperatura produce un crecimiento microbiano acelerando la digestión, obteniéndose una mayor producción de biogás, sin embargo, es importante mantenerla constante o que no se excedan los 0,6-1,2 °C/día, debido a que puede desestabilizar el

proceso. Existen tres rangos de temperatura distintos en los que se permite el trabajo de los microorganismos anaeróbicos el psicrófilico (por debajo de 25°C), mesófilico (30-40 °C) y termófilico (45-70 °C), aunque los más utilizados son el mesófilico y termófilico, porque utilizan un volumen del reactor y tiempo de fermentación menor al psicrófilico. Un estudio realizado por Taylor (1975) comparó los dos rangos, el mesófilico y el termófilico, observando que en el rango termófilo las velocidades de asimilación de sustratos y la producción de metano por unidad de masa de residuo son mayores y la separación sólido-líquido de los efluentes mejor, debido a una disminución de la viscosidad, además, se mejora la destrucción de bacterias y virus patógenos. A pesar de estas ventajas, las condiciones de operación no son económicas debido a la necesidad de mantener constante las elevadas temperaturas a las que trabajan estos sistemas (Lettinga et al., 1985). En la siguiente Tabla 2.1, se observa el rango óptimo y el tiempo de fermentación para cada uno de los rangos nombrados anteriormente.

Tipo de fermentación	Mínimo	Óptimo	Máximo	Tiempo de fermentación
Psicrófilica	4-10°C	15-18°C	20-25°C	Sobre 100 días
Mesófilica	15-20 °C	25-35°C	35-45°C	30-60 días
Termófilica	25-45°C	50-60°C	75-80°C	10-15 días

*Tabla 2.1. Rangos de temperatura y sus tiempos de fermentación
(Lagrange, 1979)*

Otro parámetro de vital importancia es la materia orgánica usada como materia prima, pudiendo ser procedente de diferentes actividades como se observa en la Tabla 2.2. Algunas de ellas son: residuos de procesamiento industrial y de alimentos, sueros de la producción de queso; de ganadería y agricultura, como estiércol animal y biomasa agrícola; y residuos domésticos y municipales, por ejemplo, las aguas residuales. Esta materia orgánica está compuesta de una fracción sólida y agua. La fracción sólida, los sólidos totales, son necesarios para que se efectúe la digestión correctamente, sin embargo, a medida que aumenta la concentración de los mismos afecta a la movilidad de las bacterias metanogénicas, produciendo como consecuencia disminución de la eficacia y producción de gas. Además, unido al contenido en sólidos, un alto contenido en carbono y nitrógeno, permiten un buen desarrollo de la actividad microbiana, y sales minerales en cierto equilibrio (azufre, fósforo, potasio, calcio, magnesio, hierro,

manganeso, molibdeno, zinc, cobalto, selenio, tungsteno, níquel y otros menores) (Varnero, 2011). A título de ejemplo, sustancias como estiércoles y lodos cloacales presentan las proporciones adecuadas.

Residuos de origen animal	estiércol, orina, guano, camas, residuos de mataderos (sangre y otros), residuos de pescados.
Residuos de origen vegetal	malezas, rastrojos de cosechas, pajas, forraje en mal estado.
Residuos de origen humano	heces, basura, orina.
Residuos agroindustriales	salvado de arroz, orujos, cosetas, melazas, residuos de semillas.
Residuos forestales	hojas, vástagos, ramas y cortezas.
Residuos de cultivos acuáticos	algas marinas, jacintos y malezas acuáticas.

*Tabla 2.2. Algunos residuos orgánicos y sus orígenes
(Varnero y Arellano, 1991)*

El carbono y nitrógeno son fuentes de alimentación para las bacterias metanogénicas, siendo el carbono, la fuente de energía, y el nitrógeno, el encargado de la formación de nuevas células. La relación óptima entre ambos elementos, relación C/N, en la materia prima es de 30:1 hasta 20:1. Por encima de este rango con una proporción 35:1 el proceso ocurre más lento debido a que la formación de nuevas células es menor, y en una proporción más baja de carbono (menor a 8:1), se inhibe la actividad bacteriana debido a un incremento de la concentración de amonio que en grandes concentraciones es tóxico (Varnero, 2011). En la siguiente Tabla 2.3, se presentan a título de ejemplo las relaciones promedio de C/N de algunos residuos pecuarios y domésticos.

Purines	%C	%N	C/N
Bovinos	30	1,20	25:1
Ovinos	35	1,00	35:1
Porcinos	25	1,50	16:1
Caprinos	40	1,00	40:1
Conejos	35	1,50	23:1
Gallinas	35	1,50	23:1
Excretas humanas	2,5	0,85	3:1

*Tabla 2.3. Valores promedios aproximados de la relación C/N de algunos residuos
(Varnero y Arellano, 1991)*

Otro parámetro es el tiempo de retención, descrito como el tiempo que debe permanecer la materia orgánica sometida a la acción de los microorganismos en el

digestor hasta convertirse su totalidad en biogás, siendo dependiente del tipo de materia prima a utilizar.

Junto a la temperatura, el pH es un parámetro de vital importancia en el control en la digestión anaerobia, debido a que el proceso es altamente sensible a los cambios, así que se debe mantener el pH en un rango óptimo para obtener un nivel de actividad de las bacterias óptimo, siendo este rango óptimo entre 5,5 y 6,5 en la etapa acidogénica y entre 7,8 y 8,2 para la metanogénica (Varnero, 2011; Cioabla et al., 2012). Estos valores no solo influyen en la producción de biogás sino en la composición del mismo, ya que a valores de pH más bajos el porcentaje de metano en el biogás es menor, reduce pues la actividad de las bacterias metanogénicas produciéndose la acumulación de ácido acético e hidrógeno. Esta acumulación de hidrógeno en exceso aumenta la presión parcial del mismo, inhibiendo las bacterias que degradan el ácido propiónico, produciendo acumulación de ácidos grasos volátiles que disminuyen aún más el pH (Varnero, 2011; Soria *et al.*, 2001). La evolución de la producción de CH₄ y CO₂ respecto a las variaciones de pH se pueden observar en la Figura 2.9.

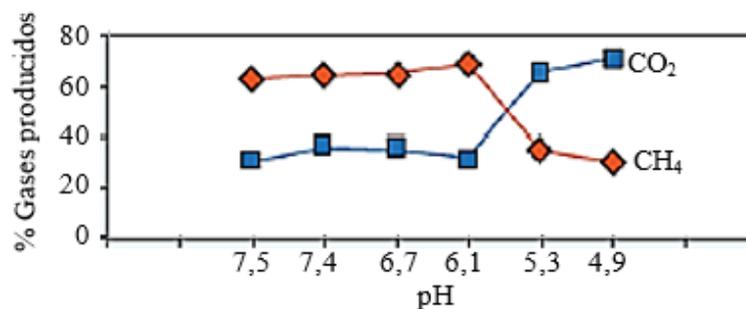


Figura 2.9. Evolución de la producción de gases respecto a las variaciones del pH
(Varnero y Arellano, 1991)

La influencia del pH sobre la actividad de las bacterias metanogénicas se muestra en el gráfico de la Figura 2.10 observándose la mayor actividad de estas bacterias a valores de pH entre 6 y 8.

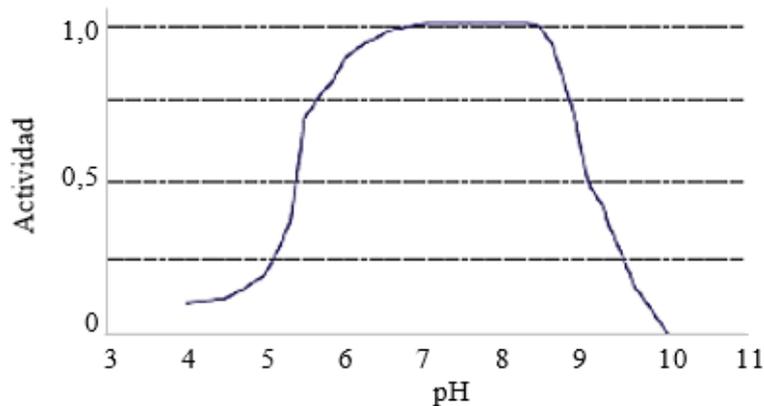


Figura 2.10. Influencia del pH sobre la actividad de las bacterias metanogénicas.

(Speece, 1996)

Otros compuestos causantes de la inhibición de la actividad microbiana, afectando directamente o indirectamente porque cambian otros parámetros de operación son los ácidos grasos volátiles, causante de la acidificación del sistema; los cationes alcalinos y alcalinotérreos, siendo el calcio y magnesio los que producen un efecto inhibitorio mayor; los metales pesados, siendo el cinc, el cobre y el cadmio los más tóxicos; el sulfuro de hidrógeno, es también un inhibidor de la metanogénesis en concentraciones superiores a 200 mg/l, por su competencia con las bacterias sulfatorreductoras por el hidrógeno y otros dadores de electrones (Anderson et al., 1982); la concentración de amoníaco inhibitoria depende del pH, aunque Sathananthan (1981) establece concentraciones inhibitorias superiores a 80 mg/l (amoníaco libre); por último, los contaminantes industriales y agrícolas, como los antibióticos o aditivos (como la monensina) que se les añaden a los piensos, el cloroformo y los metales pesados, aunque los metales pesados si los residuos contienen suficientes sulfuros precipitan y pueden dejar de ser un problema.

Por último, el grado de agitación también es muy importante para el sistema, debido a que evita la formación de puntos estancos dentro del biodigestor sin actividad, produciendo una uniformidad de la temperatura y del sustrato dentro del biorreactor, favoreciendo un mayor contacto entre sustrato y bacterias, y evitando la acumulación de lodo en la superficie permitiendo la salida del biogás. La agitación puede ser: mecánica, a través de agitadores manuales o con motores eléctricos; hidráulica, a través de bombas que recirculen la biomasa; o por burbujeo de biogás de manera que se recircula el biogás producido al fondo del biodigestor para producir burbujeo y por lo tanto el movimiento de la biomasa.

2.3.4 Post-tratamientos del biogás

La utilización de una manera directa del biogás no es acertada porque contiene otras impurezas, como partículas y otros gases como el SH_2 . Por tanto, se debe llevar a cabo su purificación para aumentar su poder calorífico y cumplir con los requerimientos en algunas aplicaciones como es el caso de turbinas, motores, etc. evitando su deterioro por corrosión.

Para llevar a cabo un incremento del poder calorífico, se debe eliminar el CO_2 debido a que éste no aporta valor energético al biogás, para lo cual se debe lavar el gas con agua a presión en contracorriente, o también realizar el lavado con disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para eliminar completamente el CO_2 y el H_2S , o con disolventes orgánicos, que aunque son más caros se obtiene una reducción en la concentración de CO_2 hasta 0,5%. Otros métodos de esta eliminación son la adsorción sobre sólidos como el carbón activado o tamices moleculares, requiriéndose condiciones de temperatura y presión mayores; la separación criogénica, dado que el metano posee un punto de ebullición menor al del CO_2 , se pueden separar mediante la condensación y la destilación fraccionada a bajas temperaturas, obteniéndose el metano en estado líquido con una pureza del 97% (Varnero, 2011); y la mineralización o biomineralización, la separación del CO_2 mediante reacciones químicas, como por ejemplo la cal viva (CaO) produciéndose carbonato cálcico (CaCO_3), etc.

Aparte de eliminar el CO_2 , se debe eliminar otros componentes como el agua, debido a que el biogás puede tener una humedad relativa hasta del al 60% para evitar condensaciones en su transporte y por tanto, la corrosión de las conducciones. Las técnicas empleadas para llevar a cabo esta eliminación es el secado mediante compresión y/o enfriamiento del gas, adsorción con carbón activado o sílica gel, absorción con glicol y sales higroscópicas.

La eliminación del sulfuro de hidrógeno para evitar la formación de ácido sulfúrico, muy corrosivo para motores, turbinas, etc., y tóxico en concentraciones superiores a 100 ppm en volumen (Varnero, 2011). Se realiza mediante carbón activado, que actúa como catalizador convirtiendo el H_2S en azufre elemental; mediante el lavado con disoluciones de NaOH , agua o sales de hierro; con la aplicación de una corriente de oxígeno para oxidar el H_2S a azufre elemental, siendo una técnica barata, aunque posee

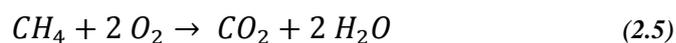
riesgos de explosión; la adición de óxido de hierro, cloruros de hierro o sulfatos de hierro haciendo que precipiten los sulfuros, y también viable la desulfuración biológica, donde los microorganismos producen la oxidación del H₂S biológicamente, en condiciones microaeróbicas o anaerobias; usando soluciones férricas quelantes, donde iones de hierro (III) (Fe³⁺) se reducen a Fe²⁺ provocando la conversión del H₂S en azufre elemental; la adsorción en compuestos de hierro, el H₂S es adsorbido en hidróxido de hierro (III) (Fe(OH)₃) y/o óxido de hierro (III) (Fe₂O₃); adsorción con carbón activado impregnado con catalizadores, como el yoduro potásico, transformando el H₂S en azufre elemental; y eliminación química con zinc, mediante el paso del biogás a través de un cartucho de óxido de cinc (ZnO) donde el azufre queda adherido químicamente en el interior del cartucho.

Finalmente, comentar la importancia de la eliminación del oxígeno mediante procesos de adsorción con carbón activado, tamices moleculares o diafragmas, aunque también se puede eliminar en los procesos de desulfuración.

2.3.5 Aplicaciones de los productos de la digestión anaerobia

Los productos procedentes de la digestión anaerobia son todos aprovechables y con una gran valorización tanto en la generación de energía como es el biogás, como su uso en la agricultura en el caso de residuo o digestato.

El biogás o producto de la digestión anaerobia producido en estado gaseoso, posee alta valorización en el mercado por su alto contenido en metano, siendo sus características similares a las del gas natural, lo que permite ser una solución renovable a éste que es de origen fósil. Por tanto, sus aplicaciones son la producción de calor o vapor, generación de electricidad y combustible de vehículos (Varnero, 2011). En el caso de la producción de energía térmica (calor) se produce mediante la combustión del metano que lo compone, consiguiéndose a través de la siguiente reacción exotérmica:



no siendo necesaria una buena calidad del biogás, usándose para cocinar, producir vapor, etc.

La combustión de biogás en motores de combustión o en turbinas genera además de energía eléctrica energía térmica, siendo en este caso necesario un biogás seco y con composiciones inferiores a 100 ppm H₂S.

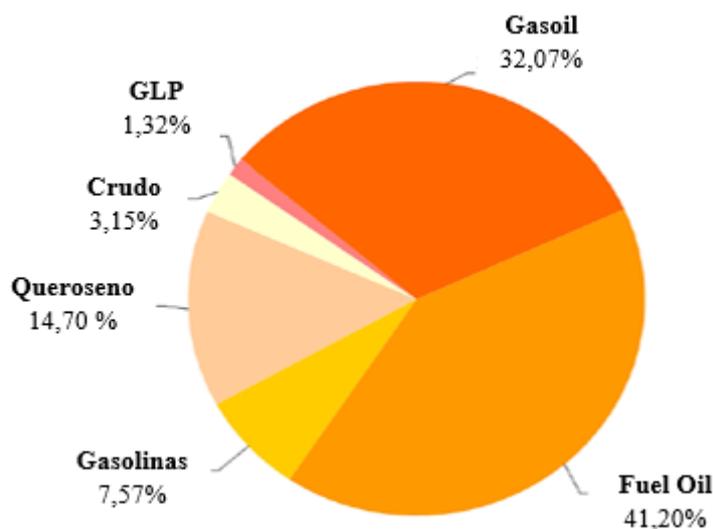
Por último, el biogás puede ser utilizado como combustible por su octanaje entre 100 y 110, por lo que es muy adecuado para motores de alta relación volumétrica de compresión, aunque debe someterse a post-tratamientos para conseguir una calidad similar a la del gas natural y pueda ser comprimido para asegurar una mayor autonomía. Éste puede además convertirse mediante catálisis heterogénea en dimetil-éter o bioDME, un biocombustible emergente con el que se reducen las emisiones de dióxido de carbono hasta un 95% frente a las producidas por combustibles convencionales (Sanz, D., 2012), es estable y fácil de licuar a temperatura ambiente, no nocivo para el medio ambiente y con tiempo de vida media corto en la atmósfera (Duarte, M., 2014).

Otro producto de la digestión anaerobia es el digestato, formado por restos de materia orgánica no convertida en biogás, siendo un residuo denso y dependiendo de la carga usada y el proceso seguido, puede ser líquido cuando proviene de biodigestores continuos con alta tasa de carga y bajo contenido en sólidos totales, o sólido, si proviene de biodigestores semicontinuos. El digestato es muy rico en materia orgánica y minerales, aunque su composición es muy variable por su dependencia de la materia prima usada y el tiempo de retención. Además, el digestato es un producto orgánico estabilizado, con una disminución de coliformes que mejora su calidad sanitaria, presentando una actividad biológica y un adecuado desarrollo de fermentos nitrosos y nítricos, de la microflora, hongos y levaduras. Estas características hacen que residuos animales estabilizados tengan una mayor asimilación de los minerales y materia orgánica por las plantas, usándose directamente como abono. Alguno de los usos de este producto es como acondicionador, permitiendo la restitución al suelo de la materia orgánica estable o hummus estable, debido a su composición en lignina, celulosa y hemicelulosa, una disminución de la erosión y un aumento de la permeabilidad del suelo (Varnero, 2011). Otro uso del digestato es como biofertilizante, ya que posee un alto contenido en elementos minerales como el nitrógeno. Por tanto, es un buen acondicionador de las propiedades físicas de los suelos, por su alto contenido en materia orgánica estabilizada como se ha comentado. Mejora además la estructura del suelo, reduce problemas de compactación y evita la erosión, e incrementa la capacidad de retención de agua del suelo, aumentando su humedad. Es de vital importancia en suelos

arenosos, para obtener una mayor cohesión y mejor retención de los nutrientes, disminuyendo su erosión y favoreciendo la actividad biológica reactivando los ciclos biogeoquímicos del suelo.

2.4 Perspectivas futuras de los biocombustibles en Canarias

En la actualidad, Canarias está apostando por un cambio de modelo energético para reducir la dependencia energética externa por causa de la importación de combustibles fósiles a través de la utilización de nuevas fuentes de energía alternativas garantizando una estabilidad energética y segura, minimizando los costes energéticos, y contribuyendo a la protección y conservación del medioambiente. La importación de hidrocarburos según el Anuario Energético del 2015 fue de 6.427.412 tm, siendo como se observa en la Figura 2.11, los predominantes el gasoil, fuel oil y queroseno.



*Figura 2.11. Importación de hidrocarburos en Canarias en 2015
(Gobierno de Canarias, 2016)*

Estos combustibles tienen su mayor utilización en el sector de la navegación, tal y como se observa en la Figura 2.12, produciéndose desde el año 2009 un incremento en este sector. Aunque, en el año 2015 para la producción eléctrica, fueron necesarios alrededor de 1800 kt de hidrocarburos, esta energía podría ser producida por energías renovables casi en su totalidad.

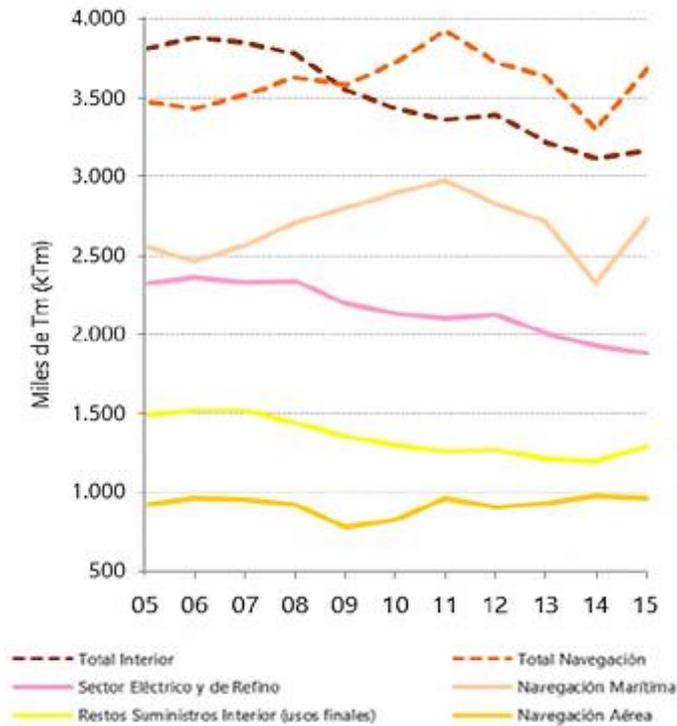


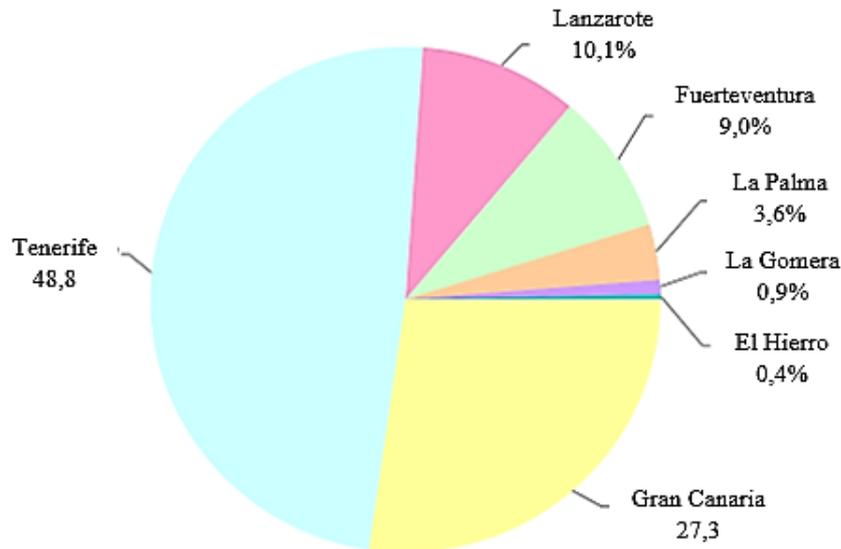
Figura 2.12. Evolución de la demanda de hidrocarburos por grupos de consumo (Gobierno de Canarias, 2016)

Actualmente, las energías renovables existentes en Canarias son la hidráulica, eólica, hidroeléctrica y biogás, donde sus producciones en el año 2015 y sus porcentajes de incremento con respecto al año anterior, 2014, se muestra en la Tabla 2.4, observándose el aumento de la producción de la hidráulica y eólica. Además, cabe destacar el gran incremento de la producción en la energía hidroeólica debido a la puesta en marcha en 2014 de la central hidroeólica en la isla de El Hierro, *Gorona del Viento*, diseñada para abastecer su demanda energética con energía 100% renovable.

Tipo de energía renovable	Producción (GWh)	Incremento (%)
Eólica	395,3	1,8
Fotovoltaica	272,6	-2,4
Hidroeólica	8,6	699
Biogás	8,1	-6,5
Hidráulica	3,6	3,1

Tabla 2.4. Producción del año 2015 de energías renovables frente al 2014 en Canarias (Gobierno de Canarias, 2016)

Por otra parte, también se ha producido un ligero aumento en la importación de los gases licuados del petróleo (GLP) debido a su menor coste e impacto ambiental frente a los combustibles convencionales. En la Figura 2.13 se muestran los suministros de GLP por islas, observándose la mayor demanda en Tenerife que supone aproximadamente la mitad del consumo total del archipiélago.



*Figura 2.13. Distribución porcentual de los suministros de GLP por islas en 2015
(Gobierno de Canarias, 2016)*

En este sentido, dado que el biogás tiene características similares a las del GLP se puede considerar una alternativa renovable interesante para eliminar la dependencia de los combustibles fósiles creando una producción energética estable. El hecho de que el biogás pueda obtenerse a partir de procesos de digestión de la materia orgánica contenida en residuos de distinta procedencia, en Canarias y concretamente en Tenerife, los purines procedentes de las distintas explotaciones ganaderas, incluso inoculados con aguas residuales de las depuradoras urbanas, se convierten en un gran potencial y/o avance en la producción de energías renovables en la Comunidad Canaria. Según datos del Anuario Energético de Canarias, la gestión adecuada de purines y aguas residuales reduciría la emisión de unas 115 kt de CO₂ equivalentes, lo cual justifica claramente la utilización de estos residuos para su transformación en biocombustibles.

3. Objetivos

De acuerdo con la propuesta de Trabajo Fin de Grado establecida y debido a la gran preocupación medioambiental, no solo por las emisiones de gases de efecto invernadero, procedentes principalmente, de la utilización de combustibles de origen fósil, sino también a la cada vez mayor acumulación de residuos, especialmente, en los países desarrollados el objetivo general de este trabajo es estudiar la posible valorización energética de los residuos originados en las explotaciones ganaderas, junto con lodos de las depuradoras generados en la isla de Tenerife.

La consecución del objetivo final de este TFG implicó los siguientes objetivos específicos:

1. Búsqueda de datos de censos totales del ganado bovino, porcino, caprino, cunícula, avícola y lodos de las estaciones depuradoras de aguas residuales de la isla de Tenerife, con la finalidad de cuantificar los flujos de residuos aprovechables para su transformación en productos de alto valor añadido.
2. Realización de estudios de producción y composición de biogás mediante procesos de digestión anaerobia, a partir de distintas mezclas de purines pecuarios sin y con lodos de depuradora.
3. Estudio del efecto de lodos de depuradora sobre la producción y composición del biogás en los procesos de fermentación anteriores.
4. Caracterización de las mezclas de residuos, mediante sus análisis cuantitativos de carbono y nitrógeno, así como de sólidos totales, volátiles y fijos, como indicativos en el diseño óptimo de las mismas.

4. Materiales y métodos

En este trabajo experimental se han empleado biodigestores de diferente volumen para estudiar la producción y composición del gas producido a partir de distintas mezclas y en distintas proporciones de purines de pollo, de cabra, de conejo, de cerdo, de vaca y lodos de depuradora, mediante ensayos de fermentación anaeróbica.

4.1 Set de biodigestores

Se emplearon dos sets de cuatro biodigestores y sus correspondientes réplicas, uno de 250 mL y otro de 500 mL, haciendo pues un total de dieciséis biodigestores. De cada set, cuatro biodigestores se utilizaron para la medida de los volúmenes de gas producido, y los otros cuatro, las réplicas, para las tomas de las muestras y su posterior análisis.

2.4.1 Materias primas

Las materias primas utilizadas en este trabajo han sido los purines de pollo, de cabra, de cerdo, de conejo y de vaca, procedentes de diferentes granjas de la isla de Tenerife, así como lodos de la Estación Depuradora de Santa Cruz de Tenerife.

Los productos químicos utilizados para poner a punto los experimentos de fermentación anaerobia han sido:

- Buffer de PO_4^{3-} (pH=7,4).
- Ácido clorhídrico, HCl, al 37%.
- Hidróxido sódico, NaOH, en lentejas.
- Carbonato cálcico, CaCO_3 (s).
- Cloruro de amonio, NH_4Cl (s).
- Nitrógeno gas al 99% (Air Liquide).
- Agua destilada.

2.4.2 Material de laboratorio

Asimismo, el material de laboratorio empleado ha consistido en:

- Las dieciséis unidades de frascos de vidrio transparente, ocho de 250 mL y ocho de 500 mL, con sus correspondientes tapones de goma (biodigestores).
- Las dieciséis unidades de frascos de vidrio transparente de 1 L como medidores de volumen de gas producido, con sus correspondientes tapones de goma.
- Cuatro unidades de frascos de vidrio transparente de 6L.
- Conexiones y accesorios diversos, tales como válvulas, codos, viales, Tes, etc.
- Baños térmicos (dos unidades).
- Bomba de vacío.
- Vasos de precipitados de 250 mL.
- Probetas de 10 mL y 100 mL.
- Embudo, espátula cuchara-plana de metal, mortero de vidrio y varilla.
- Crisoles de cerámica.
- Jeringa para gases de 1 ml.
- Cromatógrafo de gases, Agilent 7820A.
- Estufa.
- Mufla.
- pH-metro.

2.4.3 Instalación experimental

Las dos instalaciones experimentales donde se llevaron a cabo los experimentos estaban formadas por ocho biodigestores, tipo Bach, de vidrio de 500 mL y ocho de 250 mL respectivamente, sellados herméticamente con sus respectivos tapones de goma. Todos los biodigestores, y con la finalidad de asegurar el alcance de la etapa metanogénica en el proceso de fermentación, se sumergieron en su baño termostático a 31,5 °C. La medición de los volúmenes de gas se realizó en los frascos de vidrio de 1 L conectados a los mismos, graduados con una tira de papel milimetrado (en unidades de

centímetros) mediante el desplazamiento de una disolución ácida contenida en su interior al generarse el biogás.

En la figura 4.1 se visualiza, a título de ejemplo, una imagen del set de biodigestores de 500 mL insertados en el baño termostático con sus frascos de vidrio acoplados para la medición del gas producido. Así mismo se puede observar los dos botellones de 6 L, tanto a la izquierda como a la derecha del baño, donde se recogían las disoluciones ácidas procedentes de los volúmenes de gas medidos. La numeración de los digestores se presenta en la imagen para facilitar su identificación en la redacción de esta memoria.

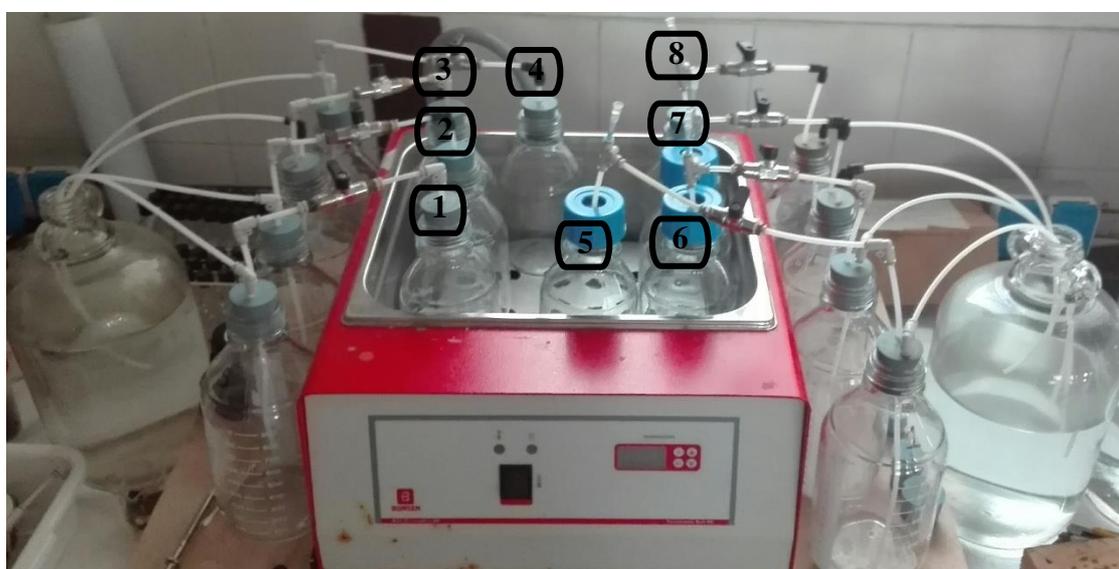


Figura 4.1. Set de biodigestores de 500 mL

Los ensayos se llevaron a cabo, como se ha comentado al principio de este apartado, con diferentes mezclas de purines de animales procedentes de la isla de Tenerife y lodos de la EDAR de Santa Cruz de Tenerife con distintas composiciones. Todos los ensayos se realizaron por duplicado, con el fin de evitar tomar las muestras de gas de los biodigestores empleados para la medida de los volúmenes y, en consecuencia, no perturbar los sistemas y falsear los resultados experimentales.

2.4.4 Preparación de biodigestores

El contenido e identificación de cada biodigestor de 500 mL de volumen, se muestra en la Tabla 4.1. A este set se le denominará Set A.

Set de biodigestores de 500 mL (Set A)		
Nº de digestor	Composición purines	Identif.
1 y 5	25% Pollo + 25% Cabra + 25% Cerdo + 25% Conejo	M4A
1 y 5	41% Pollo + 11% Cabra + 8% Cerdo + 1% Conejo + 33% Vaca + 6% Lodo	M6A
2 y 6	50% Pollo + 50% Lodo	M2A
3 y 7	33,33% Pollo + 33,33% Cabra + 33,33% Lodo	M3A
4 y 8	25% Pollo + 6% Cabra + 9% Cerdo + 1% Conejo + 60% Lodo	M5A
Peso muestra: 60 g Volumen H ₂ O destilada: 290 mL		Masa de NH ₄ Cl: 4,8 g Masa de CaCO ₃ : 0,54 g Volumen de buffer: 10 mL

Tabla 4.1. Contenido e identificación de los biodigestores de 500 mL

En las dos primeras filas se repiten los biodigestores porque el primer experimento compuesto por la mezcla cuaternaria al 25% de los purines de pollo, cabra, cerdo y conejo, dejó de producir muy rápido, sustituyéndose por la mezcla de seis componentes indicada en la fila dos. El motivo de ello se justificará en el apartado *Resultados y discusión*.

Análogamente, el contenido e identificación de cada biodigestor de 250 mL de volumen, se muestra en la Tabla 4.2. A este set se le denominará, de aquí en adelante, Set B.

Set de biodigestores de 250 mL (Set B)		
Nº de digestor	Composición purines	Identif.
1 y 5	41% Pollo + 11% Cabra + 8% Cerdo + 1% Conejo + 33% Vaca + 6% Lodo	M6B
2 y 6	37% Pollo + 10% Cabra + 7% Cerdo + 1% Conejo + 30% Vaca + 15% Lodo	M6B'
3 y 7	20% Pollo + 20% Cabra + 20% Cerdo + 20% Conejo + 20% Vaca	M5B
4 y 8	44% Pollo + 12% Cabra + 8% Cerdo + 2% Conejo + 35% Vaca	M5B'
Peso muestra: 30 g Volumen H ₂ O destilada: 145 mL		Masa de NH ₄ Cl: 2,4 g Masa de CaCO ₃ : 0,27 g Volumen de buffer: 5 mL

Tabla 4.2. Contenido e identificación de los biodigestores de 250 mL

Las cantidades de los productos químicos añadidos a cada biodigestor han sido establecidas según relaciones óptimas, recogidas en bibliografía, empleadas en ensayos de fermentación realizados en el laboratorio partir de otros residuos.

Los experimentos se comenzaron triturando cada residuo en un mortero, una vez llegaron al laboratorio. Luego, se pesaron las cantidades correspondientes de cada uno de ellos y se introdujeron en sus biodigestores, guardando los sobrantes en la nevera. A los biodigestores de 500 mL, se les añadió los 290 mL de agua destilada; 4,8 g de cloruro de amonio; 0,54 g de carbonato calcio y 10 mL de disolución buffer de PO_4^{3-} ; y a los de 250 mL, 145 mL de agua destilada; 2,4 g de cloruro de amonio; 0,27 g de carbonato calcio y 5 mL de disolución buffer de PO_4^{3-} . Luego, se agitaron los frascos para homogenizar su contenido.

A continuación, se medía el pH de cada mezcla y se comprobaba si estaba dentro del intervalo óptimo de pH para que se produjera la digestión anaerobia. Este rango se establece entre 7,5 y 8,5 unidades de pH, por lo que en aquellos casos en los que no se alcanzaba este valor, se adicionaban lentejas de hidróxido sódico hasta llevar el sistema al valor en torno a las 8 unidades de pH.

Finalmente, se cerraban los biodigestores con sus correspondientes tapones de goma y se acoplaban a las válvulas y conexiones del sistema. Se aplicaba vacío durante unos 5 minutos para eliminar el aire contenido dentro de los biodigestores, y se inyectaba nitrógeno gas durante unos dos minutos, para garantizar la atmósfera inerte en el interior de cada biodigestor, abriéndose la válvula posteriormente para eliminar la sobrepresión y el posible oxígeno residual. Una vez más se le aplicaba nitrógeno, y se introducía el biodigestor en un recipiente con agua para comprobar la ausencia de fugas en el sistema. Se conectaba todo el sistema al completo, los biodigestores se introdujeron en el baño térmico a 31,5 °C, y por último, se abrieron las válvulas para iniciar el experimento de fermentación anaeróbica.

2.4.5 Medida del volumen de biogás

La medida del gas producido se ha realizado mediante la tira de papel milimetrado con una escala graduada en centímetros, colocada en el frasco de vidrio transparente, acoplado a cada biodigestor. El desplazamiento de la disolución ácida contenida en

estos frascos se debía al gas producido y dado que el diámetro del frasco era conocido, e igual a 9,2 cm, se calculó la producción diaria de biogás según:

$$V(mL) = \frac{\pi}{4} \times D^2 \times H = \frac{\pi}{4} \times (9,2)^2 \times H = 66,48 \times H \quad (4.1)$$

siendo H la altura, en cm, del gas desplazado.

Las medidas de volumen se realizaron de lunes a viernes, aproximadamente a la misma hora, puesto que los fines de semana no se tenía acceso al laboratorio.

El pH de la disolución ácida (disolución 2N de HCl) que contenían los frascos de vidrio acoplados a los biodigestores garantizaba la medida fiable del volumen de gas producido, asegurando que el equilibrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ se desplazará completamente a la izquierda.

2.4.6 Análisis de la composición del gas producido

La composición del gas producido en ambos sets de biodigestores se analizó en un cromatógrafo de gases Agilent, modelo 7820A conectado a un ordenador de sobremesa. Los resultados se procesaron mediante el correspondiente software (OpenLab CDS).

Este cromatógrafo adquirido por la línea de investigación expresamente para estos análisis, consta de dos columnas en paralelo donde se produce la separación de los diferentes componentes de la muestra inyectada. En la primera columna se produce la separación del oxígeno, nitrógeno y metano; y en la segunda, la del aire, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono. Los correspondientes tiempos de retención se muestran en la Tabla 4.3.

Componente	t_r (min)
Nitrógeno	0,668
CH ₄ (1° Columna)	0,776
CH ₄ (2° columna)	3,950
CO ₂	4,434

Tabla 4.3. Tiempos de retención de los componentes a analizar

Garantizar la existencia de CH₄ en las muestras, implicaba la aparición en el cromatograma del pico de este componente en las dos columnas.

Una imagen del cromatógrafo y sus componentes se muestra en la Figura 4.2.

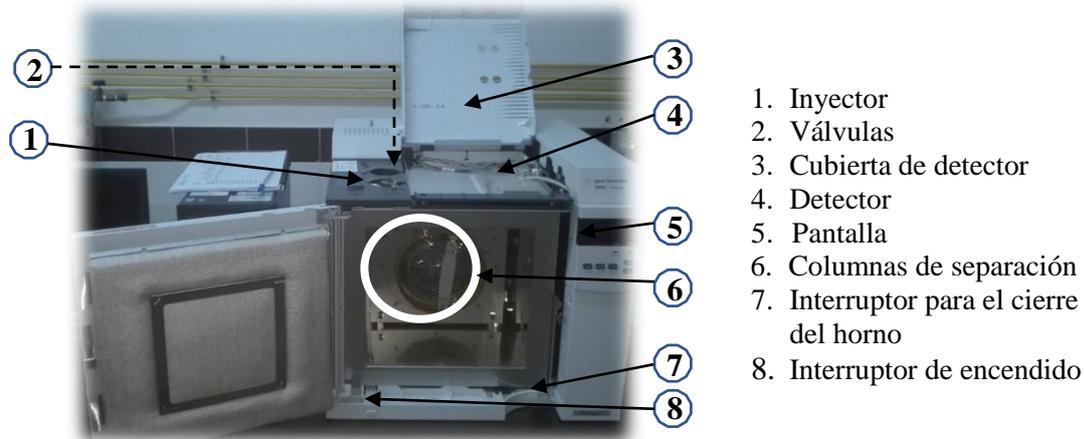


Figura 4.2. Cromatógrafo utilizado en los análisis de gases
(Agilent, 7820A)

Para llevar a cabo el análisis se utilizó el método optimizado por el equipo de investigación para analizar biogás. Los parámetros más importantes se muestran en la Tabla 4.4.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Temperatura del inyector</i>	175 ° C
<i>Presión del inyector</i>	9 psi
<i>Temperatura del detector</i>	180 ° C
<i>Caudal de referencia</i>	36 mL/min
<i>Caudal de "make up"</i>	2 mL/min
<i>Temperatura del horno</i>	40 ° C
<i>Componente de la fase móvil</i>	Helio

Tabla 4.4. Parámetros del método de análisis

2.4.7 Reactivación de los biodigestores

En aquellos casos en los que se observó el cese en la producción de gas (biogás) al cabo de cierto tiempo se procedió a la reactivación de los correspondientes sistemas; para ello se midió el pH una vez cesó esta producción añadiéndose de nuevo suficientes lentejas de hidróxido sódico para conseguir el pH de, aproximadamente, 8 unidades.

Luego, se le aplicó vacío y se le inyectó nitrógeno gas asegurando la atmósfera inerte y se volvió a conectar al sistema experimental.

2.4.8 Estudio de sólidos totales, volátiles y fijos

En este trabajo también se realizaron los ensayos correspondientes para determinar el contenido de sólidos totales, ST, volátiles, SV y fijos, SF, de todas las muestras de residuos, antes y después de ser sometidas a los experimentos de digestión, con el fin de obtener posible información relevante acerca de la materia orgánica susceptible de ser transformada en biogás. Todos los ensayos se realizaron por triplicado para garantizar la veracidad de los resultados

Para ello, se pesaron crisoles suficientes, una vez eliminada sus humedades y se anotaron las pesadas. Luego se pesaron los residuos y lodos de depuradora ya colocados en los crisoles, en las proporciones correspondientes a las muestras estudiadas, hasta un peso total aproximado de 1 g de muestra, para a continuación introducirlos en la estufa durante 24 horas a 105 °C. Tras enfriar los crisoles en el correspondiente desecador se volvieron a pesar antes de introducirlos en la mufla 1 hora a 500 °C. Tras enfriarse, de nuevo, se volvieron a pesar. Los porcentajes de sólidos totales, ST, sólidos volátiles, SV y fijos, SF, se calcularon según las relaciones siguientes:

$$\% ST = \frac{B - A}{M} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% SV = \frac{B - C}{B - A} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\% SF = \frac{C - A}{B - A} \times 100 \quad (4.4)$$

siendo A, el peso del crisol vacío, B, el peso del crisol con la mezcla tras pasar por la estufa a 105°C durante un día, y C, el peso del crisol con la mezcla tras su colocación en la mufla a 500°C; M corresponde al peso exacto de la muestra.

2.4.9 Análisis elemental

Los ensayos para determinar principalmente el contenido en C y N de las muestras antes y después de ser sometidas a los procesos de digestión se realizaron en los laboratorios del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI). Las nueve mezclas de residuos estudiadas se prepararon según el procedimiento establecido para el análisis, publicado en la página www.segai.ull.es. Para ello, se deshidrataron los purines y los lodos de depuradora y luego se pulverizaron con un molino de bolas. Posteriormente, se pesaron los porcentajes correspondientes de cada residuo hasta un peso final de muestra de, aproximadamente, 2 mg. Al cabo de varios días el técnico especialista del ensayo envió los correspondientes resultados.

La técnica usada consiste en someter a una oxidación completa e instantánea la muestra, para transformar todos sus compuestos en productos de combustión. Luego, los gases resultantes son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción para su posterior separación selectiva en columnas específicas originando una señal proporcional a la concentración de cada uno de los elementos presentes en el gas. Una imagen del equipo empleado se muestra en la Figura 4.3.



*Figura 4.3. Equipo utilizado en el análisis elemental
(SEGAI, 2017)*

5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan, por un lado, los resultados de la cuantificación de animales de las explotaciones ganaderas, purines correspondientes y lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales de la Isla de Tenerife, según datos del censo del Cabildo y del Plan Insular de Ordenación de Tenerife.

Por otra parte, se muestran los resultados experimentales y su discusión de volumen y composición del biogás producido, a partir de distintas mezclas de purines sin y con lodos de depuradora, así como los datos experimentales de los contenidos en sólidos totales, volátiles, fijos, y relaciones promedio carbono/nitrógeno de las mezclas, previo y post a los procesos de fermentación sometidas en ausencia de oxígeno o condiciones anaerobias.

5.1 Estudio de la ganadería en Tenerife. Cuantificación de residuos

Tenerife estuvo basado en el sector primario muchos años, y como consecuencia, la tradición de seguir con las empresas familiares ha sido hasta hoy en día una realidad.

El Plan Insular de Ordenación de Tenerife, PIOT, instrumento de ordenación de las actividades económicas, sociales, culturales y ecológicas para la sociedad insular teniendo en cuenta la protección y conservación del territorio, en 2007, apostó por una serie de objetivos para mantener la ganadería de calidad con mejores rendimientos, permitiendo a la vez su crecimiento. Estos objetivos consistieron en:

- Mejora de las condiciones generales de producción, a través de la difusión y formación de los ganaderos.
- Mejora en las condiciones de almacenamiento y tratamiento de los residuos ganaderos, con el fin de reducir el impacto ambiental de las explotaciones por generación de residuos.
- Aumento de la capacidad de reserva y almacenamiento de los residuos y capacitación de las explotaciones para el tratamiento de residuos, de forma individualizada o conjunta.

El PIOT establece, a su vez, el Plan Territorial Especial de Ordenación de la Actividad Ganadera de Tenerife (PTEOAG) como instrumento de planificación territorial, urbanístico y de recursos ganaderos, permitiendo la promoción de la ganadería y manteniendo la conservación y mejora del medio ambiente.

En este Plan, en cumplimiento con la directiva 292/1993, se presentan numerosos mapas de apoyo para el estudio de la situación actual del sector pecuario, relativo a explotaciones ganaderas. Uno de ellos se muestra en la Figura 5.1, observándose la isla de Tenerife en el 2007 predominando los ganados caprino, ovino y porcino como puede observarse.

Por otra parte, los datos del censo pecuario, según el Gobierno de Canarias, correspondiente al año 2015, se muestran en la Tabla 5.1, en la que se observa el predominio del ganado avícola, seguido por el caprino, el cunícula y el porcino, y en menor proporción el vacuno.

Tipo de ganado	Nº de cabezas de ganado
Avícola	1.629.550
Bovino	4.500
Caprino	34.100
Cunícula	26.650
Porcino	25.550

*Tabla 5.1. Censo del ganado en Tenerife de 2015
(Gobierno de Canarias, 2015)*

Según bibliografía consultada (datos medios de diferentes fuentes, Junta de Andalucía; Frisoro, 2005) la producción de purines correspondientes se estima en los valores que se presentan en la Tabla 5.2.

Tipo de ganado	Producción de purín por animal (t/año)
Avícola	0,065
Bovino	19,0
Caprino	0,83
Cunícula	0,14
Porcino	0,80

*Tabla 5.2. Producción de purín por tipo de animal
(Datos medios de diferentes fuentes, Junta de Andalucía; Frisoro, 2005)*

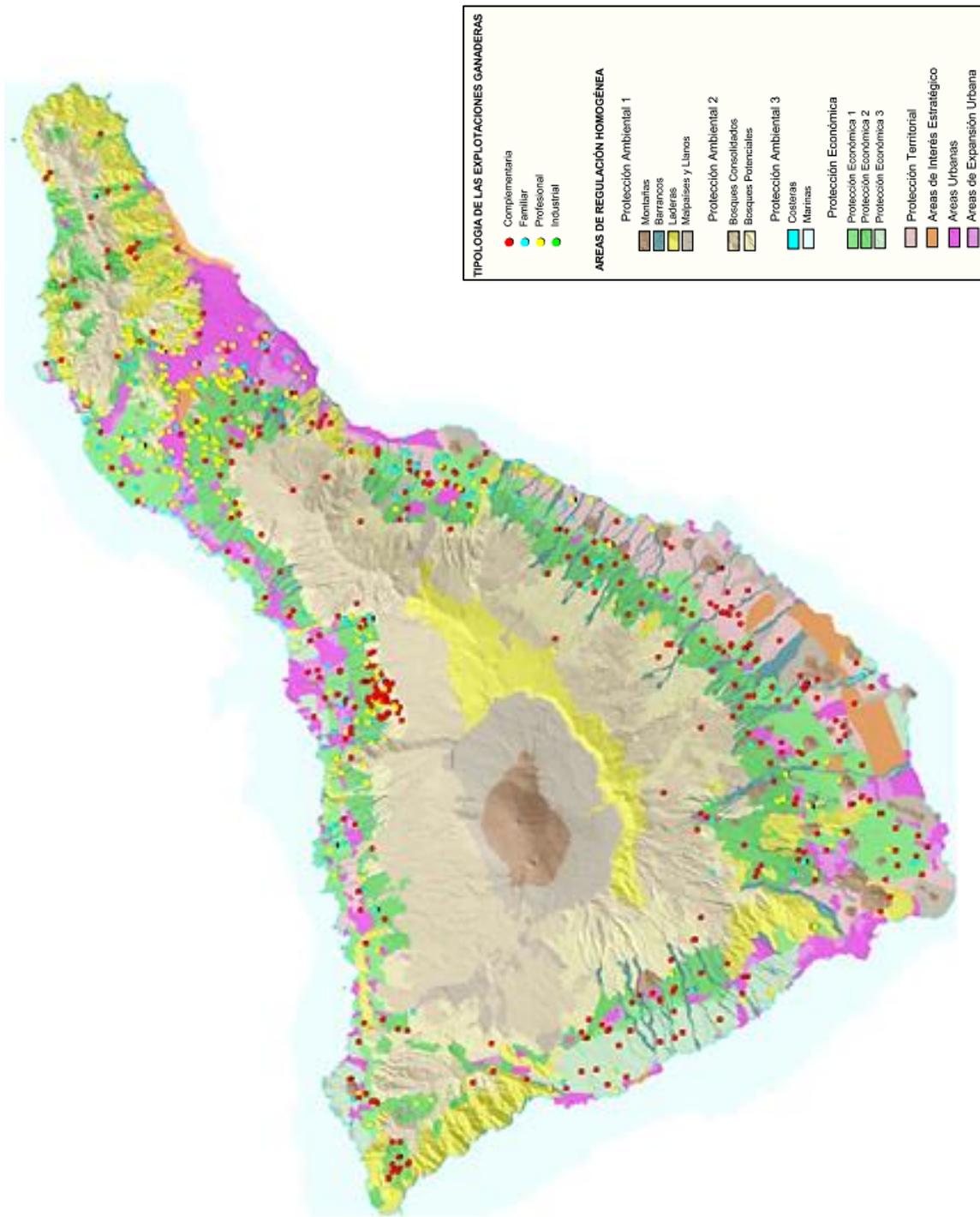
Por tanto, los datos de producción de purines, por especie, en el año 2015, en la isla de Tenerife y sus porcentajes correspondientes, serían los que se recogen en la Tabla 5.3, generándose un total aproximado de 244.000 t de purines/año 2015.

Purín	Producción de purines (t/año especie)	%
Avícola	105.921	43,4%
Bovino	85.500	35,1%
Caprino	28.303	11,6%
Cunícula	3.731	1,5%
Porcino	20.440	8,4%
TOTAL	243.895	100%

Tabla 5.3. Producción total purines por especie.

Este resultado de producción total de purines de las ganaderías de Tenerife puede y debe considerarse suficientemente importante como para ser aprovechado en la obtención de biocombustible. Es, por ello, por lo que se planteó este Trabajo Fin de Grado (TFG) en aras de contribuir a cumplir las directrices del PTEOR, enfocadas principalmente hacia la correcta gestión de residuos y el máximo aprovechamiento de su materia orgánica. Esta cuantificación de purines pecuarios junto con la de lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales de la isla de Tenerife en 2016, recogida en la Figura 5.3, con un total de unas 15.400 t indican el elevado potencial de producción de energía renovable a partir de la correcta gestión de los mismos.

Se debe señalar que los residuos del sector pecuario no utilizados de forma directa en la agricultura, Subproductos de origen Animal No Destinados al Consumo Humano, se suelen denominar SANDACH, mostrándose en el mapa de la Figura 5.2 los datos correspondientes al año 2016.



*Figura 5.1. Distribución de las ganaderías en Tenerife
(Cabildo de Tenerife, 2007)*

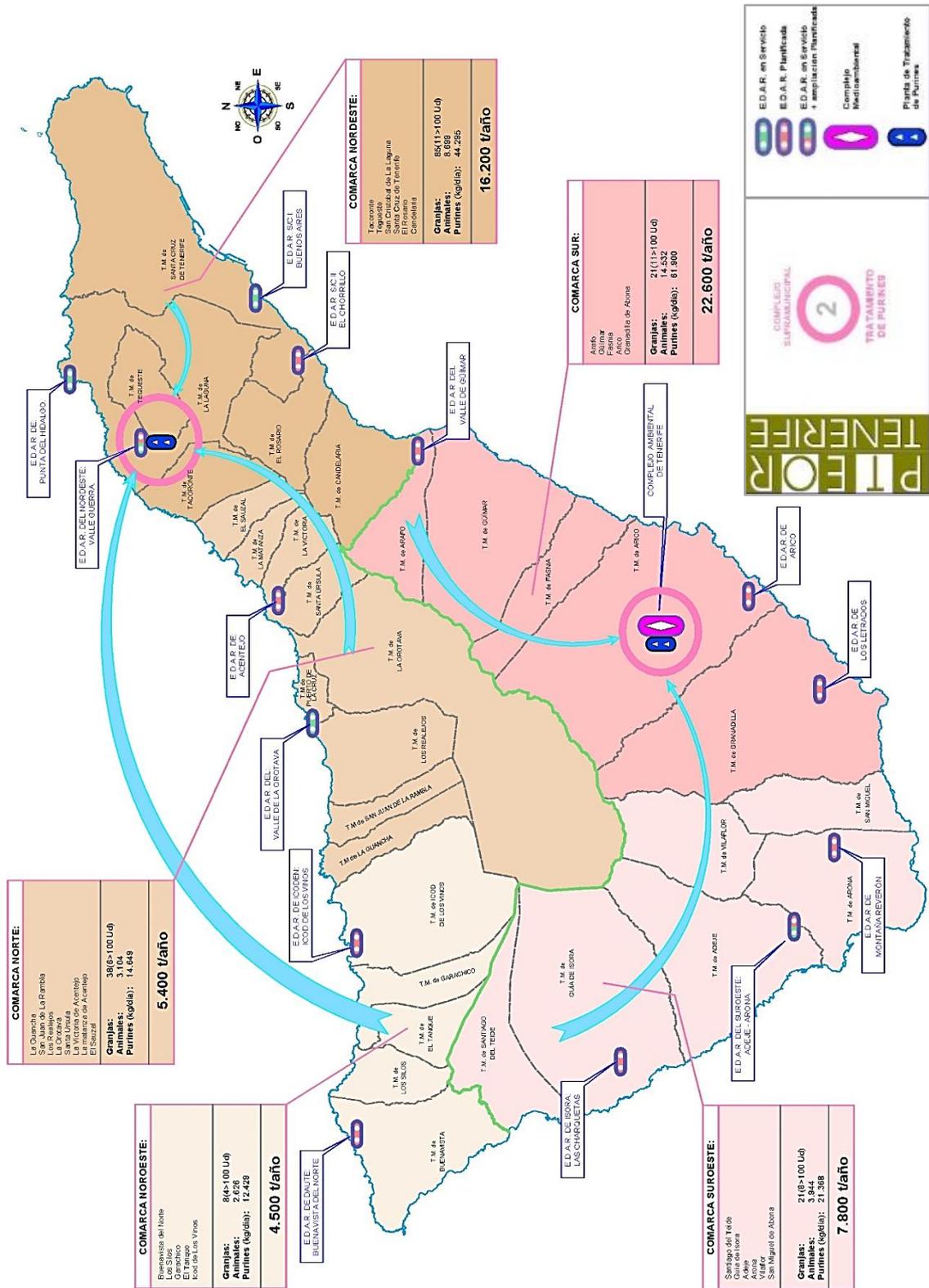


Figura 5.2. Cuantificación de purines no utilizados en agricultura (PTEOR, Cabildo de Tenerife, 2016)

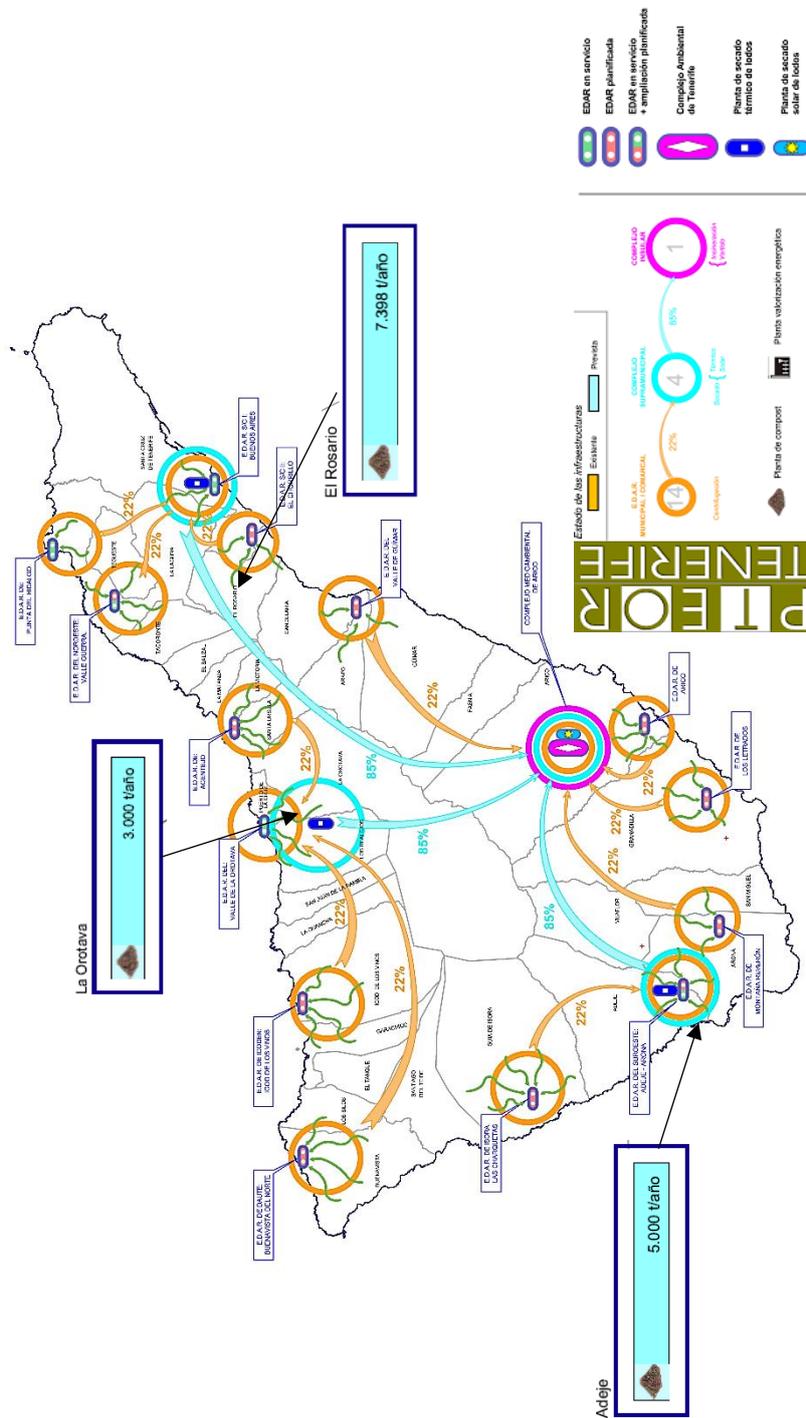


Figura 5.3. Cuantificación de lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (PTEOR, Cabildo de Tenerife, 2016)

5.2 Estudio de la influencia de cada mezcla sobre la producción de gas

A continuación, se recogen los resultados experimentales de la producción de gas de todas las mezclas de residuos estudiadas y analizadas en este Trabajo Fin de Grado. El procedimiento experimental llevado a cabo se detalla en el apartado 1.2 del epígrafe *Materiales y Métodos*, mostrándose en la Tabla 5.4 la información e identificación de cada una de las nueve muestras estudiadas.

Set	Composición de las mezclas	Identif.
Set A (500 ml)	50% Pollo + 50% Lodo	M2A
	33,3% Pollo + 33,3% Cabra + 33,3% Lodo	M3A
	25% Pollo + 25% Cabra + 25% Cerdo + 25% Conejo	M4A
	25% Pollo + 6% Cabra + 9% Cerdo + 1% Conejo + 60% Lodo	M5A
	41% Pollo + 11% Cabra + 8% Cerdo + 1% Conejo + 33% Vaca + 6% Lodo	M6A=M6B
Set B (250 mL)	20% Pollo + 20% Cabra + 20% Cerdo + 20% Conejo + 20% Vaca	M5B
	44% Pollo + 12% Cabra + 8% Cerdo + 2% Conejo + 35% Vaca	M5B'
	37% Pollo + 10% Cabra + 7% Cerdo + 1% Conejo + 30% Vaca + 15% Lodo	M6B'

Tabla 5.4. Composición e identificación de cada biodigestor.

Se sabe que el comportamiento de los sistemas de digestión anaerobia de materia orgánica de residuos es similar para cualquier residuo o mezclas de ellos, ya sean de origen alimentario, forestal, agrícola, ganadero, etc. En estos casos la representación de los datos de producción de gas frente al tiempo suele responder a una curva de tipo sigmoidea en la que se diferencian tres etapas claras bien pronunciadas:

- La primera etapa es la correspondiente al intervalo de tiempo que necesita el sistema para empezar a producir gas.
- La segunda etapa corresponde al intervalo de tiempo en el que se genera alta velocidad en la producción de gas.
- Una tercera etapa en la que, de nuevo, la producción del gas se reduce hasta cesar definitivamente.

La diferencia en la respuesta de estos sistemas se presenta generalmente por la longitud de la primera etapa, es decir, el tiempo que se necesita para empezar a producir gas y

por la pendiente de la segunda etapa o velocidad de producción. Por otra parte, se debe comentar que en muchos casos ocurre el cese total en la producción de gas al poco tiempo de haberse iniciado el experimento lo que se atribuye generalmente a la acidificación del sistema, por lo que, salvo en casos determinados, se debe detener el ensayo para llevar el sistema de nuevo a valores de pH aptos del proceso de fermentación anaerobia ($7,5 < \text{pH} < 8,5$).

Asimismo, conviene señalar que ese comportamiento genérico de los sistemas en la producción de gas puede modelizarse mediante una ecuación del tipo:

$$V = \frac{a}{1 + (bt)^c} \quad (5.1)$$

siendo V, el volumen de gas, por kilogramo de residuo, y t el tiempo correspondiente. Las constantes a, b y c son las que se diferencian según las materias primas utilizadas. Por ello, en los apartados siguientes se muestran los resultados obtenidos de todos y cada uno de los ensayos, presentándose las ecuaciones que modelizan los mismos.

Muestras del Set A (V=500 mL)

2.4.10 Muestra binaria, M2A: pollo (50%) y lodo (50%)

Los resultados experimentales de la producción de gas, V (L/kg), a partir de la mezcla, en igual proporción, de purines de pollo y lodos de depuradora, en el intervalo de tiempo de, aproximadamente, cinco meses que duró este trabajo se recogen en el Anexo I, Tabla I.1.

En la Figura 5.4, donde se muestra la evolución en la producción de gas, se puede observar un crecimiento casi constante desde el décimo día hasta el cuarto mes del periodo en estudio, a razón de aproximadamente 1 L/(kg día) alcanzándose una producción acumulada final de, en torno, a 120 litros por kilogramo de mezcla.

Estos datos se ajustaron a la ecuación tipo 5.1, resultando:

$$V_{2A} = \frac{182,2}{1 + 776,8 t^{-1,5}} \quad r^2 = 0,992 \quad (5.2)$$

siendo V_{2A} , la producción total de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). El subíndice hace referencia al número de componentes y al Set empleado.

El coeficiente r^2 , igual a 0,992, muestra la bondad de la ecuación con los resultados experimentales de la muestra binaria (50% purines de pollo + 50% lodos de depuradora).

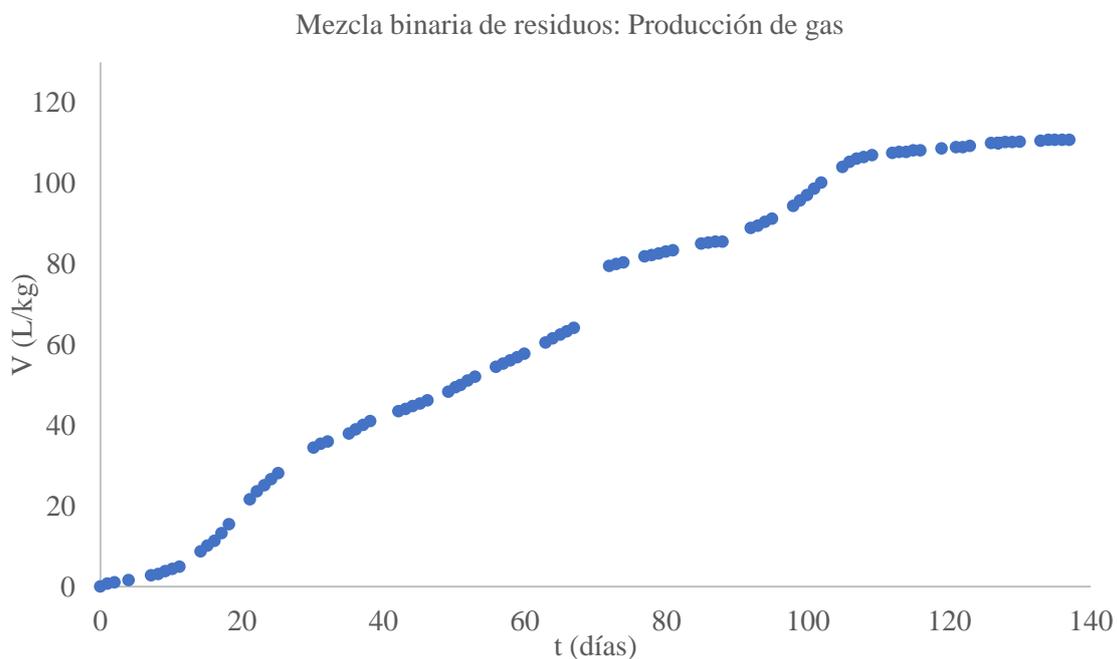


Figura 5.4. Producción de gas de la muestra M2A.

5.2.2 Muestra ternaria, M3A: cabra (33%), pollo (33%) y lodo (33%)

Los resultados experimentales de la producción de gas, V (L/kg), durante el periodo de estudio, correspondiente a la mezcla ternaria de purines de cabra y pollo y lodos de depuradora, en partes iguales, se presentan en la Tabla I.2 del Anexo I y se representan en la Figura 5.5. Se puede observar la gran producción de gas durante, aproximadamente, el primer mes y medio para a continuación ir reduciéndose.

Los resultados se han ajustado a la ecuación tipo 5.1 obteniéndose:

$$V_{3A} = \frac{112,4}{1 + 296,3 t^{-1,7}} \quad r^2 = 0,996 \quad (5.3)$$

siendo V_{3A} la producción de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). El coeficiente r^2 , igual a 0,996, muestra la bondad de la ecuación con los resultados experimentales de esta mezcla ternaria.

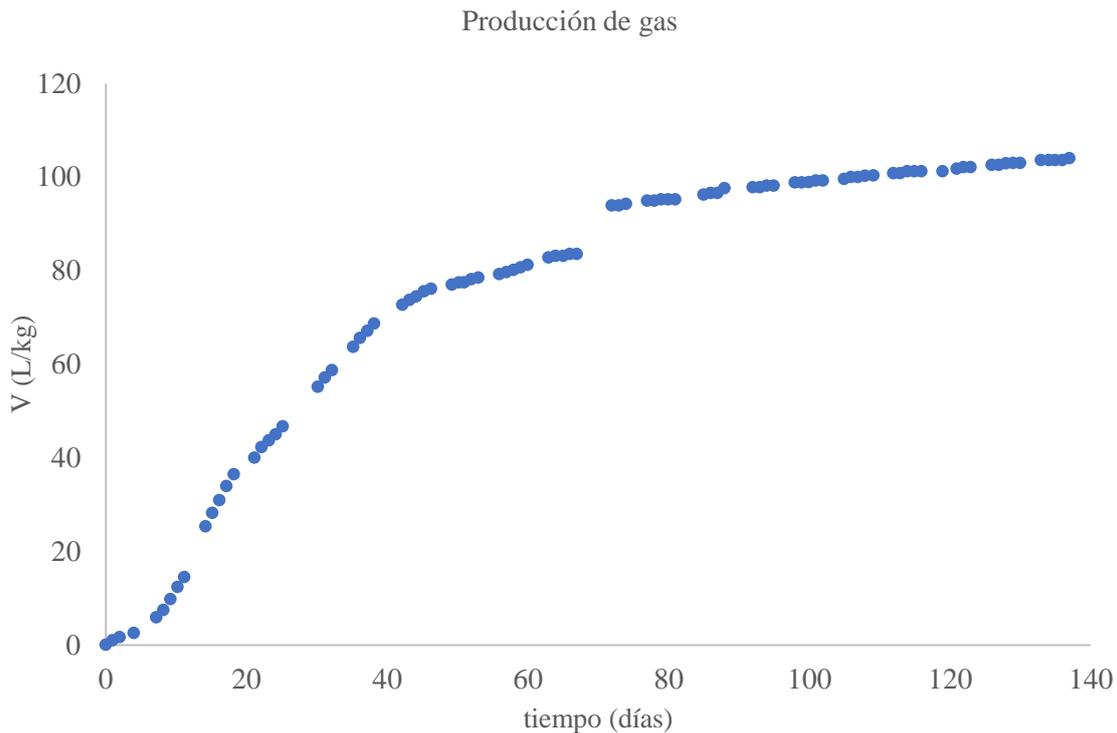


Figura 5.5. Producción de gas de la mezcla M3A.

En este caso la producción final de gas recogida fue ligeramente inferior a la generada a partir de la mezcla binaria, a pesar de que hubo que reactivar el sistema a los cincuenta días por cese de la producción, atribuido a la disminución del pH del sistema ocasionado, posiblemente, por la presencia de purines de cabra. Posteriormente se comprobó esta reducción del pH por debajo del rango óptimo para el transcurso correcto del proceso de fermentación anaerobia ($7 < \text{pH} < 8$)

2.4.11 Muestra de cuatro componentes, M4A: cabra (25%), cerdo (25%), conejo (25%) y pollo (25%)

Los resultados experimentales de la producción de gas, V (L/kg), en el periodo de estudio indicado, para la muestra compuesta por cuatro purines, en igual proporción, se recogen en la Tabla I.3 del Anexo I.

En la Figura 5.6, se muestra la evolución de la producción de gas durante, aproximadamente, el mes que duró el ensayo alcanzándose una producción final en torno a unos 16 L/kg, siendo la ecuación, del tipo 5.1, que ajusta adecuadamente los resultados experimentales la siguiente:

$$V_{4A} = \frac{15,7}{1 + 2,5 t^{-1,2}} \quad r^2 = 0,993 \quad (5.4)$$

V_{4A} corresponde a la producción de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). El subíndice, como se ha comentado hace referencia al número de componentes y al Set correspondiente.

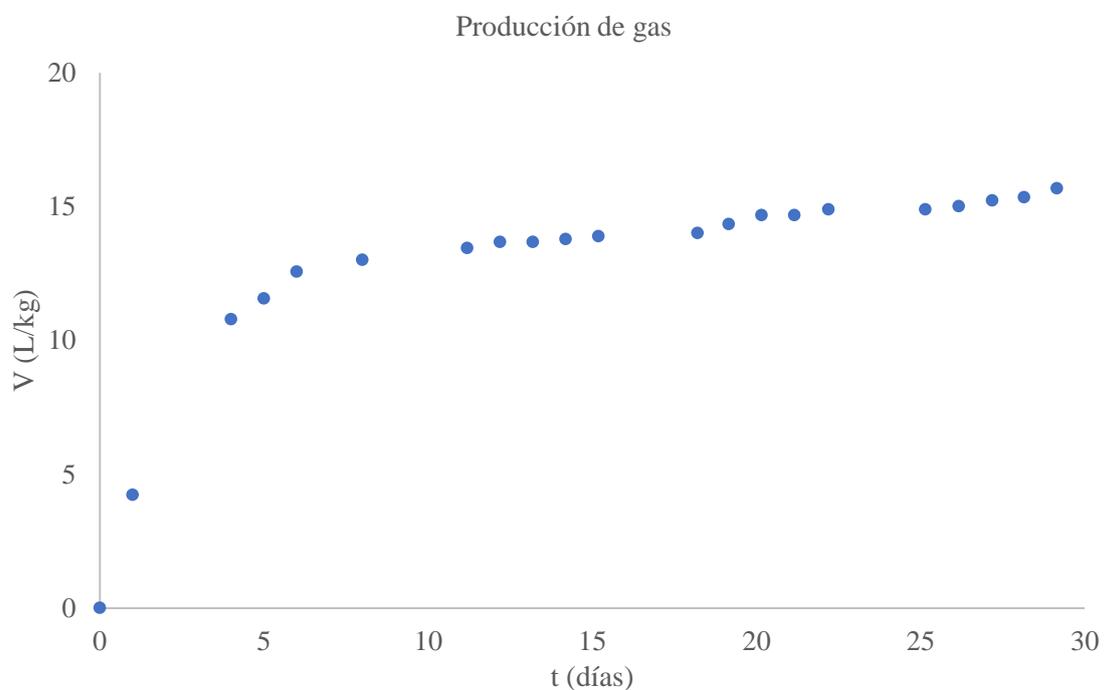


Figura 5.6. Producción de biogás de la mezcla M4A.

Se debe comentar que el corto tiempo de duración de este ensayo (en torno a un mes) sin someterla a la correspondiente reactivación, se debió a la poca calidad del gas respecto a su concentración en metano. Más adelante se presentan y analizan los resultados de las composiciones de los gases correspondientes a cada una de las muestras ensayadas. Solo en este caso ocurrió el hecho de que el gas resultante no contuvo jamás un mínimo del 40% en metano, por lo que al no poderse considerar un biogás, se decidió dar por finalizado el ensayo de fermentación y estudiar otra mezcla de purines.

2.4.12 Muestra de cinco componentes, M5A: cabra (6%), cerdo (9%), conejo (1%), pollo (25%) y lodo (60%)

Los resultados experimentales de la producción de gas, V (L/kg), de esta muestra compuesta por cinco purines y lodo de depuradora en las proporciones que figuran en el título del epígrafe, durante el intervalo de tiempo que duró el experimento, aproximadamente de tres meses y medio, se recogen en la Tabla I.4 del Anexo I, y se representan en la Figura 5.7.

La composición de esta mezcla, del 40% de purines y 60% de lodo de depuradora, se estableció con la finalidad de evaluar el efecto de una concentración elevada de lodo en la mezcla de residuos. Además las proporciones de los distintos purines se fijaron de acuerdo a las proporciones reales de los mismos, estimadas para el año 2015 y cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.3.

En la figura 5.7 se puede apreciar que esa primera etapa de la curva sigmoidea, a la que responden los datos, casi desaparece, pues ya desde el primer día tras iniciarse el ensayo el sistema comenzó a producir. Se puede afirmar, pues, en principio, que el efecto de una concentración elevada de lodos en la muestra de residuos ganaderos estudiada cumple el papel, exclusivamente, de catalizador en la reacción de fermentación pues sólo se ha conseguido eliminar este primer tramo de iniciación en la producción del gas.

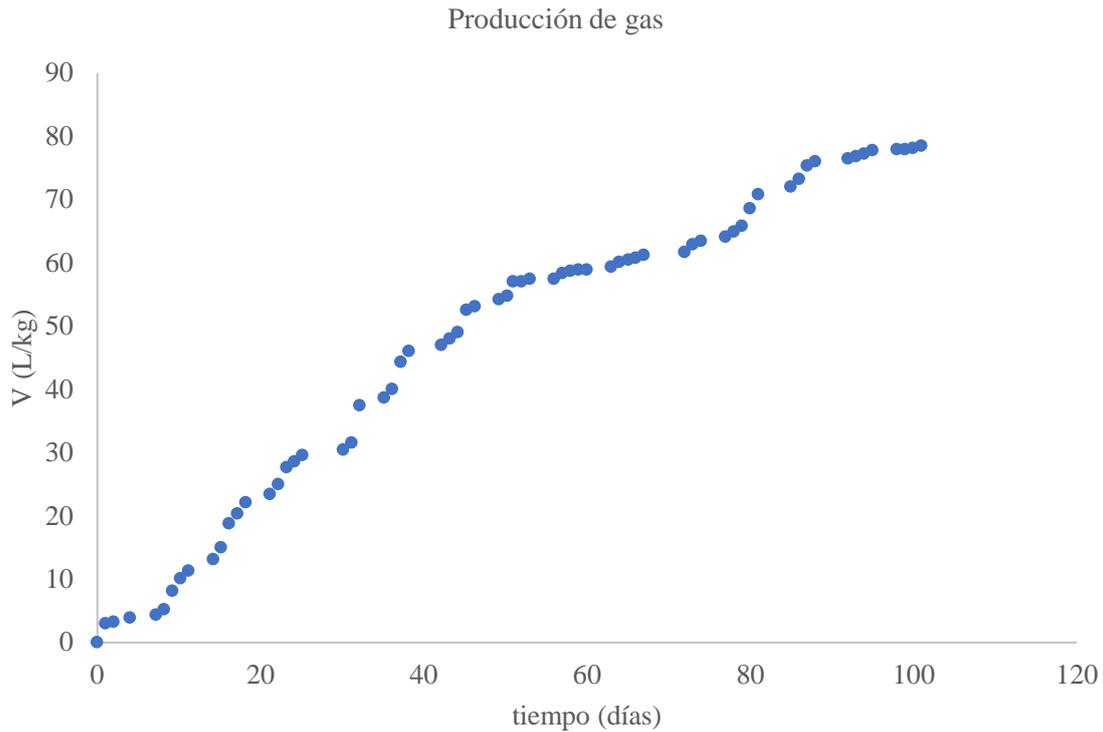


Figura 5.7. Producción de gas de la muestra M5A.

Estos resultados experimentales se ajustaron a la ecuación 5.1, obteniéndose:

$$V_{5A} = \frac{107,4}{1 + 248,0 t^{-1,4}} \quad r^2 = 0,992 \quad (5.5)$$

siendo V_{5A} , la producción total de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). El coeficiente r^2 , igual a 0,992, muestra la bondad de la ecuación con los resultados experimentales de la muestra.

En este caso el volumen acumulado de gas, por kg de muestra, fue, aproximadamente, de 78 L, resultando inferior a los producidos por las mezclas binaria y ternaria.

2.4.13 Muestra de seis componentes, M6AB: cabra (11%), cerdo (8%), conejo (1%), pollo (41%), vaca (33%) y lodo (6%)

Al igual que en los casos anteriores los resultados experimentales de la producción de gas de los experimentos realizados con la mezcla de seis componentes de residuos, llevadas a cabo tanto en el set A, de 500 mL de volumen total, como en el set B, de 250 mL, se presentan en la Tabla AI.5 del Anexo I.

Señalar que se obtuvieron ciertas diferencias en los resultados de la producción de gas de los dos experimentos realizados, aunque fueron diferencias inferiores al 20% por lo que en la Figura 5.8 se muestran los valores medios de producción de gas en el intervalo de tiempo estudiado. El valor medio final fue de 116 L por kg de mezcla en el periodo de los dos meses y medio que duraron estos experimentos. Estas diferencias encontradas en la producción de gas podrían atribuirse a variables no controladas en el laboratorio. Es el caso por ejemplo de la agitación, porque si bien se agitaba cada día cada biodigestor de la misma manera y durante el mismo tiempo, es fácilmente entendible que al ser volúmenes diferentes de muestra en el set pequeño y con un número elevado de residuos podría quedar el sólido más compactado que en el caso del biodigestor de mayor volumen y por tanto los datos en el seguimiento de la producción de gas resultarían diferentes. Se propone, por ello, un estudio más detallado de estos sistemas recomendando una posible modificación de la instalación si fuera posible e incorporando un sistema de agitación controlado para asegurar la mezcla perfecta entre materia orgánica y bacterias en el sistema.

En la Figura 5.8 se observa un corto período inicial, del orden de siete días, para despegar la producción de gas. Si se compara con el caso anterior se podría atribuir a la baja concentración de lodo en la muestra de partida.

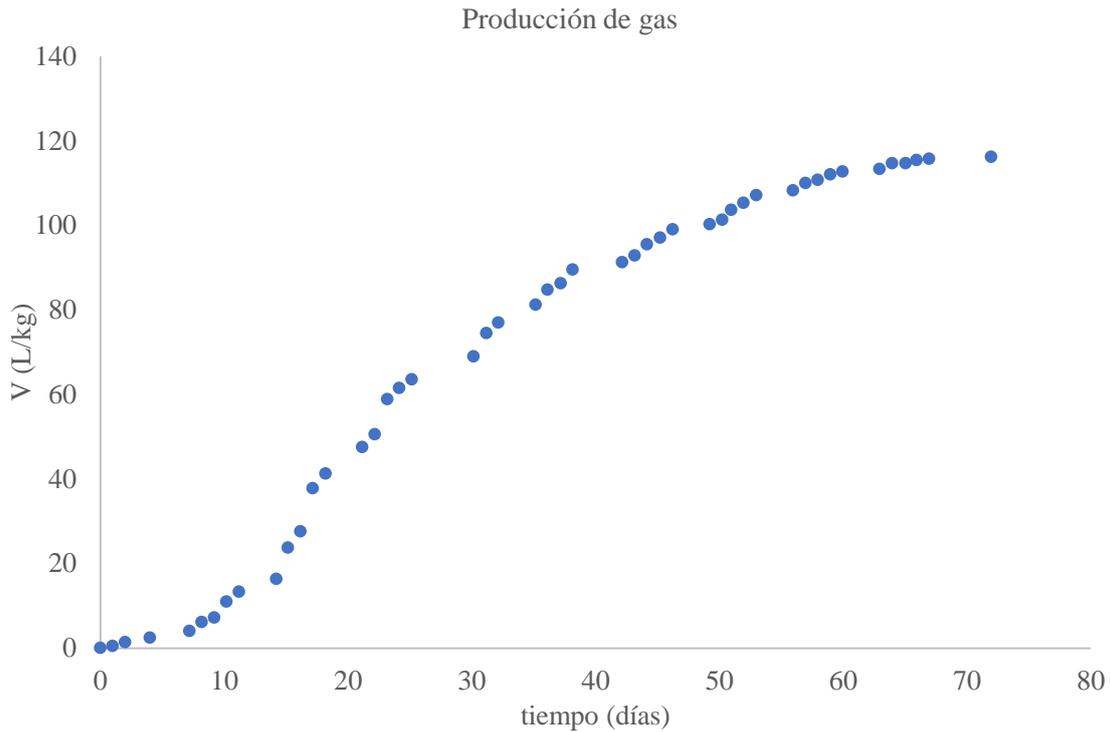


Figura 5.8. Producción de gas media de las muestras M6A y M6B y su curva de ajuste.

Al igual que en los casos anteriores, y dado que el comportamiento del sistema es del mismo tipo, el ajuste de los datos mediante la ecuación del tipo 5.1, conduce a:

$$V_{6AB} = \frac{135,2}{1 + 14,1 \cdot 10^2 t^{-2,2}} \quad r^2 = 0,994 \quad (5.6)$$

donde V_{6AB} es la producción de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). El subíndice, como se ha comentado, hace referencia al número de componentes, en este caso seis, y a que los experimentos fueron realizados en ambos set. El coeficiente r^2 resalta la buena concordancia de la ecuación con los datos experimentales.

Muestras del Set B (250 mL)

2.4.14 Muestra de cinco componentes, M5B: cabra (20%), cerdo (20%), conejo (20%), pollo (20%) y vaca (20%)

Los resultados experimentales de producción de gas, V (L/kg), de los ensayos de digestión anaerobia llevados a cabo en el set de pequeño volumen total, Set B, se presentan tras los correspondientes a los del Set A, en el Anexo I.

Los datos obtenidos de producción de gas, V (L/kg), a partir de 30 g de mezcla compuesta en proporciones iguales de purines de cabra, cerdo, conejo, pollo y vaca en el set de pequeño volumen, se recogen en la Tabla I.6 del Anexo I y se representan en la Figura 5.10..

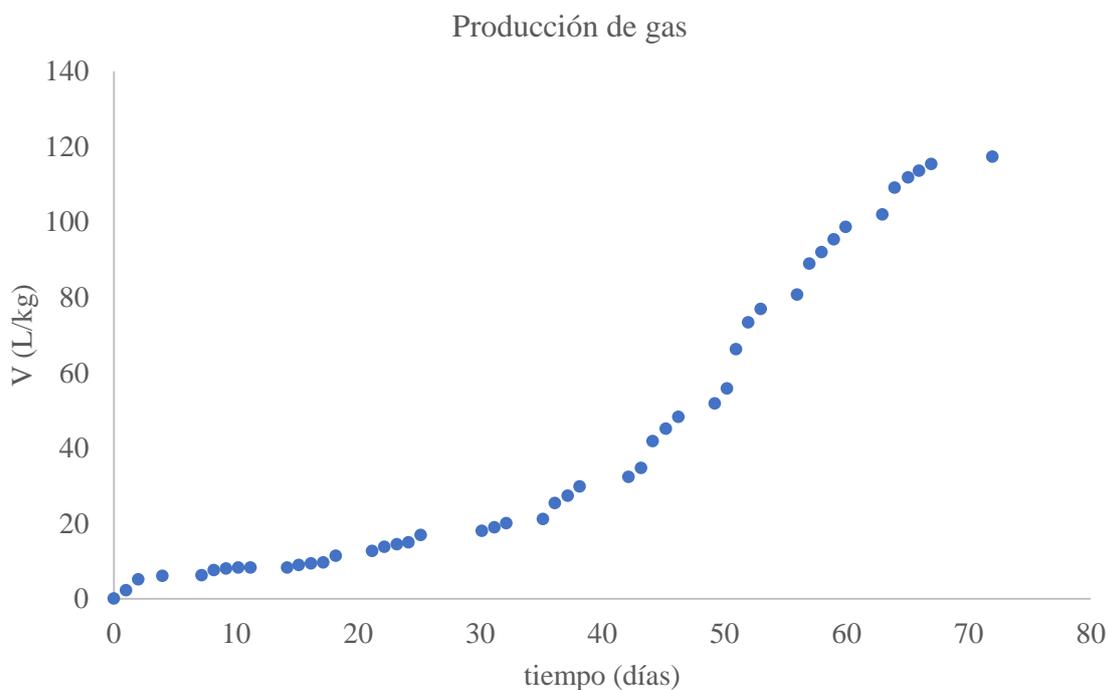


Figura 5.10. Producción de gas de la muestra M5B.

Aunque el comportamiento del sistema es el esperado, en la Figura 5.10 se puede observar un periodo inicial dilatado, en torno al primer mes de experimentación, hasta que el sistema empezó a generar biogás de forma importante. Se debe comentar, que en este caso, la mezcla dejó de producir a los quince días tras su inicio, por lo que hubo que reactivar el sistema añadiendo lentejas de NaOH hasta que el pH alcanzó de nuevo el valor óptimo. El valor previo a esta reactivación descendió hasta las 6,12 unidades de

pH. Señalar que la presencia de lodos en las mezclas parece ser que no sólo se limita a un papel de catalizador en el proceso de producción de gas sino también como mantenedor de bacterias propias de la fermentación anaeróbica.

El volumen de gas acumulado a partir de esta mezcla, tras los 72 días que duró el ensayo, fue de 117 L/kg. El ajuste de los datos experimentales a la ecuación, tipo 5.1, condujo a la expresión siguiente:

$$V_{5B} = \frac{371,0}{1 + 23,6 \cdot 10^4 t^{-2,8}} \quad r^2 = 0,978 \quad (5.8)$$

siendo V_{5B} , la producción de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días).

2.4.15 Muestra de cinco componentes, M5B': cabra (12%), cerdo (8%), conejo (2%), pollo (44%) y vaca (35%)

La penúltima mezcla del set de 250 mL se diseñó de acuerdo a las proporciones reales de purines, según datos del año 2015 para la isla de Tenerife estimados a partir de fuentes gubernamentales de la comunidad canaria (Tabla 5.3). Los purines y sus correspondientes porcentajes máxicos son los que se muestran en el subtítulo de este apartado.

Los resultados de la producción de gas, V (L/kg) durante los más de dos meses que duró el ensayo se recogen en la Tabla I.7 del Anexo I y se representan en la Figura 5.11 frente al tiempo.

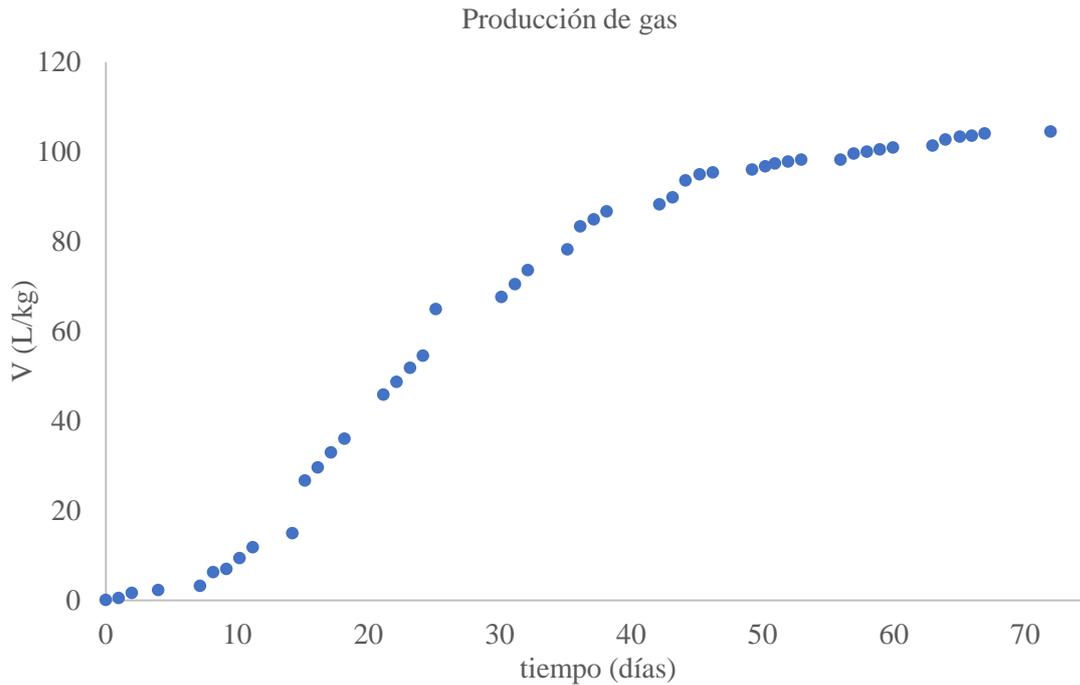


Figura 5.11. Producción de gas de la muestra M5B'.

Se puede observar el comportamiento esperado del sistema, apreciándose una corta primera etapa para la iniciación de la producción del gas, a pesar de ser una muestra sin lodos de depuradora. Comparando estos resultados con los del apartado anterior este hecho se puede atribuir al purín de vaca, ya que un porcentaje superior al 30% se considera suficientemente importante como para reducir esa tiempo de iniciación para la producción de gas. En este caso el volumen final acumulado ascendió a 110 L/kg de residuo en los 72 días del experimento.

El comportamiento del sistema, similar a los anteriores, se puede modelizar según la ecuación, tipo 5.1, siguiente:

$$V_{5B'} = \frac{128,5}{1 + (78,7 \cdot 10^2 t)^{-2,7}} \quad r^2 = 0,996 \quad (5.9)$$

siendo $V_{5B'}$, la producción total de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). Como se ha comentado el subíndice hace referencia al número de residuos y al Set correspondiente donde se realizó el ensayo. El coeficiente r^2 , igual a 0,996, muestra la bondad de la ecuación con los resultados experimentales de la mezcla compuesta de cinco purines en proporciones reales a las generadas en la isla.

2.4.16 Muestra de seis componentes, M6B': cabra (10%), cerdo (7%), conejo (1%), pollo (37%), vaca (30%) y lodo (15%)

A continuación, se presentan los resultados experimentales de la producción de gas (por kg de residuo) a partir de una mezcla similar a la del apartado anterior, pero con un 15% de lodos. Las proporciones del resto de purines son relativas a las estimadas a partir de datos del Censo de animales de 2015 publicados por el Cabildo de Tenerife (Tabla 5.3). Los resultados experimentales de V (L/kg) durante el tiempo de estudio se muestran en la Tabla I.8 del Anexo I, y se representan en la Figura 5.9, observándose el comportamiento esperado.

Estos resultados muestran que ese aumento en la concentración de lodos del 6% al 15%, manteniendo iguales las proporciones del resto de purines no influye en la producción final de gas, igual a 104 L/kg recogido durante los dos meses y medio que duró el ensayo.

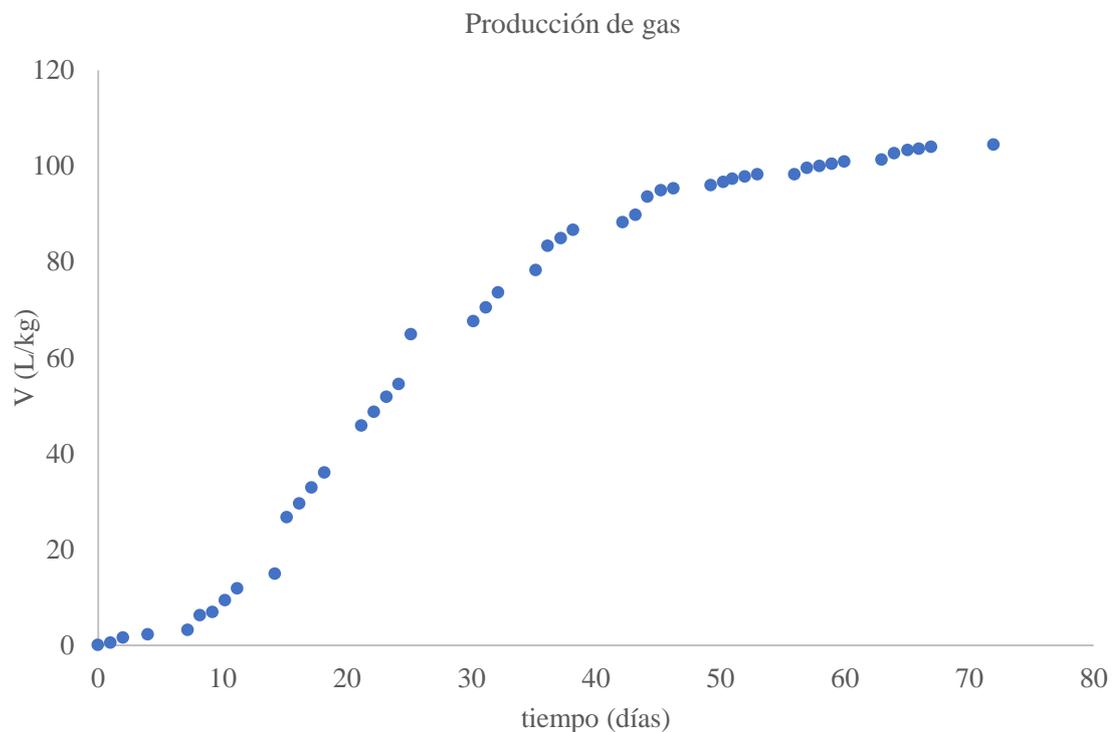


Figura 5.9. Producción de gas de la muestra M6A'.

De igual manera que en los casos anteriores, estos resultados experimentales se ajustaron a la ecuación, tipo 5.1, obteniéndose la siguiente:

$$V_{6B'} = \frac{109,8}{1 + 53,7 \cdot 10^2 t^{-2,7}} \quad r^2 = 0,998 \quad (5.7)$$

donde $V_{6B'}$ es la producción de gas (L/kg de residuo) y t el tiempo correspondiente (días). El coeficiente r^2 , igual a 0,998, muestra la bondad de la ecuación con los resultados experimentales de esta mezcla multicomponente.

Como resumen del apartado 5.2, *Estudio de la influencia de cada mezcla sobre la producción de gas*, en la Tabla 5.5 se recogen los valores de los volúmenes totales y tiempos correspondientes a cada una de ellas.

	Set A					Set B			
Identif.	M2A	M3A	M4A	M5A	M6A	M6B	M5B	M5B'	M6B'
Tiempo total exp. (días)	137	137	29	101	74	72	72	72	72
V_{total} (L/kg)	111	104	16	78	128	104	117	117	104

Tabla 5.5. Volúmenes y tiempos totales de estudio de cada muestra.

Con el fin de comparar y visualizar las distintas producciones de gas, por kg de mezcla, en la Figura 5.12 se presenta un gráfico de barras en el que se visualizan los valores medios de los volúmenes por día y por kg de muestra, V' .

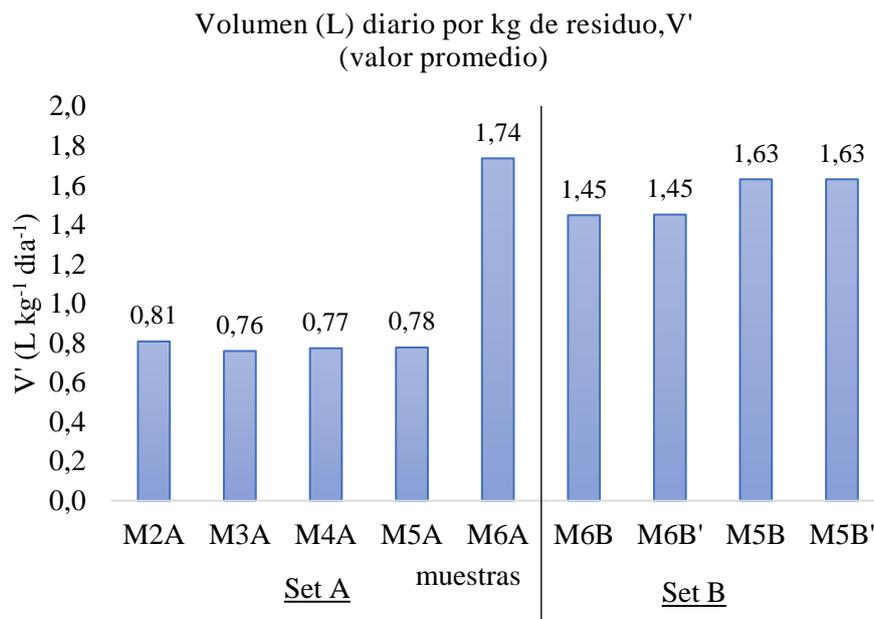


Figura 5.12. Producción de gas cada muestra por unidad de tiempo.

En vista de estos resultados se debe señalar que las muestras del Set de volumen de 250 mL, junto con la mezcla de seis componentes del Set A, fueron trituradas antes de ser sometidas al proceso de digestión. Parece pues, muy importante la variable del tamaño de partícula sobre la producción de biogás en muestras de residuos. Por ello, se sugiere que en trabajos futuros, similares al que aquí se presenta, las muestras sean molidas o trituradas antes de ser sometidas a procesos de este tipo.

5.3 Estudio de la influencia de cada mezcla sobre la composición del gas

En este apartado se presentan los resultados experimentales de la composición de los gases correspondientes a todas las mezclas de residuos estudiadas. Ya en la introducción se comentó la importancia del contenido en CH_4 , entre un 40 y 60 %, para ser considerado biogás y poder ser utilizado tanto directamente en procesos de combustión como para ser transformado en el biocombustible novedoso, bioDME.

Los resultados del porcentaje medio en CH_4 de todas las mezclas estudiadas en este TFG, se presentan en la gráfica de barras en la Figura 5.13. Estos valores medios junto, con los máximos, de cada una de las muestras se recogen en la Tabla I.9 del Anexo 1.

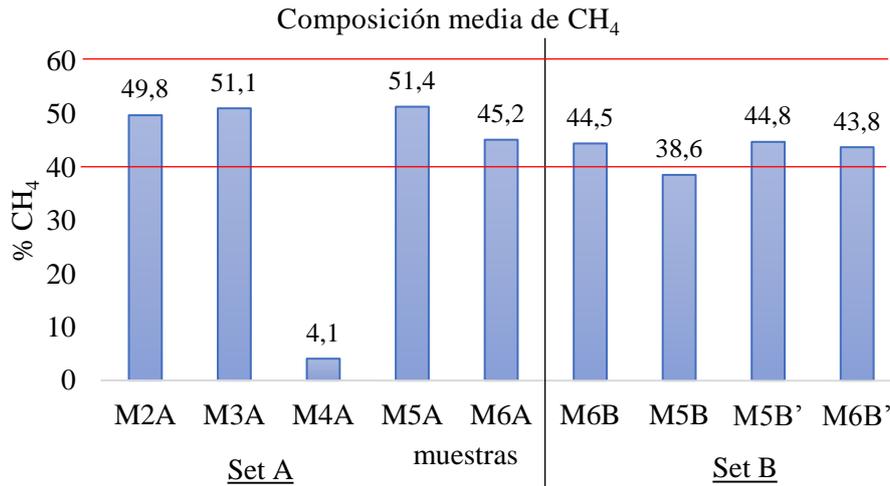


Figura 5.13. Composición media de CH₄ de las mezclas estudiadas.

De esta gráfica se observa, por un lado, que la muestra compuesta por cuatro purines (sin incluir vacuno), M4A, no generó biogás. De hecho, la concentración máxima en CH₄ que se obtuvo fue inferior al 5%. Como consecuencia, esta mezcla no se reactivó al cesar la producción de gas tras los treinta días desde su inicio.

Por otra parte, el biogás generado por las muestras del Set A es ligeramente más rico en CH₄ que el del Set B, obteniéndose valores medios del 50% y del 43% respectivamente. En cualquier caso y dentro del rango de operación de este TFG, se puede deducir que las mezclas compuestas exclusivamente por purines deben contener un mínimo del 20% del de vaca para que se genere un biogás apto para su utilización como energía alternativa. Se recomienda aun así que el porcentaje de purín vacuno sea superior a este 20% para garantizar un gas con un 40% mínimo de metano.

5.4 Análisis elemental de las mezclas de residuos

Los resultados experimentales del porcentaje de C y N de las mezclas ensayadas se recogen en la Tabla 5.9. Los ensayos fueron realizados, como se comentó en el apartado de *Materiales y Métodos*, por el Servicio General de Apoyo a la Investigación, con la finalidad de determinar las relaciones C/N de las muestras y poder correlacionarlas con las capacidades de digestión en condiciones anaeróbicas

Identif.	Composición (%)		C/N
	Carbono	Nitrógeno	
M2A	37,46	3,29	11:1
M3A	33,38	3,78	9:1
M4A	35,02	2,69	13:1
M5A	38,83	3,73	10:1
M6AB	32,00	4,2	8:1
M5B	32,90	2,31	14:1
M5B'	32,31	3,05	11:1
M6B'	33,96	3,22	11:1

Tabla 5.9. Relaciones C/N de las mezclas previas a procesos de digestión.

En la Tabla 5.9 se presenta estas relaciones C/N, calculadas a partir de los porcentajes de C y N según los resultados enviados por el SEGAI, observándose la relación directa entre las muestras que contienen purín caprino y mayores relaciones C/N. Este resultado está en buen acuerdo con los datos bibliográficos sobre el tema (véase Tabla 2.3). Además, se observa que es la muestra compuesta por cinco purines, en igual proporción, la que posee la mayor relación C/N siendo, por otro lado, la que produce mayor cantidad de biogás (Figura 5.12).

5.5 Análisis del contenido en sólidos de las mezclas de residuos

Siguiendo el procedimiento de presentación de resultados experimentales de los apartados anteriores, por último, en este TFG, se realizó el estudio del contenido de sólidos totales, fijos y volátiles de las muestras, previo y post a procesos de digestión.

En la Tabla 5.12 se recogen los correspondientes valores de cada una de ellas, así como los valores de sólidos volátiles que teóricamente se transformaron en biogás. Estos valores, que aparecen en la octava columna, se calcularon como diferencias entre volátiles contenidos en las mezclas previas a los procesos de fermentación y los de las mezclas una vez digeridas.

Identif.	Antes de la digestión			Después de la digestión			□
	ST (%)	SV (%)	SF (%)	ST (%)	SV (%)	SF (%)	
M2A	46%	74%	26%	36%	76%	24%	7%
M3A	48%	70%	30%	24%	74%	26%	16%
M4A	65%	73%	27%	-	-	-	-
M5A	40%	72%	28%	22%	79%	21%	11%
M6A	63%	66%	34%	26%	60%	40%	26%
M6B	63%	66%	34%	28%	61%	39%	25%
M5B	58%	71%	29%	24%	55%	45%	28%
M5B'	66%	68%	32%	35%	40%	60%	31%
M6B'	63%	71%	29%	19%	63%	37%	33%

Tabla 5.12. Contenido en sólidos totales, volátiles y fijos de las mezclas.

Según estos datos la mezcla con seis componentes del Set B es la que debió haber producido en mayor cantidad y la binaria la de menor producción. Estos resultados están en buen acuerdo con los presentados en la Figura 5.12 donde se observa que fueron las muestras del set B las que produjeron mayor cantidad de gas. Ya en ese apartado se atribuyó la diferencia apreciable entre las del Set A, excluyendo la M6A, al tratamiento previo de trituración a las que fueron sometidas éstas.

Por otra parte analizando los porcentajes de sólidos volátiles de las mezclas antes de ser sometidas a la digestión y, de acuerdo con la bibliografía consultada, todas ellas son adecuadas para su transformación en biocombustibles presentan alta biodegradabilidad.

Este Trabajo finaliza en este punto puesto que es una asignatura más del título y existe tiempo limitado para su presentación; sin embargo debo comentar que el Estudio del Aprovechamiento Energético de los Residuos de Purines de Animales y Lodos de Depuradora implica un análisis exhaustivo de otros parámetros relacionados con los procesos de digestión anaerobia y biocombustibles asociados.

6. Conclusiones

A partir de la realización de este Trabajo de Fin de Grado se obtienen las siguientes conclusiones relevantes

- 1) Los procesos de digestión anaerobia de purines pecuarios, sin y con lodos de depuradora, pueden considerarse un elevado potencial de producción energética renovable en la isla de Tenerife.
- 2) La conclusión anterior se apoya en los resultados estimados de producciones de purines, procedentes de las explotaciones ganaderas y lodos de depuradora en la isla de Tenerife, disponibles en bases de datos del Gobierno de Canarias. Los últimos datos publicados se presentan en la Tabla 6.1 haciendo un total de unas 260.00 toneladas de residuos/año, predominando los purines del sector avícola.

Purines de explotaciones ganaderas y lodos de EDAR		
	Producción (t /año 2016)	%
Avícola	105.921	43,4%
Bovino	85.500	35,1%
Cunícula	28.303	11,6%
Caprino	3.731	1,5%
Porcino	20.440	8,4%
Lodos de depuradora	15.400	

Tabla 6.1. Cuantificación estimada de purines pecuarios y lodos de depuradora de Tenerife (Gobierno de Canarias; Cabildo de Tenerife)

- 3) La producción de biogás, V (L/kg) a partir de distintas mezclas de purines de ganado, sin y con lodos de depuradora, estudiadas en este TFG, se ajustan frente al tiempo, t (días) según la ecuación tipo:

$$V = \frac{a}{1 + (bt)^c} \quad (6.1)$$

donde los coeficientes a, b y c son específicos para cada de las muestras estudiadas. Sus valores, junto con los correspondientes coeficientes de correlación, r^2 , se recogen en la Tabla 6.2 para cada sistema

Identif.	a	b	c	r ²
M2A	182,2	776,8	-1,5	0,992
M3A	112,4	296,3	-1,7	0,996
M4A	15,7	2,5	-1,2	0,993
M5A	107,4	248,0	-1,4	0,992
M6AB	135,2	14,1 10 ²	-2,2	0,994
M5B	371,0	23,6 10 ⁴	-2,8	0,978
M5B'	128,5	78,7 10 ²	-2,7	0,996
M6B'	109,8	53,7 10 ²	-2,7	0,998

Tabla 6.2. Constantes a, b y c de la ecuación (6.1) para cada mezcla ensayada

- 4) La concentración de lodos de depuradoras urbanas en mezclas de purines, en las proporciones estudiadas, no parece afectar al volumen total de biogás producido a partir de procesos de fermentación en condiciones anaerobias.
- 5) El papel de los lodos de depuradora en las mezclas de purines estudiadas, en los intervalos de operación de este TFG, parece ser exclusivamente de catalizador en las reacción de digestión, actuando como iniciador del proceso y, si acaso, de mantenedor de bacterias metanogénicas.
- 6) En las mezclas de purines estudiadas parece ser el de bovino el más relevante a efectos de producción de biogás.
- 7) Incorporar agitación uniforme en los procesos de digestión puede garantizar la máxima producción de gas al favorecer el contacto óptimo entre residuos y bacterias.
- 8) Triturar y/o moler las materias primas previo a sus digestiones generan mayores rendimientos en la producción de biogás.
- 9) La concentración de metano en el gas producido a partir de todas las mezclas estudiadas han generado biogás a excepción de la compuesta exclusivamente por purines sin incluir el del ganado bovino
- 10) El purín de cabra es el residuo ganadero que aporta un mayor contenido en C y N a las muestras, aunque los valores de las relaciones promedios C/N de todas

las mezclas estudiadas se encuentran en el intervalo óptimo para la actividad metanogénica.

- 11) El contenido de sólidos volátiles del conjunto de mezclas estudiadas superó el 60% respecto a los sólidos totales, lo que significa que son mezclas aptas para ser digeridas en condiciones anaerobias.

Conclusions

With the accomplishment of this end of degree project (EDP) the following conclusions result:

1) The inclusion of anaerobic digestion of slurry with or without sewage sludge can be considered as a high potential for renewable energy production in the island of Tenerife.

2) The above conclusion is based on the results of the estimated data on the production of slurry from livestock farms and sewage sludge on the island of Tenerife, available in the databases of the Government of the Canary Islands. As an example, the values corresponding to the year 2015 and 2016 are as follows:

Livestocks		
	Production (t/year 2016)	%
Poultry	105.921	43,4%
Bovine	85.500	35,1%
Rabbits	28.303	11,6%
Goats	3.731	1,5%
Porcine	20.440	8,4%
Sewage sludge	15.400	

Table 6.1. Estimated quantification of livestock slurry and sewage sludge from Tenerife (Government of the Canary Islands, Cabildo de Tenerife)

3) The production of biogas, V, from different mixtures studied in this EDP are adjusted to an equation of the type:

$$V = \frac{a}{1 + (bt)^c} \quad (6.1)$$

being the coefficients a, b and c together with r^2 those collected in Table 6.2 for each of the samples studied.

Identif.	a	b	c	r ²
M2A	182,2	776,8	-1,5	0,992
M3A	112,4	296,3	-1,7	0,996
M4A	15,7	2,5	-1,2	0,993
M5A	107,4	248,0	-1,4	0,992
M6AB	135,2	14,1 10 ²	-2,2	0,994
M5B	371,0	23,6 10 ⁴	-2,8	0,978
M5B'	128,5	78,7 10 ²	-2,7	0,996
M6B'	109,8	53,7 10 ²	-2,7	0,998

Table 6.2. Adjustment coefficients for each sample

4) The effect of the concentration of sludge from urban sewage treatment plants in the studied range, between 6% and 60%, it not affects to accumulated volume of biogas produced in samples with livestock slurry.

5) The effect of sewage sludge on the production of gas in slurry samples seems to be only a catalyst type, that is, it acts as the initiator of the digestion process and as a maintainer of methanogenic bacteria.

6) Cow manure seems to be the one that prevails over the production of biogas, per kg of waste, in front of the rest of purines of other species.

7) Incorporate uniform stirring in anaerobic digestion processes from future mixtures livestock slurry, inoculated or not, to guarantee maximum gas production by favouring the optimum contact between residues and bacteria.

8) Grinding raw materials by decreasing their particle size to produce a higher performance of gas production.

9) The methane concentration of all the studied samples, with the exception of the quaternary, is around or slightly higher than 40%, that is, they generate biogas.

10) Goat manure is the livestock residue that contributes a higher content of C and N to the samples, although the values of the average C / N ratios of all the samples studied are in the optimal range for methanogenic activity.

11) The percentage of volatile solids of mixtures studied exceeded 60% of total solids, which means that they are mixtures suitable for digesting under anaerobic conditions.

7. Bibliografía

Anexo I. (2005). [ebook] Fraisoro. Available at: <http://www.fraisoro.net/FraisoroAtariaDoku/ProyectoAnexo1.pdf> [Accessed 16 Jun. 2017].

Anuario energético de Canarias. (2015). Canarias. Retrieved from <http://www.gobcan.es/ceic/energia/doc/Publicaciones/AnuarioEnergeticoCanarias/ANUARIO-ENERGETICO-DE-CANARIAS-2015.pdf>

APPA - Asociación de Productores de Energías Renovables. (2017). *Appa.es*. Retrieved 16 June 2017, from http://www.appa.es/04biomasa/04que_es.php

Bermúdez, J. (1998). *La digestión anaerobia* (pp. 43-55). Murcia, Universidad, Secretariado de Publicaciones.

Biocombustibles de segunda generación - Twenergy. (2017). *Twenergy.com*. Retrieved 16 June 2017, from <https://twenergy.com/a/biocombustibles-de-segunda-generacion-880>

Biodiésel y nuestro Medio Ambiente - ecointeligencia - cambia a un estilo de vida sostenible!. (2017). *ecointeligencia - cambia a un estilo de vida sostenible!*. Retrieved 16 June 2017, from <https://www.ecointeligencia.com/2012/05/biodiesel-y-nuestro-medio-ambiente/>

Biodieselpain.com Biocarburantes Biodiesel Biomasa Bioetanol Biogas Biodieselpain.com. (2017). *Biodieselpain.com*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.biodieselpain.com/que-es-el-biodiesel/#Definicion>

Biogás Agroindustrial - Aebig. (2017). *Aebig*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.aebig.org/biogas-agroindustrial/>

Biogás, P. (2017). *Biogás. Instalaciones, producción e ingeniería ambiental.* *Biogás*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.biogas.es/>

Bonmatí, A., Campos, E., Flotats, X., & Teira, M. (2001). *APROVECHAMIENTO_ENERGETICO_DE_LODOS_RESIDUALES_Y_P.* Barcelona: Departament de Medi Ambient i Ciències del Sòl de la Universitat de Lleida. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/251855102>

BP España. (2017). *BP Global*. Retrieved 16 June 2017, from http://www.bp.com/es_es/spain/medio-ambiente-y-sociedad/biocombustibles/que-son-los-biocombustibles.html

bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report. (2016) (65th ed., pp. 7-43). Retrieved from <http://bp.com/statisticalreview>

Brands, E. (2017). *Del petróleo a las renovables: así está cambiando Canarias su modelo energético*. *Noticias de Empresas. El Confidencial*. Retrieved 14 June 2017, from http://www.elconfidencial.com/empresas/2017-02-03/red-electrica-espanola-canarias-mejora-activos-red_1321397/

Bu'Lock, J. D, Kristiansen, B. (1987). *Biotecnología básica* (pp. 337-355). Zaragoza, España: Acribia.

Cabildo de Tenerife. (2017). *Tenerife.es*. Retrieved 5 July 2017, from <http://www.tenerife.es/planes/PIOT/PIOTindex.htm>

Causas del cambio climático - Acción por el Clima - European Commission. (2017). *Acción por el Clima - European Commission*. Retrieved 16 June 2017, from https://ec.europa.eu/clima/change/causes_es

CO2 intensity | Map World CO2 Intensity by region | Enerdata. (2017). *Yearbook.enerdata.net*. Retrieved 16 June 2017, from <https://yearbook.enerdata.net/CO2-intensity-data.html>

Codigestión anaerobia de residuos orgánicos para la producción de biogás. (2017). *Ahidra.com*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.ahidra.com/campos-de-actividad/codigestion-anaerobia-residuos-organicos/>

Co-digestión anaerobia. (2008). [ebook] Available at: <http://www.aina.es> [Accessed 16 Jun. 2017].

Cortijo, M., (1988). *Caracterización de un Sistema de digestión anaerobia. Efectos de los metales pesados* (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

De Francisco García, A., & Juana Sardon, J. (2003). *Energías renovables para el desarrollo* (pp. 239-246). Madrid: Paraninfo.

Definista. (2017). *¿Qué es Globalización? - Su Definición, Concepto y Significado*. *ConceptoDefinicion.de*. Retrieved 16 June 2017, from <http://conceptoDefinicion.de/globalizacion/>

Digestión Anaerobia. (2004). [ebook] Available at: <http://www.arc-cat.net> [Accessed 16 Jun. 2017].

Digestión Anaerobia. (2004). [ebook] Available at: <http://www.arc-cat.net> [Accessed 16 Jun. 2017].

Duarte Recuero, M. (2017). Citar un sitio web - Cite This For Me. *Addi.ehu.es*. Retrieved 11 June 2017, from <https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/15226/Proyecto%20%28Preparación%2C%20caracterización%20y%20discriminación%20de%20nuevos%20catalizadores%20en%20el%20proceso%20de%20síntesis%20de%20DME%29.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ecologic Biogás, S. (2017). *Biogás*. *Ecobiogas.es*. Retrieved 16 June 2017, from http://www.ecobiogas.es/archivos/es/biogas_biogasienergia.php

Ecologic Biogás, S. (2017). *Medioambiente > Ecobiogas*. *Ecobiogas.es*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.ecobiogas.es/archivos/es/mediambient.php>

Energía. (2017). *Gobiernodecanarias.org*. Retrieved 12 June 2017, from <http://www.gobiernodecanarias.org/energia/temas/energiasrenovables/>

Galera, A., Hidalgo Montesinos, A., Murcia Almagro, M., & Gómez Gómez, M. (n.d.). *Congreso_medioambiente*. Murcia: Universidad de Murcia. Retrieved from <http://www.um.es>

Globalización. (2017). *Es.wikipedia.org*. Retrieved 16 June 2017, from <https://es.wikipedia.org/wiki/Globalizaci%C3%B3n>

Hoornweg, D. and Bhada-Tata, P. (2012). *WHAT A WASTE. A Global Review of Solid Waste Management*. 15th ed. [ebook] The World Bank. Available at: <https://siteresources.worldbank.org/> [Accessed 16 Jun. 2017].

Incineración de residuos: malos humos para el clima. (2009). Retrieved from <http://www.greenpeace.es>

INVENTARIO NACIONAL DE EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO 1990 - 2015. (2017). [ebook] Secretaria de Estado de Medio Ambiente. Available at: <http://www.mapama.gob.es> [Accessed 16 Jun. 2017].

Islas 100% renovables. (2017). *Greenpeace España.* Retrieved 1 June 2017, from <http://www.greenpeace.org/espana/es/Trabajamos-en/Frenar-el-cambio-climatico/Islas-100-renovables/>

La generación de biogás en las explotaciones ganaderas. (2017). *sitiosolar.* Retrieved 16 June 2017, from <http://www.sitiosolar.com/la-generacion-de-biogas-en-las-explotaciones-ganaderas/>

Lorenzo Acosta, Y., & Obaya Abreu, M. (2005). *La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I.* Ciudad de La Habana, Cuba: Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120659006>

Navarro Soto, R. (2016). *OBTENCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DE RESIDUOS AGRÍCOLAS Y DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.* [ebook] San Cristóbal de La Laguna: ULL, pp.4-53. Available at: <http://www.ull.es> [Accessed 16 Jun. 2017].

NOx (Óxidos de nitrógeno) | PRTR España. (2017). *Prtr-es.es.* Retrieved 16 June 2017, from <http://www.prtr-es.es/NOx-oxidos-de-nitrogeno,15595,11,2007.html>

OPTIMIZACIÓN DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS EN LA EDAR MOLINA DE SEGURA. (2015). Murcia. Retrieved from https://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/jornadatecnica003/17_bolinches.pdf

Padrino, S. (2016). *Digestion anaerobia de residuos de procesos de aprovechamiento de microalgas. Co-digestion con otros residuos.* (pp. 11-51). San Cristóbal de La Laguna: Universidad de La Laguna. Retrieved from <http://www.ull.es>

PAG_WEB_Tabla_2. (n.d.). [ebook] Junta de Andalucía. Available at: http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/cocow/archivos/PAG_WEB_Tabla_2.pdf [Accessed 16 Jun. 2017].

Press, E. (2017). *Las energías renovables cubren en Canarias un 8% de la demanda eléctrica frente al 37% de la Península | Diario de Avisos*. *Diario de Avisos*. Retrieved 12 June 2017, from <http://diariodeavisos.elespanol.com/2016/11/las-energias-renovables-cubren-canarias-8-la-demanda-electrica-frente-al-37-la-peninsula/>

¿Qué es el Biogás? - Biodisol. (2017). *Biodisol*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.biodisol.com/que-es-el-biogas-digestion-anaerobia-caracteristicas-y-usos-del-biogas/>

¿Qué es el Efecto Invernadero? - Cambio Climático Global. (2017). *Cambio Climático Global*. Retrieved 16 June 2017, from <http://cambioclimaticoglobal.com/efecto-invernadero>

Rühlemann, P. (2017). *Globalización. GestioPolis - Conocimiento en Negocios*. Retrieved 16 June 2017, from <https://www.gestiopolis.com/globalizacion/>

Schallenberg Rodríguez, J. (2000). *LAS ENERGIAS RENOVABLES EN CANARIAS: IMPLEMENTACIÓN, ESTRATEGIAS Y PERSPECTIVAS*. Juan Rodríguez Sevilla. Retrieved 12 June 2017, from https://jrguezs.webs.ull.es/tecnologia/tema5/eneren_can.pdf

Segura, R. (2017). *Bio-DME, el combustible del futuro, hoy*. *Transportes y Turismo*. Retrieved 5 June 2017, from <http://tyt.com.mx/reportajes/bio-dme-el-combustible-del-futuro-hoy/>

Tipos y clasificación. (2017). *Crana.org*. Retrieved 16 June 2017, from http://www.crana.org/es/residuos/mas-informacion_6/tipos-clasificacion

Todo lo que siempre has querido saber sobre las Naciones Unidas. (2017). *Un.org*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.un.org/es/aboutun/booklet/globalization.shtml>

Torres, V. (2017). *Metano (CH₄)*. *MuyInteresante.es*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.muyinteresante.es/curiosidades/preguntas-respuestas/metano-ch4>

Valorización energética: producción de biogás mediante co-digestión anaerobia de residuos/subproductos orgánicos agroindustriales. (2017). Valencia. Retrieved from http://www.coitavc.org/cms/site_0001/comunicados/AINIA

Varnero Moreno, M. (2011). *Manual del biogás.* [ebook] Santiago de Chile: FAO. Available at: <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf> [Accessed 16 Jun. 2017].

Works, E. (2017). *Digestión anaerobia de fangos de EDAR, problemas y soluciones.* *Aguaresiduales.info*. Retrieved 16 June 2017, from <http://www.aguaresiduales.info/revista/blog/digestion-anaerobia-de-fangos-de-edar-problemas-y-soluciones>

World Energy Statistics / World Energy Consumption & Stats. (2017). *Yearbook.enerdata.net*. Retrieved 16 June 2017, from <https://yearbook.enerdata.net/#energy-consumption-data.html>

8. Anexo I

Tabla I. 1. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M2A.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M2A (L/kg)	% CH₄ M2A
0	0,0	0,0
1	0,7	0,0
2	1,0	10,7
4	1,6	21,5
7	2,8	19,2
8	3,1	22,2
9	3,8	25,8
10	4,3	30,3
11	4,9	23,9
14	8,7	24,7
15	10,1	24,6
16	11,3	26,9
17	13,2	28,4
18	15,4	33,7
21	21,6	47,2
22	23,6	48,2
23	25,1	52,1
24	26,6	53,7
25	28,1	53,9
30	34,4	57,1
31	35,3	57,9
32	35,9	58,3
35	37,9	57,5

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M2A (L/kg)	% CH₄ M2A
37	40,0	55,2
38	41,0	54,4
42	43,4	53,3
43	44,0	51,4
44	44,7	51,0
45	45,3	50,8
46	46,1	49,9
49	48,2	45,7
50	49,3	44,5
51	49,9	44,9
52	51,0	45,5
53	52,0	46,0
56	54,4	48,4
57	55,2	49,4
58	56,0	50,8
59	56,8	51,1
60	57,7	52,0
63	60,4	54,4
64	61,4	54,3
65	62,4	54,6
66	63,2	55,0
67	64,1	54,5
72	79,4	54,3
73	79,9	55,0

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M2A (L/kg)	% CH₄ M2A
74	80,3	55,8
77	81,8	55,8
78	82,1	56,0
79	82,6	55,7
80	83,0	55,6
81	83,3	54,6
85	85,0	53,1
86	85,2	51,6
87	85,4	51,2
88	85,4	51,2
92	88,9	49,4
93	89,4	52,0
94	90,3	51,6
95	91,1	51,7
98	94,3	48,8
99	95,7	48,2
100	97,0	48,1
101	98,6	47,8
102	100,1	47,6
105	104,0	49,0
106	105,2	48,9
107	106,0	49,7
108	106,4	50,6
109	106,9	51,5

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M2A (L/kg)	% CH₄ M2A
113	107,7	55,3
114	107,7	56,5
115	108,1	49,3
116	108,1	58,9
119	108,6	61,6
121	108,9	64,3
122	108,9	64,4
123	109,2	66,6
126	109,9	67,6
127	109,9	68,1
128	110,1	69,0
129	110,1	69,4
130	110,2	70,3
133	110,4	71,8
134	110,7	71,7
135	110,7	72,1
136	110,7	72,8

Tabla I. 2. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M3A.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M3A (L/kg)	% CH₄ M3A
0	0,0	0,0
1	1,0	0,0
2	1,7	0,0
4	2,6	13,4
7	5,9	26,2
8	7,4	30,4
9	9,8	34,7
10	12,3	35,2
11	14,4	33,6
14	25,3	47,8
15	28,2	50,1
16	30,9	48,6
17	33,9	47,7
18	36,4	48,8
21	40,0	47,3
22	42,2	45,0
23	43,7	44,8
24	45,0	46,2
25	46,7	47,5
30	55,1	52,3
31	57,1	54,1
32	58,7	55,5

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M3A (L/kg)	% CH₄ M3A
36	65,6	59,8
37	67,1	60,2
38	68,7	61,3
42	72,7	66,2
43	73,7	66,5
44	74,4	72,6
45	75,6	67,2
46	76,1	68,3
49	77,0	67,7
50	77,4	66,8
51	77,4	66,8
52	78,1	66,0
53	78,4	65,8
56	79,2	65,2
57	79,7	64,2
58	80,1	64,7
59	80,7	64,0
60	81,2	63,2
63	82,8	61,4
64	83,1	59,1
65	83,1	58,7
66	83,6	58,9
67	83,6	58,4
72	93,9	57,2

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M3A (L/kg)	% CH₄ M3A
74	94,2	57,7
77	94,9	57,7
78	94,9	57,6
79	95,2	57,1
80	95,2	57,3
81	95,2	56,9
85	96,2	47,4
86	96,6	37,8
87	96,6	41,6
88	97,6	43,6
92	97,8	49,6
93	97,8	52,1
94	98,1	52,2
95	98,1	54,4
98	98,8	55,5
99	98,8	54,0
100	98,9	54,4
101	99,2	53,9
102	99,2	53,7
105	99,6	53,5
106	100,0	53,2
107	100,0	53,0
108	100,2	52,2
109	100,3	51,5

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M3A (L/kg)	% CH₄ M3A
113	100,8	51,9
114	101,2	51,3
115	101,2	48,8
116	101,2	51,2
119	101,2	51,3
121	101,8	50,2
122	102,1	49,9
123	102,1	49,6
126	102,6	49,2
127	102,6	48,7
128	102,9	48,6
129	103,0	48,2
130	103,0	48,3
133	103,6	47,6
134	103,6	47,3
135	103,6	47,2
136	103,6	46,7
137	104,0	46,4

Tabla I. 3. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M4A.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M4A (L/kg)	% CH₄ M4A
0	0,0	0,0
1	4,2	0,0
2	12,0	0,0
4	12,8	0,0
7	13,8	0,0
8	14,2	0,0
9	14,7	0,4
10	14,9	1,0
11	14,9	1,6
14	15,0	2,7
15	15,1	3,8
16	15,2	6,0
17	22,8	6,2
18	23,1	6,8
21	23,1	8,1
22	23,3	7,8
23	23,3	7,9
24	23,4	8,0
25	23,7	8,3
30	23,8	9,3
31	24,1	9,1

Tabla I. 4. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M5A.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5A (L/kg)	% CH₄ M5A
0	0,0	0,0
1	3,0	7,0
2	3,2	8,0
4	3,9	11,1
7	4,3	15,5
8	5,2	19,9
9	8,1	32,2
10	10,1	36,7
11	11,3	39,9
14	13,1	44,4
15	15,0	48,3
16	18,8	56,2
17	20,3	57,1
18	22,1	58,6
21	23,4	59,6
22	25,0	60,2
23	27,7	59,6
24	28,6	58,9
25	29,6	58,3
30	30,4	58,2
31	31,6	58,1
32	37,4	57,0
35	38,7	57,4

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5A (L/kg)	% CH₄ M5A
37	44,3	57,5
38	46,0	57,6
42	47,0	56,9
43	48,0	56,1
44	49,0	55,3
45	52,6	54,6
46	53,1	53,8
49	54,2	54,0
50	54,8	54,4
51	57,0	53,9
52	57,0	56,2
53	57,4	56,5
56	57,4	56,7
57	58,3	56,8
58	58,7	56,9
59	58,9	57,2
60	58,9	57,5
63	59,3	57,9
64	60,1	58,4
65	60,4	58,3
66	60,8	58,7
67	61,2	58,6
72	61,7	58,5
73	62,9	58,5

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5A (L/kg)	% CH₄ M5A
77	64,1	57,8
78	64,9	57,6
79	65,8	57,5
80	68,6	56,3
81	70,8	56,1
85	72,0	53,9
86	73,2	55,9
87	75,3	55,2
88	76,0	55,7
92	76,4	55,7
93	76,8	55,4
94	77,2	55,1
95	77,8	56,3
98	77,9	56,5
99	77,9	56,6
100	78,1	57,0
101	78,4	57,2

Tabla I. 5. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M6AB.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M6AB (L/kg)	% CH₄ M6AB
0	0,0	0,0
1	0,5	0,0
2	1,4	2,5
4	2,4	5,0
7	4,0	8,8
8	6,1	19,3
9	7,2	24,4
10	10,9	33,4
11	13,3	38,5
14	16,3	43,0
15	23,7	46,7
16	27,6	49,3
17	37,8	48,4
18	41,2	47,8
21	47,6	48,1
22	50,6	49,7
23	58,8	53,4
24	61,5	56,4
25	63,5	58,4
30	69,0	59,9
31	74,5	60,4
32	77,0	61,0
35	81,2	61,7

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M6AB (L/kg)	% CH₄ M6AB
38	89,5	61,5
42	91,2	60,6
43	92,8	59,8
44	95,5	57,9
45	97,1	56,4
46	99,0	54,3
49	100,3	53,3
50	101,3	51,4
51	103,6	48,9
52	105,3	47,5
53	107,1	46,2
56	108,3	46,3
57	110,0	46,5
58	110,8	46,4
59	112,1	45,7
60	112,7	45,9
63	113,3	46,0
64	114,7	46,4
65	114,7	46,5
66	115,4	46,5
67	115,7	46,5
72	116,2	46,7

Tabla I. 6. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M5B.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5B (L/kg)	% CH₄ M5B
0	0,0	0,0
1	2,2	0,0
2	5,1	0,0
4	6,0	0,0
7	6,2	0,2
8	7,6	2,1
9	8,0	3,5
10	8,2	4,5
11	8,2	5,8
14	8,2	6,8
15	8,9	18,6
16	9,3	30,5
17	9,6	34,6
18	11,3	37,5
21	12,7	35,3
22	13,8	35,6
23	14,4	34,1
24	14,9	35,2
25	16,9	36,1
30	18,0	37,2
31	18,9	38,1
32	20,0	38,9
35	21,1	40,4

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5B (L/kg)	% CH4 M5B
37	27,3	47,4
38	29,8	48,4
42	32,3	50,0
43	34,7	51,6
44	41,8	55,6
45	45,1	56,2
46	48,2	57,7
49	51,8	58,2
50	55,8	58,5
51	66,2	61,6
52	73,3	61,8
53	76,9	60,8
56	80,7	57,6
57	88,9	59,0
58	92,0	57,9
59	95,3	57,6
60	98,7	57,1
63	102,0	56,7
64	109,1	56,4
65	111,8	55,7
66	113,6	55,4
67	115,3	55,8
72	117,3	55,5

Tabla I. 7. Producción de gas y composición de CH₄ en el periodo de estudio de la muestra M5B'.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5B' (L/kg)	% CH₄ M5B'
0	0,0	0,0
1	0,7	0,0
2	2,0	0,6
4	2,9	1,0
7	3,1	3,4
8	6,9	12,8
9	7,8	15,7
10	8,4	17,5
11	9,6	19,2
14	10,4	21,6
15	15,8	30,9
16	18,7	40,2
17	22,9	44,3
18	27,3	48,2
21	42,4	55,1
22	46,4	55,6
23	50,2	56,4
24	52,9	57,7
25	61,1	56,7
30	64,9	57,2
31	67,6	58,1
32	70,4	57,6
35	73,6	58,6

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M5B' (L/kg)	% CH4 M5B'
37	85,6	61,5
38	89,6	62,7
42	92,1	62,9
43	94,4	63,2
44	98,7	63,9
45	100,2	63,5
46	101,6	63,3
49	102,9	62,2
50	103,6	62,6
51	105,8	61,8
52	107,3	60,6
53	108,4	60,3
56	108,9	58,6
57	110,7	53,0
58	111,6	50,4
59	112,2	47,6
60	112,7	46,6
63	113,6	46,6
64	115,1	44,3
65	115,8	43,8
66	116,2	44,1
67	116,7	45,1
72	117,3	45,6

Tabla I. 8. Producción de gas y composición de metano en el periodo de estudio de la muestra M6B'.

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M6B' (L/kg)	% CH4 M6B'
0	0,0	0,0
1	0,4	0,0
2	1,6	2,1
4	2,2	3,9
7	3,1	5,9
8	6,2	18,2
9	6,9	22,9
10	9,3	26,2
11	11,8	31,2
14	14,9	35,4
15	26,7	43,2
16	29,6	50,9
17	32,9	50,6
18	36,0	51,2
21	45,8	52,2
22	48,7	52,2
23	51,8	53,1
24	54,4	54,5
25	64,9	56,1
30	67,6	58,1
31	70,4	59,6
32	73,6	60,2
35	78,2	61,4

Tiempo (días)	Gas Prod. Acu. M6B' (L/kg)	% CH4 M6B'
37	84,9	61,7
38	86,7	61,4
42	88,2	61,7
43	89,8	61,9
44	93,6	58,7
45	94,9	55,4
46	95,3	54,2
49	96,0	53,2
50	96,7	50,5
51	97,3	46,7
52	97,8	45,1
53	98,2	44,0
56	98,2	43,4
57	99,6	44,3
58	100,0	44,7
59	100,4	43,7
60	100,9	43,7
63	101,3	44,7
64	102,7	45,0
65	103,3	45,1
66	103,6	45,4
67	104,0	45,9
72	104,4	46,1

Tabla I. 9. Porcentajes medios y máximos en CH₄ de los gases procedentes de las mezclas estudiadas.

Identif.	CH₄^{máx} (%)	CH₄^{medio} (%)
M2A	72,8	49,8
M3A	72,6	51,1
M4A	9,3	4,1
M5A	60,2	51,4
M6A	64,3	45,2
M5B	61,8	38,6
M5B'	63,9	44,8
M6B	62,8	44,5
M6B'	62,7	43,8