



Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología  
Grado en Ingeniería Química Industrial

*TRABAJO FIN DE GRADO*

# “OBTENCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DE RESIDUOS AGRÍCOLAS ACTIVADOS CON AGENTES INOCULANTES”

---

Cristina Martín San José

JULIO 2018

Tutoras:

Dra. Candela Díaz García

Dra. Laura Díaz Rodríguez

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mis tutoras: Laura Díaz Rodríguez por prestar siempre su ayuda y conocimientos y, en especial, a Candela Díaz García, por su apoyo, paciencia y tiempo dedicado a enseñarme y ayudarme cuando lo he necesitado, tanto en el laboratorio como en la redacción de este trabajo.

Por supuesto a mi familia, si no fuera por ellos hoy no estaría donde estoy, siempre pudiendo contar con su cariño, ánimo y apoyo, celebrando mis triunfos pero, sobre todo, por enseñarme a no rendirme y conseguir siempre mis propósitos.

Finalmente, agradecer a mis compañeros y amigos de este grado que han hecho de ésta una maravillosa e inolvidable etapa llena de nuevas amistades, emociones y aprendizaje.

# ÍNDICE

1. Resumen	1
2. Introducción	4
2.1. Economía circular	5
2.2. Energía convencional	7
2.2.1. Petróleo	7
2.2.2. Gas natural	7
2.2.3. Carbón	8
2.3. Energías no convencionales	8
2.3.1. Energía Solar	8
2.3.2. Energía Eólica	9
2.3.3. Energía Hidráulica	9
2.3.4. Energía Geotérmica	9
2.3.5. Energía de la Biomasa	9
2.4. Biocombustibles	9
2.4.1. Biodiésel	10
2.4.2. Bioetanol	11
2.4.3. Biogás	11
2.5. Post-tratamiento del biogás	20
2.6. Aplicaciones de los residuos de la digestión	21
2.7. Aplicaciones del biogás	21
3. Objetivos	24
4. Técnica experimental	26
4.1. Materiales	27
4.1.1. Set de digestores	27
4.1.2. Materias primas	28
4.1.3. Material y equipos de laboratorio	30
4.2. Procedimiento experimental	31
4.2.1. Instalación experimental	31
4.2.2. Caracterización de los residuos: sólidos totales, fijos y volátiles	31
4.2.3. Determinación de la relación residuo/inóculo	33
4.2.4. Preparación de los digestores para las digestiones anaerobias	33
4.2.5. Reactivación de los digestores	35
4.2.6. Medida del volumen del biogás	36
4.2.7. Determinación de la composición de gas producido	37
5. Resultados y discusión	40
5.1. Estudio de la influencia de las diferentes mezclas de residuos sobre la producción de biogás	41
5.1.1. Ensayos con Crudo	43
5.1.2. Ensayos con Forsu	48

5.1.3. Cuantificación de los contenidos de sólidos de las materias primas utilizadas	53
5.2. Estudio de la influencia de las diferentes mezclas de residuos sobre la composición del gas	54
5.2.1. Ensayos con Crudo	54
5.2.2. Ensayo con Forsu	57
6. Conclusión y sugerencias	59
7. Bibliografía	65
ANEXOS	69
ANEXO I	70
ANEXO II	78

# 1. Resumen

---

Resumen:

Este trabajo de investigación pertenece al departamento de Catálisis Heterogénea de la Universidad de La Laguna cuyo objetivo principal es la obtención de biogás a partir de residuos orgánicos activados con agentes inoculantes.

La importancia de este estudio se debe a la necesidad de buscar recursos renovables, disponibles y respetuosos con el medio ambiente como alternativas a las fuentes de energía no renovables, con la finalidad de producir energía mediante la revalorización de desechos, que desde el punto de vista medioambiental provoca problemas relacionados con la generación y almacenaje de residuos, transformándolos en productos con un alto valor añadido como es el caso del biocombustible de cuarta generación el dimetiléter, DME.

El biogás está compuesto por metano (55-70%) y dióxido de carbono (45-30%) y es generado mediante un proceso de digestión anaerobia donde la población bacteriana transforma los residuos en biogás a través de una serie de etapas en las que actúan diferentes microorganismos.

En este trabajo se han realizado estudios de producción y composición del gas generado a partir de residuos tanto puros como inoculados de Crudo, materia prima compuesta por vegetales y frutas no procesadas en estado de madurez avanzada y, por tanto, no apta para el consumo humano, cuya disponibilidad es función, principalmente, del periodo estacional; y el Forsu, entendiéndolo éste como la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos, compuesto por mezclas de Crudo y residuos de cocina procedentes del sector de restauración.

Los inóculos empleados han sido purines propios de granjas locales de la isla y lodos de distintas características recogidos en la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Santa Cruz de Tenerife.

Se han ensayado distintas mezclas de residuos tanto puros como inoculados analizando el efecto del pH sobre los procesos de digestión, la determinación de los contenidos en sólidos de las materias primas utilizadas se ha realizado en aras de relacionarlos con las producciones y composiciones del biogás generado en cada uno de los ensayos realizados. Cabe comentar la dificultad que presenta el estudio de estos sistemas dada la heterogeneidad de los residuos orgánicos.

Abstract:

This work belongs to the “Heterogeneous Catalysis Department” of the University of La Laguna. Its scope is to obtain biogas from organic waste activated with inoculant agents.

The relevance of this work stands upon the necessity of developing renewable, available and environmentally friendly resources as the alternative to greenhouse emissions energy resources. The goals are both generating clean energy and produce high-value products such as fourth generation biofuels like Dimetileter (DME), by

revaluing this organic waste, because this garbage causes problems related to stocking and elimination.

The biogas is composed of methane (55-70%) and carbon dioxide (45-30%) and it is generated by means of an anaerobic digestion process in which the bacterial population present in the organic waste transforms it into biogas throughout a series of stages in which different organisms acts.

For this work there has been made studies of gas production and composition generated by pure and inoculated raw waste, raw materials composed by vegetables and rotten non-processed fruits, whose availability is a function of the seasonal period mainly; and finally the "Forsu", which is the organic fraction of the Urban Solid Waste, made out from mixtures of raw and cooking waste from the catering sector.

The inoculum waste used has been obtained from local farm's slurry and different mud collected at the Station Sewage Treatment Plant of Santa Cruz de Tenerife.

Different waste mixtures, either pure or inoculated-mud, have been tested, analyzing the effect of the pH on the digestion processes. The determination of the solid contents in the raw materials used has been made with the purpose of relating them to the productions and compositions of the biogas generated in each test carried out.

It's interesting to outline the difficulty that the study of these systems presents, given the organic waste heterogeneity.

## 2. Introducción

---

Las energías no renovables han sido durante muchos años el motor de combustión del planeta, siendo tanto el petróleo como el carbón, en menor medida, las principales fuentes de energía utilizadas en la sociedad. Sin embargo este tipo de energía convencionales acarrea demasiados inconvenientes, ya que son energías no limpias generadoras de una excesiva cantidad de gases contaminantes en la atmósfera culpables del calentamiento global y el efecto invernadero, principalmente el CO<sub>2</sub>.

En la Figura 2.1. se recogen datos estadísticos de la Agencia Internacional de la Energía sobre el aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> por combustión de combustibles de los principales países generadores de éste:



**Figura 2.1. Aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>.**  
**Fuente: International Energy Statistics.**

Además de este importante inconveniente medioambiental, las energías convencionales no son renovables, por lo tanto, es de vital importancia invertir en otro tipo de energías limpias de fuentes inagotables que las sustituyan a fin de acabar con la dependencia de esta energía no convencional en la sociedad actual.

En la actualidad, el incremento de la demanda y consumo de energía y las dificultades que existen para satisfacer esta demanda con las fuentes de energía disponibles, están prefigurando un escenario de crisis energética global. Además, la insuficiencia de recursos propios de combustibles fósiles en España conlleva una gran dependencia energética de otros países y una gran vulnerabilidad del sistema energético.

Estas razones de problemática medioambiental y de abastecimiento energético justifican el creciente interés por las energías renovables y los combustibles alternativos al crudo.

### **2.1. Economía Circular**

La Economía Circular es un concepto que propone un nuevo modelo de sociedad gobernado por los siguientes principios:

- La eco-concepción, que considera los impactos medioambientales a lo largo del ciclo de vida de un producto y los integra desde su inicio.
- La ecología industrial y territorial, estableciendo un modo de organización industrial en un mismo territorio caracterizado por una gestión optimizada de los stocks y de los flujos de materiales, energía y servicios.

- La economía de la “funcionalidad”, en busca del uso frente a la posesión, la venta de un servicio frente a un bien.
- El segundo uso, reintroduciendo en el circuito económico aquellos productos que ya no se corresponden a las necesidades iniciales de los consumidores.
- La reutilización, reutilizando ciertos residuos o ciertas partes de estos, que todavía pueden funcionar para la elaboración de nuevos productos.
- La reparación, encontrando una segunda vida a los productos estropeados.
- El reciclaje, aprovechando los materiales que se encuentran en los residuos y,
- La valorización, aprovechando energéticamente los residuos que no se pueden reciclar.

El concepto de economía circular se interrelaciona con el concepto de sostenibilidad, cuyo objetivo es mantener el valor de los productos, materiales y recursos para que se conserven en la economía durante el mayor tiempo posible y reducir al mínimo la generación de residuos (García, 2016), pretendiéndose llevar a cabo los siguientes objetivos:

- Mejorar los resultados económicos, al tiempo que se reduce el uso de los recursos.
- Identificar y crear nuevas oportunidades de crecimiento económico e impulsar la innovación y la competitividad de la UE.
- Garantizar la seguridad del suministro de recursos esenciales.
- Luchar contra el cambio climático y limitar los impactos medioambientales del uso de los recursos.

El archipiélago Canario, censa una población de más de  $2 \cdot 10^6$  habitantes en una extensión total de  $7447 \text{ km}^2$ . Cabe destacar que estas islas viven del turismo recibiendo, en los últimos años, más de 15 millones de turistas, lo que implica un importante problema relacionado con la generación y el almacenaje de residuos (Gobierno de Canarias, 2016).

El Instituto de Estadística de Canarias, IEC, recopiló datos de más de  $1,2 \cdot 10^6$  t de residuos totales en el año 2015, de los cuales más de  $1,1 \cdot 10^6$  t correspondían a residuos de procedencia doméstica. La idea de aprovechar éstos y obtener energía se planteó de manera formal, apoyándose en una de las siete iniciativas que forman parte de la estrategia “Europa 2020”, Implantación de la Economía Circular, cuyo objetivo es reducir, tanto la entrada de materiales como la producción de desechos en los procesos de fabricación para cerrar los flujos económicos y ecológicos de los recursos.

Actualmente se sigue apostando por esta iniciativa en las Islas, de hecho en Tenerife se ha inaugurado el primer hotel capaz de abastecer en un 90%, mediante fuentes renovables, las 242 suites que conforman el complejo junto con sus numerosas instalaciones de ocio (hotel GF Victoria, Arona); (La Opinión, Junio 2018). Por otra parte, en Gran Canaria se prevé instalar el primer aerogenerador marino de España apostando por las energías renovables (Canarias 7, 2018).

## 2.2. Energía convencional

Las energías convencionales son aquellas de uso frecuente para la obtención de energía eléctrica, principalmente, procedentes en su gran mayoría de fuentes de origen no renovable y, por tanto, limitadas en la naturaleza. Proceden fundamentalmente del petróleo, gas natural y carbón, cuyo excesivo uso, y no solo por las consecuencias medioambientales que generan, han dado lugar a la búsqueda inmediata de alternativas.

El agua es una excepción, pues a pesar de ser una fuente inagotable y limpia, se incluye dentro de las energías convencionales utilizada, principalmente, para la generación de electricidad en las centrales hidroeléctricas.

### 2.2.1. Petróleo

El petróleo, de origen fósil, se produce en el interior de la Tierra por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos, de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

Es una mezcla de compuestos orgánicos formada fundamentalmente por restos de organismos vivos acuáticos, vegetales y animales. Estos restos fueron atacados en los fondos fangosos por bacterias anaerobias que consumieron su oxígeno dejando únicamente moléculas de carbono e hidrógeno llamadas hidrocarburos.

Se trata de una fuente de energía no renovable próxima a agotarse y que además es la principal fuente de energía y materia prima para la producción de una gran variedad de productos. Su disponibilidad está fuertemente vinculada con su precio, por eso el precio de barril del petróleo se encuentra oscilando continuamente.

Los principales usos del petróleo son:

- Combustible doméstico e industrial.
- Carburante y lubricante.
- Materia prima básica en la industria petroquímica.

Las técnicas de transformación son bien conocidas, permitiendo obtener los productos demandados por la sociedad actual. Son ejemplo el craqueo o ruptura de moléculas pesadas y la polimerización o unión de varias moléculas de un compuesto simple.

### 2.2.2. Gas natural

El gas natural es un hidrocarburo compuesto por gases ligeros de origen natural, constituido principalmente por metano,  $\text{CH}_4$ , entre 79-97% en composición molar. El resto suele estar formado por el etano  $\text{C}_2\text{H}_6$ , butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , nitrógeno,  $\text{N}_2$ , y dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$  (Comisión Nacional de Energía, 1999).

Este tipo de combustible de origen fósil se forma cuando las capas de plantas y materia animal en descomposición son expuestas a altas temperaturas y bajas presiones durante millones de años.

Según la compañía BP, a finales de 2013 las reservas de éste se situaban en  $186 \cdot 10^{12}$  m<sup>3</sup>, siendo suficientes para mantener la producción actual mundial durante unos 50 años.

### **2.2.3. Carbón**

El carbón es una roca sedimentaria rica en carbono y constituida además por azufre, S, oxígeno, O<sub>2</sub> y nitrógeno, N<sub>2</sub>. Se ha formado a partir de los vegetales que crecieron durante los periodos Carbonífero y Cretácico (Menéndez, 2006). Se trata de un recurso no renovable debido a su origen fósil, por descomposición de vegetales terrestres acumulados en zonas pantanosas de poca profundidad.

Según fuentes bibliográficas se disponen de aproximadamente  $950 \cdot 10^{12}$  t de reservas de carbón disponibles para su producción durante unos 150 años (BP Statistical Review of World Energy, 2013).

El carbón es la energía fósil que más dispersa se encuentra en el mundo y es producido por más de 100 países. Las reservas más importantes se encuentran en Estados Unidos, China, Australia, Rusia e India.

## **2.3. Energías no convencionales**

Las energías no convencionales son aquellas orientadas a plantearse como opción a las energías convencionales contaminantes, debido a que se obtienen de fuentes naturales inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen o porque son capaces de regenerarse por medios naturales (Godfrey, 2004). Este tipo de energía se diferencia de los combustibles fósiles por su diversidad, abundancia y potencial aprovechamiento en cualquier parte del planeta, pero sobre todo porque no producen gases contaminantes en la atmósfera (González, 2009).

El rápido crecimiento de estas energías limpias queda reflejado en las estadísticas aportadas por la Agencia Internacional de la Energía en 2015, donde se manifiesta que cerca de la mitad de la generación eléctrica en 2014 procedía ya de fuentes de energías renovables.

### **2.3.1. Energía Solar**

Energía que es obtenida a partir del aprovechamiento de la radiación electromagnética procedente del Sol.

El Sol puede aprovecharse por medio de diversos captadores como células fotovoltaicas, pudiendo transformarse en energía eléctrica o térmica.

La energía solar puede servir para abastecer de energía tanto a instalaciones de pequeña como de gran escala.

### **2.3.2. Energía Eólica**

Energía producida a través del viento, por la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire y que es convertida en otras formas útiles de energía para la actividad humana.

Es utilizada principalmente para generar electricidad mediante aerogeneradores conectados a grandes redes de distribución de energía eléctrica. El auge de esta energía ha provocado la planificación y construcción de parques eólicos marinos.

A finales de 2014, este tipo de energía generó alrededor del 5% del consumo de electricidad mundial (The World Wind Energy Association, 2014).

### **2.3.3. Energía Hidráulica**

La energía hidráulica es la única energía renovable considerada como energía convencional. Se fundamenta en la producción de calor o electricidad a través de la conversión de la energía cinética y potencial de la corriente del agua acumulada para hacer mover las turbinas que producen energía.

A pesar de no emitir productos contaminantes sí genera un gran impacto ambiental debido a la construcción de las presas que ocupan grandes superficies de terreno.

### **2.3.4. Energía Geotérmica**

Es una fuente de energía muy reciente que consiste en la extracción del calor del interior de la Tierra. Cuanto más adentro de la corteza terrestre se produzca la extracción, más calor se podrá extraer (López, 2014).

### **2.3.5. Energía de la Biomasa**

Se trata de la energía que aprovecha todos aquellos restos orgánicos o industriales para producir energía útil. Generalmente se obtiene de las sustancias que constituyen los seres vivos o sus restos y residuos (Jarabo et al, 1999).

Cuando se quema la energía química de la biomasa se libera en forma de calor, así residuos de madera o desechos pueden quemarse para producir energía con la cual se generaría electricidad.

El aprovechamiento de esta energía se hace directamente o por transformación de otras sustancias que pueden ser aprovechadas más tardes como combustibles.

## **2.4. Biocombustibles**

Los biocombustibles provienen de la biomasa, siendo una mezcla de sustancias orgánicas cuyo destino final será su uso como combustible. Se trata de una energía renovable ya que se compone de todos aquellos residuos orgánicos con posibilidad de ser utilizados como fuente de energía (Camps et al, 2008).

Este es un tipo de energía cautivadora por sus importantes ventajas como permitir dar una finalidad a los residuos orgánicos, reducir considerablemente el CO<sub>2</sub> que es

enviado a la atmósfera y poder fabricar distintos productos que permitan sustituir total o parcialmente al combustible fósil, como el petróleo o el carbón. Estos combustibles se presentan en formas variadas para adaptarse a las necesidades energéticas (Giampietro et al, 2009). Su clasificación atiende a la forma en la que se generan tal y como se describen a continuación:

- Biocombustibles de primera generación: Se producen directamente de cosechas que pueden destinarse a la alimentación humana o del ganado.

La principal materia prima es de procedencia agrícola: plantas con almidón, azúcares, aceites vegetales y grasas animales.

Las tecnologías empleadas son procesos de fermentación para azúcares y carbohidratos, transesterificación para aceites y grasas, y digestión anaerobia para la materia orgánica.

- Biocombustibles de segunda generación: Aquellos que se diferencian de la primera generación porque la materia prima usada para su producción no son cosechas que pueden ser aprovechadas para la alimentación.

Las fuentes principales de estos biocombustibles contienen gran cantidad de lignina y celulosa, por ello los procesos de producción son por gasificación del carbón y materia lignocelulosa para obtener combustible líquido (Lynd et al, 2002).

Los biocombustibles de esta generación suelen ser los precursores de un biodiésel de última generación, el dimetiléter (DME).

- Biocombustibles de tercera generación: Aquellos obtenidos a partir de materia prima no alimentaria, de alta densidad y alto crecimiento como árboles, algas o microalgas.

Estas materias primas generan un aceite que es fácilmente refinable en diésel o incluso en ciertos componentes de la gasolina, además pueden manipularse genéticamente para producir desde etanol a gasolina o diésel.

Son los encargados de la producción de biodiésel y bioetanol especificados a continuación.

- Biocombustibles de cuarta generación: Este biocombustible está constituido por bacterias genéticamente modificadas usando CO<sub>2</sub> o alguna otra fuente de carbono para la obtención del producto

#### **2.4.1. Biodiésel**

Biocombustible líquido que se puede obtener a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales, con o sin previo uso mediante procesos de esterificación y transesterificación.

Este combustible se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales de diésel obtenido a partir del petróleo. Puede ser usado en cualquier motor diésel cuando es mezclado con diésel mineral.

La nomenclatura usada para identificar los distintos tipos de biodiésel se basa en el porcentaje por volumen de biodiésel en la mezcla: B100, si solo se utiliza biodiésel, la misma regla para los siguientes tipos: B5, B15, B30 y B50.

#### **2.4.2. Bioetanol**

Este biocombustible puede ser generado a partir de un gran número de plantas con una variación del rendimiento entre el combustible consumido y el generado en dicho proceso.

El bioetanol posee las mismas características y composición química que el etanol, la diferencia radica en su proceso de producción, siendo el biodiésel obtenido por biomasa y el etanol a partir del petróleo.

Por causas medioambientales relacionadas con los gases de efecto invernadero, la utilización de este combustible está aumentando rápidamente. Sin embargo, existen discrepancias sobre la sostenibilidad de este biocombustible, puesto que es considerado como un recurso energético respetuoso con el medio ambiente ofreciendo ventajas medioambientales y económicas a largo plazo, mientras que también sería el responsable de grandes deforestaciones y, como consecuencia de esto, el aumento del precio de los alimentos (Kumar et al, 2018).

#### **2.4.3. Biogás**

Uno de los principales usos a partir de la biomasa para la producción de energía es el denominado biogás, siendo éste el producto de la descomposición de materia orgánica constituyendo un tipo de gas combustible.

Este biocombustible es una fuente de energía renovable, ecológica y económicamente viable. Es generado tanto en medios naturales como en dispositivos específicos mediante biodegradación de la materia orgánica por acción de microorganismo y otros factores como la ausencia de oxígeno.

Para que un gas sea considerado como biogás debe presentar una composición química entre un 40 y 60% en metano,  $\text{CH}_4$ , menos de un 60% de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y pequeñas proporciones de otros gases considerados impurezas como el oxígeno,  $\text{O}_2$ , nitrógeno,  $\text{N}_2$ , amoníaco  $\text{NH}_3$ , hidrógeno  $\text{H}_2$  y agua  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta composición va a depender, de entre otros factores, de la materia orgánica a partir de la cual se ha generado.

Las principales fuentes de biogás son los residuos ganaderos y agroindustriales, los lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales y la fracción orgánica de los residuos domésticos.

El análisis del biogás normalmente se realiza mediante cromatografía gaseosa, GC, técnica analítica de separación por elución de arrastre de las moléculas a través de una columna y a partir de un gas inerte que proporciona gran eficacia en la separación (Knox, 1965).

En un cromatógrafo, la muestra es desplazada mediante una fase móvil que se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible. Las fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen de forma distinta, por lo que podrán separarse para analizarse cualitativa y cuantitativamente.

Se requieren tres pasos principales en la separación y la identificación de los componentes de una mezcla mediante GC, que son:

1. Inyectar una muestra en el equipo de cromatografía a través del inyector utilizando una jeringa. La muestra se calienta normalmente hasta 150-250°C produciendo así la vaporización de los solutos.
2. Separar la muestra en componentes individuales, se realiza en el interior de la columna del horno donde los solutos pasan a velocidades variables mediante la fase móvil.
3. Detectar los compuestos existentes en la muestra en el detector, a medida que el soluto se eluye, se introduce en el detector caliente donde se genera una señal electrónica basada en la interacción del soluto con el detector. Esta señal se registra en el cromatograma obteniéndose en él picos de componentes determinando la cantidad de un compuesto presenten en la muestra y el tiempo de retención del mismo. Estos datos se utilizan para la determinación cuantitativa y cualitativa del compuesto respectivamente.

El biogás es una fuente de energía renovable por el que se apuesta actualmente, ya que comparado con otras energías renovables, como el viento o la energía solar, se puede producir sin importar factores adversos como las condiciones climáticas u hora del día. Esta es una de las razones por la que la idea de su obtención a partir de residuos orgánicos para la producción de energía puede resultar atractiva.

Además de ser usado para ahorrar combustible fósil, aporta compatibilidad con el medioambiente ya que no genera emisiones adicionales de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, ya que el CO<sub>2</sub> que se originan por el uso del biogás es el mismo que el que requieren las plantas para crecer y producir recursos renovables. Por lo tanto, no se produce dióxido de carbono adicional, el cual se considera, como es bien sabido, dañino para el planeta por su contribución al calentamiento global. Dado que el CH<sub>4</sub> tiene un potencial de calentamiento global 21 veces superior al CO<sub>2</sub>, el aprovechamiento adecuado del biogás tiene un gran potencial para contribuir a reducir emisiones de gases de efecto invernadero.

El biogás es la única energía renovable que puede usarse para cualquiera de las grandes aplicaciones energéticas: eléctrica, térmica o como carburante. En el uso de biogás como fuente de energía, el proceso supone una serie de beneficios medioambientales y agrícolas destacándose:

- Ahorros a los ganaderos y agricultores.
- Mejora de la eficiencia en la fertilización.
- Menor emisiones de efecto invernadero.

- Reciclado de residuos más barato y sostenible.
- Reducción de olores e insectos.

Reducción de patógenos en los fertilizantes que se aplican al suelo.

#### **2.4.3.1. Procesos de digestión anaerobia**

La degradación anaerobia se define como un proceso biotecnológico en el que se produce la oxidación de la materia, ya sea un residuo orgánico, aguas o un recurso renovable, mediante la actuación de una serie de microorganismos en ausencia de oxígeno, transformándose así, dicha materia en productos finales estables e inertes a la vez que se genera biogás con un potencial energético considerable (Angenent et al, 2004).

Se trata de un proceso biológico en el que la materia orgánica se degrada a compuestos más simples, en ausencia de oxígeno mediante microorganismos anaerobios y sensibles a los cambios ambientales. Los productos finales constituirían el biogás y restos de materia orgánica degradada y estabilizada que se puede aplicar al suelo como abono en tierras agrícolas y no agrícolas (Valdez-Vazquez, 2005).

Es un proceso que tiene lugar en hábitats naturales que carecen de oxígeno como es el caso de los sedimentos, vertederos o reactores cerrados comúnmente conocidos como digestores anaerobios. La desgasificación de vertederos mediante la captación del biogás generado permite, no solo las mejoras las condiciones de seguridad de explotación de dichos vertederos, sino también la posibilidad del aprovechamiento energético del biogás captado (Fernández, 2012).

Es habitual mezclar distintos tipos de sustratos, co-digestión, debiendo ser cuidadoso al escoger la mezcla con la finalidad de que los procesos biológicos transcurran sin inhibición alguna.

La obtención de biogás se realiza mediante un proceso de cuatro etapas, en las que distintos grupos microbianos aprovecha como sustrato los productos generados por los microorganismos de las etapas anteriores. Estas etapas se enumeran y describen a continuación:

1. Hidrólisis.
2. Acidogénesis.
3. Acetogénesis.
4. Metanogénesis.

##### Etapa de hidrólisis:

En esta primera etapa una comunidad compleja de hongos y bacterias producen enzimas hidrolíticas que se unen para descomponer e hidrolizar los biopolímeros en sus unidades estructurales. Así las proteínas son degradadas a aminoácidos, los polisacáridos a monómeros de azúcares y las grasas a polioles y ácidos grasos de

cadena larga. La degradación de los polímeros depende de la naturaleza del inóculo debido a los diferentes microorganismos hidrolíticos que poseen.

La hidrólisis de los polisacáridos es el proceso enzimático más importante ya que representa la mayor parte de los compuestos de la biomasa, por lo que determinará la eficacia de los reactores anaeróbicos. Por otro lado, la hidrólisis de proteínas a aminoácidos ocurre lentamente limitando el paso de la digestión de sustratos proteináceos. Sin embargo, la hidrólisis de ácidos grasos de cadena larga tiene lugar rápidamente.

Los hongos anaeróbicos son productores lentos en comparación con las bacterias y, por lo tanto, son menos abundantes en biorreactores (Figuroa et al, 2016).

La temperatura, el tiempo de retención hidráulico, el pH, la granulometría y el grado de trituración son características determinantes en la velocidad de degradación de los residuos. Para facilitar la degradación y por lo tanto la velocidad de hidrólisis se han determinado pretratamientos químicos, físicos y biológicos a aplicar a los residuos urbanos.

#### Etapa acidogénesis:

En esta etapa se metabolizan los compuestos monoméricos de la hidrólisis siendo absorbidos por las células, donde se fermentan u oxidan en presencia de donantes de electrones, obteniendo ácidos orgánicos de cadena corta, alcoholes, dióxido de carbono e hidrógeno a partir de hidratos de carbono.

Ésta es la etapa deseada ya que produce los principales sustratos necesarios,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y acetato formiato, en la etapa de metanogénesis para la producción de biogás.

La reacción producida en esta etapa representa un producto de fermentación que es expulsado fuera de las células, estos productos son sustancias ácidas que modifican el pH exterior de la célula. Este aumento en la producción de ácidos acompañado de la disminución del pH provoca fallos en el reactor. Por lo tanto, se exige un equilibrio entre las bacterias actuadoras en esta etapa y los microbios captadores de ácidos.

Los productos principales de los aminoácidos en esta etapa son acetato, propionato, amoniaco,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ . Por otro lado, el glicerol se fermenta en etanol, acetato, butirato, propionato, succinato, formiato,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ .

Cabe destacar que en estas dos etapas se producen grandes cantidades de  $\text{H}_2$  alcanzando proporciones de hasta un 20-25% respecto al volumen de biogás total. El estudio de la degradación incompleta y obtención  $\text{H}_2$  como producto final ha mostrado altos rendimientos.

#### Etapa acetogénesis:

Los productos de la segunda etapa son oxidados en esta nueva etapa produciendo principalmente acetato, formiato,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  a partir de las bacterias acetogénicas. En esta etapa pueden ocurrir dos vías: por un lado, la deshidrogenación acetogénica que

genera acetatos a partir de ácidos grasos y alcoholes, y por otro, la hidrogenación acetogénica, en la que las bacterias homoacetogénicas sintetizan acetato a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Los acetógenos pueden usar diversos donantes y aceptores de electrones y así generar gran cantidad de diferentes productos además del acetato.

Los productos generados en esta etapa constituyen los sustratos para la metanogénesis, sin embargo, algunas bacterias comparten los sustratos con metanógenos compitiendo con ellos y reduciendo la eficiencia de producción de metano.

Etapa metanogénesis:

Esta última etapa concluye el proceso de obtención de biogás en la cual la mayor parte de la energía química contenida en el sustrato es transformada en metano por acción de las Archaea metanogénicas. Esta etapa es considerada la más sensible a los desequilibrios del proceso debido a que este grupo no bacteriano requiere condiciones ambientales estrictas para su desarrollo, lo que se atribuye a la diversidad metanogénica inherentemente baja. En ausencia de la metanogénesis, el sistema podría alcanzar altos niveles de acidez inhibiéndose totalmente.

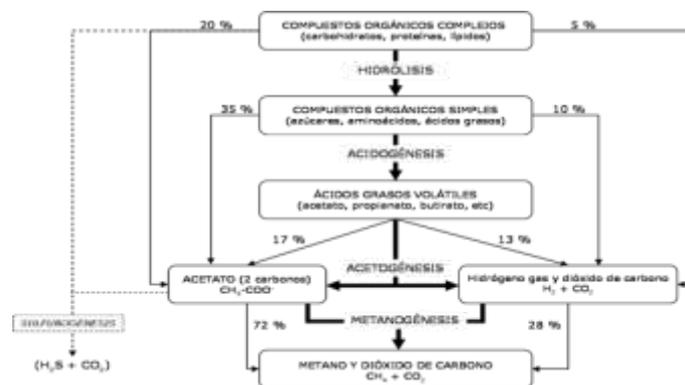
Este grupo no bacteriano es el encargado de formar metano a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , acetato, metanol y mono-, di-, tri-, aminas principalmente.

Existen dos grandes grupos de microorganismos metanogénicos:

- Archaea acetoclásticas, que utilizan el acetato para generar metano.
- Archaea consumidoras de  $\text{H}_2$ , previamente generado para mantener éste a niveles bajos y así desarrollar algunos productos acidogénicos.

El acetato es el principal productor del metano, representado por un 70%, mientras que la fermentación del  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2$  representa el 30% del metano restante. Los géneros encargados de producir metano a partir de acetato son Methanosarcina y Methanotrix.

En la Figura 2.2. se muestra el proceso llevado a cabo durante la digestión anaerobia:



**Figura 2.2. Etapas del proceso de fermentación anaerobia.**  
**Fuente: Silvestre, 2014.**

### 2.4.3.2. Variables de operación

La producción de metano sirve como medida para determinar la eficacia del proceso de digestión anaerobia. Como los microorganismos que actúan en este proceso son altamente susceptibles a los cambios en las condiciones ambientales, es importante controlar una serie de variables a fin de impedir el cese de su acción (Insam et al, 2010).

Estas variables de operación se enumeran a continuación:

- a) Composición química de las materias primas.
- b) Cantidad de sólidos totales y volátiles.
- c) Relación carbono/nitrógeno de las materias primas.
- d) Inhibidores del proceso.
- e) Inóculos.
- f) Temperatura.
- g) Rango de pH y alcalinidad.
- h) Agitación.
- i) Tamaño de partículas.

#### a) Composición química de las materias primas

Las materias primas pueden provenir de diferentes tipos de residuos, ya sea de origen animal, vegetal, forestal, industrial, etc. Es importante que las materias empleadas en el proceso de obtención del biogás permitan el desarrollo y la actividad de cada uno de los microorganismos empleados.

Para que se produzca la actividad microbiana se requiere que la materia prima contenga nitrógeno, fósforo y carbono fundamentalmente, además de otros iones, en menor cantidad, como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , y  $\text{V}^{2+}$  para su crecimiento.

#### b) Cantidad de sólidos totales y volátiles

Los sólidos totales de la materia orgánica, compuesta además por agua, son imprescindibles para que se produzca correctamente el proceso de digestión anaerobia. Sin embargo, gran cantidad de sólidos totales podrían implicar una disminución en la movilidad de las bacterias metanogénicas y en consecuencia la disminución en la eficacia del proceso y en la producción de gas.

Los sólidos totales, ST, representan la masa de la materia en ausencia de agua tras haber sido sometida a un proceso de evaporación y secado de las muestras. Los sólidos volátiles, SV, son aquellos eliminados a una temperatura de 550 °C y por lo tanto, pueden ser transformados en gas. La diferencia entre ambos serán los sólidos no eliminados, representando los sólidos fijos, SF.

### c) Relación carbono/nitrógeno de las materias primas

La calidad y cantidad del biogás producido depende, en gran medida, de la materia prima que lo producen. Esta materia debe contener los nutrientes necesarios para que las bacterias metanogénicas lleven a cabo su función, de no ser así podrían inhibirse (Alburquerque et al, 2012).

El empleo de inóculos exige el cumplimiento de una buena relación C/N, ya que tanto el carbono como el nitrógeno son dos elementos esenciales para la nutrición de las bacterias. Por lo tanto, se puede concluir que la relación C/N depende de la composición de la materia prima estando ligada a la eficacia de la recogida selectiva.

Un proceso adecuado de fermentación de materia orgánica debe tener un índice C/N entre 25 y 35. Para valores menores, deben agregarse materias con gran cantidad de carbono, y para valores mayores, materia rica en nitrógeno.

### d) Inhibidores del proceso

La materia prima puede contener gran cantidad de iones que, dependiendo de la concentración del elemento, puede actuar como nutriente o como tóxico.

Los principales compuestos tóxicos que afectan al proceso de digestión son los siguientes:

- Nitrógeno amoniacal: el amonio es un nutriente vital para el desarrollo microbiano, pero altas concentraciones en el medio inhiben el metabolismo metanogénico. Los niveles de tolerancia, antes de la inhibición total puede alcanzar hasta  $5,5 \text{ g NH}_4^+/\text{L}$ .
- Metales pesados: la digestión anaerobia de Forssu, Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos, se inhibe por los metales pesados que son tóxicos para las Archaea metanogénicas y para la degradación de ácidos grasos.
- Sulfatos: la reducción de este compuesto es más favorable energéticamente que la producción de metano, así las bacterias reductoras de sulfato compiten con las Archaea por sustratos como el  $\text{H}_2$ .
- Ácidos grasos de cadena larga: la tolerancia de los ácidos grasos para sistemas anaerobios es de hasta  $13 \text{ g/L}$  (Ghosh y cols., 1997).
- Oxígeno: la introducción accidental en el reactor puede inhibir el proceso de digestión anaerobia.

### e) Inóculos

La materia orgánica puede ser degradada mediante el empleo de inóculos, cuya función es potenciar la degradación de la misma. Los inóculos producen degradación anaerobia de forma natural.

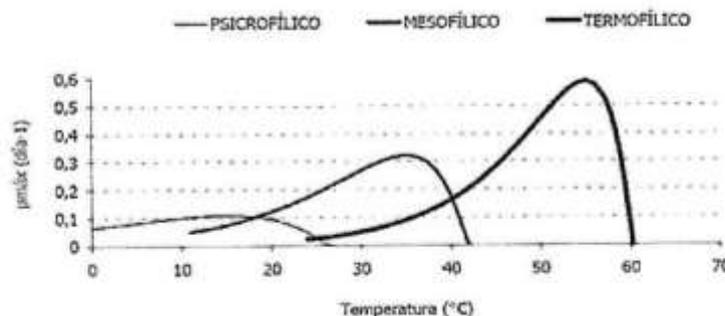
El potencial de degradación de un inóculo mejora después de un periodo de aclimatación del sustrato, condicionando así el tiempo de arranque.

Otro parámetro importante es la relación inóculo/sustrato, pues una baja concentración de sustrato inhibe el crecimiento de los microorganismos dependientes de sustrato. De la misma manera, altas concentraciones de sustrato pueden inhibir el proceso debido a la generación de ácidos haciendo disminuir el pH del medio (Fdez-Rguez y cols., 2008).

#### f) Temperatura

La temperatura es uno de los factores ambientales y operativos más importantes en el proceso de digestión que influyen afectando a la estabilidad general de los digestores (Oleszkiewicz, 2006).

El proceso de digestión anaeróbica puede realizarse en condiciones psicrófilos ( $T < 20^{\circ}\text{C}$ ), mesófilas ( $20 < T < 45^{\circ}\text{C}$ ) y termófilas ( $T > 45^{\circ}\text{C}$ ). Cada una de estas condiciones poseen una temperatura óptima que indica la máxima actividad microbiana (Angelidaki et al, 1994), tal como se observa en la Figura 2.3.



**Figura 2.3. Variación del crecimiento de microorganismo en función de la temperatura.**  
**Fuente: Fernández, 2012.**

Cabe destacar que una disminución de la temperatura puede provocar una disminución en la actividad de todos los microorganismos y que el choque térmico puede provocar un aumento en la relación carga orgánica/actividad microbiana, pudiendo bloquear todas las etapas de la digestión (El-Mashad et al, 2004).

La pérdida de eficacia de la digestión disminuye por debajo de los  $35^{\circ}\text{C}$  y cesa por completo por debajo de los  $15^{\circ}\text{C}$ . La digestión psicrófila requiere siempre mayores tiempos de retención para que se lleve a cabo la etapa de metanogénesis.

Las condiciones termófilas ofrecen a los microorganismos tasas de crecimiento más altas, pero también pueden provocar tasas más altas de mortalidad si se compara con las condiciones mesófilas. Otra gran ventaja del proceso termófilo es la destrucción de patógenos.

Se ha demostrado que la digestión termófila y mesófila con pretratamiento termófilo conduce a una importante reducción de bacterias patógenas y parásitos (Larsen et al. 1994).

Sin embargo, las condiciones termófilas tienen algunos inconvenientes como la disminución de estabilidad, tiempos de puesta en marcha más largos, más susceptibles a la toxicidad, los cambios de condiciones operativas y los requerimientos energéticos.

La temperatura también produce modificaciones estructurales de muchos compuestos celulares, de manera que a altas temperaturas pueden producir modificaciones en el ADN y ARN de la mayoría de los microorganismos.

Las altas temperaturas conducen a una mejora de la sedimentabilidad de las partículas, a una disminución de la solubilidad de los gases y a un aumento en la concentración de sales disueltas (Riau et al, 2010).

#### g) pH y alcalinidad

El pH influye en la actividad enzimática del proceso de digestión, ya que cada enzima es activada dentro de un rango de pH específico y muestra la actividad máxima a un pH óptimo (Lay et al, 1997).

En la etapa de metanogénesis, el pH debe ser aproximadamente neutro, entre 6,7-7,4, para que los microorganismos actúen a alta velocidad. Para valores de pH fuera del intervalo 5,0-8,5 la tasa de producción de metano disminuye. La actividad de los microorganismos provoca que el pH del medio se estabilice en valores ligeramente alcalinos (Valencia, 2011).

Las bacterias en la etapa metanogénicas y acetogénicas son las más sensibles a los cambios en las condiciones, no ocurre lo mismo en la etapa acidogénica, que continúan produciendo ácidos, dióxido de carbono, etc., provocando una importante disminución del pH y, por lo tanto, la inhibición de la actividad metanogénica y acetogénica.

Un pH demasiado alcalino puede originar el cese de producción del sistema por el aumento de toxicidad causado por el amoníaco. A bajos valores de pH, se produce una disminución de alcalinidad.

Un estudio de Cun-Fang et al, (2008), concluye que, trabajando a valores de pH óptimos, se produce hasta un 35% más de metano a diferentes temperaturas y contenidos en sólidos totales.

#### h) Agitación

La agitación tiene como objetivos:

- Poner en contacto el sustrato con la población bacteriana.
- Favorecer la salida de los gases.
- Proporcionar una densidad uniforme de población bacteriana.
- Impedir la formación de capa superficial y sedimentación en el reactor.
- Eliminar la posibilidad de formación de espacios muertos y formación de caminos preferenciales.
- Mantener una temperatura uniforme en el reactor.

### i) Tamaño de la partícula

La reducción del tamaño de las partículas es necesaria para poder contar con un aumento de superficie disponible y una mejora del proceso biológico pues incrementando el rendimiento de la producción de biogás y se reducen los tiempos de digestión.

## **2.5. Post-tratamiento del biogás**

El biogás formado por metano,  $\text{CH}_4$ , dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y otros elementos como oxígeno,  $\text{O}_2$ , nitrógeno,  $\text{N}_2$ , vapor de agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , y sulfuro de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{S}$  en concentraciones dependientes de la materia prima empleada, debe ser purificado previamente a su uso para eliminar algunas impurezas antes de introducirlo a la red de gas natural o para la generación de electricidad (Varnero, et al, 2012).

### Eliminación del dióxido de carbono:

El  $\text{CO}_2$  debe ser eliminado puesto que no aporta valor energético al biogás. El proceso de eliminación puede ser:

- Lavado del gas con agua a presión en contracorriente.
- Lavado con disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lo que permite eliminar el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ .
- Lavado con disolventes orgánicos, pues el  $\text{CO}_2$  se reduce hasta 0,5%.
- Adsorción sobre sólidos como carbón activo.
- Separación criogénica, por diferencias en los puntos de ebullición entre el metano y el  $\text{CO}_2$ .
- Biomineralización, separación del  $\text{CO}_2$  mediante reacciones químicas.

### Eliminación del agua:

Este compuesto debe ser eliminado debido a que el biogás solo puede tener, como máximo, un 60% de humedad relativa para evitar la condensación durante su transporte.

El proceso empleado para llevar a cabo la eliminación del agua puede ser:

- Compresión y/o enfriamiento del gas.
- Adsorción con carbón activo.
- Absorción con glicol.

### Eliminación del sulfuro de hidrógeno:

Es el principal elemento a eliminar para impedir la formación de ácido sulfúrico, debido a su elevado poder de corrosión que puede dañar y reducir la vida útil de los motores. Siendo también tóxico en concentraciones superiores a 100 ppm en volumen.

Las técnicas empleadas para su eliminación son:

- Transformar el  $\text{H}_2\text{S}$  en azufre elemental utilizando como catalizador carbón activo.

- Lavado con disoluciones de NaOH, agua o sales de hierro.
- Oxidación para transformarlo en azufre elemental.
- Desulfuración biológica.

#### Eliminación del oxígeno:

Este componente se puede eliminar a partir de:

- Procesos de adsorción con carbón activo.
- Tamices moleculares.
- Procesos de desulfuración.

#### Eliminación del amonio:

El amoniaco se forma a valores altos de pH a partir del amonio, por lo tanto, esta formación se puede evitar mediante el control de éste en el sistema.

### **2.6. Aplicaciones de los residuos de la digestión**

Mediante el proceso de digestión anaerobia se obtiene el digestato, formado por restos de materia orgánica utilizado como acondicionador y/o fertilizante de suelos en la agricultura (Robin et al, 1997).

El digestato comprendería la materia orgánica que no ha sido transformada en biogás que, dependiendo de la materia prima usada, puede ser líquida si proviene de digestores continuos, o sólidos si provienen de digestores semicontinuos.

Se trata de un producto estabilizado que presenta una actividad biológica y un adecuado desarrollo de fermentos nitrosos y nítricos de la microflora.

El hecho de ser usado como acondicionador de suelos trae consigo una serie de ventajas como es la reintegración de la materia orgánica al suelo, una disminución de la erosión, un aumento de la permeabilidad del suelo mejora su estructura, reduce problemas de compactación e incrementa la capacidad de retención de agua en el suelo.

### **2.7. Aplicación del biogás**

El biogás es un biocombustible que puede ser usado en calderas, para producir calor, como combustible para vehículos en el transporte, en motores o turbinas para generar electricidad.

#### Generación de electricidad:

La electricidad generada por el combustible se puede obtener mediante sistemas combinados de calor y electricidad. En algunos procesos se obtienen principalmente calor y algo de electricidad, y en otros procesos ocurre el caso contrario.

Las turbinas de gas que se utilizan para la producción de calor y energía eléctrica cuya eficiencia depende del tipo de motor empleado. Para poder utilizar el biogás se requiere la eliminación del vapor de agua y de H<sub>2</sub>S por debajo de 100 ppm.

Otros equipos a partir de los cuales se puede producir energía eléctrica son hornos, estufas, secadores y calderas.

#### Producción de calor o vapor:

El biogás se puede utilizar para la obtención de energía térmica (calor) mediante la combustión del metano que lo compone a partir de la siguiente reacción exotérmica:



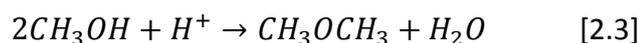
Para este fin no es necesario obtener una buena calidad de biogás.

#### Obtención de biocombustibles:

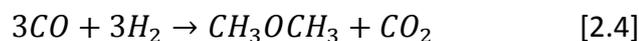
La producción de biocombustibles a partir de materia orgánica susceptible a ser transformada en energía renovable con altos rendimientos permite la valorización de aquellos residuos con el fin de darles una utilidad y eliminar la idea de que los combustibles fósiles son la única alternativa de producción de energía.

El dimetiléter, DME, es uno de los productos estrellas en el futuro de las refinerías. Este combustible, de última generación, se puede obtener transformando el biogás producido mediante procesos de fermentación anaeróbicos a partir de las fracciones orgánicas de residuos urbanos (Herrera, 2015). Las ventajas, tanto desde un punto de vista medioambiental como energético, son bien conocidas (Lei et al, 2011; Peláez, 2016). En la actualidad el DME se obtiene a partir de los procesos de producción siguientes:

- Indirecto, mediante un proceso de dos etapas sintetizando el metanol a partir de gas de síntesis, su purificación y posterior deshidratación, tal como se muestra en las siguientes reacciones:



- Directo, produciendo el DME directamente del gas de síntesis en una sola etapa usando una mezcla de catalizadores heterogéneos que actúen en cada reacción, a partir de la siguiente reacción global:



Las principales ventajas del DME se enumeran a continuación:

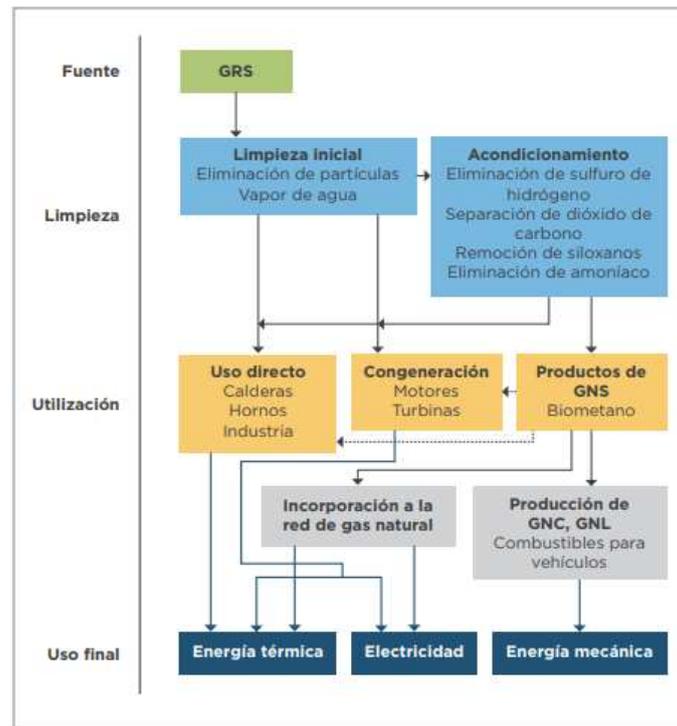
- Fácil transporte y almacenamiento.
- Posee un número de cetano de 55-65 frente a 40-55 de los demás combustibles convencionales.
- Produce menos CO, NOx y partículas que el diésel.
- Ofrece una limpia combustión, con mínima generación de humos y reduce el ruido de los motores.
- Buen sustituyente del clorofluorocarbono, CFC, que actualmente está en desuso ya que al ser liberado interrumpe el ciclo de renovación del ozono.

- No produce efectos mutagénicos.

Por otro lado, presenta las siguientes desventajas:

- Bajo calor de combustión.
- Baja viscosidad y lubricidad, que provocan mayor desgaste en los sistemas de inyección.
- Corrosión de determinados materiales.

El tratamiento posterior de los Gases de Residuos Sólidos, GRS, y sus principales aplicaciones, se muestran en la Figura 2.4.



**Figura 2.4. Post-tratamiento y aplicación de los gases de residuos sólidos.**  
**Fuente: Blanco et al, 2017.**

## 3. Objetivos

---

El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado es el estudio de la fermentación anaerobia, a partir de distintas mezclas de residuos agrícolas incluso activadas con agentes inoculantes para la obtención de biogás, con la finalidad de realizar una valorización de estos residuos empleados y, determinar y analizar, las mejores condiciones a partir de las cuales se obtendría mayor producción de biogás.

Las materias primas, mezclas de verduras y frutas, en estado de avanzada madurez, y residuos orgánicos procedentes de las cocinas del sector de restauración han sido recogidas en distintos establecimientos de la zona. Se ha estudiado el efecto de la inoculación de estos sustratos empleando lodos procedentes de una depuradora urbana y purines de granjas de animales.

La ejecución de este TFG ha implicado la realización de los siguientes objetivos específicos:

1. Revisión bibliográfica del tema de estudio y relacionado con el mismo.
2. Determinación y cuantificación de Sólidos Totales, ST, Sólidos Fijos, SF, y Sólidos Volátiles de todos los componentes de los sustratos empleados en los ensayos de digestión.
3. Estudio de la producción y composición del gas obtenido, mediante digestión anaerobia a partir de distintas mezclas de residuos agrícolas sin y con lodos y purines como agentes inoculantes.
4. Análisis teórico de la posibilidad de transformar el biogás obtenido en el biocombustible de última generación dimetiléter, DME.

# 4. Técnica experimental

---

#### 4.1. MATERIALES

##### 4.1.1. Set de digestores

La instalación estaba constituida principalmente por un par de digestores, para cada muestra de residuos, con la finalidad de que la medida de la producción continua del gas generado no fuese alterada por la extracción de muestra del mismo. Estos digestores, recipientes de vidrio de 250 mL con rosca GL45 (según ISO 4796 de borosilicato 3,3) se conectaron a otros frascos de vidrio transparentes, o medidores de gas, de 1 L de volumen a los cuales se les había adherido una cinta de papel milimetrado. En las Figuras 4.1. y 4.2. se pueden visualizar ambos recipientes.



*Figura 4.1. Frascos de vidrio de 250 mL (digestores).*



*Figura 4.2. Frascos de vidrio de 1 L (medidores).*

En este estudio se analizaron un total de cinco muestras diferentes, aunque la mayoría se repitieron para comprobar su reproducibilidad tanto en producción como en composición del gas. El número total de digestores requeridos fue de una docena con sus doce correspondientes frascos transparentes de 1 L de volumen.

El montaje del par de digestores, por muestra de residuos, se diseñó para evitar tomar muestra del gas del mismo digestor destinado a la medida de la producción continua del mismo. De esta manera, cada mezcla de residuos o sustrato, se preparó por duplicado para introducirse en ambos digestores, identificándose como R1 al recipiente acoplado al digestor para la toma de muestra y R2 al acoplado al digestor destinado para la medida de la producción. En aras de comprobar esa posible alteración al extraer muestra, se tomó la medida de gas producido en ambos recipientes.

#### 4.1.2. Materias primas

Las materias primas empleadas en este trabajo de investigación fueron, en todos los casos, residuos procedentes del sector de alimentos, crudos o cocinados, concretamente:

- Mezclas de frutas y verduras crudas y en estado de madurez avanzado y que a partir de este momento se denominarán "Crudo". Este Crudo procedió de distintos establecimientos, tanto de fruterías locales de la zona de Tejina como de una sociedad mercantil pública llamada "Gestión del Medio Rural de Canarias, S.A.U." situada en Mercatenerife en Santa Cruz de Tenerife. En este último caso el Crudo recogido no se encontraba en un estado de madurez excesivamente avanzado. En la Figura 4.3. se muestra una imagen de esta materia prima.



*Figura 4.3. Crudo.*

- Residuos de cafetería y desechos de comida procedentes de la cafetería de la facultad de Química. Esta materia prima se mezcló con el Crudo para elaborar el denominada Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos, "Forsu". Inicialmente el Forsu se preparó empleando un porcentaje en peso del 33,3%

en residuos de cafetería y el resto en Crudo. Posteriormente, dado que se observó que los residuos de cafetería ya contenían Crudo, se preparó el Forsu mezclando al 50% ambos componentes. El Forsu se puede visualizar en la Figura 4.4.



**Figura 4.4. Forsu.**

- Lodos de depuradora, procedentes de la EDAR, Estación Depuradora de Aguas Residuales de Santa Cruz de Tenerife, utilizado como inóculo de las materias primas anteriores. Inicialmente se emplearon lodos disponibles en el laboratorio de características desconocidas, pues no se indicó el punto de la EDAR donde fueron recogidos. Más adelante se emplearon lodos claramente anaerobios pues se tomaron del punto de recirculación del digestor anaerobio de la propia depuradora de Santa Cruz. En la imagen de la Figura 4.5. se pueden observar estos lodos anaerobios.



**Figura 4.5. Lodos anaerobios procedentes de la EDAR de Santa Cruz de Tenerife.**

- Purines, naturales de una granja local de Bajamar. Se trataba de una mezcla de estiércol de gallinas y cabras además de otros restos propios de la granja, tal como hojas, piedras, plumas, tierra, etc., y que también fueron empleados

como inóculos de los residuos agrícolas. En la Figura 4.6. se presenta una imagen de los purines empleados.



**Figura 4.6. Purines.**

Además de estos residuos, los productos químicos utilizados para preparar los digestores fueron los siguientes:

- Cloruro de amonio,  $NH_4Cl$  (s).
- Carbonato cálcico,  $CaCO_3$  (s).
- Hidróxido sódico en lentejas,  $NaOH$  (s).
- Ácido clorhídrico,  $HCl$  (ac.).
- Disolución buffer de  $PO_4^{3-}$ , pH=7.
- Nitrógeno gas, 99%.
- Agua destilada.

#### **4.1.3. Material y equipos de laboratorio**

En el laboratorio del departamento de Ingeniería Química, donde se han realizado los ensayos, se han empleado los materiales y equipos siguientes:

- Material de vidrio propio, tal como vidrio de reloj, probetas, vasos de precipitado, pipetas...
- Cápsulas de porcelana de entre 2 y 5 cm de diámetro.
- Frascos de vidrio transparente de 250 mL y tapones de goma correspondientes (12 unidades).
- Frascos de vidrio transparentes de 1 L y tapones de goma propios (12 unidades).
- Frascos de vidrio transparentes de 6 L (4 unidades).
- Tuberías de nylon de 2,5 mm de diámetro interno y 4 mm de diámetro externo.
- Accesorios como codos, válvulas, T...
- Jeringa para gases de 1 mL y para líquidos de 10 mL.
- Tijeras y cuchillos.
- Papel milimetrado.

- Baño termostático (2 unidades).
- pHmetro.
- Balanza.
- Estufa.
- Mufla.
- Bomba de vacío.
- Cromatógrafo de gases, Agilent Technologies 7820A.

## 4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Instalación experimental

La instalación experimental donde se realizaron los estudios de digestión anaerobia, se muestra en la Figura 4.7. Se puede observar el baño termostático con capacidad para seis digestores y, en el exterior, los recipientes acoplados a cada uno de los biodigestores insertados en el mismo. La temperatura de operación se fijó en 31,5°C.

Cada muestra fue colocada por duplicado en los digestores. Éstos estaban sellados con sus tapones de goma y atravesados por una tubería de nylon permitiendo la salida del gas producido. En la salida de uno de cada par, se conectó una T que permitía la toma de muestra diaria del gas mientras que en el otro un simple codo. Estos accesorios fueron conectados a válvulas de cierre todo-nada dirigidas hacia cada frasco de vidrio de 1 L. En la Figura 4.7. se pueden observar los digestores sumergidos en el baño y colocados a la derecha con tapón rojo los destinados para la extracción de muestra, y con tapones de color azul o negros los otros.



*Figura 4.7. Instalación experimental.*

El volumen de gas producido en ambos digestores se midió a partir del descenso de las alturas del líquido contenido en los frascos acoplados a los digestores y situados fuera del baño. La disolución líquida del interior de éstos, disolución de ácido clorhídrico, HCl, se preparó a partir del producto comercial con un pH=2. Este ácido desalojado por el empuje del gas se hizo llegar a botellones de 6 L de capacidad, cuando la

producción de gas era suficientemente alta para vaciar los recipientes acoplados a los digestores.

#### **4.2.2. Caracterización de los residuos: sólidos totales, fijos y volátiles**

Previamente al montaje de los digestores se caracterizaron los residuos determinándoles sus contenidos en sólidos totales, fijos y volátiles en aras de relacionarlos con las medidas de producción y composición del gas. El procedimiento seguido se describe a continuación.

##### **4.2.2.1. Procedimiento experimental para la determinación y cuantificación del contenido en sólidos de los residuos orgánicos**

De acuerdo a las definiciones de los contenidos en:

- Sólidos totales (ST) o materia sólida suspendida, disuelta o asentada tras un proceso de evaporación de la muestra y secado en estufa a temperatura aproximada de 105 °C.
- Sólidos fijos (SF) o sólidos que aún permanecen en la muestra después de ésta haber sido llevada a la sequedad, durante un tiempo determinado a una temperatura próxima a los 550 °C y,
- Sólidos volátiles (SV) o sólidos que fueron eliminados a una temperatura próxima a los 550°C y durante un tiempo determinado.

Para llevar a cabo las determinaciones de los contenidos en sólidos de las muestras ensayadas en este Trabajo Fin de Grado, TFG, en primer lugar se identificaron y se pesaron cápsulas de porcelana, vacías, volviéndose a pesar tras agregarles aproximadamente 1 g de la materia prima.

Posteriormente, esas cápsulas de porcelana se introdujeron en la estufa donde permanecieron a temperatura entre 103-105 °C durante 24 h pesándose de nuevo tras enfriarlas en el desecador. Por último, se introdujeron en la mufla, donde permanecieron a 550 °C durante 1 h tras lo cual, se dejaron enfriar para volver a ser pesadas una vez más.

Estos ensayos se realizaron, para cada uno de los componentes de las materias primas empleadas y por duplicado con la finalidad de asegurar la reproducibilidad de los resultados.

##### **4.2.2.2. Cuantificación de los ST, SF, SV**

Para la cuantificación de los distintos tipos de sólidos se emplearon las ecuaciones siguientes:

$$\text{Sólidos totales, } ST(\%) = \frac{(B - A)}{PM} \times 100 \quad \text{ec. [4.1]}$$

$$\text{Sólidos fijos, } SF(\%) = \frac{(C - A)}{(B - A)} \times 100 \quad \text{ec. [4.2]}$$

$$\text{Sólidos volátiles, } SV(\%) = \frac{(B - C)}{(B - A)} \times 100 \quad \text{ec. [4.3]}$$

siendo:

A, el peso de la cápsula de porcelana vacía (g).

B, el peso de la cápsula con la muestra después de secarse en la estufa (g).

C, el peso de la cápsula con la muestra después de calcinarse en la mufla (g).

M, el Peso de la muestra sólida en la cápsula (g).

De estas ecuaciones se deduce que los contenidos en sólidos volátiles y fijos son respecto a los sólidos totales de la muestra.

#### 4.2.3. Determinación de la relación residuo agrícola/inóculo

La preparación de aquellos digestores compuestos por mezcla del residuo e inóculo se realizó de manera que el porcentaje de sólidos volátiles de ambos componentes fuera el mismo, e igual a la unidad.

Para determinar el peso del residuo orgánico e inóculo a añadir en el digestor, en base a los  $n$  g totales de muestra, fue preciso resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$R + I = n \quad \text{ec. [4.4]}$$

$$ST_R \times SV_R \times R = ST_I \times SV_I \times I \quad \text{ec. [4.5]}$$

donde:

R es la cantidad de residuo orgánico a añadir (g).

I, la cantidad de inóculo a añadir (g).

$ST_R$  y  $SV_R$ , los contenidos en sólidos totales y volátiles de los desechos agrícolas, y

$ST_I$  y  $SV_I$ , los contenidos en sólidos totales y volátiles del inóculo.

#### 4.2.4. Preparación de los digestores para las digestiones anaerobias

En cada digestor se introdujeron 30 g del sólido, ya fuera sólo deshecho agrícola, Crudo o Forsu, o mezcla del residuo orgánico e inóculo. El residuo agrícola se trocó previamente con un tamaño de partícula lo menor posible y en función de la textura de las materias primas. A esto se le añadió 145 mL de agua destilada, homogeneizando la mezcla para determinar a continuación el pH de la disolución ( $pH_1$ ). A continuación se agregó 2,4 g de  $NH_4Cl$ , 5 mL de buffer de pH 7,0 y 270 mg de  $CaCO_3$ . Se mezcló el contenido de cada digestor hasta la disolución total de los sólidos agregados y se midió de nuevo el pH de la disolución ( $pH_2$ ). Este nuevo valor de pH se debió ajustar a valores entre 7,5 y 8,5 añadiendo, en caso necesario, una o varias lentejas de NaOH.

Tras preparar cada digestor, se cerraron y se acoplaron sus correspondientes conexiones y válvulas. Una vez sellado, se procedió a realizar vacío a los digestores

durante un tiempo aproximado de 5 min para lo que se empleó una bomba de vacío existente en laboratorio. Transcurrido ese tiempo, se cerró la válvula del digestor y se desconectó la bomba de vacío para luego abrirla de nuevo y burbujear la muestra con  $N_2$  durante 1 min aproximadamente, con el fin de que en el interior de los digestores se asegurase una atmósfera inerte de nitrógeno. Asegurar que el proceso se realizase en condiciones anaerobias estrictas, es decir, en ausencia de oxígeno total, era fundamental para garantizar la eficacia del proceso.

Por último, se abrieron las válvulas de cada digestor permitiendo la salida del exceso de  $N_2$  y se procedió a conectarlos a la instalación siendo agitados durante aproximadamente 30 s una vez sumergidos en el baño termostático.

Previamente a la colocación de los digestores en el baño se comprobó ausencia de fugas, por lo que se les introdujo  $N_2$  y se sumergieron en una cubeta con agua observando si tenía lugar desprendimiento de burbujas. Una vez testado, se abrieron las válvulas para permitir la salida de ese  $N_2$  almacenado.

También se comprobó la ausencia de fugas en los frascos de vidrio de 1 L, dado que en éstos es donde tenían lugar las medidas de los volúmenes de gases producidos en continuo. En el interior de estos recipientes se introdujeron disoluciones de ácido clorhídrico 0,01M (pH=2) previamente preparada ajustando la altura del líquido al cero del papel milimetrado colocado en el exterior de estos botellones, como se ha comentado anteriormente. Con estas disoluciones de HCl se aseguró el completo desplazamiento del equilibrio  $CO_2 \leftrightarrow HCO_3^-$ , a la izquierda impidiendo, por tanto, la disolución del posible  $CO_2$  existente en el gas producido. Así, una vez selladas y cerradas las salidas de estos recipientes, se burbujegó con  $N_2$  y se comprobó, sumergiéndolos en agua, que no había fugas.

Las identificaciones y composiciones de los sustratos empleados en este estudio se recogen en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Identificación y composición de las muestras o sustratos ensayados.**

Nº de muestra	Identificación muestra	Sustrato	Composición
1	C1	Crudo	100% Crudo
2	C2	Crudo	100% Crudo
3	C3	Crudo	100% Crudo
4	CL1	Crudo + Lodo	44% Crudo; 56% Lodo
5	CL2	Crudo + Lodo	9% Crudo; 91% Lodo
6	CL3	Crudo + Lodo	32% Crudo; 68% Lodo
7	F	Forsu	100% Forsu
8	FL1	Forsu + Lodo	58% Forsu; 42% Lodo
9	FL2	Forsu + Lodo	11% Forsu; 89% Lodo
10	FP1	Forsu + Purine	55% Forsu; 45% Purine
11	FP2	Forsu + Purine	73% Forsu; 27% Purine

En la etapa inicial de este estudio se prepararon las muestras identificadas como C1, CL1, FL1 y FP1. La relación de los contenidos en sólidos volátiles de los desechos agrícolas e inóculos en las dos primeras muestras activadas, FL1 y FP1, se fijaron en valores de 0,6:1 y 1,5:1 respectivamente, para todas las demás muestras ya se estableció esta relación en valores 1:1. En el caso de las muestras identificadas como CL1 y FL1 los lodos empleados fueron los de características desconocidas por lo que no puede asegurarse su procedencia anaerobia.

Al cesar las producciones de gas de las muestras C1 y CL1, se realizaron las repeticiones de las mismas dando lugar a las identificadas como C2 y CL2. El Crudo utilizado en todas estas muestras fue cedido por una frutería local, pero los lodos empleados en la nueva muestra, CL2, ya sí procedían del punto de recirculación del digestor anaerobio de la EDAR de Santa Cruz, por lo que si se aseguró que eran lodos de carácter anaerobio

Para finalizar el estudio, se procedió a preparar e instalar y las muestras C3, CL3, FL2 y FP2, con un Crudo procedente de la empresa “Gestión de Medio Rural de Canarias”, el Forsu recogido en la misma cafetería de la facultad y lodos anaerobios de la EDAR. Finalmente se estudió el comportamiento de una nueva muestra con Forsu al 100%, F.

#### **4.2.5. Reactivación de los digestores**

Es bien sabido que el pH es una de las variables críticas en los sistemas de digestión o fermentación anaerobia. Por ello el pH es un parámetro habitual de control de evolución de estos procesos, ya que los microorganismos que realizan la descomposición son muy sensibles al mismo. El descenso del pH a valores inferiores a 6 suele ser la razón por la cual disminuye o cesa la producción de biogás en los digestores.

Inicialmente, como se ha comentado, en las muestras estudiadas se midió y ajustó el pH a valores entre 7,5 y 8,5 previo a poner en marcha el estudio de la digestión. En todos los casos, tras un periodo determinado de producción de gas, se observó la reducción o el cese total del mismo por lo que, y sospechando que fuera por una disminución del pH del medio, se procedió a la parada del sistema y su reactivación una vez se ajustó de nuevo el mismo. En estos casos se procedió de la siguiente manera:

Se cerraron las válvulas de los digestores desconectándolas de la instalación y se midió el pH del sistema para comprobar si efectivamente se había producido un descenso de éste. Si el pH se encontraba en valores inferiores a 7,5 unidades, se procedía a adicionar tantas lentejas de NaOH como fueran necesarias, agitando la muestra hasta la total disolución de las mismas, de manera que el sistema alcanzase de nuevo el valor de pH entre 7,5 y 8,5 unidades. En la Figura 4.8. se muestra, a título de ejemplo, una de las muestras en el proceso de reactivación junto al pHmetro utilizado en el laboratorio.



**Figura 4.8. pHmetro del laboratorio.**

Ya restaurado el pH, se cerraron los digestores y se repitió el procedimiento comentado en el apartado 4.2.4., sometiendo la muestra a vacío durante 5 min, burbujeándola con N<sub>2</sub> a continuación, eliminando posteriormente el exceso, e introduciendo los digestores en el baño termostático para ser finalmente conectados a la instalación.

En este estudio se llevó a cabo las reactivaciones de las muestras C1, CL1 y FP1, sin embargo en las dos primeras no se apreció ningún progreso por lo que fueron sustituidas por nuevas muestras con los mismos componentes, muestras identificadas como C2 y CL2. En cambio, la muestra FP1 produjo un excelente resultado, produciendo gas hasta la casi finalización de este estudio.

La reactivación de la muestra FL1 condujo a un leve y corto avance por lo que también fue eliminada y más tarde repetida sustituyéndose por la identificada como FL2. Las muestras C2 y CL2 fueron suspendidas debido a su nula producción de gas.

Finalmente se instalaron las muestras identificadas como C3, CL3, F, FL2 y FP2.

#### **4.2.6. Medida del volumen de biogás**

Tal como se ha descrito, uno de los objetivos específicos de este TFG fue determinar la producción continua de gas generado a partir de los sustratos ensayados.

La medida del volumen de gas producido, como se comentó en el apartado anterior, se realizó en los frascos de vidrio transparente de 1 L a partir de la tira de papel milimetrado donde se llevó a cabo el control diario de la producción de gas al desplazarse la disolución de HCl contenida en su interior. De esta manera, midiendo la altura del líquido desplazado,  $h$ , cada 24 h aproximadamente, y conocido el diámetro del recipiente,  $D$  (determinado experimentalmente), se obtuvo el volumen de gas producido a partir de la ecuación [4.6]:

$$V = \frac{\pi}{4} \times D^2 \times h \quad \text{ec. [4.6]}$$

Siendo h la altura de líquido desplazado y D el diámetro del recipiente (D = 10 cm).

Estas medidas se llevaron a cabo de lunes a viernes y, en los casos necesarios, también los sábados, sobre la misma franja horaria.

Las disoluciones de HCl empleadas, de concentración 0,01M y pH=2, una vez desalojadas de los recipientes de medida y recogidas en los botellones de 6 L eran nuevamente reutilizadas tras ser sometidas en un proceso de filtración a vacío. En la Figura 4.9. se muestra el sistema de filtración compuesto por un embudo Buchner y el erlenmeyer correspondiente. El vacío utilizado era el propio de la facultad.



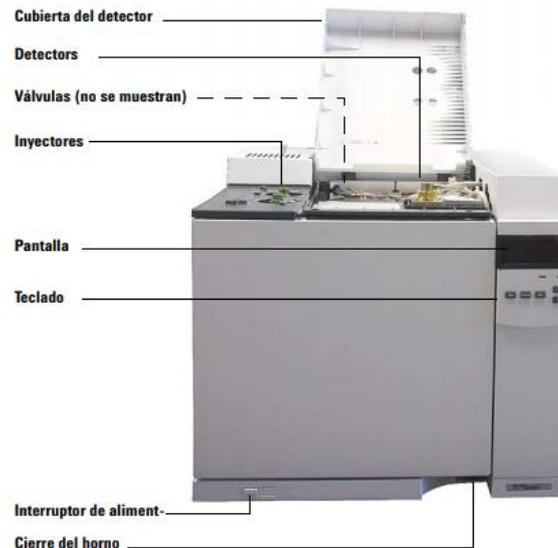
**Figura 4.9. Sistema de filtración.**

Tras la filtración de la disolución se medía el pH de forma aproximada reajustándose su valor en torno a 2 unidades en los casos necesarios.

#### **4.2.7. Determinación de la composición de gas producido**

La composición del gas procedente de las digestiones anaerobias fue el otro gran objetivo de este trabajo pues, a partir de esos resultados, se estudiaría la posibilidad y condiciones para su transformación en el combustible dimetiléter, DME. El análisis cuantitativo de los componentes de los gases procedentes de los ensayos realizados se efectuó mediante cromatografía de gases.

El cromatógrafo utilizado en este estudio, propiedad de la línea de investigación de la que es partícipe este TFG, marca “Agilent Technologies” y modelo 72820A, cuya imagen y componentes se muestran en la figura 4.10., está compuesto principalmente de dos columnas en serie que permiten separar y cuantificar los principales componentes del biogás generado. A su vez está acoplado a un ordenador donde se encuentran instalados los softwares para el control y utilización de éste, Online y Offline.



**Figura 4.10. Vista frontal del cromatógrafo utilizado, GC 7820A de Agilent.**

El Software Online permitía el control de todo el cromatógrafo, obtener y observar a tiempo real, las composiciones de la muestra gaseosa inyectada. El resultado es el correspondiente cromatograma donde se recogen los valores de las áreas correspondientes a los componentes presentes en la muestra y sus respectivos tiempos de retención.

El Software Offline se utiliza para trabajar los cromatogramas y realizar una correcta integración en aquellos casos donde la integración automática no estuviese bien resuelta.

A partir de cada cromatograma, de 5 min de duración, se determinó el porcentaje de metano, CH<sub>4</sub>, y dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, correspondiente a cada muestra, según el procedimiento siguiente:

En primer lugar se verificó la presencia de CH<sub>4</sub> en la muestra, lo que implicó la aparición en el cromatograma de picos correspondientes a los tiempos de retención alrededor de 1,1 y 4 min. En este caso, se obtenía la relación entre las áreas correspondientes, R:

$$\frac{CH_4 \text{ col.2}}{CH_4 \text{ col.1}} = R \quad \text{ec. [4.7]}$$

Este valor de R, que se debía mantener aproximadamente constante, permitía calcular el porcentaje de CO<sub>2</sub> correspondiente a la primera columna a partir del dato proporcionado por la segunda columna, para un tiempo de retención igual a 4,5 min.

$$\frac{CO_2 \text{ col. 2}}{CO_2 \text{ col. 1}} = R \quad \text{ec. [4.8]}$$

Luego se sumaban las áreas totales correspondientes al CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, para finalmente determinar los porcentajes de CO<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> de acuerdo a las ecuaciones [4.9] y [4.10].

$$\%CO_2 = \frac{CO_2 \text{ col. 1} + CO_2 \text{ col. 2}}{\text{Área}_{total}} \quad ec. [4.9]$$

$$\%CH_4 = 100 - \%CO_2 \quad ec. [4.10]$$

# 5. Resultados y discusión

---

En el presente Trabajo Fin de Grado, TFG, se ha estudiado, principalmente, la cantidad y calidad de gas producido mediante procesos de digestión anaerobio a partir de desechos orgánicos procedentes del sector alimentario. El TFG que aquí se presenta se planteó como continuación de otros realizados en el departamento de Ingeniería Química, relacionados con el tema que éste trata pero a partir de residuos de otras procedencias, en aras de evaluar el efecto de distintos inóculos sobre la calidad y cantidad del gas.

En este caso se han empleado como residuos orgánicos Crudo, C y Forsu, F, entendiéndose por Crudo las mezclas de verduras y frutas no procesadas en estado de madurez avanzada y, por tanto, no aptos para su consumo humano. El Forsu o Fracción Orgánica de Residuos Urbanos, es la mezcla compuesta por un porcentaje determinado de Crudo y el resto por desechos procedentes de cocinas del sector de restauración. Los residuos de verduras y frutas fueron recogidos en establecimientos dedicados a la venta al por menor y por mayor ubicados en zonas cercanas a la universidad y los de cocina en la propia cafetería de la Facultad de Química.

Los inóculos utilizados fueron lodos procedentes de la EDAR de Santa Cruz de Tenerife y purines cedidos por granjas mixtas de aves y cabras. Parte de los lodos utilizados estaban almacenados en el departamento, por lo que se desconocían las características de los mismos, otros, en cambio, fueron recogidos por personal de la depuradora en el punto de recirculación del digestor de lodos activados por lo que si se garantizó en este caso que se trataban de lodos activados que se trataban de lodos anaerobios. El empleo de ambos permitió, a su vez, comparar los resultados del proceso de digestión de los desechos utilizados en aras de establecer el tipo y cantidad del inóculo óptimo.

Por otra parte, el estudio de la producción óptima de gas, para todos los sistemas ensayados implicó el ajuste y control del pH durante los procesos de digestión.

Del resultado global de este trabajo puede deducirse que resultados definitivos de volumen de gas y composición del mismo a partir de sustratos tan variados como los empleados en este trabajo, requieren de repeticiones de ensayos varios para suministrar resultados concluyentes. Así mismo los lodos empleados deberían analizarse previamente para garantizar la ausencia de contaminantes que podrían detener el proceso de digestión y bloquear la producción de gas desde casi los primeros días de la puesta en marcha del ensayo.

### **5.1. Estudio de la influencia de las diferentes mezclas de residuos sobre la producción de biogás.**

Los ensayos de fermentación anaeróbica se llevaron a cabo en el set de digestores descrito en el apartado 4.1. de esta memoria de acuerdo al procedimiento detallado en el apartado 4.2.1. de la misma.

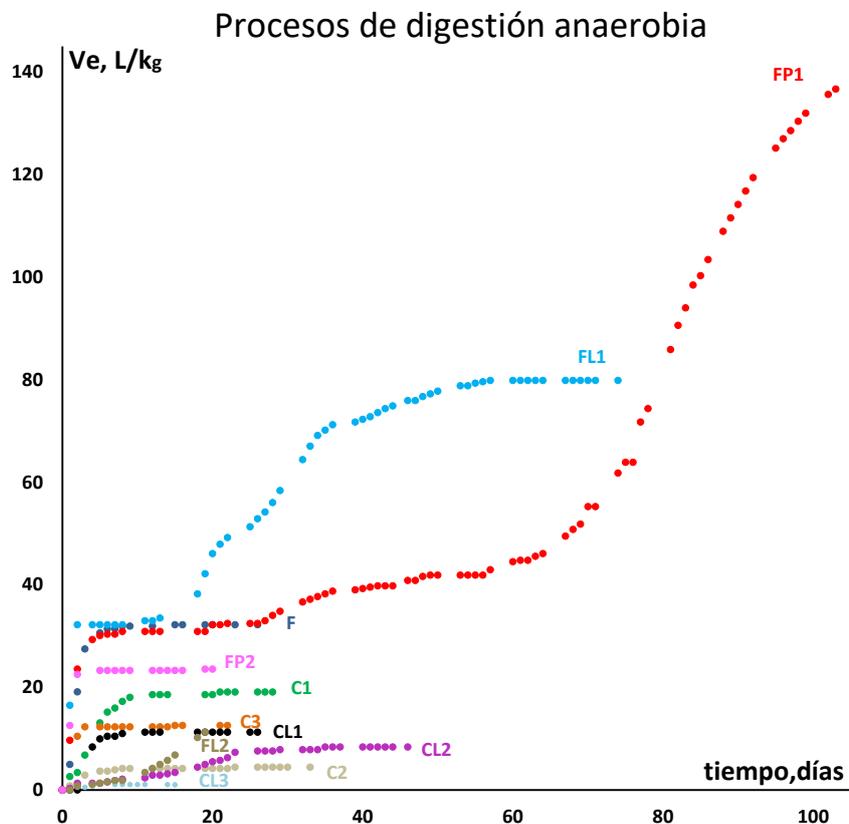
Los resultados experimentales de producción de gas generados, a partir de cada uno de los sustratos ensayados, se recogen en las tablas del Anexo I. A modo de

recordatorio, la Tabla 5.1. presenta identificación, composición y periodo de duración de cada uno de los ensayos realizados.

**Tabla 5.1. Información de muestras ensayadas.**

Identificación	Muestra	Inicio ensayo	Fin ensayo
<b>C1</b>	Crudo	14/03/2018	11/04/2018
<b>C2</b>	Crudo	25/04/201	28/05/2018
<b>C3</b>	Crudo	06/06/2018	26/06/2018
<b>F</b>	Forsu	06/08/2018	26/06/2018
<b>CL1</b>	Crudo + lodo	15/03/2018	11/04/2018
<b>CL2</b>	Crudo + lodo	26/03/2018	11/06/2018
<b>CL3</b>	Crudo + lodo	11/06/2018	26/06/2018
<b>FL1</b>	Forsu + lodo	15/03/2018	28/05/2018
<b>FL2</b>	Forsu + lodo	08/06/2018	26/06/2018
<b>FP1</b>	Forsu + purines	15/03/2018	26/06/2018
<b>FP2</b>	Forsu + purines	08/06/2018	26/06/2018

El seguimiento de las producciones acumuladas de gas obtenidas a partir de cada una de las muestras ensayadas se muestra en la Figura 5.1. Estos resultados se presentan como volumen de gas específico, es decir volumen de gas por kg de muestra o sustrato, y acumulado en el tiempo. En toda la memoria se hará alusión siempre al volumen específico como medida de la producción de gas a partir de cualquiera de los sustratos ensayados.



**Figura 5.1. Producción de gas a partir de los sustratos ensayados.**

De la Figura 5.1 puede observarse la duración total de los ensayos realizados en el laboratorio siendo del orden de casi cuatro meses, duración de uno de los ensayos que iniciado desde, prácticamente, el principio de este trabajo, a día de hoy sigue aun produciendo gas. Es el caso de la materia prima compuesta por Forsu inoculada con purines y, que más adelante se analizará y describirá con detalle.

A continuación se presentará el estudio detallado de los resultados experimentales obtenidos a partir de todas las muestras con Crudo y Forsu, tanto al 100%, como inoculadas con Lodos de depuradora o con purines.

### 5.1.1. Ensayos con crudo

En este apartado se analizan y comparan los resultados de las producciones de gas a partir de los ensayos identificados como C1, C2 C3, CL1, CL2 y CL3. Los resultados experimentales correspondientes se recogen en las tablas del Anexo I y se representan en la Figura 5.2 con marcadores circulares de distinto color para cada uno de los ensayos.

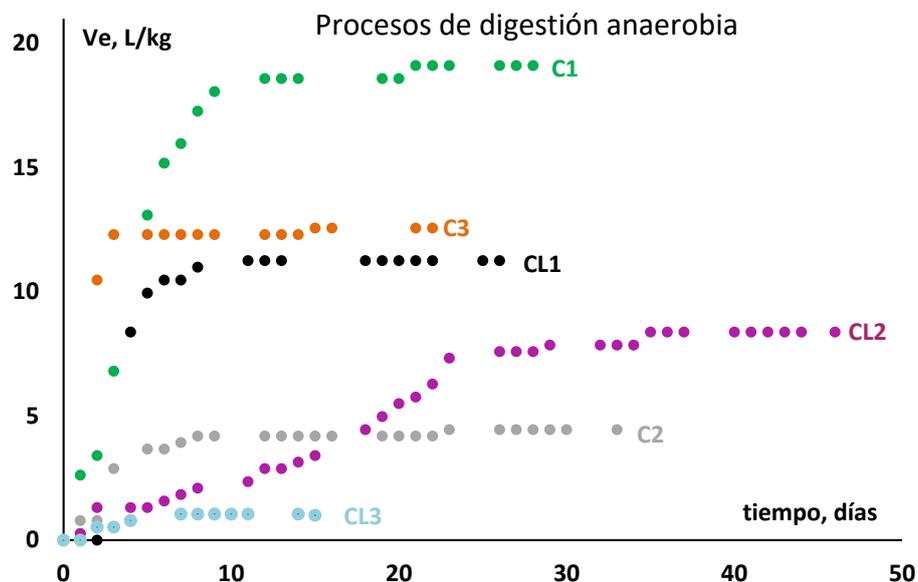


Figura 5.2. Producción de gas a partir de muestras de Crudo.

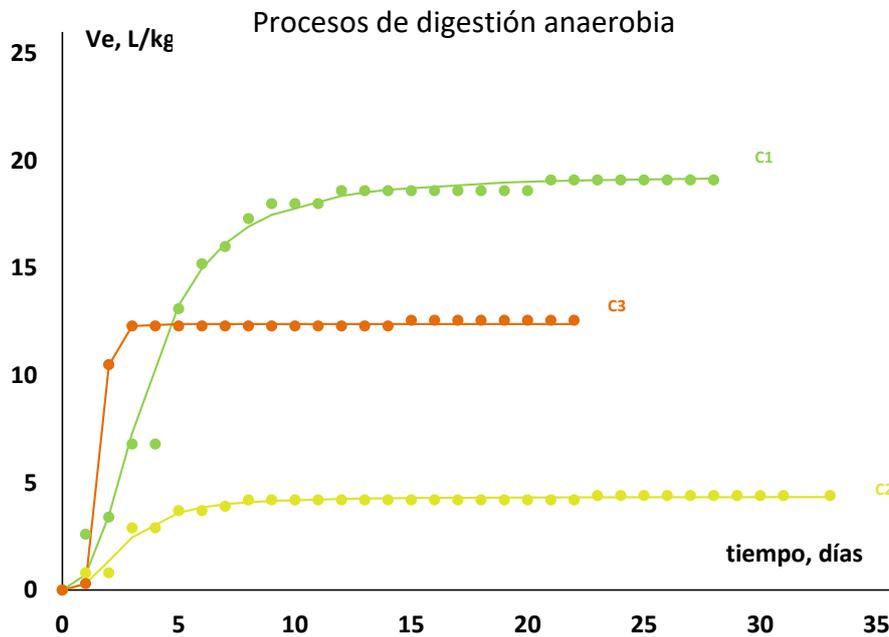
Inicialmente se prepararon las muestras con Crudo 100% C1 y C2, pero debido a la diferencias de los resultados en cuanto a los volúmenes de gas producido se decidió triplicar el ensayo, obteniéndose en este caso un comportamiento intermedio entre los dos iniciales. Véanse las producciones de gas máximas para cada uno de estos ensayos, Tabla 5.2 y podrá comprobarse que la producción máxima a partir de la muestra C3 coincide con la media de los resultados obtenidos a partir de C1 y C2. Se considerará, pues, estos resultados de C3 como representativos de las muestras de crudo 100%. Es bien conocido que trabajar a partir de muestras de este tipo añaden una dificultad extra en cuanto a la reproducibilidad de resultados, dada la heterogeneidad de las materias primas, que no sólo va a depender del tipo de componente del crudo, que a su vez será función de la temporada o momento de recogida, sino principalmente del estado de madurez de la materia prima, puesto que

estados de madurez muy avanzado, esto es, materiales muy deteriorados, podrán aportar al sistema acidez superior que en casos de crudos menos deteriorados. Esto justifica el hecho de que volcar resultados definitivos, en cuanto a producciones e incluso composiciones de los gases producidos, requerirá réplicas o repeticiones a partir de materiales recogidos en distintos puntos y en distintos momentos de las estaciones del año para asegurar resultados definitivos.

En este caso, se resalta que el crudo empleado en las muestras designadas como C1 y C2 parecía más deteriorado que el utilizado en el ensayo C3. A pesar de las diferencias encontradas en las producciones máximas de gas de los tres ensayos realizados con Crudo 100%, y considerando el resultado obtenido a partir del ensayo C3 como el dato representativo de producción a partir de este tipo de muestra, si se puede destacar el mismo comportamiento de esos tres ensayos. Se observa que la producción de gas durante la primera semana desde la puesta en marcha de los mismos alcanza un máximo para luego, prácticamente, dejar de producir. Obsérvese los resultados presentados en la Figura 5.3 en la que se comparan los comportamientos de estos ensayos a partir de Crudo 100%. Los resultados del ensayo con la muestra C2 son extraños y difícil de justificar porque las medidas de producción de gas, como se comentó en la parte de la técnica experimental de esta memoria, se ha realizado a partir del par de digestores conteniendo la misma materia prima, por lo que es de extrañar que si fuese la fuga de gas el hecho de esas bajas producciones en el caso de C2 sería mucha casualidad que estas fugas ocurriese en ambos digestores. En bien sabido que procesos de digestión a partir de residuos o desechos de este tipo, dada la heterogeneidad de las materias primas de partida, que serán función no solo de los establecimientos o lugares de recogida, sino de la temporada y, principalmente, del estado de madurez o deterioro del Crudo requieren suficientes repeticiones o réplicas para volcar resultados más o menos definitivos a partir de los sustratos empleados. Cabría la posibilidad también que ese crudo, con el que se preparó la muestra C2, estuviese contaminado de manera que el proceso de digestión anaerobia no tuviese lugar en la medida esperada. Esta posible razón justifica, de nuevo, esa necesidad de realizar réplicas varias en aras de alcanzar resultados más o menos definitivos.

Todos los ensayos cuyos resultados en este punto se están analizando y, tras comprobar el cese de producción, se detuvieron para medir el pH del contenido de los digestores. Los resultados se muestran en la Tabla AII.1. observándose en todos los casos valores inferiores a 6 unidades de pH. Los ensayos se reanudaron una vez se reajustaron esos valores a pH en torno a 8 pero en ningún caso se obtuvo respuesta en relación con nuevas producciones de gas tal como puede observarse en la Figura 5.3. Este comportamiento podría atribuirse no sólo a la acidez de las muestras antes de la reactivación de los sistemas sino también al largo período en que los sistemas permanecieron con esos bajos pH. Es bien conocida la sensibilidad de las poblaciones microbianas en los procesos de digestión anaerobia, en cualquiera de las etapas del mismo, a la acidez del sistema pudiendo provocarse incluso la muerte de los microorganismos implicados. Los resultados obtenidos, en estos ensayos, parecen responder a este comportamiento, por lo que podría pensarse, que sustratos de estas

características requerirían el ajuste de pH casi de forma inmediata tras el momento de cese de producción intentando evitar la posible inactivación del sistema una vez reajustado el pH.



**Figura 5.3. Producción de gas a partir de muestras de Crudo 100%.**

Aunque de la Figura 5.3 puede deducirse que el cese de producción de los ensayos con Crudo 100% no ocurrió tras el mismo número de días, atribuido por supuesto a esa heterogeneidad y condiciones de recogida de las muestras, se podría proponer el reajuste del pH para procesos de digestión anaerobia a partir de Crudo puro en torno a la primera semana desde sus inicios.

Las producciones máximas de cada uno de estos ensayos se recogen en la siguiente Tabla 5.2 aunque, tal como se ha comentado, se considerará representativo el resultado obtenido a partir de la muestra identificada como C3.

**5.2. Producción máxima de gas a partir de Crudo 100%**

Producción máxima de gas	
Muestra	Ve (L/kg)
C1	19,1
C2	4,4
C3	12,6

En trabajos anteriores similares al presente estudio, realizados por compañeros del Grado en Ingeniería Química Industrial de esta Universidad pero utilizando en los procesos de fermentación anaerobia otros residuos del mismo tipo o de distinta procedencia, tales como forestales, subproductos de la fabricación de biocombustibles, etc., las producciones de gas generado se ajustaron a ecuaciones del tipo [5.1].

$$V_e = \frac{a}{1 + bt^c} \quad ec. [5.1]$$

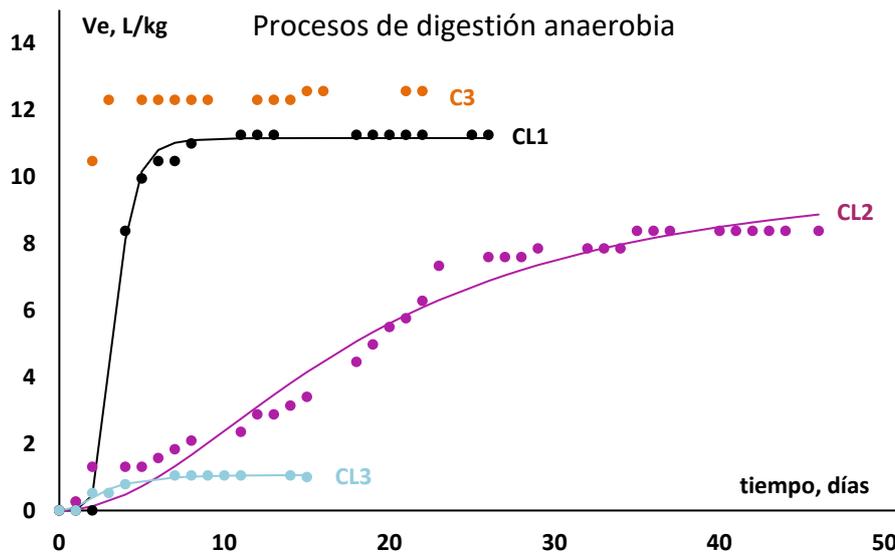
Siendo  $V_e$  y  $t$  los volúmenes específicos de gas (acumulados) y tiempos correspondientes y los coeficientes  $a$ ,  $b$  y  $c$ , función del tipo de residuo e incluso del período previo o post a la de reactivación del sistema.

En los casos que aquí se presentan, los resultados experimentales de las producciones, también se han ajustado a ecuaciones del tipo [5.1] obteniéndose un buen ajuste en los tres casos tal como muestran los coeficientes de correlación presentados junto a las ecuaciones resultantes y que se muestran a continuación:

C1:	$V_e = \frac{19,280}{1 + 26,003 t^{-2,516}} \quad r^2 = 0,994$	ec. [5.2]
C2:	$V_e = \frac{4,337}{1 + 13,374 t^{-2,601}} \quad r^2 = 0,974$	ec. [5.3]
C3:	$V_e = \frac{12,392}{1 + 42,691 t^{-7,863}} \quad r^2 = 0,999$	ec. [5.4]
<p><i>V<sub>e</sub>: volumen específico de gas (acumulado), L/kg</i>  <i>t: tiempo, días</i></p>		

Los resultados predichos por estas ecuaciones, en trazo continuo, se comparan con los valores experimentales mediante los marcadores circulares, en la Figura 5.3 observándose la excelente concordancia entre los mismos. Prácticamente existe un solapamiento del trazo continuo sobre los valores puntuados con marcadores en los casos de los ensayos con muestras C1 y C3.

Por otra parte, los resultados de las producciones de gases, en L/kg, a partir de crudos inoculados con los lodos de la depuradora urbana de Santa Cruz de Tenerife, CL1, CL2 y CL3 se muestran en la Figura 5.4 (marcadores circulares). La relación del contenido en sólidos volátiles de ambos componentes se estableció en 1:1, razón óptima encontrada en trabajos realizados en estudios similares. En esta figura en la que se muestra también la producción de gas a partir del Crudo 100%, se observa claramente no solo disparidad entre los resultados de esos ensayos con inóculos sino, y más preocupante, los valores de producción acumulada en el tiempo del ensayo, incluso menores que los correspondientes al ensayo realizado con Crudo 100%. Parece, pues que el efecto de este inóculo es incluso negativo sobre la producción de gas, en tanto que el resultado es inferior al recogido a partir de la muestra sin inocular.



**Figura 5.4. Producción de gas a partir de las muestras inoculadas de Crudo.**

Cabe destacar que los lodos empleados en los ensayos CL2 y CL3, fueron recogidos por personal de la EDAR en el punto de recirculación del reactor de lodos activados, por lo que, en principio, se pensó que este tipo de lodo podría potenciar la activación del crudo a pesar de que inicialmente le costase activarse. Los resultados obtenidos nada tienen que ver con lo esperado, tal como se ha dicho en el párrafo anterior, obteniéndose las máximas producciones a partir de estos ensayos según se muestra en la Tabla 5.3. Sorprende además el hecho de que la producción de gas a partir de la muestra inoculada con un lodo almacenado en los laboratorios del departamento y supuesto de características mezcladas (anaerobio, aerobio y anóxico) fuese la mayor de las obtenidas en los otros dos ensayos pero inferior a la alcanzada a partir del Crudo puro. Se vuelve a sugerir la necesidad de la realización de repeticiones varias partiendo de los mismos sustratos para deducir resultados más o menos definitivos

**Tabla 5.3. Producciones máximas de gas a partir de Crudo inoculado.**

Muestra	Producción máxima de gas
	Ve(L/kg)
CL1	11,3
CL2	8,4
CL3	1,0

Resaltar que estos sistemas también fueron reactivados ajustando el pH, una vez asegurado el cese de producción obteniéndose, al igual que lo sucedido con las muestras de Crudo al 100%, una nula respuesta en términos de producción de gas. En la Tabla AII.1. del anexo se muestran los valores de pH previos a su restitución, observándose en todos los casos valores inferiores a 6 unidades de pH, lo que podría justificar la nula producción de gas posterior achacado a la posible inactivación de la población microbiana. Se debería comprobar, también, si el mantener el sistema un largo período de tiempo en valores bajos de pH afecta hasta tal punto que ni el reajuste del mismo logra reactivar el proceso de digestión.

Los resultados experimentales de las producciones de gas,  $V_e$  (L/kg), a partir de las muestras de crudo inoculadas con lodos se han ajustado a ecuaciones del tipo [5.1] obteniéndose las siguientes:

CL1:	$V_e = \frac{11,162}{1 + 1501,909 t^{-5,983}} \quad r^2 = 0,997$	ec. [5.5]
CL2:	$V_e = \frac{10,269}{1 + 327,119 \times t^{-1,994}} \quad r^2 = 0,972$	ec. [5.6]
CL3:	$V_e = \frac{1,077}{1 + 9,871 \times t^{-2,425}} \quad r^2 = 0,999$	ec. [5.7]

*V<sub>e</sub>: volumen específico de gas (acumulado), L/kg*  
*t: tiempo, días*

En la Figura 5.4 se puede visualizar la buena concordancia entre los resultados predichos por estas ecuaciones, en trazo continuo, y los valores experimentales, representados a través de marcadores circulares. Los coeficientes de correlación,  $r^2$ , también lo corroboran.

### 5.1.2. Ensayos con Forsu

Análogamente al estudio realizado a partir de las muestras de crudo, en este apartado se procede al análisis de los resultados de producción de gas a partir de los ensayos realizados con muestras que contienen Forsu. Los resultados experimentales se recogen en las Tablas AI.5-AI.9 y se representan como volúmenes específicos de gas, acumulados en el tiempo, mediante marcadores circulares en la Figura 5.5.

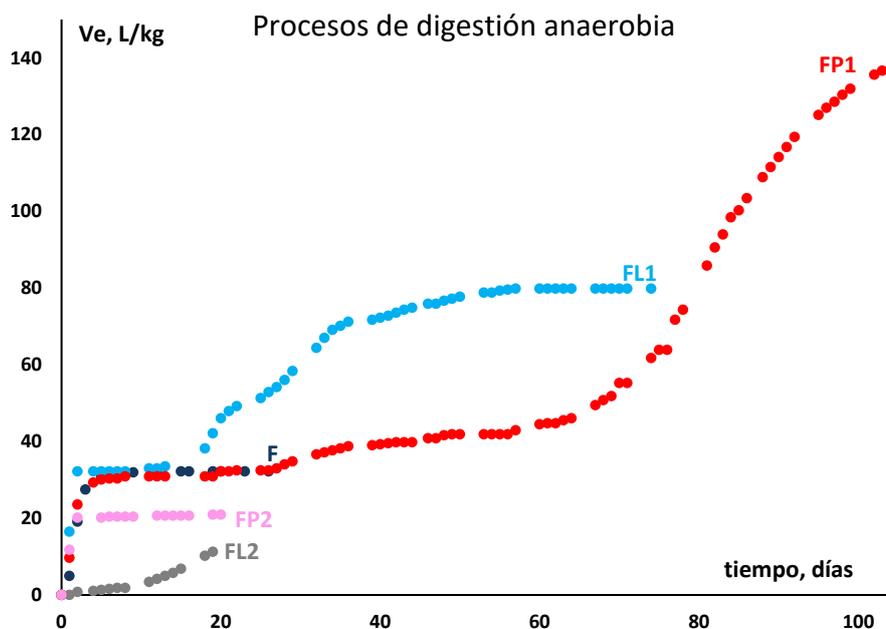
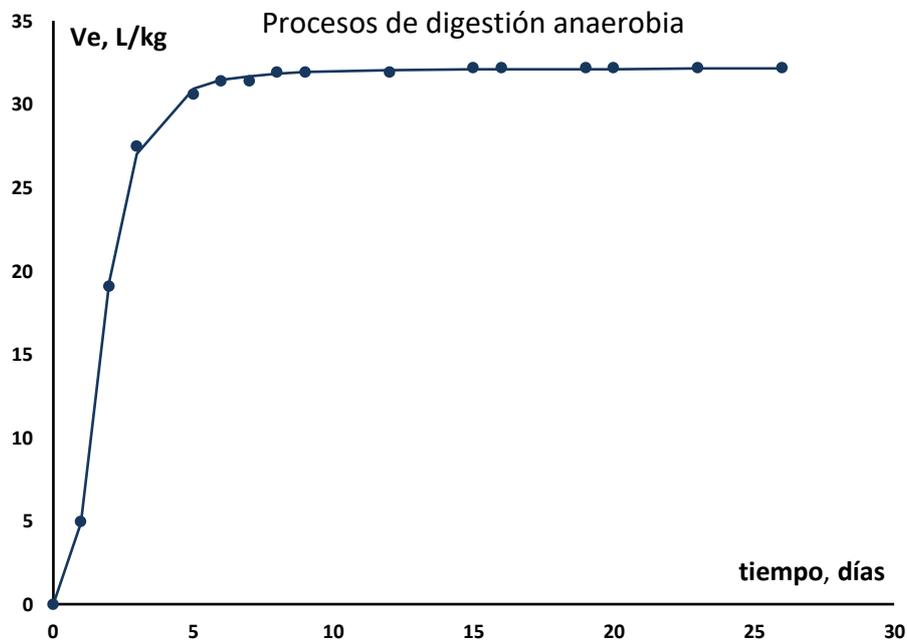


Figura 5.5. Producción de gas a partir de Forsu.

En esta figura se destaca el largo periodo de producción de una de las muestras inoculada con purines del orden aproximadamente cuatro meses. La muestra de Forsu al 100%, F, con marcadores circulares azul marino, presenta un comportamiento similar al observado a partir de las muestras de Crudo puro. En la Figura 5.6 en la que se presenta los resultados experimentales por separado, se aprecia claramente el cese de producción de gas a partir de la primera semana tras la puesta en marcha del ensayo; sin embargo, no se procedió a su reactivación, ajustando el pH del contenido del digestor tras más de una semana después, no consiguiéndose respuesta alguna en relación con nueva producción de gas. Este comportamiento de la muestra, al igual que lo sucedido en los ensayos con Crudo, se atribuye a las mismas razones que las comentadas en el apartado anterior, es decir no solo a los valores bajos de pH previos al momento del reajuste sino al periodo de tiempo en el que el sistema permaneció bajo estas condiciones. Estos valores de pH se recogen en la Tabla AII.1. La producción gas generada en este caso fue mayor de un 100% a la cuantificada en el caso del Crudo puro, ascendiendo a un total de 32,2 L/kg de Forsu.



**Figura 5.6. Producción de gas a partir de Forsu 100%.**

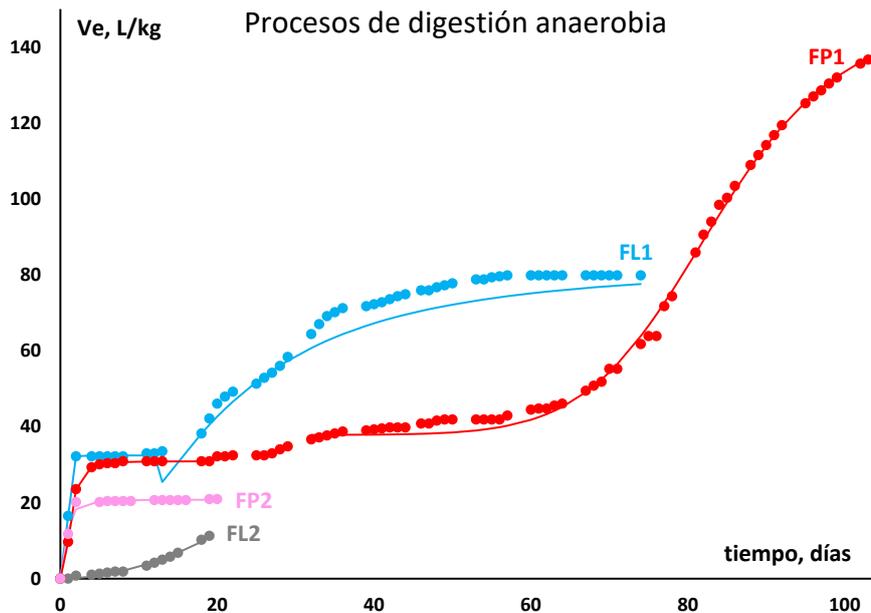
Los resultados experimentales del volumen específico de gas en el tiempo, se han ajustado a la ecuación tipo [5.1] donde el excelente coeficiente de correlación indica el buen ajuste de esta ecuación a los datos experimentales, en la Figura 5.6 en trazo continuo se observa el solapamiento de los datos predicho por la ecuación [5.8] y los resultados recogidos en el laboratorio.

<i>F:</i>	$V_e = \frac{32,150}{1 + 5,606 \times t^{-3,084}} \quad r^2 = 0,999 \quad ec. [5.8]$
<i>V<sub>e</sub></i> : volumen específico de gas (acumulado), L/kg <i>t</i> : tiempo, días	

En cuanto a los resultados de las muestras de Forsu inoculadas, se debe resaltar lo siguiente:

1. El porcentaje en peso de los componentes de Forsu se varió en las repeticiones realizadas, de manera que FL1 y FP1 se prepararon mezclando 1/3 de residuos de cocina y el resto de Crudo, mientras que el contenido de ambos residuos en FL2 y FP2 fue del 50%.
2. No se asegura que los lodos empleados en las muestras inoculadas, FL1 y FL2, fuesen de iguales características pues inicialmente se emplearon los almacenados en los laboratorios del departamento sin conocer la procedencia de los mismos, en el caso de la muestra FL2 sí se utilizaron lodos claramente anaerobios puesto que se fueron a recoger a la EDAR asegurando su procedencia del punto de recirculación del reactor anaerobio.
3. El contenido en sólidos volátiles de los componentitos de estos ensayos se varió en las repeticiones o réplicas de los sustratos designados como FL1 y FP1. En principio se prepararon las muestras intentando que los porcentajes en peso de Forsu e inóculo fueran del mismo orden, lo que dio lugar a unas relaciones en contenido de sólidos volátiles de estos componentes iguales a 0,4:1 y 1,6:1 respectivamente. Estos cálculos se realizaron tal como se describe en el apartado del Contenido en sólidos de la técnica experimental. Sin embargo, posteriormente se descubrió que a partir de los ensayos similares realizados en los laboratorios del departamento, la relación óptima del contenido en sólidos volátiles de los componentes del sustrato estaba en torno a la unidad. Por este motivo, las repeticiones de las muestras de Forsu inoculadas tanto con lodo y purines, FL2 y FP2, se prepararon cumpliendo esta relación. Previamente pues, hubo que determinar el contenido en sólido de todos los componentes de estas repeticiones. Sin embargo, los resultados de estas repeticiones, fueron precisamente los que condujeron a menores producciones de gas, tal como se observa en la Figura 5.7 en la que se visualizan todas las producciones de gas a partir de las muestras de Forsu inoculadas.

Las mayores producciones durante la primera semana de digestión de estos ensayos, tal como se observa en la Figura 5.7, fueron las que contenían un 33% en peso de residuos de cocina en lugar del 50%, es decir las identificadas como FL1 y FP1, por lo que podría atribuirse este hecho a ese aumento de la producción. Como se ha comentado en apartados anteriores, resultados definitivos en cuantos a producciones a partir de desechos de este tipo requieren de más repeticiones partiendo de los mismos sustratos. Ya se ha sospechado la influencia del contenido del Crudo y desechos de cocina en función de la época estacional y estado de madurez de los vegetales crudos.



**tab 5.7. Producción de gas a partir de muestras de Forsu inoculado.**

Con motivo del aparente cese de la producción de la muestra inoculada con purines, FP1, se decidió, en torno a la tercera semana desde su puesta en marcha, parar el sistema, medir su pH y reajustarlo hasta un valor aproximado de 8, la respuesta de este, una vez restituidos los pH, se observa en la Figura 5.7 en la cual se aprecia la gran y continua producción de forma que a día de hoy aún se sigue produciendo gas. En el caso de la muestra inoculada con lodos, la reactivación del sistema se decidió realizar casi a los dos meses desde de su puesta en marcha al comprobar que había cesado la generación de gas; sin embargo, se pudo comprobar que este cese se debió al consumo total del sustrato, pues al abrir el digestor se observó la ausencia de materia sólida. Estos resultados parecen indicar que el Forsu óptimo debería estar compuesto por un menor porcentaje de residuos cocinados. Se aconseja realizar repeticiones con distintos porcentajes de residuos de Forsu para volcar resultados definitivos de producción a partir de este sustrato.

Podría pensarse que el efecto del inóculo sobre la generación máxima de gas, en las condiciones del trabajo realizado, no justifican las diferencias obtenidas a partir de los sustratos empleados recogiéndose los valores máximos en la Tabla 5.4 y visualizándose en la Figura 5.7.

En el caso de la repetición del ensayo de Forsu inoculado con purines, FP2, reactivado tras dejar de generar gas se le atribuye la inactivación del sistema, como en casos analizados anteriormente, por razones de acidez del sustrato y largos periodos de permanencia en este estado. En la réplica del ensayo de Forsu inoculado con lodos, FL2, tras unas tres semanas desde su puesta en marcha, parece seguir el mismo comportamiento que la muestra FL1, aunque el porcentaje de desechos de esta, tal como se ha comentado, fue diferente a la designada como FL1. Los resultados de los valores de pH de estos ensayos reactivados se encuentran en la Tabla AII.1. del Anexo, y sus producciones máximas en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4. Producciones máximas de gas a partir de muestras de Forsu inoculadas.**

Producción máxima de gas	
Muestra	Ve(L/kg)
FL1	79,8
FP1	136,7
FL2	11,3
FP2	20,9

Por último y con el objetivo de simular las producciones de gas de las muestras de Forsu inoculadas y de acuerdo a la ecuación típica [5.1], los resultados experimentales se han ajustado a las siguientes ecuaciones:

FL2:	$V_e = \frac{457,132}{1 + 12425,263 \times t^{-1,935}}; r^2 = 0,989$	ec. [5.10]
FP2:	$V_e = \frac{20,771}{1 + 0,628 \times t^{-2,200}}; r^2 = 0,991$	ec. [5.11]

*V<sub>e</sub>: volumen específico de gas (acumulado), L/kg*  
*t: tiempo, días*

En algunos casos los resultados obtenidos antes y después de la reactivación se trataron por separado, obteniéndose ecuaciones con distintos coeficientes a, b, y c, para cada una de las etapas. Es el caso de la muestra designada como FL1 y FP1, aunque para esta última y en el periodo tras la reactivación el buen ajuste de la ecuación tipo [5.1] implicó un nuevo coeficiente, n, tal como muestra la ecuación [5.15].

FL1: <i>t</i> ≤ 12 días	$V_e = \frac{32,427}{1 + 0,965 \times t^{-7,080}}; r^2 = 0,999$	ec. [5.12]
FL1: <i>t</i> ≥ 13 días	$V_e = \frac{82,688}{1 + 410,729 \times t^{-2,030}}; r^2 = 0,977$	ec. [5.13]
FP1: <i>t</i> ≤ 19 días	$V_e = \frac{30,895}{1 + 2,173 \times t^{-2,773}}; r^2 = 0,999$	ec. [5.14]
FP1: <i>t</i> ≥ 20 días	$V_e = 37,843 + \frac{110,938}{1 + 1,923 \times 10^{19} \times t^{-10,042}}; r^2 = 0,995$	ec. [5.15]

*V<sub>e</sub>: volumen específico de gas (acumulado), L/kg*  
*t: tiempo, días*

En la gráfica 5.7., se han representado los resultados predichos por todas ecuaciones en trazo continuo observándose el buen ajuste con los resultados experimentales y corroborados con los coeficientes de correlación,  $r^2$ , de prácticamente todas las ecuaciones.

Como resultado final del apartado 5.1.2. y principalmente, a partir de los datos de pH recogidos en la Tabla AII.1 del Anexo II donde se muestran los bajos valores en las etapas previas a la reactivación de las muestras C1, C2, C3, F y FP2 comparados con los obtenidos de las muestras FL1 y FP1, pudiendo justificarse claramente el cese de la producción de las muestras con estos valores de pH tan ácidos respecto, a la gran y continua producción de gas de las muestras FL1 y FP1. En cualquier caso, la dificultad de trabajar en este tipo de desechos orgánicos tan heterogéneos en composición y estado conduce a la justificada necesidad de continuar realizando más reproducciones.

### 5.1.3. Cuantificación de los contenidos de sólidos de las materias primas utilizadas

Con el fin de relacionar el contenido en sólidos volátiles de los sustratos en los procesos de digestión anaerobia, realizados en el laboratorio, con las producciones y composiciones de los gases generados, se procedió a la determinación de los contenidos de sólidos totales, ST, sólidos fijos, SF, y sólidos volátiles, SV de las materias que integran los sustratos utilizados en este trabajo, tanto desechos agrícolas como inóculos y de acuerdo con los procedimientos recogidos en el apartado 4.2.2.1. de la Técnica Experimental. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.5. A partir de la cual se han calculado los sólidos volátiles correspondientes a cada sustrato empleado, multiplicando el peso en gramos de cada materia prima por su propio contenido en sólidos volátiles, dado que según definición de este [4.3], el porcentaje de sólidos volátiles de una materia son referidos al de sólidos totales de la misma.

**Tabla 5.5. Cuantificación de sólidos de las materias primas.**

Identificación	Cuantificación de sólidos		
	S.T.(%)	S.F.(%)	S.V.(%)
Crudo 1	12,42	7,42	92,59
Crudo 2	14,17	11,69	88,32
Crudo 3	5,51	10,20	89,80
Forsu 1/3	34,00	3,22	96,78
Forsu 1/2	19,73	6,70	93,30
Lodo mezcla	14,14	28,54	71,46
Lodos anaerobios 1	1,67	28,16	71,84
Lodos anaerobios 2	2,34	1,52	98,48
Purines	82,52	39,55	60,46

De forma preliminar, se obtiene que el contenido en sólidos volátiles de los sustratos utilizados en este TFG en orden decreciente responde a la siguiente serie:

$$FP1 > FP2 > FL1 > F > C2 > C1 > CL1 > C3 > FL2 > CL2 > CL3$$

Si estos resultados se comparan con los sustratos en orden decreciente de producción de gas generado en el momento de cese de producción, es decir, en los momentos en que tal vez se debieron reajustar los pH para reactivar los sistemas, de acuerdo a la serie:

$$FP1 > FL1 > F > FP2 > C1 > C3 > CL1 > FL2 > CL2 > CL3 > C2$$

Se puede observar una correspondencia casi directa entre sustrato con mayores contenidos en sólidos volátiles y producciones de gas generado a partir de los mismos. En el caso del Crudo designado como C2, que produjo bajos rendimientos, ya se vio en los resultados analizados su extraño comportamiento.

Estos resultados y haciendo un estudio más completo con residuos del mismo tipo que empleados en este trabajo y que conduzcan a resultados de producción fiables, permitirían determinar las mezclas óptimas de desechos simplemente determinando el contenido en sólidos volátiles de las materias primas. Esta deducción podría ser muy relevante, si se ratificase con firmeza, pues significa que a partir de los contenidos en sólidos volátiles de los sustratos disponibles se podría establecer las mezclas más adecuadas que diese lugar a altas producciones de gas en procesos continuos, lo que podría evitar realizar ensayos en discontinuo del tipo de los realizados en este trabajo, simplemente controlando la acidez del sistema para evitar la inactivación de la población microbiana y, en consecuencia, el cese de la producción de gas.

En cualquier caso, estos resultados son escasos para llegar a conclusiones de esta envergadura.

## **5.2. Estudio de la influencia de las diferentes mezclas de residuos sobre la composición del gas.**

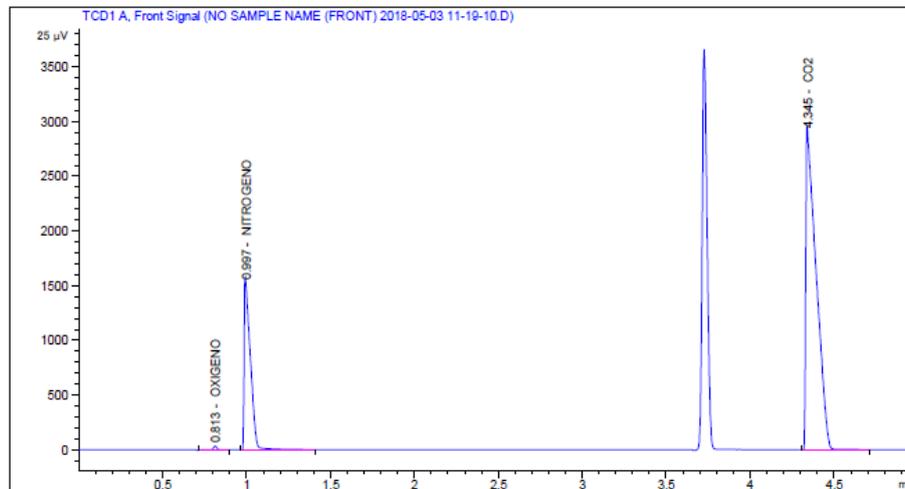
El objetivo, a largo plazo, de este y otros trabajos que se están desarrollando en el ámbito de investigación de biocombustibles del departamento de Ingeniería Química, es la transformación del gas generado mediante de procesos de digestión anaerobia a partir de residuos de diferentes procedencias. Estos desechos, que desde el punto de vista medioambiental no solo están provocando en las sociedades y, particularmente, en zonas insulares como las islas, un deterioro del ambiente, sino en aras de contribuir a la sostenibilidad apoyando el concepto de economía circular, se podrían revalorizar, transformándolos en productos con alto valor añadido como es el caso del biocombustible de cuarta genera el dimetiléter, DME. En el apartado 2.7 de la Introducción se presentan las reacciones catalíticas para la obtención de este combustible a partir de metanol, el metanol a su vez puede ser obtenido a partir de gases con alto contenido en metano,  $\text{CH}_4$ , como de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , componentes propios de los gases procedentes de digestiones anaerobias de residuos orgánicos. Actualmente una de las líneas de interés en catálisis heterogénea es la búsqueda de catalizadores aptos para este tipo de reacciones.

A continuación se realizará el análisis cuantitativo de la composición de los gases que, mediante cromatografía gaseosa se ha determinado para todos los sistemas estudiados tal como se ha expuesto en el apartado 4.2.7. de la Técnica Experimental.

### **5.2.1. Ensayos con Crudo**

Los resultados de la cromatografía gaseosa de las muestras de gas obtenidas a partir de los Crudos 100%, C1, C2 y C3, durante todo el periodo de estudio se recogen en la Tabla AI.1. del Anexo I. Cabe destacar que en ninguno de los casos se produjo  $\text{CH}_4$ , solo

CO<sub>2</sub>, a título de ejemplo, en la Figura 5.8 se presenta un cromatograma de una de las muestras de Crudo recogidas en los primeros días de producción.



**Figura 5.8. Cromatograma a partir de Crudo 100%.**

Respecto a la composición de los gases procedentes de la digestión anaerobia a partir de las muestras de Crudo inoculadas, los resultados experimentales como porcentaje de CH<sub>4</sub> se recogen en las Tablas A1.2- A1.4 del Anexo.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se representan las composiciones en metano de los gases obtenidos a partir de los residuos de Crudo inoculados tanto con los lodos de depuradora almacenados en los laboratorios del departamento, como con los lodos claramente anaerobios, CL1, CL2. Las diferencias son apreciables en cuanto al día en el que se obtiene biogás propiamente dicho, de manera que es a partir de la primera semana para el caso de la muestra inoculada con lodos anaerobios, CL2, mientras que se duplica en tiempo para el otro sistema, CL1.

En ambos casos a partir de la generación de biogás, el enriquecimiento de metano asciende casi de forma continuada hasta alcanzar un valor en torno al 80%.

Los resultados están en buen acuerdo con lo esperado a partir de las características de los lodos, tal como se recoge en bibliografía. Son resultados interesantes desde el punto de vista de transformación su en dimetiléter, DME.

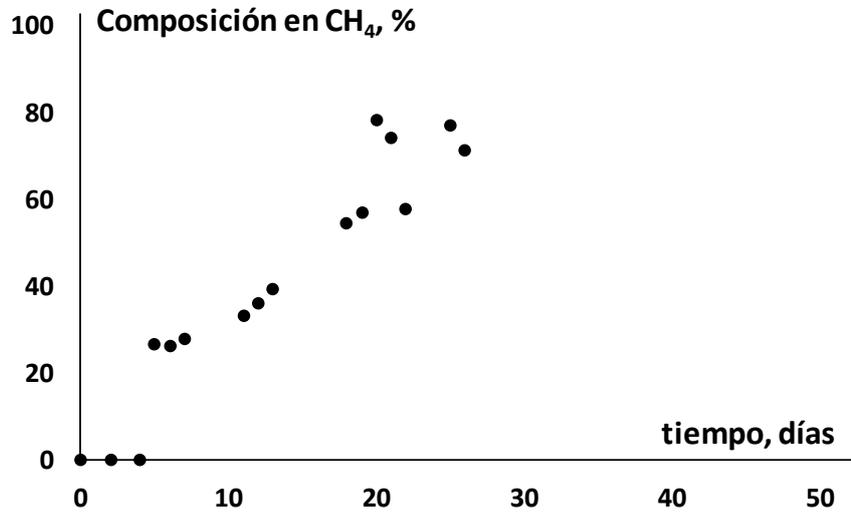


Figura 5.9. Composición en CH<sub>4</sub> del gas partir de muestras de Crudo inoculadas con lodos mixtos, CL1.

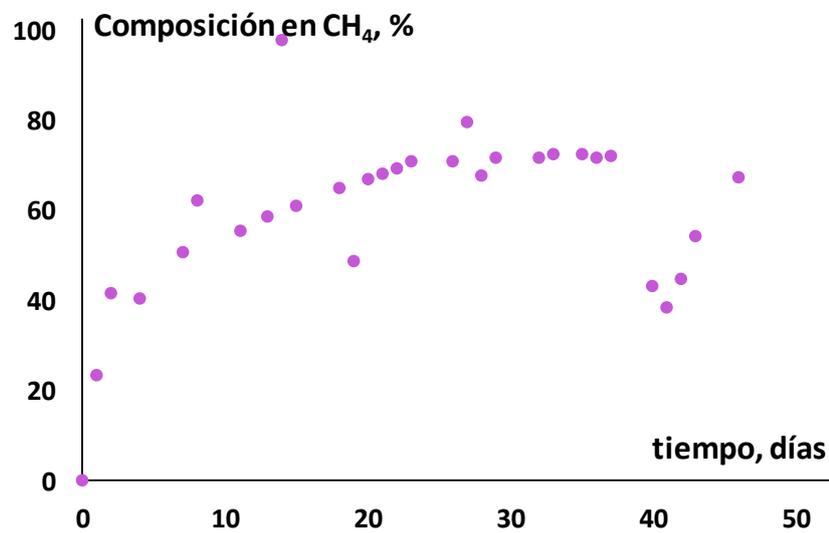


Figura 5.10. Composición en CH<sub>4</sub> del gas a partir de muestras de Crudo inoculado con lodos anaerobios, CL2.

### 5.2.2. Ensayos con Forsu:

Análogamente al estudio realizado en el apartado anterior, los resultados experimentales de composición del gas en porcentaje de  $CH_4$ , a partir de todos los ensayos con Forsu, se muestran en las Tabla AI.5.-AI.9. del Anexo I y se representan de forma separada en las Figuras 5.11-5.14.

En las Figuras 5.11 y 5.12, se muestran los resultados de las composiciones de los gases procedentes de las muestras inoculadas con lodos, FL1, y purines FP1, destacándose lo siguiente:

1. El comportamiento de ambos sistemas es muy similar tal como se observa en las figuras, resultando curvas del tipo sigmoidea.
2. La muestra inoculada con lodos produce  $CH_4$  a partir de la segunda semana desde su inicio; en el caso de la muestra con purines, la obtención del biogás se produce unas dos semanas más tarde, es decir, tras el mes aproximadamente desde su comienzo.
3. En ambos casos, el biogás se va enriqueciendo en  $CH_4$  de forma ascendente hasta alcanzar valores máximos, en torno al 80%, tras dos meses, en el caso de la muestra designada como FL1, y ligeramente inferiores para la muestra inoculada con purines, FP1, (del orden de 75%).

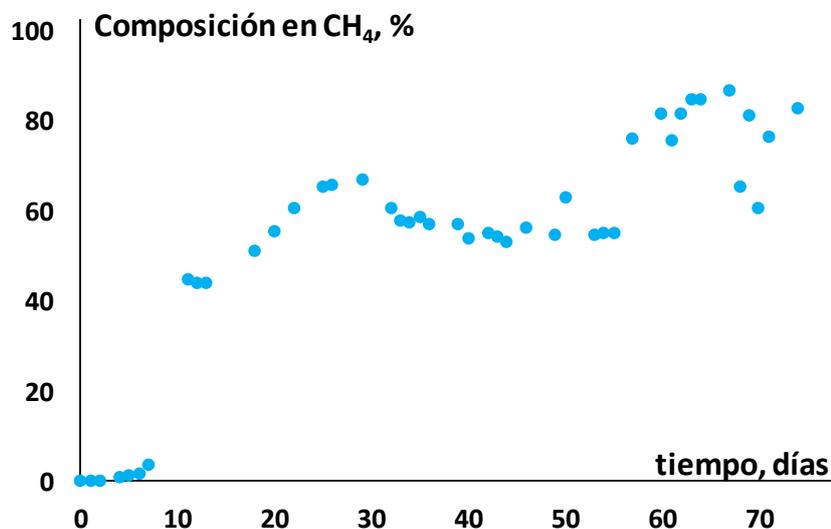
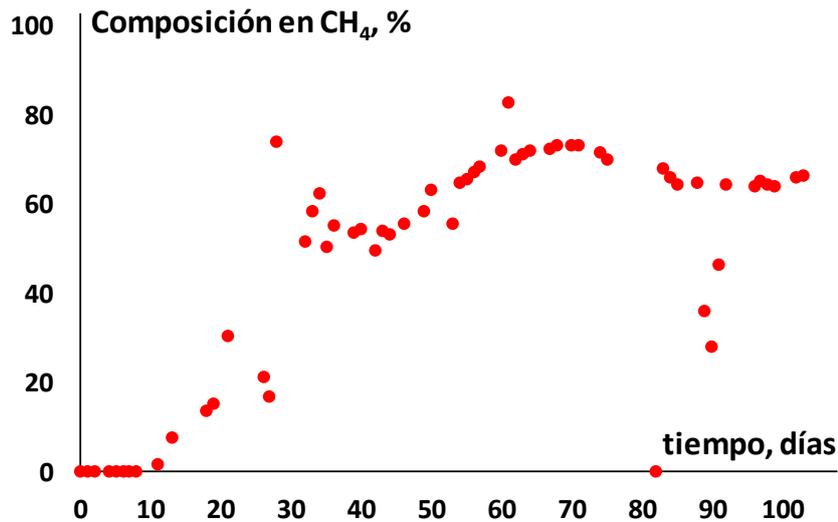
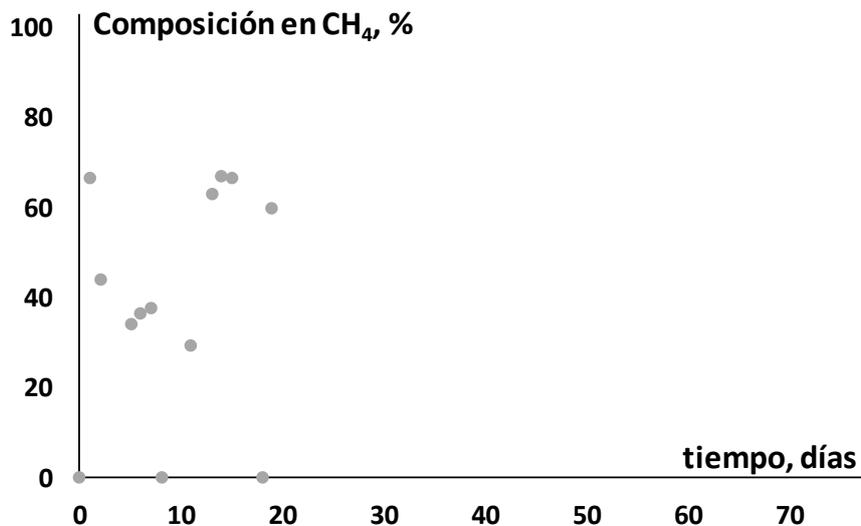


Figura 5.11. Composición de  $CH_4$  a partir de FL1.



*Figura 5.12. Datos de composición de CH<sub>4</sub> de la muestra FP1.*

Los resultados correspondientes a las muestras inoculada con lodos anaerobios, FL2, parecen indicar la producción del biogás antes de los diez primeros días, alcanzándose porcentajes altos de CH<sub>4</sub> en el gas, del orden del 70%, aproximadamente a las dos semanas del inicio del ensayo.



*Figura 5.13. Composición de CH<sub>4</sub> a partir de FL2.*

En el caso del Forsu 100% la generación de biogás tiene lugar a partir de la tercera semana tras el inicio del ensayo, alcanzándose composiciones del 80% en CH<sub>4</sub> tras el primer mes desde su puesta en marcha.

Como se ha comentado en varias ocasiones, todos estos resultados requieren de algunos ensayos más para obtener conclusiones definitivas, que aporten, información relevante en el diseño de procesos anaerobios en continuo, a partir de distintos residuos o desechos para la producción de biocombustibles, que complementen a los combustibles tradicionales apostando por una economía circular.

## 6. Conclusiones y sugerencias

---

En este apartado se recogen y enumeran las principales conclusiones obtenidas como resultado del Trabajo de Fin de Grado titulado “Obtención de Biogás a partir de Residuos Orgánicos Activados con Agentes Inoculantes”.

1. Los datos de las máximas producciones de gas, a partir de las materias primas empleadas y mediante procesos de digestión anaerobia, se muestran en la siguiente tabla junto con las identificaciones y composiciones de cada muestra ensayada.

Muestra	Composición	Ve, L/kg
C1	100% Crudo	19,20
C2	100% Crudo	4,30
C3	100% Crudo	12,40
CL1	44% Crudo; 56% Lodo	11,30
CL2	9% Crudo; 91% Lodo	8,40
CL3	32% Crudo; 68% Lodo	1,00
F	100% Forsu	32,20
FL1	58% Forsu; 42% Lodo	79,80
FL2	11% Forsu; 89% Lodo	11,30
FP1	55% Forsu; 45% Purines	136,70
FP2	73% Forsu; 27% Purines	20,90

De acuerdo a estos resultados se puede deducir lo siguiente:

- 1.1 Los Crudos, mezclas de hortalizas y frutas no procesadas, en estado de madurez avanzado no favorecen el proceso de digestión anaerobia pues generan alta acidez durante el mismo.
- 1.2 La composición del Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos, Forsu afecta significativamente la producción de gas, incrementando las producciones a menores proporciones de residuos de cocina en la mezcla.
- 1.3 Los sustratos con mayores contenidos en sólidos volátiles, SV, respecto a sus totales, ST, han dado lugar a mayores producciones de gas.
- 1.4 La inoculación de los Crudos, con lodos de depuradora urbana, no han conducido a las esperadas mayores producciones de gas, lo cual podría atribuirse a la presencia de posibles tóxicos en el inóculo.
- 1.5 La activación de las muestras con los lodos de procedencia claramente anaerobia respecto a otros de carácter desconocido, no aportan mejores resultados en términos de producción.
- 1.6 Los purines como inóculos del Forsu, a pesar de contener menos sólidos volátiles que los lodos de depuradora, han conducido a las mayores producciones de gas.
- 1.7 La reactivación de los sistemas se anula por largos periodos de tiempo de en condiciones de altas acidez.

2. Las producciones de gas, en L/kg, para todos los sistemas ensayados, exceptuando las mezclas inoculadas con lodos de características desconocidas y purines, FL1 y FP1, se han ajustado a ecuaciones del tipo [7.1].

$$V_e = n + \frac{a}{1 + bx^c} \quad \text{ec. [7.1]}$$

Siendo los coeficientes a, b y c, función de los sustratos empleados.

Las muestras no consideradas en la conclusión anterior, FL1 y FP1, también se han ajustado a ecuaciones del mismo tipo, obteniéndose diferentes valores de los coeficientes antes y después de la reactivación de los sistemas.

Los coeficientes de las ecuaciones obtenidas del tipo [7.1] para todos los sustratos o materias primas se presentan en la tabla siguiente con sus correspondientes coeficientes de correlación,  $r^2$ , indicando el buen acuerdo en la mayor parte de los casos.

Materia prima	Ecuaciones del tipo $y=a/(1+bx^c)$				
	a	b	c	n	$r^2$
C1	19,280	26,003	-2,516	0	0,994
C2	4,337	13,374	-2,601	0	0,974
C3	12,392	42,691	-7,863	0	0,999
CL1	11,162	1501,909	-5,983	0	0,997
CL2	10,269	327,119	-1,994	0	0,972
CL3	1,077	9,871	-2,425	0	0,971
F	32,152	5,606	-3,084	0	0,999
FL1; $t \leq 12$	32,427	0,965	-7,080	0	0,999
FL1; $t \geq 13$	82,688	410,729	-2,030	0	0,977
FL2	457,132	12425,263	-1,935	0	0,989
FP1; $t \leq 19$	30,895	2,173	-2,773	0	0,999
FP1; $t \geq 20$	110,938	1,93E+19	-10,042	37,843	0,985
FP2	20,771	0,628	-2,200	0	0,991

Respecto a la composición de los gases generados a partir de los distintos sustratos ensayados y mediante los procesos de digestión, se obtienen las siguientes conclusiones:

2.1 Las muestras de crudo puras sólo han generado  $\text{CO}_2$ .

2.2 El tipo de inóculo en las muestras ensayadas influye sobre el momento de obtención del biogás.

2.2.1 En el caso de lodos anaerobios, la producción de biogás tiene lugar tras la primera semana de generación del gas.

2.2.2 En el caso del lodo de características desconocidos, la producción de biogás tiene lugar después de las dos primeras semanas de la generación del gas.

2.2.3 En el caso del purine, la producción de biogás se obtiene después de un mes de producción.

De acuerdo a estas conclusiones se proponen las siguientes sugerencias para los futuros estudios similares a éste:

1. Realizar repeticiones a partir de los mismos sustratos para deducir resultados definitivos tanto en producción como composición de los gases.
2. Analizar los lodos a utilizar como inóculos garantizando una materia sana en términos de contaminación de manera que no provoquen la inhibición del proceso de digestión anaerobia.
3. Determinar los contenidos en nutrientes de los sustratos empleados con el fin de relacionarlos con las producciones y composiciones de los gases producidos.
4. Reajustar los valores de pH inmediatamente después de comprobar el cese del gas generado sin dar lugar a largos periodos de los sistemas en esta situación.

Conclusions and suggestions:

In this section, the main conclusions obtained as a result of the Final Degree Work titled "Obtaining Biogas from Organic Residues Activated with Inoculating Agents" are collected and listed.

1. The data of the maximum gas production, from the raw materials used and through anaerobic digestion processes, are shown in the following table together with the identifications and compositions of each sample tested.

Muestra	Composición	Ve, L/kg
C1	100% Crudo	19,20
C2	100% Crudo	4,30
C3	100% Crudo	12,40
CL1	44% Crudo; 56% Lodo	11,30
CL2	9% Crudo; 91% Lodo	8,40
CL3	32% Crudo; 68% Lodo	1,00
F	100% Forsu	32,20
FL1	58% Forsu; 42% Lodo	79,80
FL2	11% Forsu; 89% Lodo	11,30
FP1	55% Forsu; 45% Purines	136,70
FP2	73% Forsu; 27% Purines	20,90

According to these results, can be deduced:

- 1.1. The Raw, mixtures of vegetables and fruits not processed, in state of advanced maturity do not favor the process of anaerobic digestion because they generate high acidity.
- 1.2. The composition of the Organic Fraction of Urban Solid Residues, Forsu significantly affects gas production, increasing production to lower proportions of kitchen waste in the mixture.

- 1.3. Substrates with higher contents of volatile solids, SV, respect to their totals, ST, have led to higher gas productions.
  - 1.4. The inoculation of Raw, with urban sewage sludge, has not led to the expected higher gas production, which could be attributed to the presence of possible toxins in the inoculum.
  - 1.5. The activation of samples with clearly anaerobic sludge respect to others of unknown nature, do not provide better results in terms of production.
  - 1.6. Slurries as inoculants of Forsu, despite containing less volatile solids than sewage sludge, have led to higher gas production.
  - 1.7. The reactivation of the systems is canceled for long periods of time in conditions of high acidity.
2. Gas productions, in L/kg, for all systems tested, except mixtures inoculated with sludge of unknown characteristics and slurries, FL1 and FP1, have been adjusted to equations of type [7.1].

$$V_e = n + \frac{a}{1 + bx^c} \quad \text{ec. [7.1]}$$

Being the coefficients a, b and c, function of the substrates used.

The samples not considered in the previous conclusion, FL1 and FP1, have also been adjusted to equations of the same type, obtaining different values of the coefficients before and after the reactivation of the systems.

The coefficients of the equations obtained from type [7.1] for all substrates or raw materials are presented in the following table with their corresponding correlation coefficients,  $r^2$ , and indicating good agreement in most cases.

Materia prima	Ecuaciones del tipo $y=a/(1+bx^c)$				
	a	b	c	n	$r^2$
C1	19,280	26,003	-2,516	0	0,994
C2	4,337	13,374	-2,601	0	0,974
C3	12,392	42,691	-7,863	0	0,999
CL1	11,162	1501,909	-5,983	0	0,997
CL2	10,269	327,119	-1,994	0	0,972
CL3	1,077	9,871	-2,425	0	0,971
F	32,152	5,606	-3,084	0	0,999
FL1; $t \leq 12$	32,427	0,965	-7,080	0	0,999
FL1; $t \geq 13$	82,688	410,729	-2,030	0	0,977
FL2	457,132	12425,263	-1,935	0	0,989
FP1; $t \leq 19$	30,895	2,173	-2,773	0	0,999
FP1; $t \geq 20$	110,938	1,93E+19	-10,042	37,843	0,985
FP2	20,771	0,628	-2,200	0	0,991

Regarding the composition of the gases generated from the different substrates tested and through the digestion processes, the following conclusions are obtained:

- 2.1. Pure crude samples have only generated CO<sub>2</sub>.
- 2.2. The type of inoculum in the samples tested influences the moment of obtaining the biogas.
  - 2.2.1. In the case of anaerobic sludge, biogas production takes place after the first week of gas generation.
  - 2.2.2. In the case of mud with unknown characteristics, biogas production takes place after the first two weeks of gas generation.
  - 2.2.3. In the case of purine, the production of biogas is obtained after one month of production.

According to these conclusions, the following suggestions are proposed for future similar studies:

1. Perform repetitions from the same substrates to deduce definitive results in both production and composition of gases.
2. Analyze the sludge to be used as inoculum, guaranteeing a healthy matter in terms of contamination so that it does not cause the inhibition of the anaerobic digestion process.
3. Determine the nutrient contents of the substrates used in order to relate them to the productions and compositions of the gases produced.
4. Readjust the pH values immediately after checking the cessation of the generated gas without giving rise to long periods of the systems in this situation.

# 7. Bibliografía

---

Alburquerque, J.A., De La Fuente, C., Bernal, M.P. 2012. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. *Agriculture, ecosystems & environment*, Vol.160, pp.15-22.

Angelidaki, I., Ahring, B.K. 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Res.*, pp.727-731.

Angenent, L.T., Karim, K., Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A., Dominguez-Espinosa, R. 2004. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, Vol.22(9), pp.477-485.

Blanco, G., Santalla, E., Córdoba, V., Levy, A. 2017. Generación de electricidad a partir de biogás capturados de residuos sólidos urbanos. *Banco Interamericano de Desarrollo*.

BP Statistical Review of World Energy 2013. Disponible en: <https://www.bp.com/>

Camps M., Marcos F. 2008. Los biocombustibles. Mundi-Prensa.

Canarias 7. 2018. El primer aerogenerador marino de España se instala en la isla en junio. Disponible en: <https://www.canarias7.es/>

Comisión Nacional de Energía. 1999. El Gas Natural. Informe de sectores.

Cun-Fang, L., Xing-Zhong, Y., Guang-Ming, Z., Jing, L., Wen-Wei, L. 2008. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, Vol.99(4), pp882-888.

El-Mashad, H.M., Zeeman, G., Van Loon, W.K.P., Bot, G.P.A., Lettinga, G. 2004. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology*, Vol.95(2), pp.191-201.

Fernández, J. 2012. Biometanización en fases de temperatura de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU). ED Universidad Internacional de Andalucía.

Figuerola, O., Zapata, J., Sánchez, C. 2016. Optimization of Enzymatic Hydrolysis of Proteins Bovine Plasm. *Inf. tecnol.* Vol.27(2).

García, S. Economía circular: la Unión Europea impulsa reformas sobre la base de un tema crucial, la gestión de residuos, con el fin de alcanzar mejoras económicas y medioambientales. *Actualidad Jurídica Ambiental*, 2016. Núm. 53. pp 26-36.

Giampietro, M., Mayumi, K. 2009 *The Biofuel Delusion: The fallacy of large scale agro-biofuels production*. Earthscan Research Edition.

Gobierno de Canarias: Turismo, Cultura y Deporte. 2018. Canarias con 15.975.507 turistas durante el año 2017, aumenta el número de turistas en un millón, un 6,5% más que en 2016. Disponible en: <http://www.gobiernodecanarias.org/noticias/tcd/Turismo/91729/>

González, J. 2009. Energías renovables. Reverté. Barcelona.

Herrera, C. 2015. Estudio de la síntesis de DME en lecho fluidificado en un proceso directo. TFG, Universidad de Sevilla.

Insam, H., Franke-Whittle, I., Goberna, M. 2010. Microbes at Work: From Wastes to Resources. Chap 3.

Instituto Estadístico de Canarias, ISTAC. Disponible en: [http://www.gobiernodecanarias.org/istac/temas\\_estadisticos/territorioymedioambiente/medioambiente/](http://www.gobiernodecanarias.org/istac/temas_estadisticos/territorioymedioambiente/medioambiente/)

International Energy Agency. Disponible en: <https://www.iea.org/>

International Energy Statistics. Coal: Recoverable Reserves. Disponible en: <https://www.eia.gov/>

Jarabo, F., Fernández, J. 1999. La energía de la biomasa. Sociedad Anónima de Publicaciones Técnicas.

Karim, K., Hoffmann, R., Thomas, K., Al-Dahhan, M.H. 2005. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing. Water Research, Vol.39(15), pp.3597-3606.

Knox, J.H. 1965. Cromatografía de gases. UTEHA N°217.

Kumar, V., Nanda, M., Joshi, H.C., Singh, A., Sharma, S., Verma, M. 2018. Production of biodiesel and bioethanol using algal biomass harvested from fresh water river.

Godfrey, B. 2004. Renewable Energy. Oxford University Press.

La Opinión. 2018. El Grupo Fedola inaugura su nuevo hotel GF Victoria en Adeje. Disponible en: <https://www.laopinion.es/>

Lay, J., Li, Y., Noike, T. 1997. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. Water Research, Vol.31(6), pp.1518-1524.

Lei, Z., Zou, Z., Dai, C., Li, Q., Chen, B. 2011. Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation. Chemical Engineering Science, Vol.66(14), pp.3195-3203.

López, C. 2014. La energía geotérmica; un recurso energético inagotable bajo nuestros pies. COITMA. Dirección General de Industria, Energía y Minas - Comunidad de Madrid.

Lynd, L.R., Weimer, P.J., Van Zyl, W.H., Pretorius, I.S. 2002. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. Microbiology and Molecular Biology, Vol. 66(3), pp.506.

Menéndez, J.A. 2006. El carbón en la vida cotidiana. Oviedo (España).

Oleszkiewicz, J. 2006. Thermophilic anaerobic acid digestion of biosolids: hydrolysis, acidification and optimization of retention time of acid digestion. Journal of Environmental Engineering and Science, Vol.5(3), pp.187-195.

Peláez, R. 2016. Diseño de un proceso catalítico para la obtención de DME a partir de gas de síntesis en una sola etapa. TFM, Universidad de Oviedo.

Riau, V., de La Rubia, M.A., Pérez, M. 2010. Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain Class A biosolids A discontinuous study. *Bioresource Technology*, Vol.101(1), pp.65-70.

Robin, D., Le Quellec, S. 1997. Evaluation et classification des fertilisants organiques: Intérêt de la caractérisation biochimique de la matière organique. Extrait de *Phytoma – La Défense des Végétaux*, N° 495, 4p.

Silvestre, G. 2014. ¿Por qué la fermentación oscura puede ser una alternativa sostenible para valorizar residuos?. *Ainia*, Centro Tecnológico.

The World Wind Energy Association. 2014. Half-year Report. WWEA. pp. 1-8.

Valdez-Vazquez, I., Sparling, R., Risbey, D., Rinderknecht-Seijas, N., Poggi-Varaldo, H.M. 2005. Hydrogen generation via anaerobic fermentation of paper mill wastes. *Bioresource Technology*, Vol.96(17), pp. 1907-1913.

Valencia, S., Marín, J.M., Gloria, R. 2011. Effect of pH on the Photocatalytic Degradation of Natural Organic Matter. *Información Tecnológica*, Vol.22(5), pp.57-66.

Varnero, M.T., Carú, M., Galleguillos, K., Achondo, P. 2012. Available technologies for purification of biogas used in power generation. *Información Tecnológica*, Vol. 23(2), pp. 31-40.

# ANEXOS

---

## ANEXO I

### Producción y composición del biogás para las diferentes mezclas de residuos

Tabla AI.1. Producción y composición de biogás de las muestras C1, C2 y C3.

Muestras: Crudos (100%)

Día	Producción de gas, Ve (L/kg)			Composición
	C1	C2	C3	%CH <sub>4</sub>
0	0	0	0	0,0
1	2,6	0,8	0,3	0,0
2	3,4	0,8	10,5	0,0
3	6,8	2,9	12,3	0,0
4	6,8	2,9	12,3	0,0
5	13,1	3,7	12,3	0,0
6	15,2	3,7	12,3	0,0
7	16	3,9	12,3	0,0
8	17,3	4,2	12,3	0,0
9	18	4,2	12,3	0,0
10	18	4,2	12,3	0,0
11	18	4,2	12,3	0,0
12	18,6	4,2	12,3	0,0
13	18,6	4,2	12,3	0,0
14	18,6	4,2	12,3	0,0
15	18,6	4,2	12,6	0,0
16	18,6	4,2	12,6	0,0
17	18,6	4,2	12,6	0,0
18	18,6	4,2	12,6	0,0
19	18,6	4,2	12,6	0,0
20	18,6	4,2	12,6	0,0
21	19,1	4,2	12,6	0,0
22	19,1	4,2	12,6	0,0
23	19,1	4,4		0,0
24	19,1	4,4		0,0
25	19,1	4,4		0,0
26	19,1	4,4		0,0
27	19,1	4,4		0,0
28	19,1	4,4		0,0
29		4,4		0,0
30		4,4		0,0
31		4,4		0,0
33		4,4		0,0

**Tabla A1.2. Producción y composición de biogás de la muestra CL1.**

*Mezcla: Crudo (44%) + lodo (56%)*

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	0,0	-
2	0,0	0,0
4	8,4	0,0
5	9,9	26,8
6	10,5	26,1
7	10,5	27,7
8	11,0	-
11	11,3	33,4
12	11,3	36,1
13	11,3	39,2
18	11,3	54,7
19	11,3	57,2
20	11,3	78,3
21	11,3	74,3
22	11,3	57,9
25	11,3	77,3
26	11,3	71,2

**Tabla A1.3. Producción y composición de biogás de la muestra CL2.**

*Mezcla: Crudo (9%) + lodo (91%)*

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	0,3	23,7
2	1,3	41,6
4	1,3	40,8
5	1,3	-
6	1,6	-
7	1,8	51,1
8	2,1	62,2
11	2,4	55,5
12	2,9	-
13	2,9	58,7
14	3,1	98,0
15	3,4	61,2

18	4,5	65,1
19	5,0	48,9
20	5,5	67,2
21	5,8	68,2
22	6,3	69,4
23	7,3	71,0
26	7,6	70,9
27	7,6	79,7
28	7,6	67,8
29	7,9	71,8
32	7,9	71,8
33	7,9	72,5
34	7,9	-
35	8,4	72,5
36	8,4	71,8
37	8,4	72,2
40	8,4	43,4
41	8,4	38,5
42	8,4	45,1
43	8,4	54,5
44	8,4	-
46	8,4	67,7

*Tabla A1.4. Producción y composición de biogás de la muestra CL3.*

*Mezcla: Crudo (32%) + lodo (68%)*

Día	Producción de gas	Composición
	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	0,0	11,7
2	0,5	14,4
3	0,5	17,9
4	0,8	21,5
7	1,0	-
8	1,0	33,5
9	1,0	38,1
10	1,0	71,9
11	1,0	69,6
14	1,0	59,7
15	1,0	69,0

**Tabla A1.5. Producción y composición de biogás de la muestra F.**
**Mezcla: Forsu (100%)**

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	5,0	0,0
2	19,1	0,0
3	27,5	-
5	30,6	3,4
6	31,4	3,9
7	31,4	2,9
8	31,9	4,3
9	31,9	5,8
12	31,9	-
15	32,2	4,2
16	32,2	5,0
19	32,2	42,5
20	32,2	42,0
23	32,2	62,6
26	32,2	75,1

**Tabla A1.6. Producción y composición de biogás de la muestra FL1.**
**Mezcla: Forsu (58%) + lodo (42%)**

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0
1	16,5	0,0
2	32,2	0,0
4	32,2	1,0
5	32,2	1,3
6	32,2	1,8
7	32,2	3,7
8	32,2	-
11	33,0	44,8
12	33,0	44,0
13	33,5	44,0
18	38,2	51,5
19	42,1	-
20	46,1	55,6
21	47,9	-
22	49,2	60,9
25	51,3	65,5

26	52,9	66,1
27	54,2	-
28	56,0	-
29	58,4	67,2
32	64,4	60,6
33	67,0	57,9
34	69,1	57,6
35	70,2	58,7
36	71,2	57,2
39	71,7	57,1
40	72,3	54,1
41	72,8	-
42	73,6	55,1
43	74,4	54,6
44	74,9	53,4
46	75,9	56,6
47	75,9	-
48	76,7	-
49	77,2	54,9
50	77,8	63,1
53	78,8	55,0
54	78,8	55,3
55	79,3	55,3
56	79,6	-
57	79,8	76,2
60	79,8	81,9
61	79,8	75,7
62	79,8	81,8
63	79,8	85,1
64	79,8	85,2
67	79,8	86,9
68	79,8	65,7
69	79,8	81,3
70	79,8	60,7
71	79,8	76,7
74	79,8	83,0

**Tabla A1.7. Producción y composición de biogás de la muestra FL2.**

*Mezcla: Forsu (11%) + lodo (89%)*

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	0,0	66,5
2	0,8	44,2
4	1,0	
5	1,3	34,0
6	1,6	36,6
7	1,8	37,8
8	1,8	0,0
11	3,4	29,5
12	4,2	
13	5,0	62,9
14	5,8	66,9
15	6,8	66,5
18	10,2	0,0
19	11,3	59,7

**Tabla A1.8. Producción y composición de biogás de la muestra FP1.**

*Mezcla: Forsu (55%) + purine (45%)*

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	9,7	0,0
2	23,6	0,0
4	29,3	0,0
5	30,1	0,0
6	30,4	0,0
7	30,4	0,0
8	30,9	0,0
11	30,9	1,6
12	30,9	-
13	30,9	7,7
18	30,9	13,5
19	30,9	15,3
20	32,2	-
21	32,2	30,4
22	32,5	-
25	32,5	-
26	32,5	21,3

27	33,0	16,8
28	34,0	73,9
29	34,8	-
32	36,7	51,9
33	37,2	58,4
34	37,7	62,6
35	38,2	50,7
36	38,7	55,5
39	39,0	53,7
40	39,3	54,6
41	39,5	-
42	39,8	49,8
43	39,8	54,1
44	39,8	53,3
46	40,8	55,8
47	40,8	-
48	41,6	-
49	41,9	58,6
50	41,9	63,5
53	41,9	55,6
54	41,9	64,8
55	41,9	65,8
56	41,9	67,5
57	42,9	68,4
60	44,5	71,9
61	44,8	82,8
62	44,8	70,1
63	45,6	71,3
64	46,1	71,9
67	49,5	72,6
68	50,8	73,2
69	51,8	-
70	55,2	73,5
71	55,2	73,3
74	61,8	71,9
75	63,9	70,2
76	63,9	-
77	71,7	0,0
78	74,4	0,0
81	85,9	0,0
82	90,6	0,2
83	94,0	67,9
84	98,4	66,2
85	100,3	64,6
86	103,4	-

88	108,9	65,1
89	111,5	36,1
90	114,1	27,9
91	116,8	46,6
92	119,4	64,4
95	125,1	-
96	127,0	63,9
97	128,5	65,3
98	130,4	64,3
99	131,9	64,3
102	135,6	66,0
103	136,7	66,4

*Tabla A1.9. Producción y composición de biogás de la muestra FP2.*

*Mezcla: Forsu (73%) + purine (27%)*

	Producción de gas	Composición
Día	Ve(L/kg)	%CH <sub>4</sub>
0	0,0	0,0
1	12,6	0,0
2	22,5	0,0
5	23,3	0,0
6	23,3	0,0
7	23,3	0,0
8	23,3	0,0
9	23,3	0,0
12	23,3	-
13	23,3	0,0
14	23,3	0,0
15	23,3	0,0
16	23,3	0,0
19	23,6	0,0
20	23,6	0,0

## ANEXO II

### Datos de pH inicial y previos a la reactivación de los sistemas de residuos orgánicos

*Tabla AII.1. Datos de pH de las muestras.*

Muestra	pH inicial		pH operativo		pH pre-react.	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
C1	4,43	4,28	7,55	7,50	5,10	5,33
C2	4,36	4,40	8,24	8,14	5,32	5,30
C3	5,99	5,82	8,37	8,30	5,26	5,48
CL1	7,00	7,28	8,00	8,32	5,87	6,18
CL2	7,38	7,32	8,10	7,92	6,35	6,20
CL3	7,27	7,36	7,88	7,68	6,54	6,59
F	4,91	4,85	8,31	8,49	5,55	5,49
FL1	6,27	6,50	7,77	7,80	6,66	6,74
FL2	7,17	7,19	7,94	7,91	-	-
FP1	6,75	6,46	8,10	7,80	6,38	6,30
FP2	6,33	6,60	8,00	8,34	5,50	5,50

**R1: Frasco de 1 L acoplado al digestor para la toma de muestras.**

**R2: Frasco de 1 L acoplado al digestor para la medida de producción.**