



Escuela Técnica Superior de Ingeniería - ICAI

CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA Y PRETRATAMIENTOS DE RESIDUOS AGROALIMENTARIOS CON FANGOS UASB DE DEPURADORA.

CARACTERIZACIÓN BMP Y ANÁLISIS

Autor: Carlos Morales Polo

Directores: María del Mar Cledera Castro

B. Yolanda Moratilla Soria

A mi padre

Resumen

La digestión anaerobia se presenta como una de las soluciones para la gestión de residuos más aptas e integradoras al constituir una forma de reducción de disposición en vertedero, reciclaje y valorización, especialmente energética en forma de biogás (como energía renovable). Otra solución aún más factible es la co-digestión anaerobia, en la que se tratan de forma conjunta varios residuos, de tal manera que se aporta una solución inmediata, con aprovechamiento energético. La co-digestión lleva asociadas una serie de ventajas con respecto a la digestión simple, como la mejora en la cantidad de metano generado, su enriquecimiento, mayor velocidad y estabilidad de proceso.

Una solución óptima es la co-digestión de residuos alimentarios con fangos de depuradora. Si además se realiza en las instalaciones de la propia depuradora se consigue convertir una instalación ambientalmente necesaria en un generador de energía renovable.

El objetivo principal de la presente tesis es determinar la adaptabilidad de tratar conjuntamente los residuos alimentarios, provenientes de parques agroalimentarios de venta mayorista, con fangos de depuradora. Para ello se estudiará el comportamiento conjunto de la digestión de los residuos seleccionados con fango lenticular UASB de depuradora.

Se estudia el desarrollo de la digestión anaerobia de cada tipo de residuo escogido (residuo de verdura, carne y pescado), analizando el desarrollo del proceso, el biogás, metano e hidrógeno generados. Posteriormente se estudia el comportamiento de digestión de mezclas de residuos, y como afecta el ratio de mezcla al desarrollo del proceso, para determinar si es mejor tratar los residuos por separado o en conjunto, y se selecciona la mezcla que produce una sinergia mayor en el proceso. Para concluir se analiza el efecto en el proceso de diferentes pretratamientos de los sustratos, mediante acciones fácilmente accesibles en las instalaciones de estudio. Se determina con ello si se produce un incremento o sinergia en el proceso de digestión al pretratar los residuos antes de ser digeridos.

Con los resultados se ha conseguido determinar que los tres vectores de residuos (fruta y verdura, carne y pescado) se pueden tratar mediante digestión anaerobia. El residuo V es el que mayor cantidad de gas y metano genera con velocidad y estabilidad de proceso mayor. El residuo C se ve ligeramente afectado por inhibición por acidificación y el residuo P se inhibe por acumulación de amonio.

Al tratar los residuos en conjunto se consigue, en algunos casos, compensar las inhibiciones por acumulación de ácidos y de amonio, o en otros casos agravarlas. La mezcla que presenta una sinergia mayor, en términos de generación de biogás, metano, enriquecimiento, velocidad de proceso y estabilidad, es la mezcla en la que se unen los tres residuos en partes iguales.

Por último, se observa que el nivel de degradación de los residuos es bajo, al ser los sustratos particulados y el fango UASB resistente pero difícilmente accesible. Por ello se someten los sustratos a pretratamientos con el fin de mejorar la accesibilidad de los sustratos. Se emplean pretratamientos fácilmente accesibles en las instalaciones generadoras de los residuos escogidos, como congelación, ultracongelación y liofilización. En general el resultado de los pretratamientos es positivo, siendo el más adecuado la congelación, al mejorar enormemente la accesibilidad por rotura de membranas exteriores, mejora de la solubilidad, incremento de generación de biogás, enriquecimiento de metano e incremento de la velocidad del proceso.

Abstract

Anaerobic digestion is presented as one of the most suitable and integrative solutions for waste management, as it constitutes a way of reducing waste disposal in landfill, recycling and valorization, specially energetic, in the form of biogas (as renewable energy). Another yet more feasible solution is the anaerobic co-digestion, in which various types of waste are treated together, in a way that an immediate solution is provided, with energetic use. Co-digestion has a series of associated advantages with respect to the simple digestion, such as the improvement in the amount of generated biogas, methane enrichment and more speed and stability in the process.

An optimal solution is the co-digestion of food waste with sewage sludge. If also done in the same facilities of the wastewater treatment plants, an environmentally necessary facility can be turned into a generator of renewable energy.

The aim of this thesis is to determine the adaptability of treating food waste altogether, coming from wholesale agro-alimentary parks, with sewage sludges. To achieve this, a study of the joint behaviour of the selected waste's digestion with lenticular anaerobic UASB sludge will be necessary.

The development of the anaerobic digestion for each type of waste selected (fruit and vegetables, meat and fish waste) is studied, analyzing the development of the process along with biogas, methane and hydrogen generation. After this, the behaviour of different mixtures of wastes during digestion is studied, and how the mixture ratio affects the development of the process. The final scope is to determine if it is better to treat the waste separately or together, and the mixture that provides a better synergy in the process. Lastly, the effect in the process of different pre-treatments of the substrates, through easily accessed actions in the facilities of the study, is analyzed. This helps determine whether an increase or synergy is produced in the digestion process when pre-treating the waste before it is digested.

With the results it has been proved that the three vectors of waste (fruit and vegetables, meat and fish) are eligible for anaerobic digestion. The V type of waste is the one that generates the higher amount of gas and methane with a higher speed and stability of

process. Type of waste C is slightly affected by inhibition of acidification and type of waste P is inhibited by accumulation of ammonia.

When treating the waste combined it is possible, in some cases, to compensate the inhibitions by accumulations of acids and ammonia, while others aggravate them. The mixture that presents a higher synergy in terms of generation of biogas, methane, enrichment, speed of process and stability, is the mixture in which the three types of waste are equal in amount.

To conclude, it is observed a low level of degradation of the waste, being the substrates particled and the UASB sludge resistant but hardly accessible. Due to this, the substrates undergo pre-treatments in order to improve the accessibility of the substrates. Easy to access pre-treatments are applied in the facilities that generate the selected waste, like freezing, ultrafreezing and lyophilization. Overall, the result of the pre-treatments is positive, being freezing the most adequate as it largely improves the accessibility by fracture of external membranes, improvement of solubility, increase in generation of biogas, enrichment of methane and increase in the speed of process.

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA – ICAI
MADRID**



COMILLAS
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

ICADE

CIHS

**CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA Y PRETRATAMIENTOS
DE RESIDUOS AGROALIMENTARIOS CON FANGOS
UASB DE DEPURADORA.
CARACTERIZACIÓN BMP Y ANÁLISIS**

MEMORIA

que para optar el título de Doctor presenta

Ing. Carlos Morales Polo

bajo la dirección de

Dra. María del Mar Cledera Castro y Dra. B. Yolanda Moratilla Soria

En Madrid – Abril de 2019

Lista de Acrónimos

AGCL	Ácidos Grasos de Cadena Larga	GEI	Gases de Efecto Invernadero
AGV	Ácidos Grasos Volátiles	GTC	Gasificación Hidrotermal
AI	Alcalinidad Intermedia	HTC	Carbonización hidrotermal
AP	Alcalinidad Parcial	Hum	Humedad
AR	Agua Residual	LPCH	Lípidos, Proteínas y Carbohidratos
Arpo	Agua Residual porcina	MO	Materia Orgánica
AT	Alcalinidad Total	MOP	Materia Orgánica Particulada
BMP	Biochemical Methane Potential (Potencial Bioquímico de Metano)	NA	Nitrógeno Amoniacal
C/N	Ratio Carbono / Nitrógeno	NO	Nitrógeno Orgánico
CoAD	Co-digestión Anaerobia	NTK	Nitrógeno Total Kjeldahl
COV	Carga Orgánica Volumétrica	OAA	Organización para la Agricultura y Alimentación
CSA	Cadena de Suministro Alimentario	PA	Pérdidas Alimentarias
DA	Digestión Anaerobia	RA	Residuos Alimentarios
DQO	Demanda Química de Oxígeno	Rafr	Residuo alimentario de fruta
EB	Estiércol Bobino	RM	Residuo de matadero
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales	RSU	Residuo Sólido Urbano
EEMM	Estados Miembros de la Unión Europea	ST	Sólidos Totales
EEUU	Estados Unidos de América	SV	Sólidos Volátiles
EG	Estiércol Ganadero	TR	Tiempo de Retención
EPA	Environmental Protection Agency	TRH	Tiempo de Retención Hidráulico
FD	Fangos de Depuradora	TRS	Tiempo de Retención de Sólidos
FFDU	Residuos de Fabricación, formulación, distribución y utilización	UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente)
FsFA	Fango seco procedente de Fangos Activos	UE	Unión Europea

Índice general

Índice de figuras	xxiii
Índice de tablas	xxxv
1 Introducción	1
1.1 Sobre medidas legislativas para la gestión de residuos.	2
1.2 Sobre la industria agroalimentaria en España	7
1.2.1 Residuos agroalimentarios	8
1.2.1.1 Implicaciones de los residuos agroalimentarios	10
1.2.1.2 Incidencias legislativas de los residuos agroalimentarios	10
1.3 Operaciones de aprovechamiento de residuos agroalimentarios	11
1.3.1 Biomateriales y biopolímeros	11
1.3.2 Aprovechamiento energético	12
1.3.2.1 Biocombustibles	12
1.3.2.2 Aprovechamiento térmico	12
1.3.2.3 Digestión Anaerobia	13
1.4 La opción de Digestión Anaerobia	13
1.5 Resumen de este capítulo	16
2 Estado del Arte	17
2.1 Características y composición de los Residuos Alimentarios	17
2.1.1 Composición de los RA	17
2.2 El proceso de Digestión Anaerobia	18
2.2.1 Principales reacciones y etapas del proceso de Digestión Anaerobia	18
2.2.1.1 Hidrólisis (+ Desintegración de la Materia Particulada)	18
2.2.1.2 Acidogénesis	21
2.2.1.3 Acetogénesis	21
2.2.1.4 Metanogénesis	21

ÍNDICE GENERAL

2.2.2	La hidrólisis como etapa limitante de la Digestión Anaerobia	21
2.2.2.1	Temperatura y pH	22
2.2.2.2	Estructura del sustrato	22
2.2.2.3	Tamaño de partícula	23
2.2.3	Parámetros que afectan al proceso de Digestión Anaerobia	23
2.2.3.1	Temperatura	23
2.2.3.2	Ácidos Grasos Volátiles y pH	25
2.2.3.3	Contenido en Carbono y Nitrógeno, Ratio C/N	25
2.2.3.4	Nitrógeno amoniacal	25
2.2.3.5	Ácidos Grasos de Cadena Larga	27
2.2.3.6	Trazas de metales	27
2.2.4	Parámetros de control	28
2.2.4.1	Biogás y contenido en metano	28
2.2.4.2	pH	28
2.2.4.3	Alcalinidad	29
2.2.4.4	Ácidos Grasos Volátiles	29
2.2.4.5	Inhibidores	29
2.2.4.6	Otros parámetros de control	29
2.2.5	Parámetros de operación	30
2.2.5.1	Temperatura	30
2.2.5.2	Agitación	30
2.2.5.3	Carga Orgánica Volumétrica	31
2.2.5.4	Tiempo de retención	31
2.2.5.5	Humedad	32
2.2.5.6	Tipo de reactor	32
2.2.6	Influencia del tipo de sustrato (residuo) de entrada	33
2.2.6.1	Degradación de Lípidos	34
2.2.6.2	Degradación de Proteínas	35
2.2.6.3	Degradación de Carbohidratos	35
2.3	Mono-Digestión anaerobia de residuos alimentarios	35
2.4	Co-Digestión anaerobia de residuos alimentarios con diferentes sustratos	37
2.4.1	Co-digestión anaerobia de residuos alimentarios con fangos de depuradora y aguas residuales	39
2.5	Pretratamientos	41
2.5.1	Pretratamientos físicos y mecánicos	42
2.5.2	Pretratamientos químicos	44

2.5.3	Pretratamientos termomecánicos	44
2.5.4	Pretratamientos biológicos	46
2.6	Resumen de este capítulo	48
3	Objetivos	51
3.1	Objetivo principal	51
3.2	Objetivos sobre los ensayos unitarios de digestión anaerobia	52
3.3	Objetivos sobre los ensayos de co-digestión anaerobia de mezclas de residuos	52
3.4	Objetivos sobre el pretratamiento de residuos para la digestión anaerobia	53
4	Materiales y Métodos	55
4.1	Muestras de ensayo	55
4.1.1	Inóculo: Fango UASB de EDAR	56
4.1.2	Sustrato V: Residuo de Fruta y Verdura	56
4.1.3	Sustrato C: Residuo de Carne	57
4.1.4	Sustrato P: Residuo de Pescado	57
4.1.5	Mezclas de residuos utilizadas	58
4.2	Métodos analíticos para la caracterización de muestras	58
4.2.1	Caracterización de muestras antes del ensayo BMP	59
4.2.1.1	Sólidos totales, volátiles y humedad	60
4.2.1.2	pH y Alcalinidad (Total, parcial e intermedia)	61
4.2.1.3	Demanda Química de Oxígeno (DQO) total y filtrada	62
4.2.1.4	Contenido en nitrógeno total, orgánico y amoniacal	63
4.2.1.4.1	Nitrógeno Total Kjeldahl NTK	63
4.2.1.4.2	Nitrógeno Amoniacal NA	63
4.2.1.4.3	Nitrógeno Orgánico NO	63
4.2.1.5	Contenido en lípidos, proteínas y carbohidratos	64
4.2.1.5.1	Contenido en lípidos o grasas	64
4.2.1.5.2	Contenido en proteínas	64
4.2.1.5.3	Contenido en hidratos de carbono	64
4.2.1.6	Análisis elemental	64
4.2.2	Medidas durante el ensayo BMP	65
4.2.2.1	Medida de la generación acumulada de biogás	65
4.2.2.2	Medida de la composición del biogás	66
4.2.3	Caracterización de muestras después del ensayo BMP	67
4.3	Procedimiento de test BMP	68
4.3.1	Materiales y equipos para el montaje de los test BMP	69

ÍNDICE GENERAL

4.3.2	Procedimiento operativo test BMP	70
4.3.3	Curvas de biodegradabilidad, generación de gas, metano e hidrógeno	72
4.4	Procesamiento de datos tras los ensayos BMP	72
4.4.1	Curvas de biodegradabilidad, generación de metano y generación de hidrógeno	73
4.4.2	Generación teórica de metano	74
4.4.3	Ajuste matemático y cálculo de la constante de desintegración	74
4.4.4	Determinación de la biodegradación del sustrato	75
4.4.5	Análisis estadístico de resultados	75
4.5	Procedimientos para el pretratamiento de las muestras y evaluación de su influencia	76
4.5.1	Equipos y método de pretratamientos	76
4.5.2	Evaluación del mecanismo de mejora de los pretratamientos	76
4.5.2.1	Análisis de la variación de solubilidad	77
4.5.2.2	Análisis de rotura de paredes y cambios en la superficie accesible	77
5	Ensayos UNITARIOS de biodegradabilidad anaerobia	79
5.1	Resultados de caracterización de sustratos e inóculo	80
5.1.1	Sustratos: Residuos (V, C y P)	80
5.1.1.1	Parámetros físicos: Humedad y Sólidos	80
5.1.1.2	Análisis macronutricional: Contenido en LPCH	82
5.1.1.3	Análisis de contenido orgánico: DQO	83
5.1.1.4	Análisis de contenido en Nitrógeno	83
5.1.1.5	Análisis de pH y Alcalinidad	84
5.1.1.6	Análisis elemental	84
5.1.1.7	Conclusiones de esta sección	85
5.1.2	Inóculo: Fango UASB (F)	85
5.2	Biodegradación anaerobia del residuo V	87
5.2.1	Producción de biogás para el residuo V	88
5.2.1.1	Producción bruta de biogás	89
5.2.1.2	Producción específica de biogás	91
5.2.2	Producción de metano para el residuo V	92
5.2.2.1	Producción bruta de metano	92
5.2.2.2	Producción específica de metano	94
5.2.3	Contenido en metano del biogás producido por V	94
5.2.4	Producción de hidrógeno para el residuo V	96
5.2.4.1	Producción bruta de hidrógeno	99
5.2.4.2	Producción específica de hidrógeno	101

5.2.5	Contenido en hidrógeno del biogás producido por V	102
5.2.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión de V	105
5.2.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	107
5.2.7.1	Producción teórica de metano y parámetros cinéticos	107
5.2.7.2	Biodegradación del sustrato V	107
5.3	Biodegradación anaerobia del residuo C	108
5.3.1	Producción de biogás para el residuo C	110
5.3.1.1	Producción bruta de biogás	110
5.3.1.2	Producción específica de biogás	110
5.3.2	Producción de metano para el residuo C	110
5.3.2.1	Producción bruta de metano	112
5.3.2.2	Producción específica de metano	114
5.3.3	Contenido en metano del biogás producido por C	115
5.3.4	Producción de hidrógeno para el residuo C	115
5.3.4.1	Producción bruta de hidrógeno	117
5.3.4.2	Producción específica de hidrógeno	117
5.3.5	Contenido en hidrógeno del biogás producido por C	117
5.3.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión de C	119
5.3.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión de C	124
5.3.7.1	Producción teórica de metano y parámetros cinéticos	124
5.3.7.2	Biodegradación del sustrato C	124
5.4	Biodegradación anaerobia del residuo P	125
5.4.1	Producción de biogás para el residuo P	127
5.4.1.1	Producción bruta de biogás	127
5.4.1.2	Producción específica de biogás	127
5.4.2	Producción de metano para el residuo P	129
5.4.2.1	Producción bruta de metano	129
5.4.2.2	Producción específica de metano	131
5.4.3	Contenido en metano del biogás producido por P	132
5.4.4	Producción de hidrógeno para el residuo P	132
5.4.4.1	Producción bruta de hidrógeno	132
5.4.4.2	Producción específica de hidrógeno	135
5.4.5	Contenido en hidrógeno del biogás producido por P	136
5.4.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión de P	136
5.4.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión de P	140
5.4.7.1	Producción teórica de metano y parámetros cinéticos	140

ÍNDICE GENERAL

5.4.7.2	Biodegradación del sustrato P	140
5.5	Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P	141
5.5.1	Producción de biogás	141
5.5.1.1	Producción bruta de biogás	141
5.5.1.2	Producción específica de biogás	144
5.5.2	Producción de metano	145
5.5.2.1	Producción bruta de metano	145
5.5.2.2	Producción específica de metano	147
5.5.3	Contenido en metano del biogás producido	148
5.5.4	Producción de hidrógeno	150
5.5.4.1	Producción bruta de hidrógeno	150
5.5.4.2	Producción específica de hidrógeno	152
5.5.5	Contenido en hidrógeno del biogás producido	152
5.5.6	Análisis matemático	155
5.5.7	Aspecto tras la digestión	156
5.6	Conclusiones de este capítulo	158
5.6.1	Sobre la digestión anaerobia del residuo V	158
5.6.2	Sobre la digestión anaerobia del residuo C	158
5.6.3	Sobre la digestión anaerobia del residuo P	159
6	Ensayos de co-digestión anaerobia de MEZCLAS de residuos	161
6.1	Mezcla de residuos en proporciones iguales (V3-C3-P3)	163
6.1.1	Producción de biogás	165
6.1.2	Producción de metano	167
6.1.3	Contenido en metano del biogás generado	169
6.1.4	Producción de hidrógeno	169
6.1.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado por la mezcla V3-C3-P3	172
6.1.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C3-P3	175
6.1.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	177
6.2	Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal	179
6.2.1	Adición de grandes cantidades de otros residuos (C y P) al sustrato principal V	179
6.2.1.1	Mezcla V5-C3-P1	179
6.2.1.1.1	Producción de biogás	181
6.2.1.1.2	Producción de metano	183
6.2.1.1.3	Contenido en metano del biogás generado	183
6.2.1.1.4	Producción de hidrógeno	185

6.2.1.1.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado	188
6.2.1.1.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia	188
6.2.1.1.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	192
6.2.1.2	Mezcla V5-C1-P3	192
6.2.1.2.1	Producción de biogás	195
6.2.1.2.2	Producción de metano	196
6.2.1.2.3	Contenido en metano del biogás generado	198
6.2.1.2.4	Producción de hidrógeno	198
6.2.1.2.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado	201
6.2.1.2.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia	203
6.2.1.2.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	207
6.2.2	Comparativa entre las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	207
6.2.2.1	Producción de biogás	208
6.2.2.2	Producción de metano	210
6.2.2.3	Proporción de metano en el biogás	211
6.2.2.4	Producción de hidrógeno	214
6.2.2.5	Proporción de hidrógeno en el biogás	214
6.2.2.6	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	216
6.2.3	Adición de grandes cantidades de otros residuos (V y P) al sustrato principal C218	
6.2.3.1	Mezcla V1-C5-P3	218
6.2.3.1.1	Producción de biogás	220
6.2.3.1.2	Producción de metano	222
6.2.3.1.3	Contenido en metano del biogás generado	224
6.2.3.1.4	Producción de hidrógeno	226
6.2.3.1.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado	226
6.2.3.1.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia	229
6.2.3.1.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	232
6.2.3.2	Mezcla V3-C5-P1	233
6.2.3.2.1	Producción de biogás	235
6.2.3.2.2	Producción de metano	237
6.2.3.2.3	Contenido en metano del biogás generado	239
6.2.3.2.4	Producción de hidrógeno	239
6.2.3.2.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado	242

ÍNDICE GENERAL

6.2.3.2.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia	242
6.2.3.2.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	246
6.2.4	Comparativa entre las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	247
6.2.4.1	Producción de biogás	247
6.2.4.2	Producción de metano	249
6.2.4.3	Proporción de metano en el biogás	252
6.2.4.4	Producción de hidrógeno	254
6.2.4.5	Proporción de hidrógeno en el biogás	254
6.2.4.6	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	257
6.2.5	Adición de grandes cantidades de otros residuos (V y C) al sustrato principal P259	
6.2.5.1	Mezcla V1-C3-P5	259
6.2.5.1.1	Producción de biogás	261
6.2.5.1.2	Producción de metano	261
6.2.5.1.3	Contenido en metano del biogás generado	264
6.2.5.1.4	Producción de hidrógeno	266
6.2.5.1.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado	268
6.2.5.1.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión de la mezcla V1-C3-P5	270
6.2.5.1.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	272
6.2.5.2	Mezcla V3-C1-P5	273
6.2.5.2.1	Producción de biogás	274
6.2.5.2.2	Producción de metano	276
6.2.5.2.3	Contenido en metano del biogás generado	278
6.2.5.2.4	Producción de hidrógeno	278
6.2.5.2.5	Contenido en hidrógeno del biogás generado	281
6.2.5.2.6	Evaluación de la evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C1-P5	284
6.2.5.2.7	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	286
6.2.6	Comparativa entre las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	286
6.2.6.1	Producción de biogás	287
6.2.6.2	Producción de metano	289
6.2.6.3	Proporción de metano en el biogás	291
6.2.6.4	Producción de hidrógeno	293
6.2.6.5	Proporción de hidrógeno en el biogás	293
6.2.6.6	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	295

6.3	Conclusiones de este capítulo	298
6.3.1	Sobre la digestión anaerobia de mezclas de residuos en igual proporción (V3-C3-P3)	298
6.3.2	Sobre la adición de grandes cantidades de otros sustratos (C y P) a un sus- trato principal V - MEZCLAS V5-C1-P3 y V5-C1-P3	299
6.3.3	Sobre la adición de grandes cantidades de otros sustratos (V y P) a un sus- trato principal C - MEZCLAS V1-C5-P3 y V3-C5-P1	300
6.3.4	Sobre la adición de grandes cantidades de otros sustratos (V y C) a un sus- trato principal P - MEZCLAS V1-C3-P5 y V3-C1-P5	301
7	Influencia de PRETRATAMIENTOS de los sustratos en la degradación anaerobia	303
7.1	Pretratamientos en el residuo V	305
7.1.1	Pretratamiento mediante CONGELACIÓN del residuo V (Vc)	305
7.1.1.1	Cambios en la caracterización del sustrato V tras el pretratamien- to de congelación - Vc	305
7.1.1.2	Cambios en la estructura externa del sustrato V tras el pretrata- miento de congelación - Vc	305
7.1.1.3	Producción de biogás	308
7.1.1.4	Producción de metano	309
7.1.1.5	Proporción de metano en el biogás	310
7.1.1.6	Producción de hidrógeno	311
7.1.1.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	311
7.1.1.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Vc312	
7.1.1.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	315
7.1.2	Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo V (Vu)	316
7.1.2.1	Cambios en la caracterización del sustrato V tras el pretratamien- to de ultracongelación - Vu	316
7.1.2.2	Cambios en la estructura externa del sustrato V tras el pretrata- miento de ultracongelación - Vu	317
7.1.2.3	Producción de biogás	317
7.1.2.4	Producción de metano	319
7.1.2.5	Proporción de metano en el biogás	320
7.1.2.6	Producción de hidrógeno	321
7.1.2.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	321
7.1.2.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Vu322	
7.1.2.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	325

ÍNDICE GENERAL

7.1.3	Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo V (VI)	326
7.1.3.1	Cambios en la caracterización del sustrato V tras el pretratamiento de liofilización - VI	326
7.1.3.2	Cambios en la estructura externa del sustrato V tras el pretratamiento de liofilización - VI	327
7.1.3.3	Producción de biogás	327
7.1.3.4	Producción de metano	327
7.1.3.5	Proporción de metano en el biogás	330
7.1.3.6	Producción de hidrógeno	331
7.1.3.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	332
7.1.3.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato VI	332
7.1.3.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	335
7.2	Pretratamientos en el residuo C	336
7.2.1	Pretratamiento mediante CONGELACIÓN del residuo C (Cc)	336
7.2.1.1	Cambios en la caracterización del sustrato C tras el pretratamiento de congelación - Cc	336
7.2.1.2	Cambios en la estructura externa del sustrato C tras el pretratamiento de congelación - Cc	337
7.2.1.3	Producción de biogás	337
7.2.1.4	Producción de metano	338
7.2.1.5	Proporción de metano en el biogás	339
7.2.1.6	Producción de hidrógeno	340
7.2.1.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	341
7.2.1.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Cc	342
7.2.1.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	344
7.2.2	Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo C (Cu)	345
7.2.2.1	Cambios en la caracterización del sustrato C tras el pretratamiento de ultracongelación - Cu	345
7.2.2.2	Cambios en la estructura externa del sustrato C tras el pretratamiento de ultracongelación - Cu	346
7.2.2.3	Producción de biogás	346
7.2.2.4	Producción de metano	346
7.2.2.5	Proporción de metano en el biogás	348
7.2.2.6	Producción de hidrógeno	349
7.2.2.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	349
7.2.2.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Cu	349

7.2.2.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	352
7.2.3	Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo C (Cl)	353
7.2.3.1	Cambios en la caracterización del sustrato C tras el pretratamiento de liofilización - Cl	353
7.2.3.2	Cambios en la estructura externa del sustrato C tras el pretratamiento de liofilización - Cl	354
7.2.3.3	Producción de biogás	354
7.2.3.4	Producción de metano	354
7.2.3.5	Proporción de metano en el biogás	356
7.2.3.6	Producción de hidrógeno	357
7.2.3.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	358
7.2.3.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Cl	358
7.2.3.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	361
7.3	Pretratamientos en el residuo P	362
7.3.1	Pretratamiento mediante CONGELACIÓN del residuo P (Pc)	362
7.3.1.1	Cambios en la caracterización del sustrato P tras el pretratamiento de congelación - Pc	362
7.3.1.2	Cambios en la estructura externa del sustrato P tras el pretratamiento de congelación - Pc	363
7.3.1.3	Producción de biogás	363
7.3.1.4	Producción de metano	365
7.3.1.5	Proporción de metano en el biogás	366
7.3.1.6	Producción de hidrógeno	367
7.3.1.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	367
7.3.1.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Pc	369
7.3.1.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	371
7.3.2	Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo P (Pu) . . .	372
7.3.2.1	Cambios en la caracterización del sustrato P tras el pretratamiento de ultracongelación - Pu	372
7.3.2.2	Cambios en la estructura externa del sustrato P tras el pretratamiento de ultracongelación - Pu	373
7.3.2.3	Producción de biogás	373
7.3.2.4	Producción de metano	373
7.3.2.5	Proporción de metano en el biogás	375
7.3.2.6	Producción de hidrógeno	377
7.3.2.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	377

ÍNDICE GENERAL

7.3.2.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Pu378	
7.3.2.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	380
7.3.3	Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo P (Pl)	381
7.3.3.1	Cambios en la caracterización del sustrato P tras el pretratamiento de liofilización - Pl	381
7.3.3.2	Cambios en la estructura externa del sustrato P tras el pretratamiento de liofilización - Pl	382
7.3.3.3	Producción de biogás	382
7.3.3.4	Producción de metano	382
7.3.3.5	Proporción de metano en el biogás	385
7.3.3.6	Producción de hidrógeno	385
7.3.3.7	Proporción de hidrógeno en el biogás	386
7.3.3.8	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Pl	387
7.3.3.9	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	389
7.4	Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3	390
7.4.1	Pretratamiento mediante CONGELACIÓN de la mezcla de residuos V3-C3-P3 (V3-C3-P3c)	390
7.4.1.1	Cambios en la caracterización del sustrato V3-C3-P3 tras el pretratamiento de congelación - V3-C3-P3c	390
7.4.1.2	Producción de biogás	390
7.4.1.3	Producción de metano	392
7.4.1.4	Proporción de metano en el biogás	392
7.4.1.5	Producción de hidrógeno	394
7.4.1.6	Proporción de hidrógeno en el biogás	395
7.4.1.7	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3c	395
7.4.1.8	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	397
7.4.2	Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo V3-C3-P3 (V3-C3-P3u)	398
7.4.2.1	Cambios en la caracterización del sustrato V3-C3-P3 tras el pretratamiento de ultracongelación - V3-C3-P3u	398
7.4.2.2	Producción de biogás	399
7.4.2.3	Producción de metano	399
7.4.2.4	Proporción de metano en el biogás	400
7.4.2.5	Producción de hidrógeno	401
7.4.2.6	Proporción de hidrógeno en el biogás	401

7.4.2.7	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3u	402
7.4.2.8	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	405
7.4.3	Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo V3-C3-P3 (V3-C3-P3l)	406
7.4.3.1	Cambios en la caracterización del sustrato V3-C3-P3 tras el pretratamiento de liofilización - V3-C3-P3l	406
7.4.3.2	Producción de biogás	407
7.4.3.3	Producción de metano	408
7.4.3.4	Proporción de metano en el biogás	408
7.4.3.5	Producción de hidrógeno	409
7.4.3.6	Proporción de hidrógeno en el biogás	410
7.4.3.7	Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3l	411
7.4.3.8	Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión	413
7.5	Conclusiones	414
7.5.1	Sobre pretratamientos del sustrato V	414
7.5.2	Sobre pretratamientos del sustrato C	415
7.5.3	Sobre pretratamientos del sustrato P	416
7.5.4	Sobre pretratamientos del sustrato V3-C3-P3	417
8	Conclusiones	419
8.1	Sobre la Digestión Anaerobia de residuos UNITARIOS	420
8.2	Sobre la Digestión Anaerobia de MEZCLAS de residuos	420
8.3	Sobre PRETRATAMIENTOS en los sustratos y mezclas	420
	Bibliografía	421

Índice de figuras

1.1	Generación de residuos sólidos en España y Unión Europea (UE) para el periodo 2009-2014. Operaciones de tratamiento de residuos en España. (EUROSTAT 2019)	1
1.2	Paradigma de la concepción de residuo como objeto a eliminar y como subproducto	2
1.3	Jerarquía en la gestión de residuos de acuerdo con la Ley 22/2011	3
1.4	Esquema simplificado de la Cadena de Suministro Alimentario	8
1.5	Jerarquía adaptada a la gestión de residuos alimentarios de acuerdo, con las exigencias de la UE, la EPA y la Ley 22/2011	11
1.6	Esquema simplificado de la tecnología de Digestión Anaerobia	14
2.1	Proceso de Digestión Anaerobia Simplificado y Expandido	20
2.2	Efecto de la temperatura en la cinética del crecimiento de las poblaciones metanogénicas. Fuente [126].	24
2.3	Efecto de la temperatura y pH en el equilibrio NH_3/NH_4^+ . Fuente [150].	26
2.4	Comparativa del efecto de la agitación en reactores sin agitación (a) y agitados (b)	31
2.5	Composición estimada del biogás resultado de la digestión anaerobia de compuestos orgánicos, según el método de NMOC. Fuente [197].	34
4.1	Detalle del reactor UASB del que se extrae el fango y del propio fango granular. . .	56
4.2	Detalle de los vectores de RA detectados y los ensayados en laboratorio.	57
4.3	Esquema del procedimiento de caracterización de muestras al inicio de los test BMP	59
4.4	Detalle del método de GC empleado para la determinación de la composición de biogás.	67
4.5	Ejemplo de cromatograma obtenido en el análisis de composición de biogás mediante GC.	67
4.6	Esquema del procedimiento de caracterización de muestras al concluir los test BMP	68
4.7	Material empleado para los test BMP	70
4.8	Esquema simplificado del procedimiento de test BMP	71

ÍNDICE DE FIGURAS

4.9	Ejemplo de curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, obtenidas durante la fase experimental	72
5.1	Curvas de producción bruta de biogás por cada 100 gramos de residuo V	90
5.2	Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo V	92
5.3	Curvas de producción bruta de metano por cada 100 gramos de residuo V	93
5.4	Curvas de producción específica de metano y curva media por cada gramo de SV de residuo V	96
5.5	Curvas de contenido en metano del biogás generado con la adición de 100 g de residuo V	97
5.6	Curvas de producción bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de residuo V	100
5.7	Curvas de producción específica de hidrógeno por cada gramo de SV añadido en forma de residuo V	102
5.8	Curvas de evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 gramos de residuo V	103
5.9	Evolución del proceso de digestión del residuo V. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	106
5.10	Curvas de producción bruta de biogás por cada 100 gramos de residuo C	111
5.11	Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo C	112
5.12	Curvas de producción bruta de metano por cada 100 gramos de residuo C	113
5.13	Curvas de producción específica de metano y curva media por cada gramo de SV de residuo C	114
5.14	Curvas de contenido en metano del biogás generado con la adición de 100 g de residuo C	116
5.15	Curvas de producción bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de residuo C	118
5.16	Curvas de producción específica de hidrógeno por cada gramo de SV añadido en forma de residuo C	119
5.17	Curvas de evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 gramos de residuo C	120
5.18	Evolución del proceso de digestión del residuo C. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	123
5.19	Curvas de producción bruta de biogás por cada 100 gramos de residuo P	128
5.20	Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo V	129

5.21	Curvas de producción bruta de metano por cada 100 gramos de residuo P	130
5.22	Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo P	131
5.23	Curvas de contenido en metano del biogás generado con la adición de 100 g de residuo P	133
5.24	Curvas de producción bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de residuo P	134
5.25	Curvas de producción específica de hidrógeno por cada gramo de SV añadido en forma de residuo P	135
5.26	Curvas de evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 gramos de residuo P	137
5.27	Evolución del proceso de digestión del residuo P. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	139
5.28	Comparativa entre las curvas de producción de biogás para los residuos V, C y P	142
5.29	Comparativa entre las curvas de producción específica de biogás para los residuos V, C y P	144
5.30	Comparativa entre las curvas de producción de metano para los residuos V, C y P	146
5.31	Comparativa entre las curvas de producción específica de metano para los residuos V, C y P	147
5.32	Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado por los residuos V, C y P	149
5.33	Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para los residuos V, C y P	151
5.34	Comparativa entre las curvas de producción específica de hidrógeno para los residuos V, C y P	153
5.35	Comparativa entre las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado por los residuos V, C y P	154
5.36	Aspecto externo del digestato tras la finalización de los ensayos BMP de los residuos V, C y P (de izquierda a derecha)	156
6.1	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3	166
6.2	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3	168
6.3	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3	170
6.4	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3	171

ÍNDICE DE FIGURAS

6.5	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3	174
6.6	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C3-P3. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	176
6.7	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1	182
6.8	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1	184
6.9	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1	186
6.10	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1	187
6.11	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1	189
6.12	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V5-C3-P1. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	191
6.13	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3	197
6.14	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3	199
6.15	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3	200
6.16	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3	202
6.17	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3	204
6.18	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V5-C1-P3. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	206
6.19	Comparativa entre las curvas de producción de biogás para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	209
6.20	Comparativa entre las curvas de producción de metano para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	212
6.21	Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	213
6.22	Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	215

6.23	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3	221
6.24	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3	223
6.25	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3	225
6.26	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3	227
6.27	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3	228
6.28	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V1-C5-P3. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	231
6.29	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1	236
6.30	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1	238
6.31	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1	240
6.32	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1	241
6.33	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1	243
6.34	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V1-C3-P5. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	245
6.35	Comparativa entre las curvas de producción de biogás para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	248
6.36	Comparativa entre las curvas de producción de metano para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	250
6.37	Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	253
6.38	Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	255
6.39	Comparativa entre las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	256
6.40	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5	262

ÍNDICE DE FIGURAS

6.41	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5	263
6.42	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5	265
6.43	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5	267
6.44	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5	269
6.45	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V1-C3-P5. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	271
6.46	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5	275
6.47	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5	277
6.48	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5	279
6.49	Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5	280
6.50	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5	283
6.51	Evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C1-P5. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	285
6.52	Comparativa entre las curvas de producción de biogás para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	288
6.53	Comparativa entre las curvas de producción de metano para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	290
6.54	Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	292
6.55	Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	294
6.56	Comparativa entre las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	296
7.1	Micrografías SEM del sustrato V antes y después de ser pretratado por congelación (Vc)	307

7.2	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación	308
7.3	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación	309
7.4	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación	310
7.5	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación	311
7.6	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación	312
7.7	Evolución del proceso de digestión del sustrato Vc pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	314
7.8	Micrografías SEM del sustrato V antes y después de ser pretratado por ultracongelación (Vu)	318
7.9	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación	319
7.10	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación	320
7.11	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación	321
7.12	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación	322
7.13	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación	322
7.14	Evolución del proceso de digestión del sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	324
7.15	Micrografías SEM del sustrato V antes y después de ser pretratado por liofilización (VI)	328
7.16	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización	329
7.17	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización	329
7.18	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización	330

ÍNDICE DE FIGURAS

7.19	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización	331
7.20	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización	332
7.21	Evolución del proceso de digestión del sustrato VI pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	334
7.22	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación	338
7.23	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación	339
7.24	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación	340
7.25	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación	341
7.26	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación	341
7.27	Evolución del proceso de digestión del sustrato Cc pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	343
7.28	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación	347
7.29	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación	347
7.30	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación	348
7.31	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación	349
7.32	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación	350
7.33	Evolución del proceso de digestión del sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	351
7.34	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cl pretratado mediante liofilización	355

7.35	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización	355
7.36	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización	356
7.37	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización	357
7.38	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización	358
7.39	Evolución del proceso de digestión del sustrato VI pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	360
7.40	Micrografías SEM del sustrato P antes y después de ser pretratado por congelación (Pc)	364
7.41	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación	365
7.42	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación	366
7.43	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación	367
7.44	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación	368
7.45	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación	368
7.46	Evolución del proceso de digestión del sustrato Pc pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	370
7.47	Micrografías SEM del sustrato P antes y después de ser pretratado por ultracongelación (Pu)	374
7.48	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación	375
7.49	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación	376
7.50	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación	376
7.51	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación	377

ÍNDICE DE FIGURAS

7.52	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación	378
7.53	Evolución del proceso de digestión del sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	379
7.54	Micrograffías SEM del sustrato P antes y después de ser pretratado por liofilización (PI)	383
7.55	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización	384
7.56	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización	384
7.57	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización	385
7.58	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización	386
7.59	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización	387
7.60	Evolución del proceso de digestión del sustrato PI pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	388
7.61	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación	392
7.62	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación	393
7.63	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación	393
7.64	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación	394
7.65	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación	395
7.66	Evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	396
7.67	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación	399

7.68	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación	400
7.69	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación . .	401
7.70	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación	402
7.71	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación	402
7.72	Evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	404
7.73	Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización	407
7.74	Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización	408
7.75	Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización	409
7.76	Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización	410
7.77	Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización . .	410
7.78	Evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.	412

Índice de tablas

1.1	Lista de residuos contemplados en la Orden MAM/304/2002.	4
1.2	Operaciones de eliminación (D) para la gestión de residuos contempladas en la Orden MAM/304/2002	5
1.3	Operaciones de valorización (R) para la gestión de residuos contempladas en la Orden MAM/304/2002	6
2.1	Composición de residuos alimentarios presentados por diversos autores	19
2.2	Rangos óptimos de temperatura para el crecimiento de bacterias metanogénicas	24
2.3	Contenido en metales de los residuos agroalimentarios	27
2.4	Composición química de lípidos, proteínas y carbohidratos	33
2.5	Producción y composición teóricas de biogás, calculadas usando las fórmulas de Buswell-Mueller (2.2) y Boyle (2.3).	34
2.6	Biodegradabilidad de residuos agroalimentarios a través de experiencias de monodigestión	36
2.7	Experiencias de co-digestión de residuos alimentarios con diferentes sustratos, recogidas por varios autores	40
2.8	Pretratamientos físicos y mecánicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa	43
2.9	Pretratamientos químicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa	44
2.10	Pretratamientos termomecánicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa	45
2.11	Pretratamientos biológicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa	46
2.12	Combinación de pretratamientos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa	47

ÍNDICE DE TABLAS

4.1	Nomenclatura y mezclas empleadas para los ensayos de co-digestión de mezclas en el Capítulo 6	58
5.1	Caracterización y composición de las muestras utilizadas como residuos V, C, P y fango F	81
5.2	Resultados de caracterización para los test BMP del residuo V, al inicio y tras la finalización del ensayo	87
5.3	Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de generación bruta de biogás resultado de la biodegradación del residuo V	91
5.4	Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo V	92
5.5	Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de generación bruta de metano resultado de la biodegradación del residuo V	95
5.6	Estadísticos descriptivos para la generación específica de metano por cada g de SV de residuo V	95
5.7	Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de proporción de metano en el biogás resultado de la biodegradación del residuo V	98
5.8	Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de generación de hidrógeno resultado de la biodegradación del residuo V	101
5.9	Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás resultado de la biodegradación del residuo V	104
5.10	Resultados obtenidos en el procesamiento matemático de la biodegradación del residuo V (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	107
5.11	Resultados de caracterización para los test BMP del residuo C, al inicio y tras la finalización del ensayo	108
5.12	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo C	110
5.13	Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo C	112
5.14	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 g de residuo C	114
5.15	Estadísticos descriptivos para la generación específica de metano por cada g de SV de residuo C	114
5.16	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 g de residuo C	115

5.17	Estadísticos descriptivos para la generación de hidrógeno por cada 100 g de residuo C	117
5.18	Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 g de residuo C	119
5.19	Resultados obtenidos en el procesamiento matemático de la biodegradación del residuo C (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	124
5.20	Resultados de caracterización para los test BMP del residuo P, al inicio y tras la finalización del ensayo	125
5.21	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo P	127
5.22	Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo P	129
5.23	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo P	131
5.24	Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo P	131
5.25	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo P	132
5.26	Estadísticos descriptivos para la generación de hidrógeno por cada 100 g de residuo P	135
5.27	Resultados obtenidos en el procesamiento matemático de la biodegradación del residuo P (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	140
5.28	Comparativa de producciones brutas de biogás para los residuos V, C y P	141
5.29	Extracto del análisis ANOVA y contrastes para determinar la diferencia entre curvas de generación bruta de biogás para cada residuo V, C y P	143
5.30	Comparativa de producciones específicas de biogás para los residuos V, C y P	144
5.31	Comparativa de producciones brutas de metano para los residuos V, C y P	145
5.32	Comparativa de producciones específicas de metano para los residuos V, C y P	147
5.33	Comparativa de proporciones de metano en el biogás generado con los residuos V, C y P	148
5.34	Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para los residuos V, C y P	150
5.35	Comparativa de producciones específicas de hidrógeno para los residuos V, C y P	152
5.36	Comparativa de proporciones de hidrógeno en el biogás generado con los residuos V, C y P	153

ÍNDICE DE TABLAS

5.37	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de los residuos V, C y P (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	155
6.1	Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V3-C3-P3, al inicio y tras la finalización del ensayo	164
6.2	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3	165
6.3	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3	167
6.4	Estadísticos descriptivos para la proporción de metano en el biogás generado por 100 gramos de mezcla V3-C3-P3	169
6.5	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3	172
6.6	Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C3-P3	173
6.7	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V3-C3-P3 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	177
6.8	Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V5-C3-P1, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	180
6.9	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V5-C3-P1	183
6.10	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V5-C3-P1	183
6.11	Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C3-P1	185
6.12	Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V5-C3-P1	185
6.13	Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C3-P1	188
6.14	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V5-C3-P1 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	192
6.15	Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V5-C1-P3, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	194

6.16 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3	196
6.17 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3	198
6.18 Estadísticos descriptivos para la proporción de metano en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3	198
6.19 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V5-C1-P3	201
6.20 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3	203
6.21 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V5-C1-P3 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	207
6.22 Comparativa de producciones brutas de biogás para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	208
6.23 Extracto del análisis ANOVA y contrastes para determinar la diferencia entre curvas de generación bruta de biogás para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	210
6.24 Comparativa de producciones brutas de metano para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	211
6.25 Comparativa de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	211
6.26 Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	214
6.27 Comparativa de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1	216
6.28 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	216
6.29 Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V1-C5-P3, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	219
6.30 Estadísticos descriptivos para la producción bruta de biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3	222
6.31 Estadísticos descriptivos para la producción bruta de metano generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3	224
6.32 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3	224

ÍNDICE DE TABLAS

6.33 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V1-C5-P3	226
6.34 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3	229
6.35 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V1-C5-P3 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	232
6.36 Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V3-C5-P1, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	234
6.37 Estadísticos descriptivos para la producción bruta de biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1	237
6.38 Estadísticos descriptivos para la producción bruta de metano generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1	237
6.39 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1	239
6.40 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V3-C5-P1	242
6.41 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1	242
6.42 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V3-C5-P1 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	246
6.43 Comparativa de producciones brutas de biogás para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	247
6.44 Extracto del análisis ANOVA y contrastes para determinar la diferencia entre curvas de generación bruta de biogás para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	249
6.45 Comparativa de producciones brutas de metano para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	251
6.46 Comparativa de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	252
6.47 Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	254
6.48 Comparativa de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1	257

6.49 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).	257
6.50 Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V1-C3-P5, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	260
6.51 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V1-C3-P5	261
6.52 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V1-C3-P5	261
6.53 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C3-P5	264
6.54 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V1-C3-P5	266
6.55 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C3-P5	268
6.56 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V1-C3-P5 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	272
6.57 Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V3-C1-P5, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	273
6.58 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5	274
6.59 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5	276
6.60 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C1-P5	278
6.61 Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5	281
6.62 Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C1-P5	281
6.63 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V3-C1-P5 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación	286
6.64 Comparativa de producciones brutas de biogás para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	287

ÍNDICE DE TABLAS

6.65	Comparativa de producciones brutas de metano para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	289
6.66	Comparativa de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	291
6.67	Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	293
6.68	Comparativa de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5	295
6.69	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	295
7.1	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Vc, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	306
7.2	Producción bruta de biogás para el sustrato Vc	309
7.3	Producción bruta de metano para el sustrato Vc	309
7.4	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Vc	310
7.5	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Vc	311
7.6	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Vc	312
7.7	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Vc.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	315
7.8	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Vu, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	316
7.9	Producción bruta de biogás para el sustrato Vu	319
7.10	Producción bruta de metano para el sustrato Vu	319
7.11	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Vu	320
7.12	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Vu	321
7.13	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Vu	323
7.14	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Vu.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	325
7.15	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V1, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	326
7.16	Producción bruta de biogás para el sustrato V1	327
7.17	Producción bruta de metano para el sustrato V1	329

7.18 Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato VI	331
7.19 Producción bruta de hidrógeno para el sustrato VI	331
7.20 Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato VI	332
7.21 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato VI.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	335
7.22 Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Cc, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	336
7.23 Producción bruta de biogás para el sustrato Cc	338
7.24 Producción bruta de metano para el sustrato Cc	339
7.25 Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Cc	340
7.26 Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Cc	340
7.27 Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Cc	342
7.28 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Cc.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).	344
7.29 Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Cu, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	345
7.30 Producción bruta de biogás para el sustrato Cu	346
7.31 Producción bruta de metano para el sustrato Cu	348
7.32 Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Cu	348
7.33 Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Cu	349
7.34 Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Cu	350
7.35 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Cu.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).	352
7.36 Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Cl, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	353
7.37 Producción bruta de biogás para el sustrato Cl	354
7.38 Producción bruta de metano para el sustrato Cl	355
7.39 Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Cl	357
7.40 Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Cl	357
7.41 Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Cl	358
7.42 Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Cl.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).	361

ÍNDICE DE TABLAS

7.43	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Pc, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	362
7.44	Producción bruta de biogás para el sustrato Pc	365
7.45	Producción bruta de metano para el sustrato Pc	366
7.46	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Pc	366
7.47	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Pc	367
7.48	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Pc	368
7.49	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Pc.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	371
7.50	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Pu, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	372
7.51	Producción bruta de biogás para el sustrato Pu	375
7.52	Producción bruta de metano para el sustrato Pu	375
7.53	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Pu	376
7.54	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Pu	377
7.55	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Pu	378
7.56	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Puu.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	380
7.57	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Pl, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	381
7.58	Producción bruta de biogás para el sustrato Pl	382
7.59	Producción bruta de metano para el sustrato Pl	385
7.60	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Pl	385
7.61	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Pl	386
7.62	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Pl	386
7.63	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Pl.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	389
7.64	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V3-C3-P3c, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	391
7.65	Producción bruta de biogás para el sustrato V3-C3-P3c	391
7.66	Producción bruta de metano para el sustrato V3-C3-P3c	392
7.67	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3c	394
7.68	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato V3-C3-P3c	394

7.69	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3c	395
7.70	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato V3-C3-P3c.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	397
7.71	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V3-C3-P3u, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	398
7.72	Producción bruta de biogás para el sustrato V3-C3-P3u	399
7.73	Producción bruta de metano para el sustrato V3-C3-P3u	400
7.74	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3u	401
7.75	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato V3-C3-P3u	401
7.76	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3u	403
7.77	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato V3-C3-P3u.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	405
7.78	Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V3-C3-P3l, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP	406
7.79	Producción bruta de biogás para el sustrato V3-C3-P3l	407
7.80	Producción bruta de metano para el sustrato V3-C3-P3l	408
7.81	Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3l	409
7.82	Producción bruta de hidrógeno para el sustrato V3-C3-P3l	409
7.83	Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3l	411
7.84	Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato V3-C3-P3l.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)	413

El comienzo es la parte más importante de la obra.

Platón

CHAPTER

1

Introducción

LA generación de residuos se considera una de las grandes problemáticas actuales, no sólo desde el punto de vista ambiental, sino también social y económico. Por norma general, la cantidad de residuos generada suele ser proporcional al nivel de desarrollo económico y social de un país, lo que hace su generación inevitable. Aunque es cierto que, en los últimos años, la generación de residuos ha disminuido progresivamente y el tipo de tratamiento al que se someten ha variado (Figura 1.1), aún hay una senda abierta tanto para la disminución de la generación, como en la mejora del tratamiento.

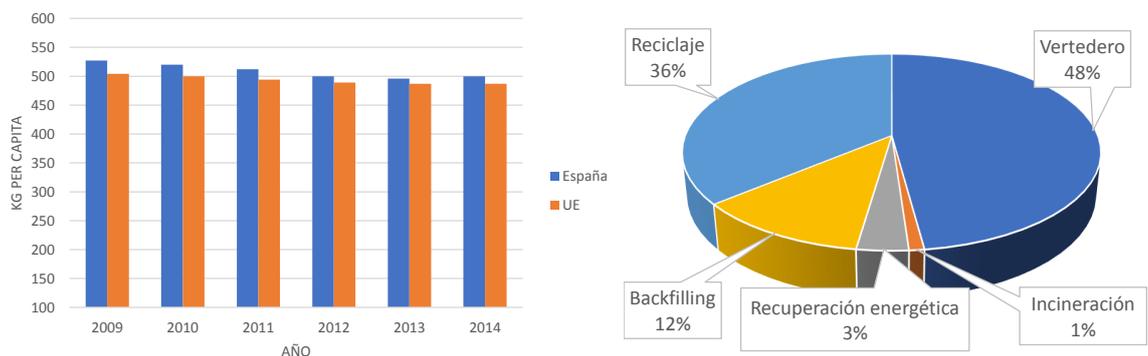


Figura 1.1: Generación de residuos sólidos en España y Unión Europea (UE) para el periodo 2009-2014. Operaciones de tratamiento de residuos en España. (EUROSTAT 2019)

A nivel europeo, la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas [1] define los

1. INTRODUCCIÓN

residuos como *cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o la obligación de desprenderse*. Esta definición ha llevado a la concepción de la economía tradicional en la que, una vez finalizado el uso de cualquier producto, se procedía a su eliminación. La tendencia actual es un cambio de paradigma (Figura 1.2) hacia una economía circular, en la que los residuos dejan de verse como algo a eliminar, pasando a considerarse recursos aprovechables por la misma industria o por otras, para su reciclaje, reutilización o aprovechamiento.



Figura 1.2: Paradigma de la concepción de residuo como objeto a eliminar y como subproducto

Por tanto, en la problemática de residuos existen tres ejes fundamentales que definirán las actuaciones, tanto particulares como de las Administraciones Centrales:

- Generación inevitable de residuos.
- Posibilidad de eliminación de los residuos (a reducir con el tiempo).
- Posibilidad de reutilización de residuos (a fomentar con el tiempo).

1.1 Sobre medidas legislativas para la gestión de residuos.

La Unión Europea (UE) y por extensión todos sus Estados Miembros (EEMM), han desarrollado un marco legal extenso con el objetivo de favorecer políticas de gestión de residuos para *mitigar su impacto sobre la salud y medio ambiente, y favorecer el desarrollo de una economía circular e hipocarbónica eficiente en el uso de recursos*.

La antes mencionada Directiva 2008/98/CE [1] y su correspondiente transposición al Ordenamiento Jurídico Español en forma de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados [2] marca como objetivo «*establecer medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso.*»

Para alcanzar este objetivo se establece un marco de prioridades para la gestión de residuos, marcando obligaciones tanto para los usuarios como para los gestores, con el orden de prioridad que se muestra en la Figura 1.3.

1.1 Sobre medidas legislativas para la gestión de residuos.

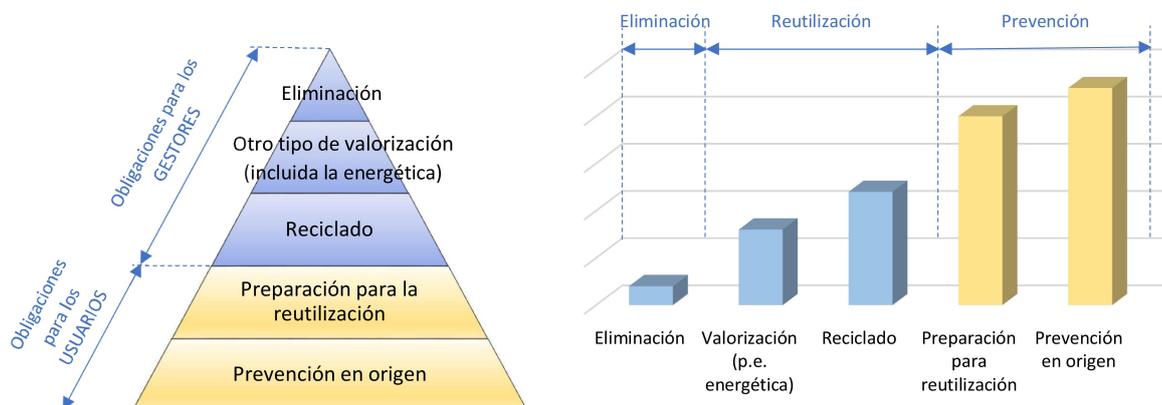


Figura 1.3: Jerarquía en la gestión de residuos de acuerdo con la Ley 22/2011

En primer lugar, los usuarios deben: (1) Prevenir en origen la generación de residuos, y (2) Preparar para la reutilización.

Seguidos de los gestores, que deben primar las operaciones de: (3) Reciclaje y (4) Otro tipo de valorización (incluida la energética), siempre por encima de (5) Eliminación o vertido controlado, que quedará como última opción para casos excepcionales o en los que no exista otra solución.

Siguiendo la misma línea, la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos [3] traspone la Lista Europea de Residuos definida en la Decisión 2001/118/CE: Decisión de la Comisión, de 16 de enero de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE en lo que se refiere a la lista de residuos [4], por la que se clasifican los residuos en 20 categorías distintas en función de su naturaleza y origen, y se dan las opciones disponibles para su tratamiento, bien por eliminación, o bien por valorización. La clasificación de residuos y las operaciones para la gestión se resumen en las tablas 1.1 y 1.3 respectivamente.

En cuanto a objetivos cuantitativos, la Directiva 1999/31/CE del Consejo de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos [5] exige a los EEMM reducir progresivamente la cantidad de residuos destinados a vertedero, estableciendo que para 2016 «la cantidad total (en peso) de residuos biodegradables destinados a vertedero, no superará el 35 % de la cantidad total de residuos generados en 1995».

Recientemente se ha publicado la actualización de la Directiva anterior, cristalizando en forma de la Directiva 2018/850/UE del Parlamento Europeo y Consejo de 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos [6], cuyos objetivos fundamentales son:

- Deben reforzarse los objetivos establecidos en la Directiva 1999/31/CE del Consejo que imponen restricciones al depósito en vertederos, a fin de que reflejen mejor la ambición de la

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1: Lista de residuos contemplados en la Orden MAM/304/2002.

Lista de residuos	
01	Residuos de la prospección, extracción de minas y canteras y tratamientos físicos y químicos de minerales.
02	Residuos de la agricultura, horticultura, acuicultura, silvicultura, caza y pesca; residuos de la preparación y elaboración de alimentos.
03	Residuos de la transformación de la madera y de la producción de tableros y muebles, pasta de papel, papel y cartón.
04	Residuos de las industrias del cuero, de la piel y textil.
05	Residuos del refinado del petróleo, de la purificación del gas natural y del tratamiento pirrolítico del carbón.
06	Residuos de procesos químicos inorgánicos.
07	Residuos de procesos químicos orgánicos.
08	Residuos de la fabricación, formulación, distribución y utilización (FFDU) de revestimientos (pinturas, barnices y esmaltes vítreos), adhesivos, sellantes y tintas de impresión.
09	Residuos de la industria fotográfica.
10	Residuos de procesos térmicos.
11	Residuos del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales; residuos de la hidrometalurgia no férrea.
12	Residuos del moldeado y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos.
13	Residuos de aceites y de combustibles líquidos.
14	Residuos de disolventes, refrigerantes y propelentes orgánicos.
15	Residuos de envases; absorbentes, trapos de limpieza, materiales de filtración y ropas de protección no especificados en otra categoría.
16	Residuos no especificados en otro capítulo de la lista.
17	Residuos de la construcción y demolición (incluida la tierra excavada de zonas contaminadas).
18	Residuos de servicios médicos o veterinarios o de investigación asociada (salvo los residuos de cocina y de restaurante no procedentes directamente de la prestación de cuidados sanitarios).
19	Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la preparación de agua para consumo humano y de agua para uso industria.
20	Residuos municipales, incluidas las fracciones recogidas selectivamente.

1.1 Sobre medidas legislativas para la gestión de residuos.

Tabla 1.2: Operaciones de eliminación (D) para la gestión de residuos contempladas en la Orden MA-M/304/2002

D. Operaciones de eliminación	
D1	Depósito sobre el suelo o en su interior (por ejemplo, vertido, etc.)
D2	Tratamiento en medio terrestre (por ejemplo, biodegradación de residuos líquidos o lodos en el suelo, etc.)
D3	Inyección en profundidad (por ejemplo, inyección de residuos bombeables en pozos, minas de sal, fallas geológicas naturales, etc.)
D4	Embalse superficial (por ejemplo vertido de residuos líquidos o lodos en pozos, estanques o lagunas, etc.)
D5	Vertido en lugares especialmente diseñados (por ejemplo, colocación en celdas estancas separadas, recubiertas y aisladas entre sí y el medio ambiente, etc.).
D6	Vertido en el medio acuático, salvo en el mar.
D7	Vertido en el mar, incluida la inserción en el lecho marino.
D8	Tratamiento biológico no especificado en otro apartado del presente anejo y que dé como resultado compuestos o mezclas que se eliminen mediante alguno de los procedimientos enumerados entre D1 y D12.
D9	Tratamiento fisicoquímico no especificado en otro apartado del presente anejo y que dé como resultado compuestos o mezclas que se eliminen mediante uno de los procedimientos enumerados entre D1 y D12 (por ejemplo, evaporación, secado, calcinación, etc.).
D10	Incineración en tierra.
D11	Incineración en el mar.
D12	Depósito permanente (por ejemplo, colocación de contenedores en una mina, etc.).
D13	Combinación o mezcla previa a cualquiera de las operaciones enumeradas entre D1 y D12.
D14	Reenvasado previo a cualquiera de las operaciones enumeradas entre D1 y D13.
D15	Almacenamiento previo a cualquiera de las operaciones enumeradas entre D1 y D14 (con exclusión del almacenamiento temporal previo a la recogida en el lugar de producción).

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.3: Operaciones de valorización (R) para la gestión de residuos contempladas en la Orden MA-M/304/2002

R. Operaciones de valorización	
R1	Utilización principal como combustible o como otro medio de generar energía.
R2	Recuperación o regeneración de disolventes.
R3	Reciclado o recuperación de sustancias orgánicas que no se utilizan como disolventes (incluidas las operaciones de formación de abono y otras transformaciones biológicas).
R4	Reciclado o recuperación de metales y de compuestos metálicos.
R5	Reciclado o recuperación de otras materias inorgánicas.
R6	Regeneración de ácidos o de bases.
R7	Recuperación de componentes utilizados para reducir la contaminación.
R8	Recuperación de componentes procedentes de catalizadores.
R9	Regeneración u otro nuevo empleo de aceites.
R10	Tratamiento de suelos, produciendo un beneficio a la agricultura o una mejora ecológica de los mismos.
R11	Utilización de residuos obtenidos a partir de cualquiera de las operaciones enumeradas entre R1 y R10.
R12	Intercambio de residuos para someterlos a cualquiera de las operaciones enumeradas entre R1 y R11.
R13	Acumulación de residuos para someterlos a cualquiera de las operaciones enumeradas entre R1 y R1 (con exclusión del almacenamiento temporal previo a la recogida en el lugar de la producción.)

Unión de avanzar hacia una economía circular [...] reduciéndose gradualmente al mínimo el vertido de residuos destinados a vertederos de residuos no peligrosos.

- Los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para garantizar que para 2035 la cantidad de residuos municipales depositados en vertederos se reduzca al 10 %, o a un porcentaje inferior, de la cantidad total de residuos municipales generados (en peso).

Así mismo, la Directiva 2008/98/CE [1] antes citada, fija como objetivos para el año 2020:

- *antes de 2020, deberá aumentarse como mínimo hasta un 50 % global de su peso la preparación para la reutilización y el reciclado de residuos [...]*
- *antes de 2020, deberá aumentarse hasta un mínimo del 70 % de su peso la preparación para la reutilización, el reciclado y otra valorización de materiales [...] procedentes de la construcción y demoliciones [...]*

Es decir, de todo el breve análisis legislativo que se ha llevado a cabo se deduce que la prioridad fundamental de las Administraciones debe ser la prevención en la generación de residuos, la reducción progresiva de las operaciones de eliminación (como el vertido controlado en vertederos o zonas de desecho), y el aumento de la cantidad de residuo sometido a reciclaje o reutilización.

1.2 Sobre la industria agroalimentaria en España

En España, el sector agroalimentario ocupa un papel muy importante dentro de la economía y la industria del país. Se sitúa como el primer sector industrial español a nivel de tamaño y producción ya que en el año 2017, según datos del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo:

- Supuso el 17,35 % del total de la producción industrial en España, produciendo unos 97.000 millones de euros.
- Proporcionó empleo a 350.000 trabajadores, distribuidos en un plano muy atomizado de pequeñas empresas muy diversas.
- En concreto, se estima que la industria agroalimentaria constituye el 17 % de toda la industria manufacturera española, lo que da una idea de su gran tamaño.
- A escala europea, el sector agroalimentario español se sitúa en cuarta posición a nivel de ventas. A nivel mundial es el octavo mayor exportador.

Resulta una pieza clave del sistema productivo ya que es el principal generador de valor añadido para los productos del sector primario, siendo además el principal consumidor de materias primas del sector agrario.

La industria agroalimentaria española es, en rasgos generales, una de las más expuestas a los retos y oportunidades de la sostenibilidad, por su importancia, tamaño, producción y capacidad. Uno de estos retos es la generación y gestión de residuos, inevitable y extensa por partes iguales.

1. INTRODUCCIÓN

1.2.1 Residuos agroalimentarios

Cualquier material, destinado o no al consumo humano, y que se descarga, pierde, degrada o contamina a lo largo de la Cadena de Suministro Alimentario (CSA), o en cualquiera de las operaciones previas y posteriores se conoce como Pérdida Alimentaria (PA) o Residuo Alimentario (RA) [7]. De acuerdo con la Organización para la Agricultura y la Alimentación (OAA) de la Organización de las Naciones Unidas [8], se definen las PA como cualquier tipo de cambio en la disponibilidad o calidad en los materiales comestibles, que no los hace aptos para el consumo humano. Es por ello que los RA pueden considerarse como una PA.

Tradicionalmente se han considerado los RA como las PA que ocurrían en las fases de distribución y consumo final, de manera que su generación se consideraba acción exclusiva de los consumidores finales y su comportamiento [9]. Hoy en día la definición de RA incluye también toda pérdida ocurrida en cualquiera de las etapas de la CSA o en cualquier proceso de la industria agroalimentaria. De esta manera los RA quedan definidos como *«cualquier alimento o parte de alimento, no apto para el consumo humano, eliminado, perdido o desviado de la CSA que será valorizado o simplemente eliminado mediante las operaciones de compostaje, cultivos no cosechados o arrancados, digestión anaerobia, producción de bio-energía, co-generación, incineración, eliminación en alcantarillado o conducciones superficiales, depósito en vertedero o en mar.»*

Se estima que alrededor del 33 % de todos los alimentos producidos a nivel mundial se desechan en forma de RA y PA [10, 11]. En concreto en la UE se generan anualmente 90 toneladas de RA [12]. Esto significa que cada Ciudadano Europeo genera alrededor de 76 kg de RA al año [13] únicamente a nivel doméstico. Pero si se considera toda la CSA, este dato se incrementa a 179 kg de RA y PA por ciudadano al año [14]. Todo esta generación de residuos representa el 10 % del total de alimentos que entran en un domicilio y el 25 % de todo alimento procesado en la CSA [15].

Todo lo anterior implica que, desde un punto de vista más genérico, tomando como eje la CSA, el 40 % de las PA y RA ocurre en las fases posteriores a la agricultura y ganadería, y otro 40 % durante la distribución y consumo final [16].

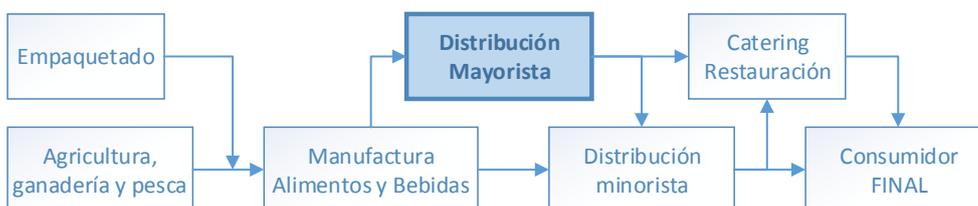


Figura 1.4: Esquema simplificado de la Cadena de Suministro Alimentario

Este análisis puede ser más exhaustivo si se estudia la CSA en su conjunto. La CSA debe entenderse como una red compleja y extensa de agentes [17] que engloba desde los productores primarios (ganaderos y agricultores) hasta los grandes distribuidores. De manera esquemática, puede describirse como se muestra en la Figura 1.4, comenzando por los productores de materias primas, que abastecen a la industria manufacturera o de producción de alimentos y bebidas. Estos proporcionan los

productos necesarios a los distribuidores (mayoristas y minoristas) para su venta a los consumidores finales [18].

El tipo de residuo o subproducto que genera cada etapa es muy variado y diferente al generado en otra fase de la CSA [19]:

- En las etapas iniciales (ganadería y agricultura) se generan:
 - RA y PA en forma de productos de baja calidad, dañados o sin valor comercial.
 - Subproductos como hojarasca, purines o estiércol.
 - Productos aprovechables por las etapas siguientes, que se asumen como las materias primas de las industrias manufactureras y de producción de bebidas y alimentos.
- En la fase de manufactura y producción de alimentos y bebidas se producen:
 - RA y PA durante todo el proceso productivo, asociados a problemas de almacenamiento, en el transporte, por contaminación durante la manufactura o en etapas de separación (corte, despiece, pelado o escaldado.)
 - Subproductos, fundamentalmente en los procesos de separación, como peladuras de frutas y verduras, plumas, pieles o pezuñas.
 - Productos finales, que se venden directamente o sirven de input para los distribuidores mayoristas o minoristas.
- En el caso de los distribuidores, los RA se generan asociados a:
 - Problemas en el almacenamiento y conservación.
 - Productos no vendidos.
 - Partes desechadas en las operaciones de adecuación para la venta (recortes de pieles, restos de grasa, espinas, huesos o peladuras.)
- Por último, el consumidor final genera los RA como consecuencia de sus hábitos y comportamiento en el consumo:
 - Exceso en la compra y adquisición.
 - Exceso de preparación o sobrecocinado que obliga a desechar el producto.
 - Malas condiciones de almacenaje.
 - Otros patrones de comportamiento.

Dada la importancia que tiene la fase de generación de residuo en su tipo y composición, los estudios se han centrado ampliamente en fases específicas de la CSA, como la agricultura o ganadería [20, 21], empaquetado [22], manufactura, distribución y consumo final.

La presente tesis se centrará en estudiar los residuos generados en parques alimentarios de distribución al por mayor. Más en concreto se tratará la fracción orgánica de estos.

1. INTRODUCCIÓN

1.2.1.1 Implicaciones de los residuos agroalimentarios

La generación de RA tiene un impacto en las esferas social, económica y ambiental [7].

- Los efectos más destacables son en el plano ambiental [23], como por ejemplo la contaminación del suelo por la saturación de vertederos controlados, o las necesidades de terreno para la producción de materias primas en agricultura, con el consecuente agotamiento del suelo. Las RA y las PA pueden contribuir también a la emisión de Gases de Efecto Invernadero (GEI) [24] por el transporte, almacenamiento y distribución, por las emisiones de metano en la disposición en vertedero, o en otras etapas de eliminación como la incineración [25].
- El impacto en el ámbito social se relaciona con el comportamiento ético a la hora del consumo de recursos [26].
- Los efectos económicos vienen asociados a los costes relacionados con los RA y su tratamiento.

1.2.1.2 Incidencias legislativas de los residuos agroalimentarios

En este escenario, aparecen numerosos instrumentos legislativos para minimizar el impacto de los RA.

En el contexto intergubernamental, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency) (EPA) define un marco jerárquico para la recuperación de los RA, que deben tratarse siguiendo el orden de prioridad establecido: (1) Reducción en origen, (2) Alimento de personas necesitadas, (3) Alimento animal, (4) Uso industrial, (5) Compostaje, y como último recurso (6) Incineración o vertido en zona controlada.

En el contexto europeo, la gestión y recuperación de los RA se rige por las directivas y respectivas transposiciones antes mencionadas en la Sección 1.1. De tal manera, el orden de prioridad en la gestión y recuperación de residuos, junto con las posibilidades de tratamiento contempladas, queda esquematizado como muestra la Figura 1.5

Según la Orden MAM/304/2002 [3] y su clasificación de residuos, los RA se categorizan bajo el código 02 de la lista de residuos (Tabla 1.1) y se consideran como *no peligrosos*, por lo que se pueden tratar mediante la mayoría de procesos. La Ley 22/2011 [2] en su lista de definiciones los considera *bioresiduo*, y de acuerdo a la Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo COM(2010)235 *de próximas medidas de gestión bioresiduos en la Unión Europea* [27], los bioresiduos «*deben tratarse con arreglo a la jerarquía de residuos*», especialmente fomentando el tratamiento biológico ya que se afirma literalmente que «*El compostaje y la digestión anaerobia ofrecen los resultados ambientales y económicos más prometedores para los bioresiduos cuya generación no pueda evitarse.*»

1.3 Operaciones de aprovechamiento de residuos agroalimentarios



Figura 1.5: Jerarquía adaptada a la gestión de residuos alimentarios de acuerdo, con las exigencias de la UE, la EPA y la Ley 22/2011

1.3 Operaciones de aprovechamiento de residuos agroalimentarios

De todo lo anterior se deduce, y como se ha mencionado previamente en la introducción del Capítulo 1, que los RA deben dejar de verse como "desecho a eliminar" para pasar a verse como un nuevo recurso empleable, por la misma industria o por otras (Figura 1.2), para la producción de otros materiales o subproductos con mayor valor añadido, como por ejemplo:

- Alimento animal, forraje y compost [28].
- Compuestos bioquímicos como: Enzimas y ácidos orgánicos [29].
- Nuevos materiales: Bioplásticos y biopolímeros [30, 31, 32].
- Aprovechamiento energético mediante la producción de biometano [33, 34, 35], bioetanol [36, 37], biodiesel [38] o biohidrógeno [39, 40].

Aquellas que aportan mayor valor añadido son las aplicaciones energéticas o de generación de bio-combustible, junto con las de aprovechamiento como alimento animal o forraje [28]. A continuación se pasa a explicar de manera esquemática las más relevantes:

1.3.1 Biomateriales y biopolímeros

De cualquier residuo orgánico, y en especial de los RA, pueden obtenerse biopolímeros mediante la adición de monómeros que surgen de la biofermentación de compuestos ricos en carbohidratos [41].

1. INTRODUCCIÓN

Estos biopolímeros resultan una solución factible para sustituir a los polímeros tradicionales, ya que tienen propiedades similares y aseguran una buena durabilidad, además de ser biodegradables [42].

Algunos ejemplos de estos biopolímeros son el polilactato (obtenido del lactato y ácido láctico), polihidroxicanoatos como el polihidroxibutirato (con propiedades similares al polipropileno y polietileno, y la coenzima succinato y ácido succínico (que puede usarse como plástico y detergente) [43, 44].

1.3.2 Aprovechamiento energético

1.3.2.1 Biocombustibles

El biodiesel es un combustible apto para los motores diesel, que se define como un éster alquílico de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes de cadena corta, obtenidos mediante la transesterificación de aceites naturales (ya sean de origen animal o vegetal) o de cualquier otro ácido graso [45]. El biodiesel resulta interesante para aprovechar RA en forma de grasa o aceite [46, 47]. Suelen emplearse grasas no aptas para el consumo humano, como aceites de fritura reutilizados [48], que en ocasiones se mezclan con otro tipo de grasas como grasas de matadero o grasas de la industria del aceite [49, 50]. Resulta una opción muy viable, aunque no está exenta de polémicas, como por ejemplo el dilema "Food vs. Fuel" [51, 52, 53].

El bioetanol es un bioalcohol obtenido a través de la fermentación alcohólica de carbohidratos presentes en elementos ricos en azúcares. Este bioetanol se aprovecha como combustible en motores de explosión, con modificaciones previas. El bioetanol puede considerarse de primera o segunda generación. Se denomina de primera generación si proviene de sustratos cuya finalidad exclusiva es la producción de biocombustibles (cultivos energéticos de maíz, caña de azúcar...). El bioetanol de segunda generación es el que se obtiene a partir de sustratos considerados residuos por las acciones previas (RA especialmente de fruta, residuos de cosechas...) Usualmente se pretratan los sustratos para mejorar la sacarificación y por tanto mejorar el rendimiento de la fermentación [54]. Si el sustrato se fermenta en presencia de la bacteria *Clostridium Acetobutylicum*, se obtiene biobutanol. Este presenta ciertas ventajas respecto al bioetanol, como una menor presión de vapor y por tanto una mejora en la eficiencia de la combustión. Además, dada su baja viscosidad puede mezclarse con otros aceites o alcoholes.

1.3.2.2 Aprovechamiento térmico

Además de la combustión directa, se han desarrollado y se emplean diversos métodos para el aprovechamiento térmico de los RA:

La incineración es, probablemente, una de las tecnologías más maduras. Consiste en la combustión completa de los sustratos (RA en este caso), para reducirlos a cenizas. Se consigue de esta manera reducir enormemente el volumen de residuo, y además el calor desprendido se aprovecha energéticamente. Pese a esto, los RA no son el sustrato más adecuado para la incineración por su contenido en humedad [55]. Todo esto se une a la principal problemática, las emisiones de la combustión [56].

La pirólisis de RA transforma, con ayuda de una alta elevación de temperatura (400-800°C), los sólidos en líquidos combustibles (aceite de pirólisis) o en gases (gas de síntesis o *syngas*) [7, 56], que pueden aprovecharse como combustibles o como inputs para procesos químicos. Los residuos de la pirólisis pueden refinarse para obtener carbón activo u otros productos de base carbono.

Por otro lado, la gasificación oxida los RA por efecto de muy altas temperaturas (800-900°C) y genera el *gas de síntesis*, que de manera simétrica a los productos de la pirólisis puede emplearse como combustible o como input para procesos químicos como la obtención de metanol [57].

La aplicabilidad de los procesos térmicos depende enormemente de las características de los sustratos. En el presente caso, la mayor limitación de los RA es si alto contenido en humedad. Por ello surgen procesos independientes del grado de humedad como la Carbonización Hidrotermal (HTC) y la Gasificación Hidrotermal (HTG). Por un lado la HTC se basa en la conversión de los RA u otro sustrato en *hydrochar* [58], un combustible con alto contenido en carbono y potencial energético elevado. Por otro lado, la HTG hace lo propio transformando los sustratos (especialmente los ricos en carbohidratos) en biohidrógeno [59].

1.3.2.3 Digestión Anaerobia

La Digestión Anaerobia (DA) es un proceso biológico en el que, por acción de microorganismos facultativos, y en condiciones anaerobias de ausencia de aire y oxígeno, la materia orgánica de un sustrato se acaba transformando en biogás. Este gas es una mezcla de diversos gases elementales, siendo el mayoritario de ellos el metano (CH_4), por lo que puede utilizarse como gas combustible.

Dada la viabilidad y adaptabilidad de la DA para el tratamiento de los RA, se tratará en una sección separada (Sección 1.4).

1.4 La opción de Digestión Anaerobia

La DA es un proceso que permite la obtención de biogás (un gas combustible compuesto fundamentalmente de metano) a través de la degradación microbiológica de la fracción orgánica de un sustrato [60]. El proceso debe ocurrir en condiciones anaerobias, es decir, en ausencia de aire y oxígeno. Esta tecnología es perfecta para la transformación y tratamiento de cualquier tipo de sustrato orgánico, especialmente los caracterizados por un alto contenido de humedad. Puede aplicarse tanto a residuos líquidos (aguas residuales y fangos de depuradora) como a residuos sólidos, por ejemplo residuo agrícola o industrial o la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU).

Resulta especialmente apta para los RA y los fangos de depuradora (FD), ya que, como se estudiará en capítulos posteriores (Capítulo 2 y siguientes), la mezcla de estos dos residuos favorece la metanización, proporcionando una gran producción de gas, con mayor contenido en metano [61, 62].

Una vez el sustrato (RA o FD en este caso) entra en el reactor, comienzan una serie de reacciones en cascada en las que una gran variedad de enzimas y microorganismos degradan la materia orgánica (MO) contenida en el sustrato. Cada reacción genera los productos de la siguiente, hasta que, una vez finalizado el proceso, se obtiene el biogás.

1. INTRODUCCIÓN

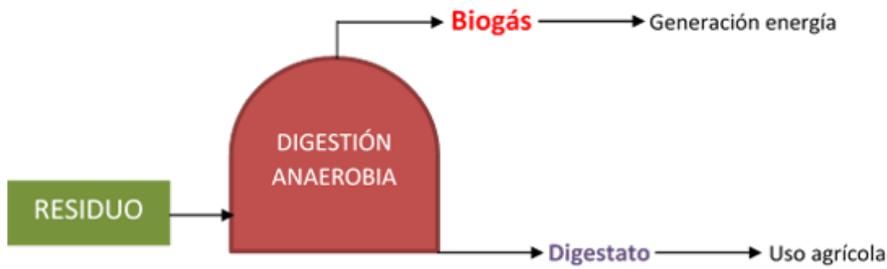


Figura 1.6: Esquema simplificado de la tecnología de Digestión Anaerobia

Como puede observarse en la Figura 1.6, una vez finalizado el proceso, el *input* se transforma en dos *outputs*:

- **Producto:** Biogás, que puede ser aprovechado energéticamente como gas combustible por su elevado contenido en metano.
- **Subproducto:** Digestato, el resultado de todo el contenido de sustrato que no ha podido ser degradado, y que puede eliminarse en zona de vertido controlada o valorizarse como fertilizante agrícola en suelos.

El volumen del digestato resulta entre 1/3 y 1/4 del volumen total del residuo inicial que entra al reactor, por lo que, en caso de tener que eliminarse en vertedero, el volumen ocupado es mucho menor [19]. Aún así, su uso prioritario será siempre la valorización como fertilizante, ya que su composición rica en nitrógeno y otros nutrientes lo hace idóneo para tal fin [28, 63].

La DA puede considerarse entonces un proceso que cumple con todas las premisas establecidas por la Directiva 2008/98/CE [1] y la Ley 22/2011 [2], esquematizadas en la Figura 1.3, tal y como demuestra su análisis de ciclo de vida [24, 64, 65], al constituir una forma de:

- **Reciclado:** Ya que el sustrato (residuo) se transforma en un subproducto susceptible de uso (biogás y digestato que se aprovecharán energéticamente e industrialmente).
- **Valorización, incluida la energética:** De manera análoga al reciclado, valoriza el residuo energéticamente en forma de biogás, e industrialmente o de forma agrícola en forma de digestato.
- **Reducción de eliminación o de vertido en zona controlada:** Ya que el único resultado susceptible de ser eliminado en vertedero, pese a no ser obligatorio, es el digestato, cuyo volumen final resulta entre 1/3 y 1/4 del volumen total inicial del residuo.

Incluso puede ser una solución conjunta a la gestión de varios residuos, por ejemplo si se tratan en el mismo reactor FD y RA. En este caso se hablaría de co-digestión, que se tratará en capítulos posteriores (Sección 2.4 y siguientes). De hecho se trata de uno de los temas principales de la presente investigación.

Por todas las razones expuestas, la DA se considera una tecnología robusta y flexible, que puede ser utilizada como método de conversión final en la mayor parte de industrias, aportando valor añadido a la mayoría de los flujos de residuos [61, 66]. Su estudio y aplicación ha crecido enormemente

en las últimas décadas a nivel investigación [56, 67, 68, 69, 70, 71, 72], incluso como tecnología presente y a fomentar en numerosos Planes Energéticos Nacionales [60, 73].

Si se compara la DA con otras soluciones para la gestión de residuos, esta se presenta, sino como la mejor, como una de las más convenientes soluciones desde el punto de vista ambiental, incluso social y económico [19] si se comparan diferentes escenarios y sus impactos [74]. Para ello, el análisis del ciclo de vida resulta la herramienta más útil y completa [75].

Como impacto desfavorable se podrían mencionar las emisiones derivadas por pérdidas y fugas de metano, o las emisiones de los gases de combustión generados tras la quema de biogás. Debe mencionarse que el metano es el hidrocarburo con menor contenido en carbono que existe, por lo que se considera el hidrocarburo más limpio y que menos emisiones de CO_2 produce. A pesar de estas desventajas, **es el tratamiento que más energía renovable genera**, en forma de biogás, **pudiendo transformar este proceso ambientalmente necesario en un generador potencial de energía**. El biogás puede emplearse de maneras muy diversas: Para la producción de electricidad y calor [76, 77], para inyección en la red gasista o incluso su uso como combustible de vehículos una vez sometido a *upgrading* [78]. Incluso puede quemarse en motores de cogeneración para producir, de manera simultánea electricidad y calor. La producción eléctrica puede usarse para el suministro a cualquier proceso de una planta industrial, y el calor se puede emplear internamente para mantener la temperatura del reactor, o simplemente para abastecer térmicamente cualquier proceso [79].

1.5 Resumen de este capítulo

1. Uno de los grandes retos actuales de la sociedad es la problemática en la generación y gestión de los residuos. Unido al crecimiento social va la generación de residuos, la cual es inevitable.
2. En términos legislativos, se busca propiciar los métodos de gestión de residuos que promuevan el reciclaje y la reutilización, siempre buscando la creación de una economía circular en la que los residuos pasen a considerarse subproductos susceptibles de una nueva utilización.
3. Dada la importancia del sector de la alimentación por su tamaño, productividad y capacidad, los residuos alimentarios se presentan como reto potencial para la sostenibilidad.
 - En concreto la presente tesis tratará la fracción orgánica de los RA generados en parques agroalimentarios de distribución mayorista.
4. La Digestión Anaerobia se presenta como una de las opciones de gestión de residuos más útiles, al constituir una forma de minimización de disposición en vertedero, reciclaje y valoración, incluida la energética en forma de biogás.
 - Se trata de la forma de gestión que más energía renovable genera, transformando así un proceso ambientalmente necesario y sostenible, en generador de energía renovable.

*La ciencia son hechos. Así como las casas
están hechas de piedras, la ciencia está hecha
de hechos.*

Henri Poincaré

CHAPTER

2

Estado del Arte

2.1 Características y composición de los Residuos Alimentarios

Tal y como se ha introducido en el Capítulo 1, las características y composición de los RA dependen enormemente de la zona de proceso en la que se generan los materiales no aptos para el consumo o para el uso. De este modo, los residuos generados en la primera parte de la CSA (Figura 1.4), es decir, agricultura y ganadería, (fundamentalmente materiales no aptos para la venta y consumo o mal cosechados) son completamente diferentes a los generados en las partes finales (manufactura y distribución) [80]. A la fracción orgánica de estos se deben añadir otros residuos de diferente naturaleza (embalajes, plástico, metal, vidrio o papel y cartón, entre otros.). En caso de analizarse la parte de consumidor final, la composición de los RA es muy variable y depende enormemente de los hábitos de consumo [81].

Por estas razones, la caracterización de residuos ha atraído numerosos estudios e investigaciones, ya que la composición y características de cada uno difieren enormemente por razones de origen, localización geográfica, hábitos y productos locales. [82].

2.1.1 Composición de los RA

Desde el punto de vista de la DA y su proceso, resulta interesante conocer, no sólo el tipo de residuo y sus características, si no su composición. Es decir, desgranarlo en los componentes orgánicos e inorgánicos, físicos y químicos, más importantes. Concretamente los componentes más destacables para el control, y análisis del proceso de la DA son:

- **Contenido en lípidos, proteínas y carbohidratos (LPCH):** Determinará el poder de generación de biogás y metano, así como la velocidad del proceso.
- **Ácidos grasos volátiles (AGV):** Se consideran inhibidores del proceso, pero están presentes en la mayoría de RA.

2. ESTADO DEL ARTE

- **Contenido en sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV):** Ayuda a comprender la evolución del proceso de digestión y si este ha sido completo o parcial.
- **Contenido en Nitrógeno (N), en Carbono (C) y el ratio entre ellos (C/N):** Permite diferenciar un RA de otro y ayuda a determinar los subproductos que se generarán en el proceso.

El efecto que cada uno de ellos tiene sobre el proceso se analizará más en detalle en secciones posteriores.

Dada la variabilidad antes comentada de los RA, caracterizarlos de manera genérica resulta muy complicado, ya que cada zona y cada generador de RA provocará cambios en la composición de este.

2.2 El proceso de Digestión Anaerobia

Durante la degradación anaerobia, la MO contenida en los RA (o en cualquier otro sustrato) se transforma en biogás mediante un proceso en cadena que incluye cuatro etapas fundamentales [97], siendo cada una de ellas una reacción independiente que, para desarrollarse, requiere los productos generados en la etapa previa:

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

El proceso se desarrolla a través de la acción de numerosas especies microbiológicas y bacterias que trabajan de manera sintrófica (el crecimiento de una especie se mejora, o depende de los nutrientes, factores de crecimiento o sustratos generados por otra especie) [98]. Esto significa que el correcto desarrollo del proceso está vinculado a un buen equilibrio y comportamiento sintrófico de las poblaciones microbiológicas existentes.

Una visión general de todas las reacciones que ocurren a lo largo del proceso se incluye en la Figura 2.1, que muestra un esquema simplificado y otro más desarrollado de las reacciones que ocurren, y que se detallan en la sección siguiente (Sección 2.2.1)

2.2.1 Principales reacciones y etapas del proceso de Digestión Anaerobia

2.2.1.1 Hidrólisis (+ Desintegración de la Materia Particulada)

Para degradar completamente la MO de los sustratos, normalmente presentes en forma de LPCH, es decir, en forma de polímeros orgánicos, debe hidrolizarse primero. Esto es reducir las grandes macromoléculas que son los polímeros orgánicos a compuestos más sencillos como monosacáridos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga (AGCL). Este proceso recibe el nombre de hidrólisis. Se trata de una reacción extracelular llevada a cabo por enzimas facultativas que se adsorben a las paredes y superficie del sustrato [99, 100].

Tabla 2.1: Composición de residuos alimentarios presentados por diversos autores

Tipo de Residuo y Origen	Composición de los Residuos Alimentarios										Referencia
	ST [%]	SV [%]	Pro [%]	Líp [%]	CarbH [%]	AGV [%]	C [%]	N [%]	C/N Ratio		
Residuo doméstico separado en origen											[82]
Carne y hueso			70-75	23-30	1						[83]
Pescado y espinas			75,6	20,2							[84]
Huevo y cáscara			35	32	2						[85]
Lácteos y derivados			25-35	20-45	53						[85]
Fruta			4	2	83						[86]
Vegetales			27	1,4	27						[87]
Fraciones separadas de FORSU											
Residuo animal cocinado		33,3	54,4	35,7	9,9						
Residuo vegetal cocinado		13,4	21,6	19,4	57,6						[88]
Residuo animal crudo		38,6	59,8	27,2	13						
Residuo vegetal crudo		10,8	19,4	11,1	69,4						
FORSU en Suecia		90,8	18,2	20	29,4	0,35	50	2,8	17,85		[89]
Fraciones separadas de FORSU en Dinamarca											
Residuo Animal	41	84	12	25	52*						[55]
Residuo Vegetal	24	93	5	14	53*						
Residuo Alimentario		29,3	26,6	35	32,5		48,4	3,8	12,7		[90]
Residuo Alimentario	18,1	17,1		23,3	61,9						[91]
Residuo Alimentario	23,1	21,0				56,1	2,3	24,5			[92]
Residuo Alimentario para DA	30,9	26,35				46,8	3,54	13,2			[67]
Residuo de cocina	24	23,2	15	23,9	55,2	54	2,4	22,5			[93]
Residuo alimentario	23,2	21,7	2,9	6,5	13,7						[94]
FORSU de bioresiduo municipal	20	18	30	4,4	10,7			17			[95]
Residuo Alimentario	16,7	15,3	2,4	1,4	1,4			11,5			[96]

Nota *: Sólo se consideran los carbohidratos fácilmente biodegradables.

2. ESTADO DEL ARTE

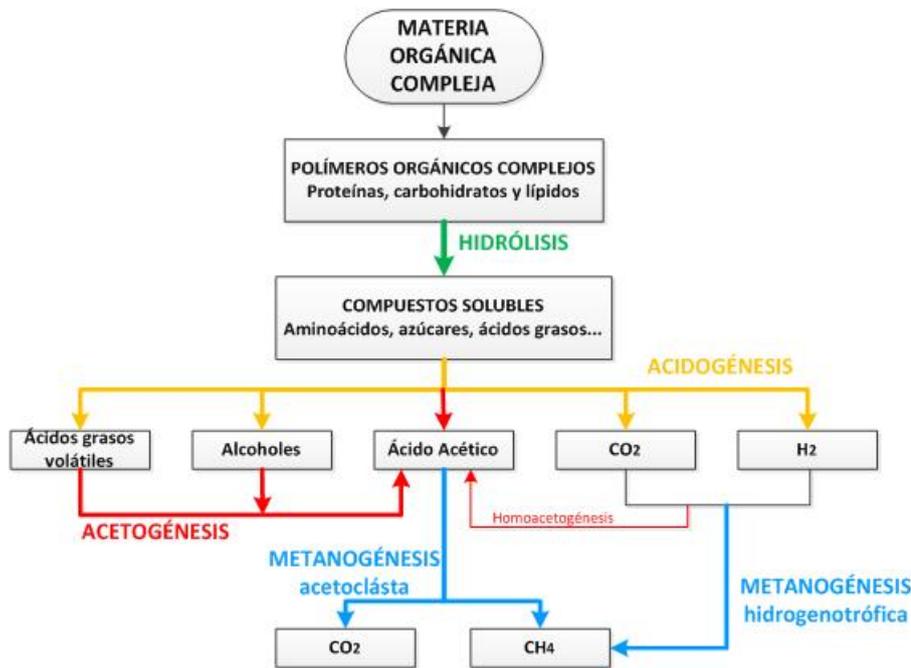


Figura 2.1: Proceso de Digestión Anaerobia Simplificado y Expandido

La mayor parte de la MO se presenta en forma particulada como Materia Orgánica Particulada (MOP), como es el caso de los RA, que se presentan en partículas de tamaño determinado y no como los polímeros orgánicos listos para solubilizar. Durante la hidrólisis, la MOP debe desgranarse en monómeros sencillos y solubles para su incorporación a las reacciones intracelulares posteriores (acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis).

Por ello debe existir una fase previa que desagregue la materia particulada en LPCH fácilmente accesibles, exponiendo al máximo la superficie de contacto para que las enzimas, posteriormente, los transformen en monosacáridos, azúcares y AGCL. Esta fase previa a la hidrólisis es la fase de desintegración, que no necesariamente es una etapa enzimática, puede ser incluso una etapa física y externa al proceso.

Por tanto, la hidrólisis como tal se compone realmente de dos procesos, que suelen ocurrir de forma simultánea:

- 1.a. Desintegración de la MOP en LPCH fácilmente accesibles.
- 1.b. Hidrólisis, propiamente enzimática, de los LPCH para transformarlos en monómeros sencillos y fácilmente solubles.

Ya que estas dos etapas suelen ocurrir simultáneamente, se incluyen en una única cinética de reacción. Es decir, a nivel práctico, la hidrólisis tiene realmente dos fases, siendo la desintegración la primera y la que define y marca la velocidad de proceso y la velocidad a la que la MOP se convierte en un sustrato asimilable para las reacciones intracelulares posteriores.

2.2.1.2 Acidogénesis

Una vez completada la hidrólisis, los monómeros sencillos obtenidos de esta pasan a transformarse en AGV y otros subproductos, mediante la reacción de acidogénesis. Se obtienen AGV (fundamentalmente ácidos acético, propiónico, y butírico) junto con gases como NH_3 , CO_2 y H_2 y pequeñas porciones de alcoholes, aldehídos y cetonas. La acidogénesis es una reacción intracelular desarrollada por bacterias fermentativas.

2.2.1.3 Acetogénesis

Los productos obtenidos de la acidogénesis se transforman mediante acetogénesis en Acetato, CO_2 y H_2 , los cuales son los productos necesarios para ser transformados en metano. La acetogénesis es una reacción intracelular llevada a cabo por bacterias acetogénicas.

2.2.1.4 Metanogénesis

Finalmente, en la etapa de metanogénesis, las bacterias metanogénicas transforman los ácidos grasos de cadena corta, alcoholes y gases (CO , CO_2 y H_2) en metano (CH_4). Esto puede ocurrir vía metanogénesis acetoclasta o metanogénesis hidrogenotrófica. En el primer caso, la metanogénesis acetoclasta utiliza únicamente el acetato para transformarlo en metano. Por su parte, la metanogénesis hidrogenotrófica utiliza el H_2 y CO_2 . Además, los carbinoles (metanoles) y el CO también pueden ser transformados en metano [101].

La metanogénesis se produce a través de una reacción intracelular desarrollada por bacterias metanogénicas. Es decir, únicamente una familia de microorganismos utiliza numerosos productos intermedios para transformarlo en metano. Teniendo en cuenta que los metanógenos son los microorganismos más estrictamente anaerobios del proceso (el crecimiento bacteriano sólo ocurre bajo potenciales red-ox inferiores a -330 mV), se revela como la fase más delicada y compleja de todas.

2.2.2 La hidrólisis como etapa limitante de la Digestión Anaerobia

Cuando un proceso se desarrolla como resultado de varias reacciones en cadena (por ejemplo la DA), generalmente una fase se produce a una velocidad más lenta que otras y suele considerarse la etapa limitante del proceso [102, 103].

En el caso de la DA, la hidrólisis (+ desintegración) se considera la etapa limitante, ya que es la primera de las etapas. Su desarrollo va íntimamente ligado a la naturaleza del sustrato, su tamaño y lo particulado que esté, la temperatura, el pH y la carga orgánica de entrada al reactor [104].

Al ser la hidrólisis una reacción extracelular en la que las enzimas se adsorben sobre la superficie del sustrato [105], se requiere un buen contacto e interacción entre sustrato e inóculo [90]. Si la superficie disponible en el sustrato para que se adhieran las enzimas es suficiente, la hidrólisis evoluciona de manera favorable y por tanto el proceso en cadena y sus respectivas reacciones (acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) se desarrollan de una manera homogénea y fluida, resultando en una mayor producción de biogás, y con más contenido en metano [106, 107, 108].

2. ESTADO DEL ARTE

Todo ello hace de la hidrólisis la etapa limitante (y también la velocidad limitante), al ser la responsable del correcto desarrollo de las etapas posteriores y por tanto de la generación de biogás [109, 110, 111].

Los parámetros de influencia en el desarrollo de la hidrólisis y su velocidad son fundamentalmente (a) temperatura, (b) pH, (c) estructura del sustrato y (d) tamaño de partícula.

2.2.2.1 Temperatura y pH

El efecto global de la temperatura en la hidrólisis se debe a la combinación de la cinética de reacciones enzimáticas, el crecimiento microbiológico y la solubilidad del sustrato [112]. Se ha invertido mucho esfuerzo e investigación en determinar las constantes cinéticas del proceso de DA [113, 114, 115]. Normalmente se considera una cinética de primer orden que se incrementa con la temperatura [100].

Las cinéticas de primer orden y sus variaciones se estiman normalmente por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-\Delta G^*}{R \cdot T}} \quad (2.1)$$

Dónde k representa la constante cinética (de hidrólisis en este caso), A la constante de Arrhenius, G^* y R la energía de activación estándar y la constante de los gases perfectos, respectivamente, y finalmente T la temperatura del proceso.

De manera que, un aumento de temperatura provoca un incremento en la constante de hidrólisis y en su velocidad.

Por su parte, el pH juega un papel importante y complejo, ya que en la hidrólisis intervienen numerosas enzimas diferentes, cada una con un pH óptimo para su crecimiento. El efecto neto del pH en la hidrólisis recae en encontrar un pH óptimo para el correcto crecimiento y actividad de toda la población [110].

2.2.2.2 Estructura del sustrato

La estructura del sustrato y su accesibilidad por parte de los microorganismos es un parámetro clave para el desarrollo de la hidrólisis: Un sustrato disuelto o fácilmente soluble siempre será más hidrolizable que un sustrato particulado.

Los residuos particulados con estructura porosa son más fácilmente hidrolizables que los residuos con estructura compacta. Por ejemplo, en términos de RA, los residuos de fruta (cuya estructura es porosa y su composición está dominada por carbohidratos simples) son más fácilmente hidrolizables (pueden solubilizar más fácilmente en agua y estar más disponibles para los microorganismos) que los residuos cárnicos (sin apenas porosidad en su estructura exterior y dominados por compuestos más complejos como proteínas) [116].

La accesibilidad del sustrato puede ser modificada mediante reacción física (aumentado la porosidad y superficie disponible) o mediante reacción química (formando complejos con otros componentes).

Por ejemplo, las proteínas se ven afectadas por la presencia ácidos húmicos [117], y la celulosa (perfectamente accesible para la biodegradación) si se mezcla con lignina reduce su degradabilidad hasta en un 25 % [118].

2.2.2.3 Tamaño de partícula

El tamaño de la partícula de sustrato está directamente relacionado con la superficie de contacto con el inóculo [106, 119]. Si el tamaño de la partícula aumenta, la superficie de contacto total se reduce y el espacio disponible para que las enzimas se adsorban se minimiza. Se requiere un buen contacto entre inóculo y sustrato ya que los procesos enzimáticos (como la hidrólisis) son reacciones extracelulares que se benefician cuanto mayor sea la superficie disponible para la adsorción [90, 103]. Esto puede significar que, bajo un exceso de enzimas hidrolíticas, el tamaño de partícula puede ser un factor limitante [120].

Por norma general, las partículas pequeñas presentarán una superficie disponible mayor, el desarrollo del proceso de DA será más rápido y efectivo, y la generación de biogás se incrementará [121]. Sin embargo, una reducción excesiva del tamaño de partícula puede llevar a una sobreestimulación de la hidrólisis, y consecuentemente de la acidogénesis, que producirá una acumulación excesiva de AGV y NH_3 , ambos inhibidores del proceso anaerobio.

2.2.3 Parámetros que afectan al proceso de Digestión Anaerobia

La DA es un proceso extremadamente complejo que debe producir, de manera simultánea, un proceso en cascada en el que varios etapas no simultáneas producen sustratos para provocar la siguiente reacción. Para que todo ello pueda desarrollarse de manera simultánea se requiere un ambiente estable para asegurar el correcto crecimiento y desarrollo de todas las familias microbiológicas que intervienen. Por tanto, es muy importante mantener todos los parámetros y factores de influencia en el proceso dentro de su rango correcto, asegurando así un desarrollo apropiado y estable de la DA.

2.2.3.1 Temperatura

La temperatura es uno de los parámetros más significativos. Influye directamente sobre la actividad microbiológica, especialmente en la actividad de enzimas y co-enzimas responsables de las reacciones extracelulares de hidrólisis, en la generación de metano y en la calidad del digestato [99, 100, 122].

Las bacterias y microorganismos anaerobios pueden desarrollarse en condiciones psicrófilas (2-25 °C), mesófilas (30-40 °C) y termófilas (50-70 °C). Se ha descrito un cuarto rango, distinto a los tres tradicionales: el rango hipertermófilo, que supone temperaturas mayores de 65 °C, usualmente 65-70 °C [123].

Por norma general, el desarrollo de la DA aumenta con la temperatura (Figura 2.2), así como la tasa de crecimiento microbiológico, la tasa metabólica y la tasa de producción de metano [124, 125].

2. ESTADO DEL ARTE

Tabla 2.2: Rangos óptimos de temperatura para el crecimiento de bacterias metanogénicas

	Rango de temperatura [°C]
Psicrófilas	2 - 25
Mesófilas	30 - 35
Termófilas	50 - 60
Hipertermófilas	>65

Algunos autores [126] apuntan a que la DA en condiciones termófilas produce el doble de biogás que aquella que ocurre en condiciones psicrófilas. Además, en condiciones termófilas, el proceso se ve menos afectado por la inhibición del amoníaco [127].

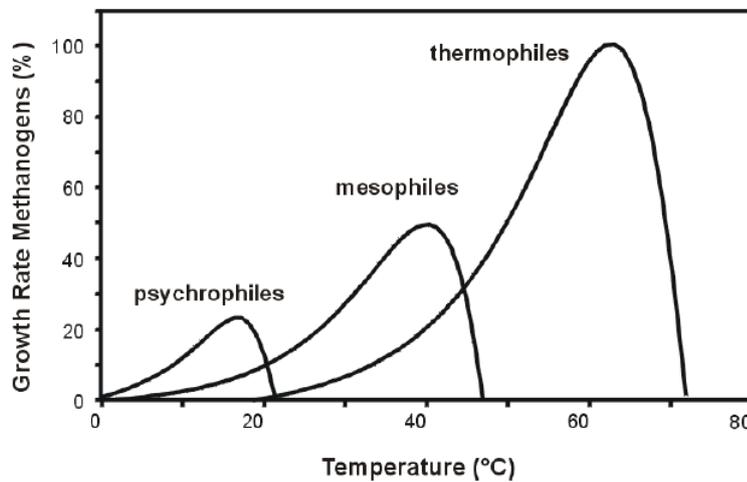


Figura 2.2: Efecto de la temperatura en la cinética del crecimiento de las poblaciones metanogénicas. Fuente [126].

Pese a ello, el trabajo a altas temperaturas representa algunas desventajas. Mientras que las reacciones endógenas (acetogénesis) se benefician, las reacciones exergónicas (metanogénesis) ralentizan su desarrollo. Algunos autores [128] han demostrado como ocurren las reacciones en función de la temperatura de operación:

- En condiciones mesófilas, el 70 % del biogás se generaba vía metanogénesis acetoclástica y el resto por medio de la metanogénesis hidrogenotrófica.
- En condiciones psicrófilas la totalidad del metano provenía de la metanogénesis acetoclástica, ya que el H_2 se oxidaba y transformaba, junto con el CO_2 , en acetato, y posteriormente en metano.
- En condiciones termófilas, las bacterias homoacetogénicas son capaces de transformar acetato en H_2 y CO_2 (en dirección opuesta), generando el metano prácticamente en su totalidad por vía metanogénesis hidrogenotrófica.

Además, la sensibilidad a cambios bruscos de temperatura también se incrementa con esta. De esta manera las bacterias mesófilas son capaces de soportar variaciones de temperatura de 2-3°C,

mientras que las termófilas únicamente asimilan cambios por valor inferior a 1°C [123].

2.2.3.2 Ácidos Grasos Volátiles y pH

Los AGV comprenden mayoritariamente el acético, propiónico, butírico y valérico. Son subproductos generados en las fases de acidogénicas, que se transforman en última instancia en CH_4 y CO_2 . Los AGV juegan entonces un papel importante al ser clave para el correcto desarrollo de la metanogénesis y proporcionarle los productos necesarios [129], pero un exceso de AGV puede provocar variaciones de pH e inhibiciones del proceso [130].

El pH es otro parámetro importante ya que un correcto desarrollo de la DA requiere un ambiente estable de pH. Los microorganismos anaerobios requieren un pH diferente para su crecimiento. Las bacterias fermentativas optimizan su crecimiento a pH 4 - 8,5, mientras que el rango óptimo para las bacterias metanogénicas es de 6,5 - 7 [131]. Conseguir un correcto ambiente de pH es esencial para asegurar la estabilidad del proceso.

Los AGV y el pH están íntimamente relacionados. Un exceso de AGV puede provocar una caída drástica del pH, acelerando las fases acidogénicas y retardando las fases metanogénicas, llegando incluso a colapsar la DA.

La relación AGV-pH no es unidireccional, es decir, los AGV también se ven afectados por el pH. En condiciones de pH bajo la mayoría de AGV presentes serían acético y butírico, mientras que en condiciones de pH superiores a 8, los AGV dominantes serían el acético y el propiónico [132].

Por todo lo anterior, controlar el pH del proceso es un método simple y sencillo, pero a la vez eficaz y necesario [133, 134].

2.2.3.3 Contenido en Carbono y Nitrógeno, Ratio C/N

Para asegurar un crecimiento correcto de las poblaciones anaerobias se requiere un balance óptimo de nutrientes. De esta manera se necesita un balance correcto entre C y N, comúnmente expresado en forma del ratio C/N.

Este ratio óptimo depende del tipo de sustrato e inóculo empleados en la DA. Para el caso de codigestión de RA y FD, se suele situar entre 20 y 30 (C/N) [135]. Por ejemplo, en el caso de [136] y [137], un ratio C/N de 27 optimizaba la producción de metano. Si se trabaja con Estiércol Bovino (EB) en vez de con FD [35], el ratio óptimo se sitúa en 15,8 (C/N).

2.2.3.4 Nitrógeno amoniacal

El nitrógeno amoniacal (NA) se forma durante la degradación de compuestos ricos en nitrógeno [138], como las proteínas [139], provocando la generación de amoniaco NH_3 como gas libre, y amonio NH_4^+ atrapado en el fango y digestato. El NA y el ratio C/N están directamente relacionados, ya que altos contenidos de N provocan la acumulación de NA durante el proceso (pudiendo llegar a inhibir el proceso) [140], mientras que el C tiene un efecto positivo anulando la inhibición causada por el NA [136, 141].

2. ESTADO DEL ARTE

El NA puede actuar de dos maneras [142]:

- Efecto positivo del NA: Como tampón o *buffer*, compensando el efecto de acidificación de los AGV [143, 144], es decir, aumentando el pH en caso de acidificación, y por tanto consolidando y favoreciendo la producción de biogás y metano.
- Efecto negativo del NA: Como inhibidor del crecimiento bacteriano, especialmente el de los metanógenos acetoclastas. De esta manera el acetato no se transforma en metano, se acumula y causa acidificación con la consecuente inhibición del proceso [145, 146, 147]. Como ejemplo, una alta concentración de NA de 400-5700 mg/l puede producir una inhibición del 56 % de los metanógenos, sin que los acidógenos se vean afectados [148].

El efecto del NA ha sido ampliamente estudiado para encontrar un rango óptimo del límite entre el efecto positivo (como buffer) y negativo (como inhibidor). Un ejemplo de estos estudios [149], situó el límite en 2 g/l de NA operando en un reactor anaerobio semicontinuo que empleaba RA como sustrato. Por debajo de 2 g/l de NA, este actuaba como buffer manteniendo un pH constante de entre 6.5-7, y por tanto inhibiendo el efecto de acidificación de los AGV. Por encima de 2 g/l de NA, se observó una fuerte inhibición de los metanógenos (la metanogénesis acetoclástica se transformaba en una oxidación de acetato, y la única vía de generación de metano sería la metanogénesis hidrogenotrófica).

El NA también se ve afectado por el pH y la temperatura, variando las concentraciones de amoníaco/amonio [150], tal y como muestra la Figura 2.3. Un aumento de temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio NH_3/NH_4^+ hacia el amoníaco. De igual forma un aumento de pH provoca un desplazamiento del equilibrio NH_3/NH_4^+ hacia el NH_3 , reduciendo la presencia de amonio y aumentando la cantidad de amoníaco libre

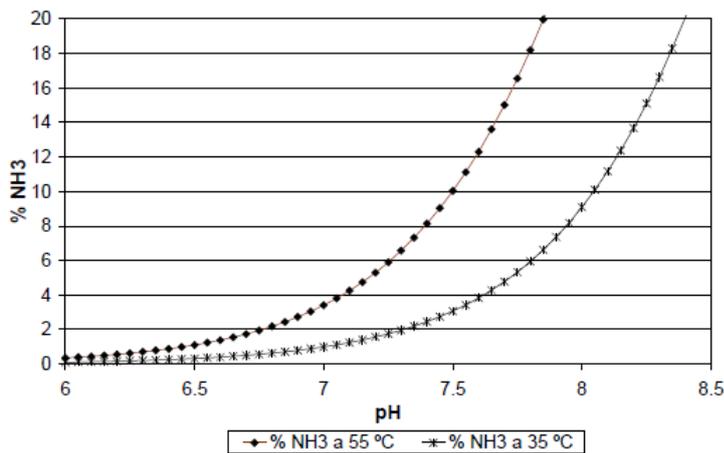


Figura 2.3: Efecto de la temperatura y pH en el equilibrio NH_3/NH_4^+ . Fuente [150].

En definitiva, altos contenidos de NA pueden resultar en una menor producción de gas, emisiones y de amoníaco en el biogás y de amonio en el digestato (haciéndolo menos apto para su valorización como fertilizante) [142, 151, 152, 153]. Esto ha provocado una gran interés en investigación, buscando técnicas para reducir o eliminar el NA, combinando técnicas físicas, químicas y biológicas [142, 154, 155, 156, 157, 158].

2.2.3.5 Ácidos Grasos de Cadena Larga

Los AGCL son el principal subproducto de la degradación anaerobia de los lípidos [159, 160]. Los AGCL son, consecuentemente, convertidos en hidrógeno y acetato durante la acidogénesis vía β -oxidación, y finalmente en metano. Es por ello que algunos autores consideran la acidogénesis también una etapa limitante, junto con la hidrólisis [161].

Los AGCL pueden actuar como inhibidores:

- Un exceso de AGCL provoca la acidificación (caída de pH) del reactor y la consiguiente inhibición del crecimiento de los metanógenos [162, 163, 164].
- los AGCL se adsorben en la membrana o pared celular del inóculo, creando una barrera física que impide el intercambio de sustratos y metabolitos [162, 165, 166].

Además, el efecto inhibitorio de los AGCL es sinérgico (la inhibición causada por una mezcla de AGCL es superior al efecto casado por cada uno de ellos de manera individual) [167].

Por norma general, como será discutido posteriormente en las Secciones 2.3 y 2.2.6 el poder de generación de metano de los lípidos es superior a cualquier otro componente. Sin embargo, en la práctica se intenta evitar por los problemas que acarrea, fundamentalmente por inhibición debida a AGCL y el esponjamiento del fango. Se han desarrollado numerosas estrategias para recuperar la inhibición causada por los AGCL, por ejemplo aumentando el ratio Inóculo/AGCL [166], o usando alimentación discontinua [168].

2.2.3.6 Trazas de metales

Junto con los nutrientes (C, H, O y N), los metales ligeros (Na, K, Mg y Ca) y metales pesados (Cr, Co, Zn y Cu) son necesarios para desarrollar y mantener la síntesis enzimática y la actividad microbiológica [169, 170]. Pese a ello, un exceso de concentración de metales puede llevar a la inhibición de la DA.

En los RA, la concentración de metales pesados es prácticamente insuficiente [91, 171], mientras que la concentración de metales ligeros (generalmente Na, K y Ca) suele tener valores elevados [172], tal y como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Contenido en metales de los residuos agroalimentarios

Contenido en metales de los RA [g/kg-ST]										
S	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn	Cu	Mn	Mo	Referencia
3,4	1,7	0,7	9,6	10,1	0,041	0,032	0,005	0,008	0,00003	[90]

Un exceso de metales pesados provoca inhibición, interrumpiendo las funciones enzimáticas y perturbando la estructura de los microorganismos [145]. Los metales ligeros tienen funciones positivas. El Na crea un ambiente óptimo para los metanógenos a concentraciones de entre 350-400 mg/l [145]. El K puede mejorar la metanogénesis bajo condiciones mesófilas y termófilas. El Ca sin

2. ESTADO DEL ARTE

embargo tiene un efecto controversial. Mientras algunos autores encuentran un límite máximo admisible de Ca, por encima del cuál resulta tóxico (150-300 mg/l) [173, 174]; otros sitúan un efecto positivo del Ca a altas concentraciones (alrededor de 7000 mg/L) [175].

2.2.4 Parámetros de control

A la vista de la complejidad del proceso de DA, y del gran número de parámetros que influyen en él (descritos en la Sección 2.2.3), resulta necesario utilizar una serie de indicadores o parámetros que controlen la estabilidad del proceso.

A pesar de que durante la DA existen numerosos parámetros medibles, no todos proporcionan la fiabilidad necesaria, ni la antelación suficiente, para evitar periodos de inestabilidad.

Los parámetros de control más típicamente utilizados son:

2.2.4.1 Biogás y contenido en metano

La medición del biogás generado, y su contenido en metano, se considera uno de los indicadores más funcionales del correcto desarrollo del proceso. Si la DA se ha desarrollado de manera correcta y sin inhibiciones, se habrá generado una gran cantidad de biogás con alto contenido en metano.

La composición del biogás y su contenido en metano se consideran indicadores más útiles que la propia generación de biogás. Especialmente la proporción CH_4/CO_2 . Por norma general, un contenido en metano del 60 % o más se considera un buen indicador de estabilidad del proceso.

Pese a ello, no es un indicador que pueda predecir con la suficiente antelación cambios en el proceso, al ser el metano el producto final. Además la generación de metano se puede ver afectada por factores intrínsecos como la composición del residuo, que se estudiará más adelante (Secciones 2.2.6 y 2.3).

2.2.4.2 pH

El pH, tal y como se ha estudiado en la sección 2.2.3.2, es uno de los factores que condicionan la evolución de los tratamientos de dos maneras diferentes:

- Estableciendo las condiciones de pH óptimas para el crecimiento simultaneo de bacterias metanogénicas y acetogénicas. (Cuando disminuye el pH en un reactor, la actividad de las acidogénicas se acelera y la de los metanógenos decelera, llegando incluso a cesar).
- Influyendo y determinando el nivel de toxicidad de algunos elementos como el NA y los AGV.

Se trata de un indicar relativamente sencillo y rápido de medir, comparado con otros parámetros [176].

Se considera que un digestor presenta un valor de pH adecuado entre 6,7 - 7,2. Por debajo de 6,5 la actividad de los metanógenos se reduce, cesando a pH más bajos de 5,5. El resto de microorganismos detiene su actividad por debajo de pH 4,5.

2.2.4.3 Alcalinidad

La alcalinidad de un sistema representa la capacidad de prevenir cambios bruscos de pH aprovechando el efecto *buffer* de algunas especies químicas como el NA [176].

De esta manera los sistemas con alcalinidad elevada suponen una mayor robustez y estabilidad del proceso al ser capaces de resistir cambios bruscos de pH. Un descenso de alcalinidad puede deberse a diferentes causas, por ejemplo una acumulación de AGV por el descenso de actividad de los metanógenos.

Se considera un parámetro de control bastante útil, capaz de predecir los cambios de estabilidad, pero con una medida más complicada que la generación de metano y el pH [177].

2.2.4.4 Ácidos Grasos Volátiles

Los AGV son productos que ejercen de balance entre las comunidades acetogénicas y metanogénicas, por lo que son considerados el parámetro de seguimiento más efectivo [178].

Elegir un AGV concreto como indicador del proceso es complicado, ya que cada ácido ejerce una función concreta: Por ejemplo el propiónico aparece tras la vuelta a la normalidad de una alteración por acidificación, mientras que los AGV con cuatro C son indicadores rápidos de variaciones bruscas de pH [179].

El seguimiento de los AGV puede realizarse mediante cromatografía [180]. Sin embargo la medida resulta mucho más compleja que otras técnicas de control como el pH o la monitorización de metano [181, 182, 183].

2.2.4.5 Inhibidores

Existen numerosos compuestos que pueden afectar como inhibidores del proceso de DA por encima de un umbral de toxicidad. Pueden causar efectos reversibles o irreversibles, como una simple desestabilización, o llevar al colapso del proceso.

Su uso como parámetros de control es muy relativa, ya que como se ha estudiado en las secciones previas (Sección 2.2.3), no existe un consenso claro acerca del límite de toxicidad de cada uno. Además, la capacidad inhibitoria no solo depende de su concentración, si no de otros factores como la temperatura, pH o presencia de AGV entre otros.

Los principales inhibidores que pueden emplearse como parámetros de control son:

- Nitrógeno amoniacal.
- Cationes y metales pesados.
- Ácidos Grasos de Cadena Larga.

2.2.4.6 Otros parámetros de control

Además de los parámetros descritos, se pueden emplear y desarrollar otros diferentes a los lógicos o habituales. Por ejemplo uno de ellos es emplear la generación de H_2 . Que aunque su evolución

2. ESTADO DEL ARTE

pueda estar condicionada por agentes externos, puede dar una idea de la rapidez con la que ocurre el proceso:

- Velocidad con la que ocurre y concluye la desintegración+hidrólisis.
- Velocidad de desarrollo de la acidogénesis y acetogénesis.
- Momento en el que ocurre la metanogénesis

La presente tesis empleará, además del pH y la cuantificación de generación de biogás y metano, la generación y evolución del H_2 como parámetro indicador del desarrollo y estabilidad del proceso de la DA.

2.2.5 Parámetros de operación

Los digestores anaerobios pueden operar de modos muy diversos, siguiendo diferentes pautas según determinados parámetros.

La selección de esta pauta de funcionamiento depende en gran medida del sustrato a utilizar y la tecnología.

2.2.5.1 Temperatura

Como se ha mencionado en las secciones anteriores 2.2.3 y 2.2.3.1, la temperatura es un parámetro clave para asegurar el funcionamiento correcto de la DA.

Por norma general, el desarrollo de la AD aumenta con la temperatura (Figura 2.2), así como la tasa de crecimiento microbiológico, la tasa metabólica y la tasa de producción de metano [124, 125].

Pese a ello, el trabajo a altas temperaturas representa algunas desventajas. Mientras que las reacciones endógenas (acetogénesis) se benefician, las reacciones exergónicas (metanogénesis) ralentizan su desarrollo. Además, la sensibilidad a cambios bruscos de temperatura también se incrementa con esta. De esta manera las bacterias mesófilas son capaces de soportar variaciones de temperatura de 2-3°C, mientras que las termófilas únicamente asimilan cambios por valor inferior a 1°C [123].

2.2.5.2 Agitación

Tanto el modo de agitación como la intensidad son cruciales para un buen desarrollo del proceso [184]. La agitación proporciona un buen contacto inóculo sustrato en todo el volumen del reactor, mientras que si no existe agitación, sustrato e inóculo se estratifican, y el volumen efectivo en digestión se reduce [185]. Un exceso de agitación puede resultar negativo al crear un distanciamiento mucho mayor entre las especies microbianas, dificultando el intercambio interespecífico y el sintrofismo [186, 187].

Los sistemas de mezcla son muy diversos y se debe elegir en función del sustrato a digerir. Esta puede hacerse mediante reinyección del biogás producido, recirculación de lixiviado, recirculación del digestato, agitación mecánica, configuraciones de reactor de flujo ascendente UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) entre otros.

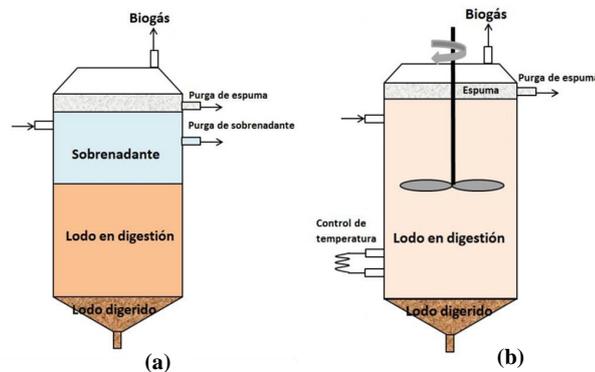


Figura 2.4: Comparativa del efecto de la agitación en reactores sin agitación (a) y agitados (b)

2.2.5.3 Carga Orgánica Volumétrica

La Carga Orgánica Volumétrica (COV) hace referencia a la cantidad de sustrato con el que se alimenta al reactor. Se puede expresar de diversas formas:

- Kilogramos de sólidos volátiles que entran al reactor.
- Kilogramos de DQO que entran al reactor.
- Ratio entre sustrato/inóculo

Este parámetro es especialmente útil y relevante en sistemas continuos o semicontinuos (Se alimentan a lo largo del tiempo). En sistemas discontinuos - batch (se hace una única alimentación inicial) la COV se calcula en función del tiempo de retención, y es más cómodo expresarla en ratio sustrato/inóculo.

Cuanto mayor sea la COV, mayor será la producción de biogás y metano. Sin embargo COV excesivas pueden llevar a una sobreestimulación de la acidogénesis, la acumulación de AGV y la inhibición por estos [179].

La COV se relaciona también con el grado de humedad de trabajo, como se verá en la sección 2.2.5.5, de manera que los sistemas secos son capaces de admitir más nivel de COV.

2.2.5.4 Tiempo de retención

Normalmente se suele hablar de dos tiempos de retención, en función de la fase que se trate:

- Tiempo de retención de sólidos (TRS): Hace referencia al tiempo de residencia del fango, íntimamente relacionado con el tiempo que el inóculo se encuentra en el reactor. Es necesario ajustarlo correctamente para asegurar que los microorganismos se desarrollen lo suficiente y alcancen el estado estacionario.
- Tiempo de retención hidráulico (TRH): Hace referencia al tiempo de residencia de la fase líquida en el reactor, y afecta igualmente a la eficiencia del proceso.

2. ESTADO DEL ARTE

En sistemas de digestión seca o de digestión en discontinuo (batch) existe una única fase en el reactor, de manera que $TRS = TRH$ y se habla únicamente de Tiempo de Retención (TR), que en cualquier caso debe asegurar una completa degradación del sustrato y el desarrollo correcto de los microorganismos hasta su fase estacionaria.

2.2.5.5 Humedad

La biometanización tiene lugar en la fase líquida del medio, por ello el contenido en humedad es un factor muy influyente en la evolución del proceso, ya que existe un límite de humedad por debajo del cual el proceso de DA se limita.

A bajos niveles de humedad la hidrólisis se limita y se ralentiza el transporte de los AGV de la zona acidogénica a la metanogénica (al ocurrir esto en la fase líquida). Es por ello que un contenido bajo en humedad permite operar a altos niveles de COV, que en condiciones de humedad estándar o altas habría provocado inhibición por acumulación de AGV.

El nivel de humedad determina el tipo de tecnología o reactor a emplear, que se describe en la sección siguiente 2.2.5.6.

2.2.5.6 Tipo de reactor

Existen tres tipos fundamentales de reactores [188]:

- Reactores batch o discontinuos: El reactor se alimenta una única vez, se desarrolla todo el proceso en una etapa, y cuando ha concluido se vacía y se vuelve a iniciar.
- Reactores continuos o semicontinuos en una etapa: El reactor se alimenta de manera continua o intermitentemente con sustrato, se purga el exceso de biomasa periódicamente y se realiza todo el proceso de DA en una única etapa.
- Sistemas bi-fase: Se trata de sistemas en los que se separan las fases ácidas y metánicas, cada una en un reactor aislado [189].

Los sistemas mayoritarios son los sistemas en una sola etapa, bien continuos o en discontinuo, representando el 95 % de todas las plantas de biometanización de Europa [190]. Dentro de estos, los reactores discontinuos son más fáciles de operar al ser su configuración menos compleja, además de requerir menos espacio y presentar costes de mantenimiento más bajos [135].

Una forma habitual de clasificar los sistemas de metanización es en función de su grado de humedad, y por tanto del contenido en sólidos totales que presentará el reactor:

- Digestión húmeda: <10 % ST.
- Digestión semi-seca: 10-20 % ST.
- Digestión seca: 20-40 % ST.

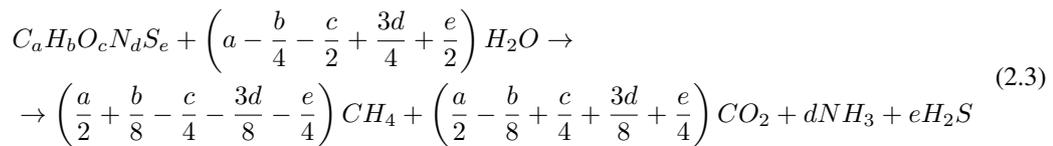
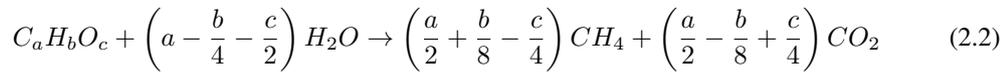
La digestión seca permite unos volúmenes de trabajo menores y puede trabajar con COV elevadas. Sin embargo el proceso de digestión húmeda es más estable y más fácilmente homogeneizable aunque necesite trabajar con menos COV [191, 192, 193].

2.2.6 Influencia del tipo de sustrato (residuo) de entrada

El tipo de sustrato a digerir influye, lógicamente, de una manera muy significativa en el proceso de DA y en el nivel y calidad de biogás generado. También puede influir en el proceso y su estabilidad, en caso de que se degrade provocando inhibidores de la actividad de los metanógenos como el NA o AGCL.

Cualquier residuo orgánico difiere enormemente en su composición de otro. Su potencial de degradación anaerobia, y por tanto el potencial de generación de biogás y metano puede estimarse de manera teórica a través de su composición.

La biodegradabilidad o potencial de metanización se puede estimar a través de las ecuaciones de biodegradación de compuestos orgánicos. Si la composición del residuo se desgrana en su contenido en LPCH, se puede obtener un potencial metanogénico (producción de metano) teórico. Para ello se emplean las ecuaciones de Buswell-Muller [194] y Boyle [195]:



De acuerdo con este procedimiento, para obtener el potencial teórico de metanización es necesario conocer la composición química de los LPCH. Se obtiene así el máximo ratio de generación de biogás y su composición teórica. Siempre asumiendo que se digiere la totalidad del sustrato y este se transforma por completo en biogás. Si bien esto no es cierto ya que usualmente la digestión es incompleta, y entre un 3-10 % del sustrato termina convirtiéndose en biomasa pero no en biogás [196].

A continuación se muestra la composición química de los LPCH (Tabla 2.4) y la producción y composición teóricas del biogás (Table 2.5) calculadas por el método antes descrito.

Tabla 2.4: Composición química de lípidos, proteínas y carbohidratos

	C	H	N	O	S	Referencia
	[% en peso]					
Lípidos	76	12	-	12	-	
Proteínas	46	5	18,5	30	0,5	[83]
Carbohidratos	40	7	-	53	-	

Existe un método sintetizado para la obtención de la composición teórica del biogás. Este emplea el número de oxidación medio de los átomos de carbono (NMOC) de cada molécula del compuesto. Con ello se realiza una estimación teórica del porcentaje en metano que contendrá el biogás resultado de su digestión [197]. En la Figura 2.5 se representa la composición esperada del biogás para cada compuesto orgánico simple. Como se aprecia, es de esperar que los residuos más ricos en grasa

2. ESTADO DEL ARTE

Tabla 2.5: Producción y composición teóricas de biogás, calculadas usando las fórmulas de Buswell-Mueller (2.2) y Boyle (2.3).

	Producción teórica de biogás		Composición teórica de biogás		Referencia
	[L _N /kg-ST]		[% CH ₄ vol.]	[% CO ₂ vol.]	
Lípidos	1390		72	28	[196]
Proteínas	800		60	40	
Carbohidratos	750		50	50	

proporcionen un biogás con mayor contenido en metano, seguidos por las proteínas y carbohidratos. Pese a tener la tasa de generación de metano más alta, la degradación de los lípidos es más lenta, al ser menos accesibles por las enzimas y/o microorganismos. Por su parte, la degradación de los carbohidratos sucede más rápidamente.

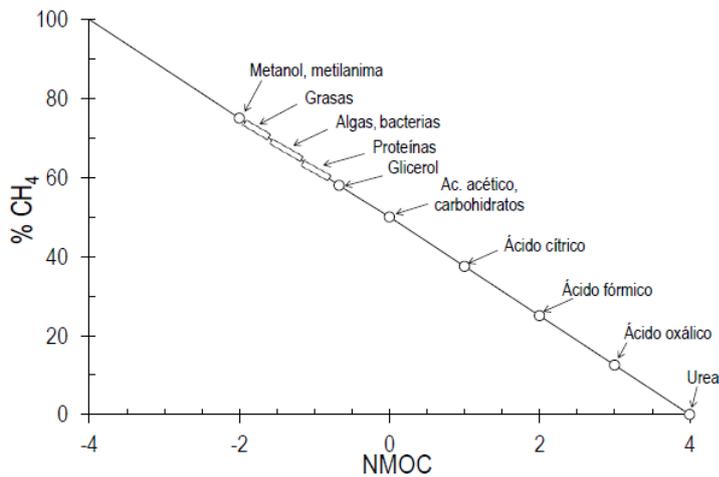


Figura 2.5: Composición estimada del biogás resultado de la digestión anaerobia de compuestos orgánicos, según el método de NMOC. Fuente [197].

2.2.6.1 Degradación de Lípidos

Los lípidos ($CH_3(CH_2)_nCOOH$) son el componente orgánico que, por norma general [198] se degrada en glicerol glicerina y AGCL para ser posteriormente transformados en AGV. Los lípidos son aquellos compuestos que más producción teórica de biogás presentan. Esto se debe a su alto contenido en carbono (típicamente C:16 - C:18), proporcionando 1390 NI por cada kilogramo de sólidos totales. De este biogás, el 72 % es CH_4 .

Pese a esta gran generación, los lípidos requieren largos TR por su lenta biodegradabilidad [61]. Además un exceso de lípidos puede provocar inhibición por la acumulación de AGV y AGCL [101] desprendidos durante su degradación acidogénica, que provocan la aparición de productos tóxicos para los metanógenos [168].

2.2.6.2 Degradación de Proteínas

Las proteínas ($C_aH_bO_cN_dS_e$) se consideran la encapsulación del nitrógeno, y por ello es de esperar que en su degradación se transformen en péptidos y aminoácidos, para finalmente transformarse en AGV [198]. Son, además, los compuestos que presentan una conversión en biogás más rápida que los lípidos, pero inferior a la de los carbohidratos. La generación teórica de biogás es de 800 NI por cada kilogramo de ST digerido (superior al poder de generación de biogás de los carbohidratos pero inferior al de los lípidos). El contenido en metano de este biogás es de 60 % (de nuevo ligeramente inferior al de los lípidos, y ligeramente superior al de los carbohidratos). Las proteínas pueden presentar de formas muy diversas, y si están se encuentran poco oxidadas, el contenido en metano puede llegar a alcanzar el 70 %.

Las proteínas son compuestos que contienen N y S (la mayor parte contienen un grupo amina $-NH_2$) [60], por ello no sólo desprenden metano y dióxido de carbono, sino que el biogás contiene también NA (NH_3/NH_4^+) y H_2S . La formación de NA puede ser beneficioso si se aprovecha el efecto buffer en el pH, pero un exceso de NA puede provocar la inhibición del proceso [199], como se ha estudiado en la Sección 4.2.1.4.2.

2.2.6.3 Degradación de Carbohidratos

Los carbohidratos ($(CH_2O)_n$) muestran la velocidad de biodegradación más rápida, pero la producción de biogás inferior, de 750 NI por cada kilogramo de ST digerido. Este biogás contendrá un 50 % de metano.

Durante la degradación anaeróbica se transforman en sacáridos y azúcares, que en un último momento se transformarán en AGV [198]. La degradación de carbohidratos no supone ningún problema mayor, a excepción de los azúcares simples, cuya degradación provoca AGV que pueden acumularse [60].

2.3 Mono-Digestión anaerobia de residuos alimentarios

Mono-digestión anaerobia significa que el sustrato (RA en este caso) se trata, únicamente, con el inóculo. Los RA son un sustrato muy adecuado para la DA por su composición, alto contenido orgánico y alto contenido de humedad. Haciendo así de la DA uno de los tratamientos más aptos para la gestión de los RA.

El poder de metanización de los RA puede estimarse, de manera teórica, a través de su contenido en LPCH, tal y como se ha explicado en la sección 2.2.6. Sin embargo, a nivel práctico aparecen una serie de detalles y diferencias que merecen mencionarse.

Los residuos ricos en carbohidratos son los que más rápidamente se degradan, pero tienen un potencial de metanización ligeramente inferior. En términos de RA serían residuos de fruta y verdura (peladuras, producto no apto para la venta, producto descartado o producto degradado) y residuos de la industria del azúcar y alcoholeras. Sus carbohidratos son fundamentalmente azúcares simples y disacáridos [60]. Pese a ser los más estables desde el punto de vista operacional, un exceso de azúcares simples en su composición puede resultar en la generación y acumulación de AGV, con

2. ESTADO DEL ARTE

Tabla 2.6: Biodegradabilidad de residuos agroalimentarios a través de experiencias de mono-digestión

Experiencias de Mono-Digestión de Residuos Alimentarios			
Sustrato	Condiciones de operación	Generación de metano [ml_{CH_4}/g_{SV}]	Referencia
RA		234	[200, 201]
RA		234	[202]
RA	Bi-fase	546	[203]
RA	Escala real	399	[204]
RA	Batch	510	[35]
RA animal	Batch	500	[88]
RA vegetal		400	
RA animal	Batch	500	[55]
RA vegetal		400	

su correspondiente inhibición [60]. En la práctica, combinarlos con sustratos de baja carga orgánica [135, 205] equilibra las condiciones de trabajo y mejora la producción de biogás [206].

Los residuos ricos en proteínas tienen una velocidad de conversión y un potencial de metanización intermedia. Son relativamente fáciles de biometanizar, sin embargo, dado que las proteínas son los únicos compuestos orgánicos que contienen N y S, en su degradación se desprende NA. Un excesiva carga de proteínas puede suponer la acumulación de NA, acarreado la inhibición y la peor adecuabilidad del digestato como fertilizante. Ejemplos de residuos ricos en proteínas serían residuos cárnicos, de matadero, estiércol o gallinacea [199]. Para evitar los problemas derivados de la acumulación de NA se requiere ajustar correctamente el ratio C/N mezclándolo con otro tipo de sustratos, aumentando el nivel de carbono.

Los residuos ricos en lípidos son aquellos cuyo potencial de generación de biogás y metano es el más elevado, sin embargo su rapidez es ligeramente inferior al resto. En términos de RA serían residuos de matadero, aguas residuales, restos de lácteos, aceites desechados, residuos de molienda. Una COV excesiva de este tipo de productos puede llevar a la generación descontrolada de AGCL, con su correspondiente acumulación e inhibición por efecto de caída de pH o por su adsorberse sobre las paredes celulares e impidiendo la transferencia entre sustratos [112, 207, 208, 209]. Este impedimento de la transferencia de masas provoca inhibición en la hidrólisis y cualquier proceso microbiológico, que a nivel técnico se traduce en formación excesiva de espumas y esponjamiento del fango [210].

La biodegradabilidad de los RA ha sido ampliamente estudiada, como se muestra en la Tabla 2.6. La mayor parte de los estudios han demostrado que la digestión de RA no es suficiente por si sola y se limita debido a la falta de nutrientes (N y P), trazas de metales y la inhibición creada por la acumulación de NA y AGV resultado de la degradación de lípidos y proteínas [202?].

Estos problemas pueden resolverse con modificaciones en el digestor (recirculación de nutrientes o incrementos de temperatura) [211, 212], o con una solución más simple y completa: **La co-digestión** (Sección 2.4).

2.4 Co-Digestión anaerobia de residuos alimentarios con diferentes sustratos

La co-digestión anaerobia (CoAD) puede definirse como el tratamiento simultáneo de varios sustratos, en el mismo tiempo, en el mismo digestor, y mediante degradación por el mismo inóculo.

La mono-digestión de RA es una solución factible para su tratamiento y gestión. Sin embargo, no se aprovecha todo el potencial de metanización, y dadas las características del sustrato puede aparecer inhibición (Sección 2.3). La principal de estas razones puede ser una falta de buen balance de nutrientes entre los componentes orgánicos (LPCH), falta de elementos traza (Fe, Zn...) combinados con un exceso de macronutrientes (Na, K, Ca...) y un ratio C/N no óptimo por exceso de nitrógeno [35, 91, 92, 213].

La CoAD de RA trata el RA con otro tipo de sustrato de diferente naturaleza, por ejemplo FD [200], con Estiércol Ganadero (EG) [35], AR [91], residuo de cosecha [66], incluso purines [214], con el fin de balancear los nutrientes, mejorar los parámetros y proveer un ambiente estable para los microorganismos anaerobios [215, 216, 217].

Frente a la DA simple, la CoAD presenta efectos positivos, tanto desde el punto de vista de proceso y estabilización hasta económicos:

1. Incremento de la actividad metanogénica, por efecto sinérgico de los sustratos.
2. Mejora de la estabilidad del proceso por la complementariedad de sustratos, debida a varios factores:
 - Mejora del ratio C/N.
 - Dilución de inhibidores.
 - Incremento del efecto buffer.
 - Balance de nutrientes.
 - Suplementación de elementos traza.
 - Incremento de la humedad de los sustratos.
3. Incremento del total de COV que pasa a ser digerida.
4. Enriquecimiento del metano.
5. Mejora de la calidad del digestato y su mejor adaptabilidad como fertilizante.
6. Mejora de la viabilidad económica y técnica.

La principal ventaja de la CoAD es la sinergia creada entre sustratos en términos de producción de biogás y contenido en metano. Esto significa que el biogás creado al digerir dos sustratos simultáneamente puede ser mayor que la suma de cada mono-digestión ($AB \gg A + B$). De hecho la CoAD puede conllevar un incremento en la generación de biogás desde el 35 % hasta el 400 %, si se compara con cada mono-digestión [218, 219]. Dependiendo del tipo de sustrato y co-sustrato,

2. ESTADO DEL ARTE

y en función de su ratio de combinación la sinergia puede ser mayor o incremental, y puede darse en términos de incremento de producción de biogás, o en incremento de contenido en metano [219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226].

Los RA pueden emplearse como co-sustrato o como sustrato principal. En cada caso influyen de manera diferente, provocando efectos diferentes, beneficiando el balance de nutrientes, el ratio C/N o diluyendo inhibidores.

Si los RA se emplean como so-sustrato, el sustrato principal suele ser, típicamente, FD o estiércol ganadero (EG). Estos dos (FD y EG) suelen estar caracterizados por un ratio C/N bajo, que provoca la acumulación de amonio y la consecuente inhibición. Añadir RA incrementa el ratio C/N, diluye el posible amonio formado, genera más metano por el aumento de C, además de existir menos N disponible para degradarse en amonio [202]. Estas pequeñas cantidades de NA formadas, en vez de acumularse, aprovechan el efecto buffer (ver secciones 4.2.1.4.2 y 2.2.3.3) [227]. La adición de RA también provoca la dilución de inhibidores presentes en los FD y EG, como metales pesados y patógenos. Además, el sustrato principal se ve beneficiado al tener un mayor rango de actividad como buffer, siendo así capaz de amortiguar problemas de pH bajo, como la acumulación de AGV y AGCL producidos en la biodegradación de MO, especialmente aquella rica en lípidos [191, 228].

El uso de RA como sustrato principal implica utilizar un co-sustrato capaz de amortiguar las inhibiciones de la degradación de RA, y aumentar el nivel de metano generado. Como se ha indicado en las secciones previas 2.3 y 2.2.6, la actividad metanogénica durante la biodegradación de RA se ve frecuentemente inhibida por la acumulación de AGV y AGCL al digerir sustratos ricos en lípidos y carbohidratos, por la falta de nutrientes (N y P) e incluso por la falta de elementos traza. Los RA se han tratado tradicionalmente con sustratos lignocelulósicos como residuo de cosecha, lixiviados de RSU, la FORSU, aguas residuales urbanas o industriales, FD, residuo de matadero y EG [19].

Cada uno de estos co-sustratos provoca una sinergia por causa diferente. Los residuos lignocelulósicos aumentan el ratio C/N y la producción de biogás. Además ralentizan la hidrólisis dada su baja biodegradabilidad, y por tanto reducen el riesgo de inhibición por acumulación de AGV, proporcionando estabilidad y una mayor generación de metano [229, 230]. Los lixiviados de FORSU y aguas residuales (AR) diluyen el alto contenido lipídico de los RA, y suplementan nutrientes y elementos traza. El efecto más notorio de esta CoAD es el incremento de las reacciones enzimáticas, y como consecuencia, la mejora de la hidrólisis [79, 231, 232].

Como es lógico, al co-digerir sustratos, la cantidad de sustrato digerida es mayor y la COV aumenta, y por ello la generación esperada de biogás y metano debería aumentar también. Sin embargo esto debe estudiarse con cuidado, especialmente al co-digerir RA con otros sustratos de fácil biodegradación, como EG o lixiviados, que pueden llevar a la saturación y fallo del proceso por un rápido desarrollo de las actividades acidogénicas [121, 233]. En definitiva, la COV y el ratio de mezcla de sustratos deben tratarse con especial cuidado con residuos de alta biodegradabilidad, y con aquellos ricos en lípidos, como los residuos de matadero, o residuos ricos en carbohidratos como los residuos de fruta y verdura. Ya que esto puede conllevar la acumulación de AGV y AGCL, la acumulación de grasa en el reactor y el esponjamiento del fango, con formación de espumas.

Por su parte, **la co-digestión de RA con FD y AR, es una opción excelente, además de viable**, no sólo por sus **beneficios en términos de sinergia y producción de biogás, contenido en metano y estabilidad de proceso**, sino por sus **ventajas en el plano económico y ambiental**. Es por ello que

este caso en concreto se trata en una sección exclusiva.

La Tabla 2.7 recoge diferentes experiencias de co-digestión de RA con sustratos de distinta naturaleza, proporciona datos de la generación de biogás y resume el mecanismo de influencia mejorado en la co-digestión, con respecto al sustrato inicial.

2.4.1 Co-digestión anaerobia de residuos alimentarios con fangos de depuradora y aguas residuales

La mejora en la generación de biogás y su contenido en metano al co-digerir RA, con FD o AR proviene de diferentes aspectos:

- a. Mezcla y balance del ratio C/N.
- b. Balance de nutrientes y dilución de inhibidores o compuestos tóxicos.
- c. Cambios en la velocidad de hidrólisis.

Los FD y las AR se caracterizan por un ratio C/N moderado, entre 6 y 9 [214, 234]. Por su parte, los RA poseen un ratio C/N bastante más elevado, capaz de aumentar el C/N de la mezcla si se emplea un ratio de mezcla adecuado. De esta manera se proporciona mayor cantidad de carbono, esencial para el desarrollo y velocidad de las reacciones anaerobias [178, 237, 238]. El ratio C/N óptimo se ha fijado tradicionalmente entre 20 y 30 [235, 239, 240]. Un ratio superior es, usualmente, causa de una invalidez del proceso por falta de nutrientes. Por su parte un ratio C/N bajo es causa de una deficiencia de C junto con un exceso de N, que puede llegar a la formación excesiva de NA y la inhibición y toxicidad si se acumula [241].

El balance de nutrientes entre los RA, FD y AR se fundamenta, una vez más, en conseguir un ratio C/N óptimo y conseguir un equilibrio óptimo entre el contenido en LPCH. Cada componente del LPCH tiene su efecto positivo y su contribución a la generación adecuada de metano, pero debe existir un equilibrio entre ellos para garantizar una adecuada formación de cada subproducto de la degradación anaerobia, sin que se acumulen o se produzcan retardos en las reacciones (Sección 2.2.6). Esto puede solucionarse añadiendo FD o AR, de manera que se neutralizan los excesos de cada componente. Añadir RA a un digestión de FD o AR, puede conllevar a la dilución de componentes tóxicos como metales pesados u otros componentes orgánicos, generalmente presentes en FD y AR [145, 242]. Esto afecta positivamente al desarrollo de la reacción [184, 243] si se consigue una dilución suficiente, de manera que aumenta el desarrollo de la digestión [193, 244] y el contenido en metano [245].

La hidrólisis, considerada la etapa limitante del proceso de DA [178], también se ve mejorada con la adición de RA a los FD o a las AR. En términos generales, las AR y los FD suelen tener un alto contenido en proteínas [246, 247], cuya velocidad de hidrólisis es relativamente lenta. La adición de RA provoca un balance de LPCH acelera la hidrólisis al conseguir un crecimiento más rápido de las poblaciones anaeróbicas [211, 248]. Esta aceleración del crecimiento microbiano, no solo incrementa el rendimiento y velocidad de la hidrólisis, sino que también hace lo propio con las fases de acidificación y metanogénesis, resultando en un potencial metánico superior [105, 201, 247, 249].

Sin embargo, deben mencionarse algunas limitaciones que se han de tener en cuenta a la hora de

Tabla 2.7: Experiencias de co-digestión de residuos alimentarios con diferentes sustratos, recogidas por varios autores

Experiencias de Co-Digestión de residuos alimentarios con diferentes sustratos								
Sus 1	Sus 2	Ratio	Condiciones de operación	Generación de CH_4 [$ml_{CH_4} / g - SV_{deg}$]	Mejoras (a)	(b) [%]	(c) [%]	Referencia
RA	FD	50:50	Escala Laboratorio	215	-Incremento de COV	+24,27	+85,3	[234]
RA	FD	80:20		157	-Incremento del efecto buffer de NA	+54,60	+35,3	
FD	RA	75:25		439		+47,81		[201]
RA	FD	20:80	Continuo (Escala Piloto)	326	Incremento del efecto buffer del NA	+10,80	+21	[202]
EG	RA	67:33	Continuo (Escala Laboratorio)	388	Incremento del efecto buffer del NA		+41,1	[35]
EG	RA	50:50	Batch	298	Incremento del efecto buffer del NA		+44	[215]
RA	RM	83:17	Escala Laboratorio	300	Acumulación de NA		-61,9	[231]
FsFA	RA	90:10		186	Balance de nutrientes			
FsFA	RA	50:50		321	Incremento del efecto buffer del NA			[235]
RA	FsFA	90:10		346				
EG	RAfr	80:20		380	Balance de nutrientes			
EG	RAfr	70:30	Batch	340	Balance del ratio C/N			
EG	RAfr	60:40		380	Incremento del efecto buffer del NA			
EG	RAfr	50:50		450				
RA	ARpo	93:7	Continuo	358	Suplemento de trazas elementales			[91]
RA	ARpo	83:17	(Escala Laboratorio)	388				

Notas:

(b) Se define la mejora como el incremento en la generación de CH_4 comparado con $([CH_4]_{s1} + [CH_4]_{s2}) \rightarrow$ EFECTO SINÉRGICO.

(c) Se define la mejora como el incremento en la generación de CH_4 comparado con la generación de metano del sustrato principal \rightarrow EFECTO GLOBAL.

Abreviaturas:

RA(Residuo alimentario) FD(Fango de depuradora) EG(Estírcol ganadero) RM(Residuo de matadero) FsFA(Fango secundario de un proceso de Fangos Activos) ARpo(Agua residual porcina)

mejorar la adaptabilidad y viabilidad de la CoAD de FD, AR y RA. Por ejemplo, la variabilidad en la composición de los RA, dependiendo de la naturaleza, procedencia y características. Los microorganismos anaerobios se aclimatan a un ambiente específico, y este equilibrio puede romperse por cambios repentinos en el sustrato de entrada [117].

Una adición de RA con alto contenido en carbohidratos provoca, en primer lugar, un aumento de la concentración de AGV [235] que serán posteriormente transformados en metano. Sin embargo, un exceso y acumulación de AGV provoca la acidificación del digestor y la ralentización del proceso. Una entrada de lípidos provoca una acumulación de AGCL, con las mismas consecuencias de acidificación. Por su parte una entrada súbita de proteínas provoca la acumulación de NA, que en un primer momento puede aprovechar la capacidad de buffer, pero si se acumula en exceso lleva a inhibición.

La sobrecarga de un digestor con RA debe evitarse para reducir cambios súbitos en la actividad microbiana. Los RA deben tratarse como co-sustrato, para mejorar la capacidad de otro sustrato principal, por ejemplo FD o AR.

La presente tesis empleará como sustrato principal y fuente de inóculo fango UASB para el tratamiento de aguas residuales de industria alimentaria. Como co-sustrato se tratarán RA procedentes de grandes parques alimentarios de distribución mayorista, con el fin de evitar la sobrecarga antes mencionada y aportar estabilidad al proceso.

2.5 Pretratamientos

La hidrólisis, incluida la etapa de desintegración de la MOP, se considera la etapa limitante del proceso de DA. Si se incrementa la accesibilidad del sustrato, el rendimiento de la degradación de este también se verá incrementado y la DA se desarrollará sin interrupciones y de manera completa [250].

Los pretratamientos son cualquier acción previa con el fin de debilitar o romper las membranas y estructura celular de los sustratos, facilitando la hidrólisis al permitir el acceso directo de las enzimas hidrolíticas y los metanógenos al interior del sustrato. De esta manera los componentes poliméricos del sustrato (LPCH) se encuentra más fácilmente disponibles [251, 252].

Los pretratamientos se clasifican en varias categorías, como por ejemplo:

- a. Físicos y mecánicos.
- b. Químicos.
- c. Termomecánicos.
- d. Biológicos.

Todos persiguen el mismo fin: Mejorar el desarrollo y eficiencia de la desintegración+hidrólisis y aumentar la solubilización, mediante diferentes mecanismos (Reducción del tamaño de partícula, aumento de la porosidad, aumento de la superficie disponible, ruptura de paredes celulares...)

En definitiva, los pretratamientos se encargan de facilitar los procesos de hidrólisis [121, 188]:

2. ESTADO DEL ARTE

- Debilitando la estructura y membranas externas del sustrato.
- Incrementando la solubilidad.
- Facilitando el acceso a los componentes intracelulares (LPCH).
- Aumentando la superficie disponible para la acción enzimática.
- Acelerando la biodegradación de la materia particulada.

Un ejemplo de sustrato apto para estos pretratamientos son los RA que aparecen en forma sólida y particulada.

La presente tesis pretratará el co-sustrato (RA procedentes de grandes parques alimentarios de venta y distribución mayorista) mediante procesos fácilmente accesibles en las instalaciones, como congelación o liofilización.

Con estos pretratamientos se pretende mejorar el proceso de hidrólisis y como consecuencia incrementar la generación de biogás y su contenido en metano.

Las Tablas 2.8, 2.9, 2.10 2.11 y 2.12 recopilan diferentes experiencias de pretratamientos para la CoAD de residuos alimentarios y diferentes sustratos, recogiendo también el mecanismo de acción por el que se incrementa el desarrollo del proceso, o por el contrario se inhibe.

2.5.1 Pretratamientos físicos y mecánicos

Los pretratamientos físicos y mecánicos se basan en la separación de objetos no deseados de la MO y en reducir su tamaño, aumentando así la superficie disponible para la acción enzimática y el contacto entre sustrato y microorganismos [90, 101]. Si el tamaño de partícula se reduce lo suficiente, el rendimiento de producción de metano puede aumentar hasta en un 40 %. Los métodos más usuales para la reducción del tamaño son la molienda, trituración, prensado o cribado. Como ejemplo, algunos investigadores han conseguido incrementos en la producción de biogás de entre 9-34 % si el sustrato se trituraba de manera previa a la DA [90], del 20 % si el sustrato era dilacerado [103], o del 94 % tanto en producción de biogás y metano si el material era previamente tamizado y sonificado mediante ultrasonidos [254, 255]. Sin embargo, una reducción excesiva del tamaño de partícula puede llevar a una sobrecarga de la hidrólisis, y por tanto a la acumulación de AGV. Este hecho se ha reportado cuando el sustrato está excesivamente triturado [106], causando un colapso en la actividad metanogénica.

Un pretratamiento mecánico que gana terreno es la sonicación. Este consiste en perturbar la estructura y la matriz flocular de la MOP, mediante choques de ondas de ultrasonidos [257]. En este caso, la mejora en la producción de biogás se debe, no a la accesibilidad de las enzimas al sustrato, si no a la mejora de la solubilización de este [255], llegando a incrementar el rendimiento metánico un 90 % [254]. Sin embargo, este tratamiento no es del todo accesible y viable para plantas su acción in-situ en grandes plantas industriales.

Otro tipo de pretratamientos físicos tratan de incrementar el área de contacto y el nivel de porosidad, destruyendo la estructura celular e incrementando la solubilidad [253, 258]. Este es el caso de los

Tabla 2.8: Pretratamientos físicos y mecánicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa

Pretratamiento	Sustrato	Factor de influencia	Resultados y mejoras	Ref
Pretratamientos Físicos y Mecánicos				
Prensado + Cribado	FORSU	- Reducción de tamaño de partícula - Separación de elementos indeseados	- Generación de biogás incrementada en 15 %	[19]
Molienda	RA	- Reducción de tamaño de partícula (2.5 - 8 mm)	- Generación de metano incrementada en 9-34 %	[90]
Triturado	RA	- Reducción excesiva de tamaño de partícula	- Acumulación de AGV por sobrecarga de hidrólisis	[106]
Dilacerado	RA + FD	- Reducción de tamaño de partícula	- Generación de biogás incrementada en 10-25 %	[103]
Presión (10 bar) + despresurización	RA	- Ruptura de membranas celulares - Incremento de la solubilización	- Generación de biogás incrementada en 35 %	[253]
Sonicado	RA	- Incremento de superficie disponible por desagregación de partículas	- Generación de biogás incrementada en 94 %	[254]
		- Incremento de porosidad	- Generación de metano incrementada en 35 %	[255]
Ultrasonido (US)	FD	- Incremento de solubilización por lisis celular.	- Generación de biogás incrementada - Reducción de volátiles incrementada	[256]

2. ESTADO DEL ARTE

tratamientos de presurización-despresurización que incrementan la generación de metano hasta en un 35 % [253] si el sustrato se somete a una presión de 10 bar y se despresuriza, consiguiendo así una ruptura de las membranas celulares.

La irradiación puede considerarse también un pretratamiento favorable al romper membranas celulares y reducir la cristalinidad de los compuestos lignocelulósicos [187].

2.5.2 Pretratamientos químicos

Tabla 2.9: Pretratamientos químicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa

Pretratamiento	Sustrato	Factor de influencia	Resultados y mejoras	Ref
Pretratamientos Químicos				
Pretratamiento básico	FORSU	- Ruptura de paredes celulares - Incremento de partícula y de área de contacto	- Generación de metano incrementada en 180 %	[259]
Pretratamiento ácido con HCl hasta pH=2	RA	- Destrucción de la biomasa - Ruptura de paredes celulares	- Generación de biogás reducida en 60 % por la formación de inhibidores a pH bajo	[253]
Pretratamiento ácido con H_2SO_4	Residuo lignocelulósico	- Hidrolización de la celulosa - Ruptura de paredes celulares	- Generación de metano incrementada en 57 %	[91]

Este tipo de pretratamientos buscan la ruptura de paredes celulares y facilitar la accesibilidad de la biomasa mediante adición de productos ácidos y básicos que la destruyen [97]. El objetivo principal en el que se basan es hidrolizar materiales celulósicos, especialmente RA de tipo vegetal o lignocelulósico [121]. Experiencias con el uso de pretratamientos básicos muestran que el biogás generado puede incrementarse hasta un 170 % [259], al inducirse una expansión de partículas, incrementando la superficie disponible. Además, la superficie de la lignina se disocia, y se rompen los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, de manera que estos se vuelven más accesibles y susceptibles de convertirse en biogás [260]. Sin embargo no es un pretratamiento muy adecuado para los RA, ya que puede sobrecargarse la entrada de carbohidratos, llevando a inhibición del proceso por acidificación y acumulación de AGV, incluso formación de ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos por reacción [261] resultando en un decremento de la producción de biogás de hasta un 66 % [253].

2.5.3 Pretratamientos termomecánicos

Exponer un sustrato a cambios de temperatura, durante un cierto periodo de tiempo, se conoce como pretratamiento térmico, o termomecánico si va acompañado de algún otro tipo de acción mecánica [265]. Estos pretratamientos podrían incluirse dentro de la categoría de físicos y mecánicos, pero por su adaptabilidad y variabilidad se han considerado en la presente tesis en una categoría aparte.

Tabla 2.10: Pretratamientos termomecánicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa

Pretratamiento	Sustrato	Factor de influencia	Resultados y mejoras	Ref
Pretratamientos Termomecánicos				
Calentamiento (90-120 °C)	RA	- Ruptura de paredes celulares	- Generación de metano incrementada en 30-40 %	[262]
Calentamiento (80 °C)		- Pérdida de humedad, pasteurización y desinfección de la MO	- Generación de metano incrementada en 50 %	[263]
Calentamiento (120 °C - 30 min)		- Incremento de la solubilización	- Generación de biogás incrementada en 11 %	[253]
Microondas (145 °C)	RA	- Ruptura de paredes celulares - Incremento de la solubilización	- Generación de biogás incrementada	[264]
Congelación + Descongelación (-80 °C - 25 °C)	RA	- Ruptura de paredes celulares por el choque térmico	- Rendimiento de biogás incrementada en 30 %	[124]
			- Generación de biogás incrementada en 23 %	[235]

El propósito de los pretratamientos térmicos es desintegrar las estructuras celulares e incrementar la solubilidad de la MO [266]. Someter los RA a temperaturas elevadas, de entre 50-160°C provoca incrementos en la generación de biogás de entre el 30-35 % [262, 263] o hasta del 50 % [267]. Para temperaturas muy altas, el efecto del tratamiento es inhibitorio, al aparecer, como resultado de estas altas temperaturas, compuestos refractarios en el digestor. Esto es lo que ocurre cuando se pretratan térmicamente residuos de matadero [268] o cualquier otro sustrato de contenido lipídico. Las grasas se transforman rápidamente en AGV, provocando acidificación, espumas en el interior del reactor y la sobrecarga del proceso.

La viabilidad de los pretratamientos termomecánicos viene de los beneficios secundarios conseguidos por efecto de la variación de temperatura, como la eliminación de patógenos [269] o deshidratación del sustrato [263] que reduce la viscosidad del digestato, haciéndolo más apto para su transporte posterior.

La congelación y descongelación se considera también un pretratamiento térmico, pero sometiendo el sustrato a temperaturas bajo cero (congelación) para después recuperar su temperatura inicial (descongelación). En este caso se ha observado que el biogás generado aumenta en un 30 % debido a la ruptura de membranas celulares por el choque térmico [124]. Este tipo de pretratamiento no está muy extendido, fundamentalmente por su alto coste de operación, pero es adecuado para el tratamiento de RA ya que existen congeladores en prácticamente cualquier instalación agroalimentaria.

2.5.4 Pretratamientos biológicos

Los pretratamientos biológicos consisten en un tratamiento previo, aerobio o anaerobio, del sustrato, con el fin de incrementar la población enzimática o de acelerar el proceso de hidrólisis [19].

Los pretratamientos aeróbicos incrementan el potencial de hidrólisis [270], aumentando de esta forma el potencial de generación de gas hasta en un 70 %. No obstante, una excesiva aireación del sustrato puede llevar a una caída de la generación de gas por un exceso y acumulación de AGV [271].

Los pretratamientos anaerobios, por su parte, consisten en la separación en fases del proceso anaerobio. De esta manera, queda dividido en dos reactores. En uno de los reactores ocurren las fases de hidrólisis y acidogénesis, en otro las de acetogénesis y metanogénesis [272], de tal manera que se alcanzan condiciones de operación ideales en cada uno de los reactores, y los parámetros de influencia, especialmente el pH, se pueden controlar independientemente para optimizar la formación de gas y asegurar una digestión completa. En el primer reactor, el pH se sitúa en condiciones de acidificación (pH entre 4 y 6, las reacciones de hidrólisis y acidogénesis ocurren en condiciones óptimas, incluso rompiendo los inhibidores de las siguientes fases [268]. En el segundo reactor, el pH se mantiene entre 6.5 y 8, asegurando un crecimiento óptimo de la población metanogénica [269]. Además se asegura una presencia menor de AGV ya que se convierten rápidamente en metano, evitando la acumulación [273]. Esta separación de fases consigue incrementar la generación de gas hasta en un 20 % [273] por efecto de la biomagnificación [274]. Sin embargo, la digestión en fases no se usa en plantas industriales, ya que los reactores de una etapa son mucho más simples de operar [219].

Tabla 2.11: Pretratamientos biológicos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa

Pretratamiento	Sustrato	Factor de influencia	Resultados y mejoras	Ref
Pretratamientos biológicos				
Solubilización biológica	RA + AR	- Incremento de la solubilización	- Reducción del contenido orgánico en el digestor	[275]
Compostaje	FORSU	- Incremento del potencial de hidrólisis por la degradación previa	- Generación de metano incrementada en 73 %	[270]
Microaireación	RA	- Incremento de superficie disponible por aumento de partículas	- Generación de metano incrementada en 23 %	[271]
Digestión en fases	FORSU	- Separación en dos etapas	- Generación de metano incrementada en 21 %	[272]

Tabla 2.12: Combinación de pretratamientos para la digestión y co-digestión anaerobia: Fundamentos e influencia directa

Pretratamiento	Sustrato	Factor de influencia	Resultados y mejoras	Ref
Combinación de pretratamientos				
Hidrolización previa + adición de base	RA + FD	- Incremento del potencial de hidrólisis - Incremento de superficie disponible por aumento de partículas	- Generación de metano in- crementada en 140 %	[276]
Termo-ácido (HCl+120 °C)	RA	- Incremento de la solubili- zación	- Generación de biogás in- crementada en 18 %	[253]
Termo-ácido (HCl+100 °C)	FORSU	- Incremento de la solubili- zación	- Generación de biogás in- crementada en 120 %	[277]
Bío-físico-químico (Bacillusat + US + Ácido)	Grasa + AR	- Incremento de la degrada- ción de las grasas	- Generación de biogás in- crementada en 280 %	[278]

2.6 Resumen de este capítulo

- La Digestión Anaerobia es un proceso microbiológico en cadena, en el que se suceden diferentes reacciones y los productos de una son los elementos necesarios para que se desencadene la siguiente.
 - Deben controlarse numerosos parámetros para asegurar un correcto ambiente para los microorganismos, y un buen desarrollo de las reacciones. Como por ejemplo, temperatura, pH o composición del sustrato de entrada, entre otros.
 - La hidrólisis y desintegración es la fase limitante de la digestión anaerobia de la materia orgánica particulada. Debe suceder por completo y en profundidad para asegurar un buen desarrollo de las reacciones siguientes.
- Los residuos alimentarios son un sustrato recomendable y apto para ser tratado por digestión anaerobia, fundamentalmente por su contenido en humedad y material orgánico.
- Una forma de mejorar el desarrollo de la digestión anaerobia es mediante Co-Digestión anaerobia, al crearse mejoras en el proceso por causas como:
 - Mayor entrada de carga orgánica.
 - Incremento y enriquecimiento de la generación de biogás y metano.
 - Balance de nutrientes y del ratio C/N.
 - Dilución de inhibidores y amortiguación de cambios de pH.
- Los RA son muy aptos para ser tratados mediante co-digestión. Una solución integradora, sostenible y eficaz es el tratamiento de los RA junto con fangos de depuradora. Los beneficios en términos de co-digestión que produce este tratamiento conjunto son:
 - Mayor entrada de carga orgánica.
 - Sinergia en la generación de biogás y metano.
 - Ajuste del ratio C/N.
 - Dilución de inhibiciones por acumulación de AGVs y NA.
 - Mejoras en la velocidad de la hidrólisis.

Además la co-digestión de FD y RA no proporciona solo ventajas técnicas, sino que se considera una solución óptima en el plano del aprovechamiento energético, beneficio económico e impacto ambiental.

- La variabilidad de los residuos alimentarios es enorme, motivada por la estacionalidad y comportamiento del consumidor, y la etapa de la cadena de suministro en la que se generan.
 - Al depender la digestión anaerobia de la caracterización del sustrato de entrada, en el caso de los RA se hace necesario e imprescindible una caracterización previa de los sustratos.
- Precisamente, por esta variabilidad, se hace necesario caracterizar y estudiar en profundidad el desarrollo del proceso de digestión anaerobia para cada residuo.

La presente tesis utilizará como sustratos los RA alimentarios generados en grandes parques agroalimentarios de distribución mayorista.

Se han detectado tres vectores de residuo alimentario en dichos emplazamientos:

- Residuo de fruta y verdura.
- Residuo de carne.
- Residuo de pescado.

El inóculo empleado será fango UASB lenticular de depuradora.

Se operará en condiciones mesófilas, y mediante test BMP se estudiará el proceso de biodegradabilidad, controlando:

- Biogás generado.
- Metano generado
- Hidrógeno generado. Que se empleará como indicador de la evolución del proceso y detector de inhibiciones.
- Contenido en metano e hidrógeno del biogás.
- Evolución del pH durante los ensayos.
- Caracterización del interior del reactor antes y después del proceso de DA.

Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado.

Albert Szent

CHAPTER

3

Objetivos

EXISTEN numerosas opciones para el tratamiento de residuos. En el caso concreto de los grandes parques comerciales de alimentos al por mayor, se ha decidido estudiar la Digestión Anaerobia como forma de tratamiento. Más en concreto su tratamiento conjunto con fangos de EDAR, que proporciona una solución sostenible, integradora y a primera vista eficaz.

Todo el desarrollo de la presente tesis se centrará en el nicho encontrado tras el análisis realizado en los Capítulos 1 y 2, y se fijan una serie de objetivos que se desarrollan a continuación.

3.1 Objetivo principal

El objetivo fundamental de la presente tesis es determinar el **potencial de la Digestión Anaerobia** como forma de tratamiento conjunta de residuos alimentarios de grandes parques comerciales, y de los fangos de depuradora de industrias agroalimentarias. Puede resultar ventajosa desde el punto de vista de la centralización en gestión de residuos, maximización de la **valoración conjunta de residuos de distinta naturaleza**, y fundamentalmente del **aprovechamiento energético** derivado de estos.

Para ello se han desarrollado una serie de ensayos experimentales en laboratorio, con el fin de caracterizar el proceso de digestión. Además, una vez completado, se han explorado diferentes formas para mejorar los resultados de digestión, pretratando los sustratos antes de someterlos a digestión.

En los siguientes apartados se detalla más en profundidad los objetivos específicos de cada una de estas etapas.

3. OBJETIVOS

3.2 Objetivos sobre los ensayos unitarios de digestión anaerobia

Se han detectado tres vectores de residuos en los grandes parques alimentarios de distribución mayorista, susceptibles de ser tratados aneróbicamente junto con fangos de EDAR. Estos son residuo de fruta y verdura, residuo de carne y residuo de pescado. Se busca, mediante ensayos experimentales en laboratorio, **estudiar, comprender y analizar el proceso de digestión anaerobia de cada uno de estos residuos, por separado**. Para ello se fijan los siguientes objetivos parciales:

- Se caracterizará en profundidad la composición de los residuos, para poder extraer conclusiones acerca de su influencia en el proceso de digestión anaerobia.
- Se implementará y mejorará un método de ensayo BMP para determinar la biodegradabilidad anaerobia de estos residuos, y su generación de metano.
- Se determinará la biodegradabilidad y el potencial de metanización de cada uno de los residuos por separado, estudiando:
 - La generación de biogás.
 - El contenido en metano e hidrógeno de dicho biogás.
- Se estudiará el desarrollo del proceso de digestión, fundamentalmente la rapidez del proceso a través de dos indicadores no empleados previamente:
 - La generación de hidrógeno.
 - La velocidad de hidrólisis.
- Se comprobará la compatibilidad del tratamiento conjunto de fango y residuo, teniendo en cuenta:
 - El efecto de adición del residuo al fango: Estudiando mejoras o cambios en el nivel de producción de biogás y metano.

Con todo ello se conseguirá identificar el residuo más apto para la digestión anaerobia, sus efectos y limitaciones.

3.3 Objetivos sobre los ensayos de co-digestión anaerobia de mezclas de residuos

Dado que los tres vectores de residuos detectados se producen al mismo tiempo, resulta lógico intentar no tratarlos por separado, sino conjuntamente. Esto es realizar una mezcla de residuos y someterlos a digestión anaerobia junto con los fangos de EDAR.

Por ello se van a **estudiar diferentes casos de mezclas de residuos, y como se desarrolla el proceso anaerobio**, fijando los siguientes objetivos parciales:

- Se estudiarán diferentes mezclas de residuos, con proporciones variables de cada uno de los tres vectores.
- Se caracterizará la composición de cada una de las mezclas.

3.4 Objetivos sobre el pretratamiento de residuos para la digestión anaerobia

- Se determinará la biodegradabilidad y el potencial de metanización de cada una de las mezclas de residuos.
- Se estudiará el desarrollo del proceso de digestión de los residuos en conjunto.
- Se compararán los resultados de los ensayos unitarios con los ensayos de mezclas para determinar:
 - La influencia que tiene cada tipo de residuo, y la cantidad añadida de este, en la combinación.
 - La posible producción de efectos sinérgicos.
 - Posibles cambios en la generación de biogás y su contenido en metano e hidrógeno.

Con ello se conseguirá determinar si la co-digestión y mezcla de residuos es una solución factible, es decir, si mejora los resultados de la digestión unitaria. Además, se localizará aquella mezcla de residuos que maximiza la generación, y que por tanto sea más provechosa a escala real.

3.4 Objetivos sobre el pretratamiento de residuos para la digestión anaerobia

Una vez estudiado el proceso de digestión anaerobia del tipo seleccionado de residuos con fangos de EDAR, tanto por separado como en distintas combinaciones, se entra en la fase final de la investigación. En ella se trata de determinar el efecto de diferentes pretratamientos de los residuos antes de ser sometidos a digestión anaerobia.

El objetivo de los pretratamientos es adecuar la materia particulada, haciendo que sea más accesible por los microorganismos y se acelere el proceso de desintegración+hidrólisis, desencadenando de una manera más rápida y efectiva la digestión posterior.

Se seleccionan pretratamientos fácilmente accesibles dentro del área de estudio: Los ya citados grandes parques alimentarios de distribución mayorista o venta al por mayor, de manera que el impacto de adquisición o adaptación de equipos sea mínima o nula.

Se realizarán diferentes pretratamientos a los residuos para alcanzar los siguientes objetivos parciales:

- Determinar si existe alguna variación en cuanto al proceso de digestión al pretratar los sustratos, desde el punto de vista de:
 - Incrementos en la generación de biogás y metano.
 - Incremento de la velocidad de hidrólisis u otras fases del proceso.
 - Digestión más completa de toda la materia orgánica disponible para digestión.
- En caso de que existan variaciones, se averiguará el parámetro de influencia, causante de los cambios en la digestión, por ejemplo incremento en la solubilización, rotura de las membranas externas de la materia particulada o aumento de la superficie accesible para los microorganismos, entre otros.

Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico, también es un niño colocado ante fenómenos naturales que lo impresionan como un cuento de hadas.

Marie Curie

CHAPTER

4

Materiales y Métodos

EN este capítulo se realiza una descripción detallada de todos los procedimientos empleados durante los ensayos experimentales. Se incluye una descripción de los materiales y equipos, así como los procedimientos para medida y caracterización.

Aunque se desarrollará más en profundidad en capítulos posteriores, se proporciona información acerca de las muestras empleadas y características básicas de estas, así como de otros materiales que han sido necesarios o se han empleado en la fase experimental. De esta forma se ayuda a comprender los resultados de biodegradación. Por último, también se aporta el procedimiento empleado en el tratamiento de datos, para el posterior análisis de resultados y generación de conclusiones.

4.1 Muestras de ensayo

En los ensayos se han empleado distintos sustratos y un inóculo para poder obtener las curvas de generación de gas.

Tal y como se ha fijado en los objetivos, se va a analizar la biodegradabilidad, el potencial de metanización y la generación de gas, de diferentes residuos y en distinta combinación. Estos residuos serán muestras de residuos agroalimentarios de grandes parques mayoristas. En concreto se han detectado tres vectores fundamentales: Residuo de verdura, residuo de carne y residuo de pescado.

Existe una variabilidad muy importante en la composición de los vectores de residuo, y depende de muchos factores externos como disposición, temporada o nivel de venta. Se han empleado, para evitar cambios entre bloques de ensayo, utilizar unos residuos preparados en laboratorio, que conserven las mismas características que los residuos originales, pero que eviten la variación entre bloques.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se presentan dichas muestras de ensayo, aunque en capítulos posteriores, se proporcionarán en detalle datos sobre su composición, obtenidos en análisis de laboratorio.

4.1.1 Inóculo: Fango UASB de EDAR

Como inóculo, y por tanto la fuente que proporciona la biomasa metanogénica y anaerobia para desencadenar el proceso de biometanización, se emplea fango de depuradora. En concreto se trata de fango granular de un reactor UASB, procedente de una depuradora de industria agroalimentaria.

Este tipo de fango es exclusivo del tratamiento de aguas residuales, y su característica de aglomeración en gránulos lo hace resistente a alteraciones internas o de proceso. Precisamente el hecho de tratar un residuo sólido junto a un fango UASB procedente de digestión de efluentes líquidos constituye una de las novedades y aportes originales de la presente tesis.

Se toma el fango y se transporta conservando las condiciones anaerobias en recipientes herméticos y dentro de un arcón con sobres generadores de atmósfera anaerobia *GasPak EZ Anaerobe Container System*.



Figura 4.1: Detalle del reactor UASB del que se extrae el fango y del propio fango granular.

4.1.2 Sustrato V: Residuo de Fruta y Verdura

El residuo de fruta y verdura está compuesto, fundamentalmente, por fruta y verdura descartada en la venta, producto estropeado y peladuras. La variedad es enorme, dependiendo de los gustos del comprador y de la temporada. Para evitar estos cambios se ha optado por utilizar un vector de residuo constante. En concreto se usará para la fase experimental, calabaza, de la variedad carruecano (*Curcubita Moschata*).

Se trata de un sustrato con elevado contenido en carbohidratos, especialmente celulósicos.

Los residuos se trituran con un procesador convencional *Kenwood Multipro Fdp302si* obteniendo una mezcla homogénea con gránulos de un diámetro medio máximo de 2mm, y quedan listos para su adición al proceso o para ser pretratados.

4.1.3 Sustrato C: Residuo de Carne

El residuo de carne está compuesto, en su mayoría, por pieles, descartes en el despiece, trozos de grasa, huesos, plumas y otro tipo de material inerte como pezuñas o cerdas. La variabilidad por temporada no es tan exagerada como en el residuo de fruta y verdura, pero si afecta enormemente el comportamiento del consumidor. Para evitar estos cambios se ha optado por utilizar un vector de residuo constante. En concreto se usará para la fase experimental, una mezcla de grasa de tocino (*Sus Scrofa domesticus*) y pieles y huesos de alas de pollo (*Gallus Gallus domesticus*), en proporción 4:6. Es decir, que una muestra de 100 gramos de residuo estará formada por 40 gramos de grasa de cerdo y 60 gramos de descartes de piel y huesos de alas de pollo.

Se trata de un sustrato con elevado contenido en grasa y ligero en proteínas.

Los residuos se trituran con un procesador convencional *Kenwood Multipro Fdp302si* obteniendo una mezcla homogénea con gránulos de un diámetro medio máximo de 2mm, y quedan listos para su adición al proceso o para ser pretratados.



Figura 4.2: Detalle de los vectores de RA detectados y los ensayados en laboratorio.

4.1.4 Sustrato P: Residuo de Pescado

El residuo de pescado se compone fundamentalmente de vísceras, descartes en el despiece de todo tipo de pescados, espinas, y sangre. El 70 % es de pescado azul y grandes atunes. Una vez más, para evitar estos cambios se ha optado por utilizar un vector de residuo constante. En concreto se usará para la fase experimental boquerón (*Engraulis Encrasicolus*)

Se trata de un sustrato con elevado contenido en proteínas.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Los residuos se trituran con un procesador convencional *Kenwood Multipro Fdp302si* obteniendo una mezcla homogénea, y quedan listos para su adición al proceso o para ser pretratados.

4.1.5 Mezclas de residuos utilizadas

A la hora de caracterizar mediante ensayos de digestión unitarios y de co-digestión, se han realizado distintas combinaciones de residuos.

En primer lugar se trabaja con cada residuo por separado, de manera que se obtienen resultados V, resultados C y resultados P, en función de si se digiere una muestra de residuo de fruta y verdura (V), de residuo de carne (C) o de residuo de pescado (P).

Para entender como afectan adiciones de otros tipos de residuo a un residuo principal, se han realizado diferentes combinaciones de residuos, que se han nombrado tal y como se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Nomenclatura y mezclas empleadas para los ensayos de co-digestión de mezclas en el Capítulo 6

En 100 gr de mezcla existen:			
	gr de V	gr de C	gr de P
Para muestras en la que se reparte de forma equitativa la cantidad de cada residuo			
V3-C3-P3	33	33	33
Para muestras en las que se analiza el efecto de adición de GRANDES cantidades de otros residuos			
V5-C1-P3	53	13	33
V5-C3-P1	53	33	13
V1-C5-P3	13	53	33
V3-C5-P1	33	53	13
V1-C3-P5	13	33	53
V3-C5-P1	33	53	13

Todas las mezclas están expresadas en peso, y se añaden al fango en proporción 3:1 (fango:sustrato), tal y como se ha indicado en la sección 4.3.2.

4.2 Métodos analíticos para la caracterización de muestras

A continuación se hace una revisión de todos los métodos empleados para caracterizar residuos, analizar la evolución del proceso de digestión y su efectividad, y caracterizar las muestras una vez han sido digeridas.

4.2.1 Caracterización de muestras antes del ensayo BMP

Conocer en profundidad las características y composición de las muestras que se van a ensayar (sustratos, inóculo o mezclas) es fundamental para entender el desarrollo del proceso y poder predecir la influencia que este tiene en la generación de gas y metano.

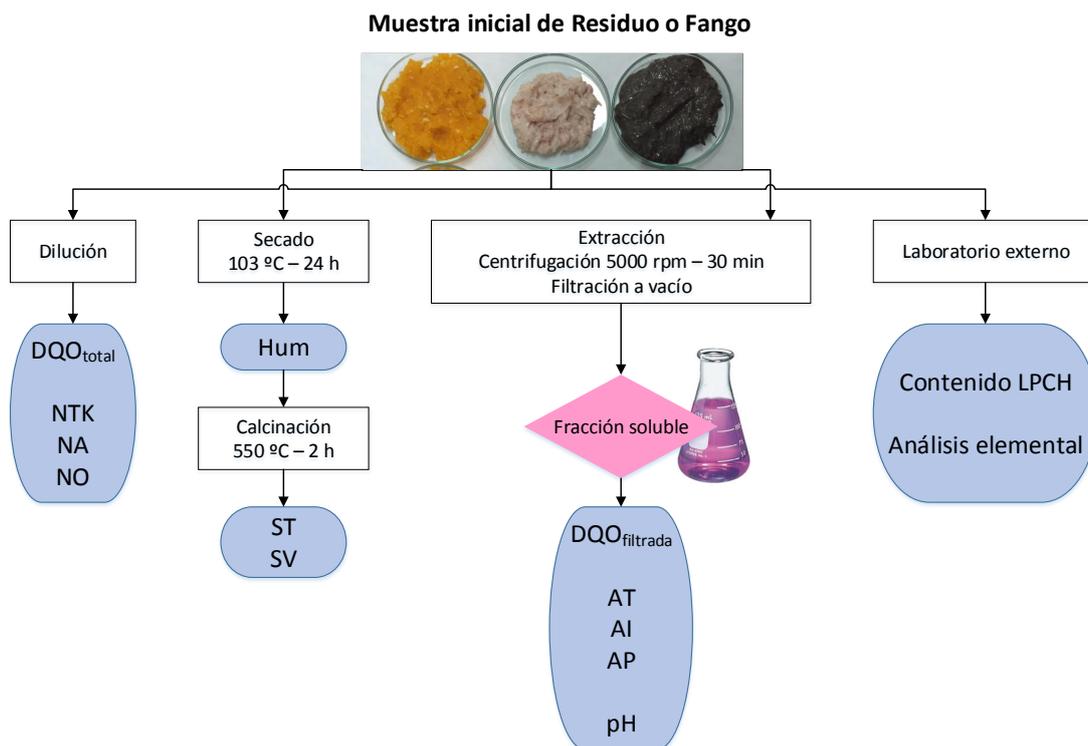


Figura 4.3: Esquema del procedimiento de caracterización de muestras al inicio de los test BMP

Gracias a esta caracterización se podrán tomar conclusiones eficientes acerca de la biodegradación de la biomasa.

Para ello se realizan una serie de procedimientos y ensayos a las muestras antes de ensayarlas. En concreto se busca conocer:

La **composición físico-química** del sustrato, para lo que se realizan los ensayos de determinación de:

- Sólidos totales (ST): Cantidad total de materia sólida.
- Sólidos volátiles (SV): Cantidad de materia orgánica que se puede eliminar por biometanización.
- Humedad (Hum): Contenido en agua de la muestra a tratar.
- Demanda química de oxígeno (DQO): Cantidad de materia orgánica que puede degradarse por vía química.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

- DQO total: Medida de DQO total.
- DQO soluble o filtrada: Medida de la DQO en la fracción soluble. Da una idea de la solubilización del sustrato, por lo que se usará como indicador del efecto de los pretratamientos (A mayor DQO soluble o filtrada, más facilidad de solubilización y mejor acción del pretratamiento).

La **composición orgánica** del sustrato también se determina a través de:

- Contenido en lípidos, proteínas e hidratos de carbono: Dan una idea de la composición macromolecular y de como será el proceso de degradación según lo estudiado en la Sección 2.2.6.

Para completar la caracterización es necesario un **análisis elemental** de los sustratos:

- Análisis elemental: Contenido en base seca de C, N, O y S.
 - Ratio C/N: Da una idea del efecto buffer del sustrato y de la probabilidad de inhibición por acumulación de amonio.

Además esta caracterización se puede **completar con el análisis y determinación de**:

- pH
- Alcalinidad
 - Alcalinidad total (AT)
 - Alcalinidad parcial (AP): Alcalinidad debida a bicarbonatos.
 - Alcalinidad intermedia (AI): Alcalinidad debida a los AGV.
- Contenido en nitrógeno:
 - Nitrógeno Total: Medida mediante NTK.
 - Nitrógeno Orgánico (NO): Nitrógeno químicamente ligado a moléculas orgánicas como proteínas, aminas y aminoácidos.
 - Nitrógeno Amoniacal (NA): Cantidad total de nitrógeno en forma de NH_3 y NH_4^+ .

Los procedimientos para determinar cada una de estas medidas se detallan a continuación:

4.2.1.1 Sólidos totales, volátiles y humedad

Estas tres medidas físicas se determinan mediante ensayos gravimétricos. Para ello se somete una muestra a secado y calcinación. Se realizan de forma simultánea, siguiendo una adaptación del método 2540G de la 22ª edición de *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* (APHA-2012) [279].

Para ello se toma una muestra representativa de sustrato, se coloca sobre una cápsula de porcelana previamente limpia y desecada. Se calienta y seca la muestra durante 24 horas a 103°C en estufa *SELECTA DIGITHEAT-TFT*, y posteriormente se lleva a calcinación a 550°C durante 2 horas en horno de mufla *ALGA AV-2000 QB*.

Se toman las medidas:

- A: Peso de la muestra seca + cápsula.
- B: Peso de la cápsula.
- C: Peso de la muestra inicial húmeda + cápsula.
- D: Peso de la muestra calcinada + cápsula.

Y se determinan los contenidos en ST, SV y Hum según las siguientes fórmulas:

$$ST[\%_{residuo}] = \frac{(A - B) \cdot 100}{C - B} \quad (4.1)$$

$$SV[\%_{residuo}] = \frac{(A - D) \cdot 100}{C - B} \quad (4.2)$$

$$Hum[\%_{residuo}] = \frac{(C - A) \cdot 100}{C - B} \quad (4.3)$$

4.2.1.2 pH y Alcalinidad (Total, parcial e intermedia)

Para estas determinaciones se hace necesario trabajar con la fracción soluble del sustrato. Para ello se separa la fase líquida centrifugando la muestra en Centrífuga *Digicen 21* a 5000 rpm durante 30 minutos, y posteriormente mediante extracción a vacío empleando un filtro AP-40 de fibra de vidrio sin ligante y de 0,7 μm de diámetro de poro, según se recomienda en APHA-2012 [279].

Una vez extraída la fracción líquida, el pH se mide directamente mediante pH-metro *CRISON GLP 21* con electrodo de pH *CRISON 5014 T*. Para las medidas en reactores se utiliza un pH-metro portátil *XS instruments pH70* con sonda *Hamilton polyplast Temp BNC/Cinch*.

La alcalinidad se determina siguiendo una adaptación del método 2320B de APHA-2012 [279]. Para ello se añaden volúmenes conocidos de ácidos estándar diluidos *HCl* 0,05N o *H₂SO₄* 0,02N, hasta pH 5,75 y 4,3.

Se obtienen así tres medidas de volúmenes de ácido añadido:

- V_1 : ml de ácido añadidos hasta pH 5,75.
- V_2 : ml de ácido añadidos hasta desde pH 5,75 hasta pH 4,3.
- V_3 : ml totales de ácido añadidos ($V_3 = V_1 + V_2$)

Las alcalinidades totales, intermedia y parcial se determinan como:

$$AT \left[\frac{mg \ CaCO_3}{L_{frac. \ soluble}} \right] = \frac{V_3 \cdot N \cdot 5000}{V} \quad (4.4)$$

$$AP \left[\frac{mg \ CaCO_3}{L_{frac. \ soluble}} \right] = \frac{V_1 \cdot N \cdot 5000}{V} \quad (4.5)$$

4. MATERIALES Y MÉTODOS

$$AI \left[\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L_{frac. \text{ soluble}}} \right] = \frac{V_2 \cdot N \cdot 5000}{V} \quad (4.6)$$

Siendo N la normalidad del ácido empleado, y V los ml de volumen de muestra de la que se va a determinar la alcalinidad.

4.2.1.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO) total y filtrada

La determinación de la DQO, tanto total como soluble, se ha realizado siguiendo el método *de reflujo abierto 5220 B* de APHA-2012 [279].

Para la medida de DQO total se toma una muestra del residuo, y para la DQO soluble o filtrada una alícuota de la fracción líquida obtenida centrifugando la muestra en Centrífuga *Digicen 21* a 5000 rpm durante 30 minutos, y posteriormente mediante extracción a vacío empleando un filtro AP-40 de fibra de vidrio sin ligante y de $0,7 \mu m$ de diámetro de poro, según se recomienda en APHA-2012 [279].

Es procedimiento *de reflujo abierto 5220 B* de APHA-2012 [279] es válido para muestras con una DQO de entre 50 y 900 mg/l. En caso de tratar con muestras de DQO superior, como es el caso, se diluye correctamente para adecuarla a estos parámetros.

El procedimiento operativo es el siguiente:

1. Se toma una muestra de 50 ml y se introduce en un matraz de 500 ml con boca esmerilada.
2. Se añade 1 gr de $HgSO_4$ y 5 ml de preparado agente de H_2SO_4 , y se mezcla mientras se enfría para evitar la pérdida de materia volátil.
3. Se dosifican 25 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,04167M y se mezcla.
4. Se acopla un refrigerante de reflujo a la boca del matraz y se permite el paso del agua de refrigeración.
5. Por la boca del refrigerante se añaden 70 ml de preparado agente de H_2SO_4 .
6. Se somete el matraz a reflujo durante 2 horas, con la boca tapada, mientras se calienta el matraz en un baño a $160^\circ C$. Trancurridas las 2 horas se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
7. Se enjuagan las paredes del refrigerante y se diluye la mezcla hasta doblar el volumen.
8. Se valora la mezcla con $FeSO_4 - 7H_2O$ (Sal de Mohr) 0,25 M usando como indicador 3 gotas de ferroína.
9. Se procede de manera análoga con un blanco de 50 ml de agua destilada.

La DQO se determina como:

$$DQO \left[\frac{mg \text{ O}_2}{L_{muestra}} \right] = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 8000}{V} \quad (4.7)$$

Siendo A los ml de Sal de Mohr empleados en la valoración del blanco, B los ml de Sal de Mohr empleados en la valoración de la muestra, M la molaridad de la Sal de Mohr y V los ml de volumen de muestra empleados.

4.2.1.4 Contenido en nitrógeno total, orgánico y amoniacal

Estos ensayos fueron realizados por el doctorando, con ayuda de un técnico, en un laboratorio ajeno, ya que no se disponía de los equipos necesarios de digestión-distilación para llevarlos a cabo. Se presentan de manera esquemática los fundamentos del proceso para determinar el NTK, NA y NO.

4.2.1.4.1 Nitrógeno Total Kjeldahl NTK

Esta medida de nitrógeno representa la suma del nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal contenido en el sustrato. Se determina por un proceso de digestión-distilación-valoración. Se mineraliza el nitrógeno orgánico presente en la muestra con un ataque de ácido concentrado en presencia de un catalizador Cu-Se, liberando amonio. Este amonio liberado, junto con el propio contenido en la muestra representan el total de nitrógeno, y se determinan con el mismo método empleado para el NA en la sección 4.2.1.4.2, El total se valora con H_2SO_4 0,1N en presencia de indicador rojo de metilo. El volumen de H_2SO_4 es proporcional a la cantidad de amonio en la muestra, que en este caso suma el NTK.

$$NTK \left[\frac{mg}{L_{muestra}} \right] = \frac{(V_G) \cdot N \cdot 14000}{V} \quad (4.8)$$

Siendo V_G los ml de H_2SO_4 gastados en la valoración, N la normalidad del ácido, y V el volumen de muestra ensayado en ml.

4.2.1.4.2 Nitrógeno Amoniacal NA

En NA se determina mediante un procedimiento análogo al NTK, pero en este caso únicamente se valora el amonio contenido en la muestra, sin necesidad de añadir el liberado en la cristalización del nitrógeno orgánico. Se ataca la muestra con $NaOH$ para elevar el pH y desplazar el equilibrio NH_3/NH_4^+ hacia el amoniaco, liberándolo. El amoniaco es arrastrado en un destilador de vapor *SELECTA PRONITRO M* y condensado sobre ácido bórico H_3BO_3 . Se valora la mezcla con H_2SO_4 0,1N en presencia de indicador rojo de metilo. El volumen de H_2SO_4 es proporcional a la cantidad de amonio en la muestra.

$$NA \left[\frac{mg}{L_{muestra}} \right] = \frac{(V_G) \cdot N \cdot 14000}{V} \quad (4.9)$$

Siendo V_G los ml de H_2SO_4 gastados en la valoración, N la normalidad del ácido, y V el volumen de muestra ensayado en ml.

4.2.1.4.3 Nitrógeno Orgánico NO

El NO puede determinarse de manera análoga a los procedimientos anteriores, pero una vez mineralizado y atacado con ácido, el amonio liberado se arrastra a vapor y se valora. Dado que

4. MATERIALES Y MÉTODOS

$NTK = NA + NO$, la manera más efectiva de calcularlo es por una simple diferencia entre el contenido en NTK y NA.

4.2.1.5 Contenido en lípidos, proteínas y carbohidratos

La totalidad de estos ensayos fue realizada en un laboratorio externo. Se presentan de manera esquemática los fundamentos del proceso de dicho laboratorio para determinar el contenido en LPCH.

4.2.1.5.1 Contenido en lípidos o grasas

El contenido graso de las muestras se determina mediante hidrólisis ácida. Para ello, una muestra seca y triturada se somete a una digestión ácida con HCl durante unos 30 minutos para romper la matriz de CH y proteínas, dejando así accesibles las grasas y aceites. Estos últimos, tras ser filtrados, se extraen con un disolvente (éter de petróleo) y se pesan.

4.2.1.5.2 Contenido en proteínas

El contenido en proteínas se determinó a través del método Kjeldahl de nitrógeno orgánico. Esto es que el contenido en todo tipo de proteínas, coincide de manera proporcional con el contenido de nitrógeno orgánico según la regla:

$$(\text{Contenido Proteinas}) = 6,25 \cdot (NO) \quad (4.10)$$

Esta determinación externa sirvió para comprobar que el procedimiento y los resultados de determinación de NO, NA y NTK eran correctos.

4.2.1.5.3 Contenido en hidratos de carbono

El contenido en CH se determinó por dos vías. Una por cálculo matemático entre el contenido en el resto de macronutrientes, y otra por el método de determinación de CH de Dobois et al. [280]. Para este método [280], se ha de trabajar con la fracción líquida o filtrada y permite determinar el contenido en monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y todos sus derivados. Se hidroliza la muestra con H_2SO_4 concentrado que en presencia de fenol genera furfural. Este compuesto presenta un color amarillo y puede detectarse el contenido en CH mediante espectrofotometría a 480 nm.

4.2.1.6 Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras se ha realizado en su totalidad por un laboratorio externo.

El objetivo de este análisis es determinar las concentraciones de C, N, O y S en base seca de la muestra de sustrato, para conocer la composición más básica del inóculo y sustratos.

El microanálisis o Análisis Químico Elemental (AQE) se ha realizado en un equipo *LECO CHNS-932*. Su funcionamiento se basa en la oxidación total de la muestra mediante una combustión instantánea y completa. Los productos de la combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2), son arrastrados por un gas portador (He) hasta sensores individuales y selectivos de dichos productos por celdas de

infrarrojos. Estos sensores aseguran una medición rápida y libre de interferencias en el instante que se produce la combustión. Posteriormente, los gases son eliminados para medir el nitrógeno por termopropiedad diferencial [281].

4.2.2 Medidas durante el ensayo BMP

Mientras tiene lugar la degradación en los ensayos BMP, se toman una serie de medidas encaminadas a reportar la evolución del proceso de biodegradabilidad. Estas son la generación acumulada de biogás y la composición de este.

4.2.2.1 Medida de la generación acumulada de biogás

Tal y como se ha introducido, para medir la producción de biogás se va a emplear el método descrito en la norma **UNE-EN ISO 11734** [282]. que emplea un método indirecto a través de la presión generada en la botella o reactor.

A medida que se va generando biogás, este se acumula en el espacio libre de cabeza de la botella, y por tanto la presión interna de la botella se ve incrementada. La presión se mide con un transductor de presión *Wika S-20* con una aguja de 0,2 mm de diámetro acoplada, que perfora el septum.

Se anota tanto la presión inicial (p_0), como la presión final (p_f) una vez extraída la muestra para analizar la composición y liberado el gas necesario para no sobrepasar la presión máxima de las botellas.

Para transformar la medida de presión en el volumen de gas generado, se emplea el método descrito en la norma alemana **VDI-4630** [283]:

$$V_i [ml_N] = V_{elc} \cdot \frac{(\Delta p_i - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad (4.11)$$

Siendo V_i el volumen de gas generado en el día i medido en ml en condiciones normales (0°C y 1 atm), V_{elc} el espacio libre de cabeza en la botella (en el que se acumula el gas) medido en ml, Δp_i la variación de presión experimentada desde el día $i - 1$ hasta el día i , p_w la presión de vapor del agua a la temperatura de ensayo (37 °C en condiciones mesófilas), T_0 la temperatura en condiciones normales (0 °C), p_0 la presión en condiciones normales (1 atm) y T la temperatura de ensayo (37 °C en condiciones mesófilas).

Se ha de tener en cuenta para el cálculo de Δp_i , la presión liberada en caso de ser necesario, el volumen de gas extraído para la medida de la composición del gas, y las pérdidas en la perforación del septum.

La generación de gas acumulada para un día i se calcula como:

$$V_{acum_i} [ml_N] = \sum_{i=0}^i V_i \quad (4.12)$$

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Siendo V_{acum_i} el volumen acumulado de biogás el día i medido en ml en condiciones normales (0°C y 1 atm), y V_i el volumen de gas generado en el día i medido en ml en condiciones normales (0°C y 1 atm).

4.2.2.2 Medida de la composición del biogás

Tal y como se ha visto en capítulos anteriores (1 y 2), el biogás es una mezcla de diferentes gases constituyentes, que varían en función del desarrollo del proceso anaeróbico.

Para medir la cantidad de cada uno de estos gases que componen el biogás se emplea un cromatógrafo de gases (GC) *Agilent 7820A* equipado con un tamiz molecular *CP-Molsieve 5A*, una columna capilar *PoraPLOT Q* y un detector por conductividad térmica TCD.

Aunque no se muestra en el presente documento, se desarrollaron varias experiencias previas para poner a punto el programa de GC. Se consiguió reducir el tiempo de ensayo de 15 minutos por muestra a los 7,5 minutos actuales gracias a crear las rampas de flujo y temperatura que se han usado.

Diariamente, o varias veces al día, con una jeringa de gases *Agilent Manual Syringe 50 ml* y una aguja de 0,2 mm de diámetro, se perfora el septum y se toma una muestra de gas. Esta jeringa permite la inyección directa de la muestra en el cromatógrafo a través de un loop de 0,5 ml. La corriente de gas es arrastrada por N_2 como gas portador, de esta manera, al utilizar N_2 como gas para garantizar el desplazamiento de aire y las condiciones anaerobias en el interior de las botellas, se consigue que no existan interferencias y la única medida sea la de la composición del gas. La mezcla atraviesa el tamiz molecular, que retiene el CO_2 mientras que el resto de la banda de gases pasa por la columna capilar.

Para el presente estudio se ha optado por detectar únicamente el contenido en CH_4 (que da idea del nivel de degradación del sustrato y del nivel de efectividad del proceso anaerobio) y el contenido en H_2 , que se usará como indicador del proceso de hidrólisis (su desarrollo y velocidad).

El GC permite la detección y medida de metano (CH_4) e hidrógeno (H_2) en 7,5 minutos, empleando el programa de flujo de gas por las columnas que se muestra:

- Flujo inicial de 5 ml/min durante 3 minutos.
- Rampa de incremento de flujo hasta 10 ml/min durante 2 minutos.
- Flujo final de 10 ml/min durante 2,5 minutos.

Y el siguiente programa de temperaturas:

- Temperatura inicial de 60°C durante 0,5 minutos.
- Rampa de incremento de temperatura hasta 100°C durante 0,75 minutos.
- Rampa de decremento de temperatura hasta 60°C durante 5 minutos.
- Temperatura final de 60°C durante 1,25 minutos,

Con esta configuración de flujo y temperaturas (Figura 4.4) se consigue detectar picos de H_2 en 5,7 minutos y de CH_4 en 7,3 minutos con suficiente separación y ancho de picos, tal y como se muestra

4.2 Métodos analíticos para la caracterización de muestras

en la Figura 4.5.

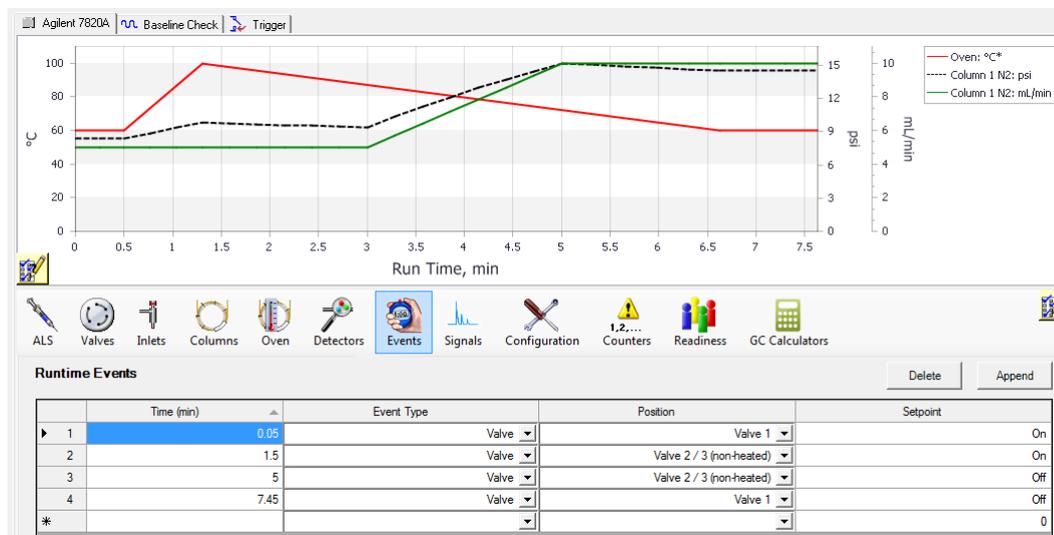


Figura 4.4: Detalle del método de GC empleado para la determinación de la composición de biogás.

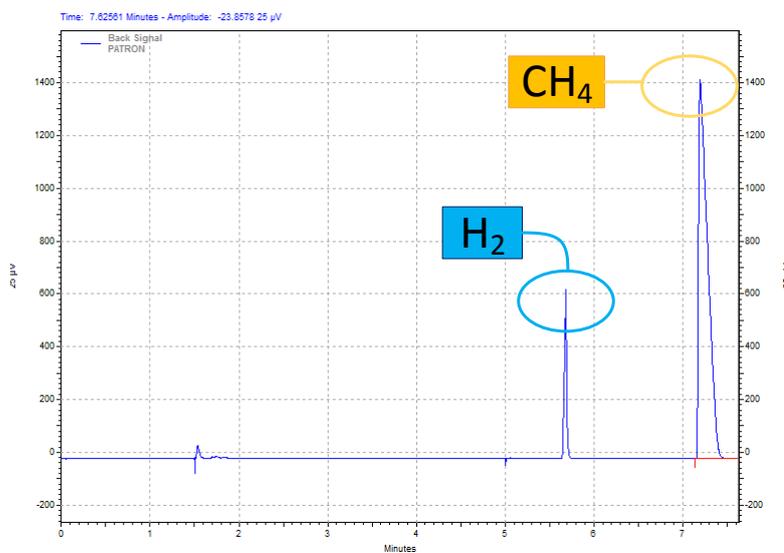


Figura 4.5: Ejemplo de cromatograma obtenido en el análisis de composición de biogás mediante GC.

Diariamente se calibra el GC y el método con una mezcla de gases verificada, compuesta por: CO_2 (35%), H_2 (2%), H_2S (3%) y CH_4 (60%).

4.2.3 Caracterización de muestras después del ensayo BMP

Una vez finalizado el ensayo BMP se somete a la muestra final, en este caso la mezcla de sustrato+fango, a una caracterización análoga a la inicial, para comprobar y medir el nivel de degradación que ha existido durante el proceso anaerobio.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Se analiza:

- DQO total y filtrada.
- Contenido en ST y SV.
- pH y alcalinidad.
- Contenido en Nitrógeno NTK, NA y NO.

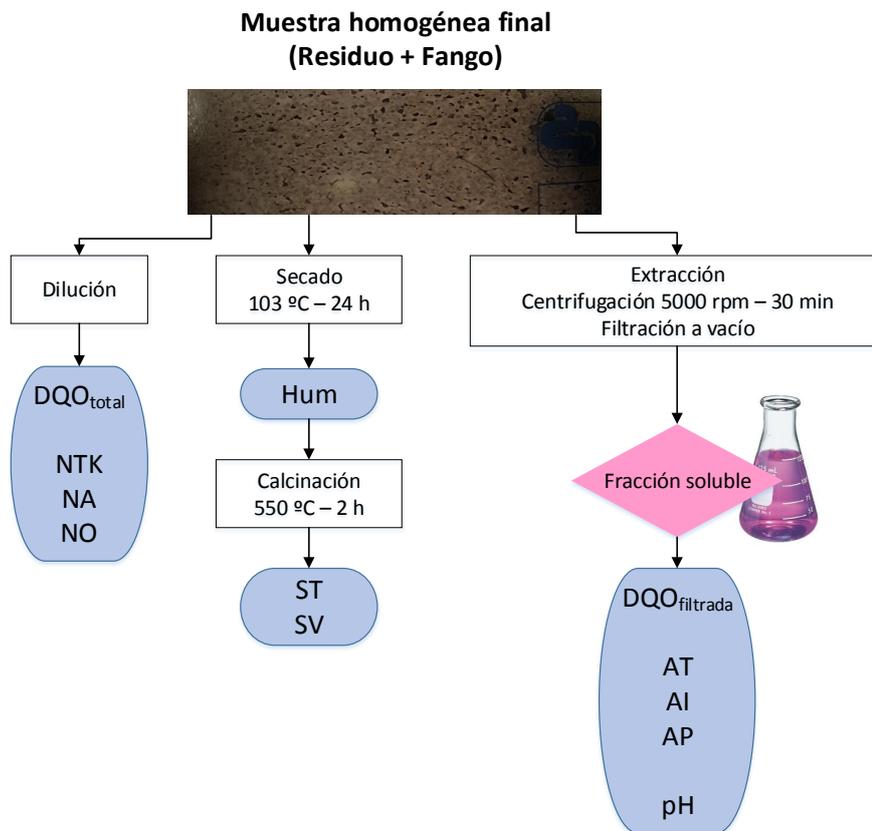


Figura 4.6: Esquema del procedimiento de caracterización de muestras al concluir los test BMP

Los procedimientos de ensayo son análogos a los procedimientos para las muestras iniciales, descritos en la sección 4.2.1.

4.3 Procedimiento de test BMP

Para caracterizar la biodegradabilidad de los residuos a estudiar, obtener datos sobre la generación de biogás y metano, y analizar el desarrollo del proceso de digestión anaerobia, se emplearán los test BMP.

Como se ha comentado en capítulos anteriores, concretamente en los capítulos de estado del arte (2), este tipo de ensayos permiten caracterizar y extraer información de la biodegradabilidad de sustratos sólidos, de forma sencilla y a escala laboratorio.

Existen numerosas metodologías para la realización de estos ensayos. El método pionero es el desarrollado por Owen et. al en 1979 [284], del que después han surgido modificaciones. Hoy en día existen numerosos ensayos normalizados en diferentes configuraciones, recogidos en la norma **VDI-4630** *Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests* [283], siendo el más empleado el descrito en las norma **UNE-EN ISO 11734** *Calidad del agua: Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia final de los compuestos orgánicos con lodos de digestión. Método por medida de la producción de biogás.* [282]. Dada la simplicidad de este procedimiento de ensayo, es uno de los empleados a nivel europeo y mundial para el análisis a escala de laboratorio.

En el marco de esta investigación se ha utilizado un procedimiento operativo adaptado del sugerido por la norma **UNE-EN ISO 11734** [282], con modificaciones para cubrir alguno de los aspectos clave mencionados en el Capítulo 2 que influyen en los resultados, y que no se cubrían con dicho ensayo normalizado, por ejemplo la agitación y mezcla.

El montaje en laboratorio puede observarse en las Figuras 4.7 y 4.8, donde se muestran los materiales y equipos empleados, así como la disposición.

4.3.1 Materiales y equipos para el montaje de los test BMP

Los materiales empleados en el montaje se muestran en la Figura 4.7 y han sido los siguientes:

- Como cuerpo de reactor se emplean botellas ISO de vidrio *Pyrex* de seguridad, capaz de soportar variaciones de presión de entre -1 y +1,5 bar, con volumen efectivo de 1 litro.
- Las botellas se cierran con una tapa abierta roscada GL-45, a la que se acopla un septum para permitir la medida de gas. Para el sellado hermético de los tapones se usan juntas de teflón, y las perforaciones de septum se sellan con silicona en pasta.
- Como método de mezcla y mantenimiento de temperatura, se emplea una incubadora orbital *COMECTA D-1102*, adaptada para botellas de ISO de 1 litro, con control de temperatura desde ambiente + 4°C hasta 60°C, y control de agitación de 25 a 300 rpm. De este forma se asegura que la temperatura es uniforme en todo el volumen de ensayo y en todo el volumen del reactor, y con la agitación se consigue mantener homogeneidad de mezcla entre inóculo y sustrato, además de evitar la estratificación de gases.
- La cuantificación de generación de biogás se realiza de forma manual e indirecta a través de un transductor de presión *Wika S-20*. A este transductor se acopla una punta de aguja convencional de 0,2 mm de diámetro mediante un útil mecanizado propiamente, con objeto de perforar el septum y acceder al interior de la botella. Las perforaciones en el septum se sellan con silicona en pasta. Posteriormente, estos valores de presión se transforman en el volumen de gas equivalente mediante la consideración de gases ideales.
- Para determinar la composición del biogás, se toman muestras con ayuda de una jeringa especial que permite la inyección directa en un cromatógrafo de gases (GC) *Agilent 7820A* con

4. MATERIALES Y MÉTODOS



Figura 4.7: Material empleado para los test BMP

detector TCD. (Para más información acerca del método de ensayo mediante GC consultar la Sección 4.2.2.2).

4.3.2 Procedimiento operativo test BMP

El procedimiento operativo seguido durante las medidas y ensayos ha sido el siguiente:

- Se limpian y esterilizan las botellas mediante lavado, enjuague con acetona y calentamiento a 120°C durante 30 minutos.
- Se llenan con inóculo y sustrato (fango y residuo) en proporción fango:residuo 3:1, es decir, por cada 3 partes de inóculo (fango de EDAR) se añade 1 parte de sustrato (residuo agroalimentario). El volumen ocupado por inóculo y sustrato, es decir, el volumen de ensayo, es de entre 300 y 350 ml, quedando un espacio libre de cabeza para la acumulación de biogás de 650-700 ml aproximadamente.
- Se cierran y sellan las botellas con tapas y septum, además de las juntas de teflón.
- Se retira el aire interior para garantizar condiciones anaerobias mediante desplazamiento al introducir N_2 de alta riqueza con ayuda de agujas de 0,6 mm de diámetro. Se sellan posteriormente las perforaciones de septum con silicona en pasta.
- Las botellas se introducen en incubadora orbital manteniéndose la temperatura de ensayo en condiciones mesófilas ($37 \pm 0,5$ °C) con agitación de 40 rpm que asegura una mezcla

constante y homogénea entre sustrato e inóculo y evita la estratificación de los componentes del biogás generado.

- Diariamente, o varias veces al día, se realizan mediciones para cuantificar el biogás generado utilizando el transductor de presión. Se perfora el septum con aguja de 0,2 mm de diámetro y se acopla el transductor de presión. Se sellan las perforaciones con silicona en pasta.
- En caso de ser excesiva la presión interior de la botella por la generación de gas, se vacía con ayuda de agujas de 0,2 mm de diámetro hasta una presión razonable.
- Diariamente, o varias veces al día, se extrae una muestra del biogás generado perforando el septum con una aguja de 0,2 mm de diámetro, acoplada a una jeringa de gases, y se introduce en el cromatógrafo de gases. Se obtiene la composición del biogás en % CH_4 y % H_2

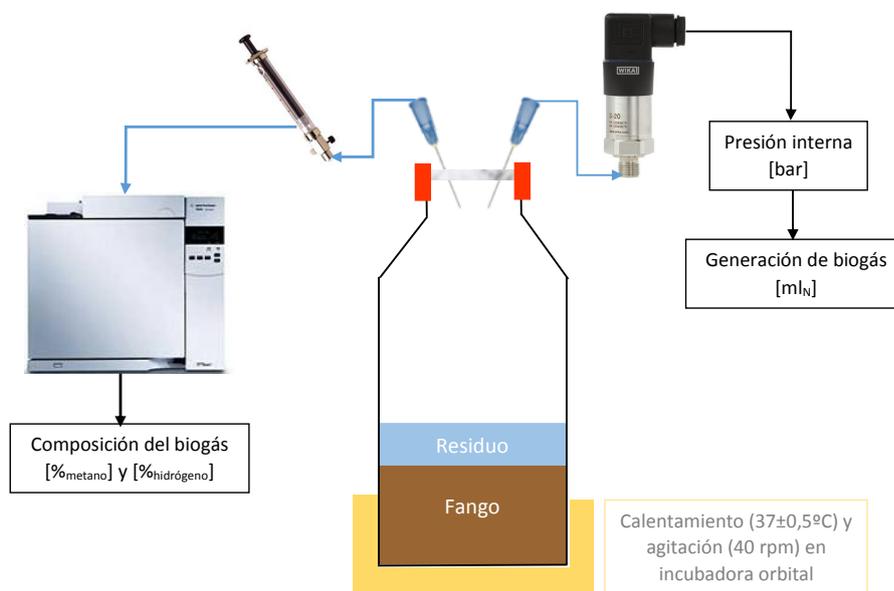


Figura 4.8: Esquema simplificado del procedimiento de test BMP

El tiempo total de cada tanda de ensayos ha sido de unos 20 días.

Los ensayos para cada residuo o mezcla de residuos, se han realizado en 3 bloques de 7 ensayos cada uno, de manera que se cuenta con unos 21 ensayos por cada sustrato para caracterizarlo.

En cada bloque de ensayos se cuenta con un blanco o control, es decir, un reactor en el que se ensaya únicamente el inóculo (fango) con el fin de comparar la generación de gas, biodegradabilidad e influencia del residuo, y especialmente, comprobar que no existen variaciones entre bloques de ensayos por cambios en el inóculo (fango).

Se realizaron una serie de ensayos previos (no mostrados en el documento) en los que se determinó que la cantidad óptima de mezcla entre fango y sustrato era 3:1.

De igual forma, se realizaron ensayos previos no mostrados en el documento, en lo que se observó que, para un sustrato con tamaño de grano menor a 2 mm, este parámetro no era de influencia

4. MATERIALES Y MÉTODOS

en los resultados. Por ello se decidió, para conservar la homogeneidad del sustrato y de su tamaño de partícula, triturar el sustrato hasta conseguir un tamaño de grano menor a 2 mm de diámetro en todos los casos. Así se evitan fluctuaciones por la influencia del tamaño de grano.

4.3.3 Curvas de biodegradabilidad, generación de gas, metano e hidrógeno

El fin último de los ensayos BMP es obtener las curvas de biodegradabilidad y de generación de biogás, de metano e hidrógeno. Estas representan, en función del tiempo de ensayo, la generación acumulada de biogás, o de sus componentes. Con ellas es fácil deducir la evolución del proceso, su rapidez, si existen inhibiciones o posibles cambios, y son fundamentales para comparar la biodegradabilidad de cada residuo o combinación de ellos.

La Figura 4.9 muestra un ejemplo de curvas de generación de biogás para un residuo determinado, obtenidas durante la fase experimental.

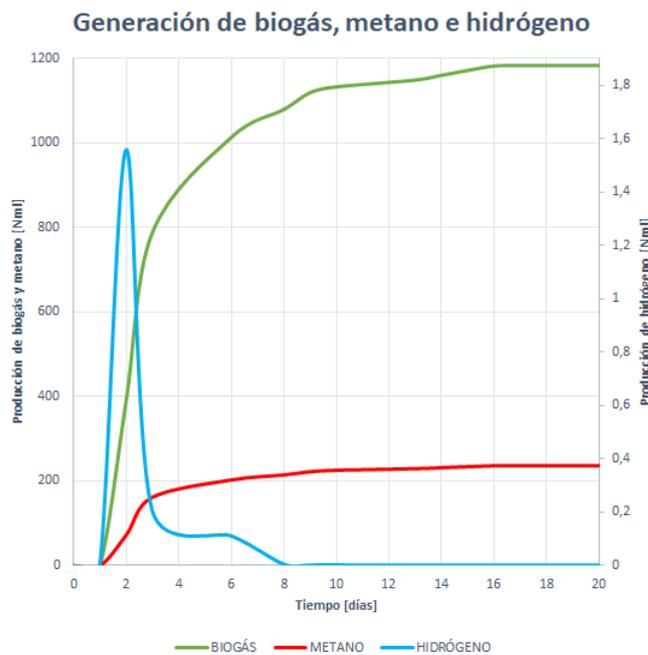


Figura 4.9: Ejemplo de curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, obtenidas durante la fase experimental

4.4 Procesamiento de datos tras los ensayos BMP

Una vez realizados todos los procedimientos de caracterización, y todas las medidas necesarias durante la duración de los test BMP, se procede a analizar los resultados, obtener datos y dibujar todas las gráficas que sean necesarias, para posteriormente comparar y aportar conclusiones.

4.4.1 Curvas de biodegradabilidad, generación de metano y generación de hidrógeno

Estas tres curvas son fundamentales para poder comparar resultados y el proceso de digestión con diferentes sustratos. Puede verse un ejemplo en la Figura 4.9.

Las curvas de biodegradabilidad representan la generación de biogás acumulado frente al tiempo. De esta manera se puede deducir el total de biogás que se ha generado a lo largo de todo el proceso de digestión, y en función de su forma la rapidez con la que este se genera.

Por su parte, las curvas de generación de metano representan la generación acumulada de metano. Para ello es necesario calcular la generación de metano diaria como:

$$V_{CH_4i} [ml_N] = V_i \cdot \%CH_{4i} \quad (4.13)$$

Y por tanto la generación acumulada de metano:

$$V_{CH_4acum_i} [ml_N] = \sum_{i=0}^i V_i \cdot \%CH_{4i} \quad (4.14)$$

Siendo V_{CH_4i} el volumen de metano generado el día i en ml en condiciones normales, $V_{CH_4acum_i}$ el volumen de metano acumulado el día i en ml en condiciones normales, V_i los ml de gas generados el día i en condiciones normales, y $\%CH_{4i}$ el contenido en metano del gas generado el día i y medido el día i .

Se debe tener en cuenta que la medida de $\%CH_4$ es una medida diaria sobre el gas presente en el espacio libre de cabeza del test BMP. Este se va vaciando según sea necesario, y se extraen también pequeñas dosis para realizar las medidas. Por ello el $\%CH_4$ en el total del biogás acumulado se debe calcular como:

$$\%CH_{4acum_i} = \frac{V_{CH_4acum_i}}{V_{acum_i}} \cdot 100 \quad (4.15)$$

Siendo $\%CH_{4acum_i}$ el $\%CH_4$ del total del biogás acumulado el día i , $V_{CH_4acum_i}$ el volumen de metano acumulado el día i en ml en condiciones normales y V_{acum_i} los ml de gas generados el día i en condiciones normales (0°C y 1 atm).

Este $\%CH_{4acum_i}$ será el porcentaje que se represente en las curvas de composición de biogás.

Las curvas de generación de hidrógeno muestran la evolución del hidrógeno a lo largo de todo el proceso de digestión. No tiene sentido representar su generación acumulada, ya que el H_2 es un gas intermedio y por ello se genera en las primeras fases del proceso, pero después desaparece para transformarse en metano. Precisamente interesa ver su evolución, es decir, la velocidad y en qué momento se genera y se va transformando. Por ello, en las curvas de generación de hidrógeno se representa frente al tiempo.

$$V_{H_2i} [ml_N] = V_{acum_i} \cdot \%H_{2i} \quad (4.16)$$

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Siendo $V_{H_2_i}$ el volumen de H_2 presente el día i medido en ml en condiciones normales (0°C y 1 atm), V_{acum_i} el volumen de biogás acumulado el día i medido en condiciones normales y $\%_{H_2_i}$ la proporción de H_2 en el biogás medida en el día i .

4.4.2 Generación teórica de metano

Si bien la generación real de metano puede obtenerse a través de las curvas de biodegradabilidad, esta puede no ser completa. Es decir, puede darse el caso de que el proceso de digestión no se haya completado. Por ello resulta interesante saber cual es el volumen de metano que se espera obtener, en función del nivel de degradación del sustrato.

Este se puede estimar a través del rendimiento de eliminación de DQO. Si se ha eliminado gran cantidad de DQO del sustrato, la generación esperada de metano es alta. Si se elimina una pequeña cantidad de DQO del sustrato, la generación de metano debida a este será menor.

Para transformar la diferencia de DQO del sustrato antes de ser digerido y después de ser digerido, en la cantidad de metano que se espera obtener, se puede usar la fórmula:

$$V_{CH_4_{acum_{TEÓRICA_i}}} [ml_N] = \frac{(DQO_0 - DQO_i) \cdot V_{ensayo} \cdot 340}{1000} \cdot \frac{1}{0,9869} \quad (4.17)$$

Siendo $V_{CH_4_{acum_{TEÓRICA_i}}$ la generación teórica acumulada de metano para el día i medida en ml en condiciones normales (0°C y 1 atm), V_{ensayo} el volumen en litros ocupado por fango + sustrato en digestión, DQO_0 la DQO del sustrato en $mg\ O_2/L$ antes de ser digerido y DQO_i la DQO del sustrato en $mg\ O_2/L$ digerido el día i . 340 es el factor de conversión de DQO en metano y $\frac{1}{0,9869}$ el factor de conversión de condiciones estándar (0°C y 1 bar) a condiciones normales (0°C y 1 atm).

4.4.3 Ajuste matemático y cálculo de la constante de desintegración

De las curvas obtenidas en la biodegradación puede obtenerse mucha información. Sin embargo a la hora de compararlas, ajustarlas matemáticamente puede ser de utilidad.

De acuerdo a lo descrito por Veeken and Hamelers [100], las reacciones de degradación anaerobia de materia particulada se ajustan a una cinética de primer orden. Por ello con los datos obtenidos para la generación de metano diaria, puede obtenerse un ajuste matemático siguiendo la fórmula:

$$CH_4(t) = CH_4_{max} \cdot [1 - e^{-k_{dis} \cdot t}] \quad (4.18)$$

Siendo $CH_4(t)$ la producción de metano en el instante t (usualmente medido en días), CH_4_{max} la máxima generación de metano registrada (que puede asumirse por la generación última), y k_{dis} la constante de desintegración medida en t^{-1} usualmente $días^{-1}$

Precisamente con esta constante de desintegración se podrá comprobar al velocidad del proceso de hidrólisis, y con ella comparar el efecto de los pretratamientos a la hora de mejorar esta etapa de la digestión.

4.4.4 Determinación de la biodegradación del sustrato

Puede ocurrir que en un ensayo BMP no se haya biodegradado la totalidad del sustrato. Esto puede llevar a inhibiciones del proceso, o a entender la razón de bajas concentraciones de metano.

Para determinar si un sustrato, en este caso un RA, se ha biodegradado por completo o no, se emplea la ecuación:

$$BD_{residuo}[\%] = \frac{(DQO_{ensayo_0} - DQO_{fang_0}) - (DQO_{ensayo_f} - DQO_{fang_f})}{(DQO_{ensayo_0} - DQO_{fang_0})} \cdot 100 \quad (4.19)$$

Siendo $BD_{residuo}[\%]$ el porcentaje de la DQO del residuo que se ha biodegradado durante el ensayo, DQO_{fang_0} la DQO inicial del fango empleado como inóculo (medida en forma de blanco), DQO_{ensayo_0} la DQO inicial del ensayo (residuo+fango), DQO_{fang_f} la DQO del fango (medido como blanco) al finalizar el ensayo BMP y DQO_{ensayo_f} la DQO del ensayo (residuo+fango) al finalizar el test BMP.

4.4.5 Análisis estadístico de resultados

Con el fin de determinar si los resultados de los ensayos experimentales son aprovechables, y se correlacionan entre sí, se ejecuta un análisis estadístico de los mismos para comprobar:

- Si existe correlación entre todas las curvas de biodegradabilidad de un mismo residuo, y estas pueden asumirse por una sola:

Para ello, se efectúa un análisis de la varianza ANOVA con sus correspondientes pruebas de contraste HSD Tukey y DMS que permite confirmar o rechazar las posibles diferencias entre curvas, con un intervalo de confianza del 95 %.

Las hipótesis de partida son $H_0 = \text{Igualdad entre curvas}$, y $H_1 = \text{Desigualdad entre curvas}$. Analizando el p-valor obtenido durante el análisis:

- Si el p-valor es inferior al nivel de significación ($p - \text{valor} < 0,05$) se rechaza la hipótesis H_0 , asumiendo la hipótesis H_1 de diferencia de medias.
- En caso contrario se asume la hipótesis H_0 de igualdad de medias.

- El nivel de dispersión que existe entre las curvas de biodegradación de un mismo residuo:

Con este fin se emplea un método visual mediante diagramas de cajas y un método cuantitativo a través de análisis del Coeficiente de variación (CV), calculado como:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (4.20)$$

Siendo σ la desviación de la muestra y \bar{x} la media de la muestra.

Con los diagramas de cajas se puede estimar la dispersión de la variable y compararla con otras, en función del ancho de caja, que cuanto mayor sea, más dispersa será la variable.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Numéricamente se puede determinar con el CV, cuanto menor sea su valor, más homogeneidad se atribuye a la muestra.

- Si las curvas de biodegradabilidad de un residuo en concreto se diferencian lo suficiente de las de otro residuo, y por tanto se puede asumir que el proceso anaerobio de uno u otro es diferente e independiente:

De igual manera que con el primer objetivo, se realiza un análisis ANOVA con sus correspondientes pruebas de contraste HSD Tukey y DMS, para confirmar o rechazar la igualdad o diferencia entre todas las curvas de cada residuo.

4.5 Procedimientos para el pretratamiento de las muestras y evaluación de su influencia

Uno de los objetivos fundamentales de la presente tesis es analizar el efecto de diferentes pretratamientos de los sustratos en el proceso de digestión.

Dado el ámbito de aplicación (grandes parques comerciales de productos alimentarios al por mayor) se ha decidido seleccionar pretratamientos fácilmente accesibles, con maquinaria ya presente en este tipo de instalaciones. Estos pretratamientos han sido: Ultracongelación, congelación lenta o convencional y liofilización.

4.5.1 Equipos y método de pretratamientos

Para someter un sustrato a congelación lenta se ha empleado un congelador convencional *Liebherr G-1223-20*, de manera que se congelaba la muestra lentamente a -18°C durante 24 horas. Pasado este tiempo se somete directamente a digestión en los ensayos BMP.

Para la ultracongelación, se introducía una muestra de sustrato en nitrógeno líquido durante 2 minutos. De esta forma se producía una congelación súbita. Posteriormente se usaba de inmediato como sustrato.

Para liofilizar los sustratos se usa un liofilizador *Telstar LyoQuest*. En primer lugar la muestra se congela a -80°C durante 24 horas. Seguidamente se somete a vacío con congelación, durante 24 horas, para extraer todo el contenido en agua. Una vez liofilizado, el sustrato se usa directamente.

4.5.2 Evaluación del mecanismo de mejora de los pretratamientos

Al tratarse de tres pretratamientos físicos, su mecanismo de actuación o mejora de la digestión puede deberse a un incremento de la solubilización o a un incremento de la superficie disponible y rotura de paredes celulares. Es de esperar ya que tanto en las congelaciones se produce una rotura de fibras, y en la liofilización, al extraer la humedad por vacío, se produce también rotura de paredes y cambios en la textura.

4.5 Procedimientos para el pretratamiento de las muestras y evaluación de su influencia

4.5.2.1 Análisis de la variación de solubilidad

Para analizar los cambios que se producen en la solubilización de los sustratos al pretratarlos se ha empleado la medida de **DQO filtrada**. En caso de incrementarse la solubilidad, la fracción líquida contendrá mayor cantidad de materia orgánica disponible para ser hidrolizada y digerida directamente, por tanto la DQO total se mantendrá constante, pero la DQO filtrada se verá incrementada.

Si no se produce ningún cambio en la DQO filtrada significa que el pretratamiento no ha tenido efecto en la solubilidad. Si por el contrario la DQO filtrada se incrementa tras el pretratamiento, este ha mejorado la solubilización, y por tanto se acelerará el proceso de desintegración+hidrólisis.

4.5.2.2 Análisis de rotura de paredes y cambios en la superficie accesible

Tanto para poder determinar si ha habido rotura de paredes, o si se ha incrementado la superficie accesible mediante los pretratamientos, se ha recurrido a la **microscopía electrónica de barrido (SEM)**. Se trata de una técnica capaz de producir imágenes en alta resolución de la superficie de una muestra, utilizando la interacción electrón-materia. Se utiliza por tanto un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen [285].

Todas las micrografías SEM han sido realizadas en un laboratorio externo.

Dada la naturaleza de las muestras se hace necesario retirar la humedad de ellas, pero sin modificar la estructura del sustrato. Se ha optado por una deshidratación osmótica lenta con etanol. Para ello se sumergen las muestras en disoluciones de etanol de concentración creciente, desde el 30 % hasta etanol absoluto, durante 20 minutos de permanencia en cada disolución. Una vez retirada toda la humedad por acción osmótica en etanol, se dejan secar las muestras a temperatura ambiente, garantizándose así el mantenimiento de la estructura externa y no siendo necesario realizar secado por punto crítico, que podría modificar la estructura, especialmente en sustratos porosos.

Las muestras deshidratadas se someten a micrografía SEM de bajo vacío en un Microscopio Electrónico de Barrido *FEI QUANTA 200*. Al emplear bajo vacío no es necesario metalizar ni someter la muestra a otro tipo de tratamiento.

Se toman micrografías a 150 aumentos para poder comparar el efecto de los pretratamientos.

Divide las dificultades que examinas en tantas partes como sea posible para su mejor solución.

René Descartes

CHAPTER

5

Ensayos UNITARIOS de biodegradabilidad anaerobia

EN este capítulo se desarrolla el primero de los objetivos fundamentales de la presente tesis, descrito en el Capítulo 3:

- *Se caracterizará en profundidad la composición de los residuos, para poder extraer conclusiones acerca de su influencia en el proceso de digestión anaerobia.*
- *Se implementará y mejorará un método de ensayo BMP para determinar la biodegradabilidad anaerobia de estos residuos, y su generación de metano.*
- *Se determinará la biodegradabilidad y el potencial de metanización de cada uno de los residuos por separado, estudiando:*
 - *La generación de biogás.*
 - *El contenido en metano e hidrógeno de dicho biogás.*
- *Se estudiará el desarrollo del proceso de digestión, fundamentalmente la rapidez del proceso a través de dos indicadores no empleados:*
 - *La generación de hidrógeno.*
 - *La velocidad de hidrólisis.*

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

- *Se comprobará la compatibilidad del tratamiento conjunto de fango y residuo, teniendo en cuenta:*
 - *El efecto de adición del residuo al fango: Estudiando mejoras o cambios en el nivel de producción de biogás y metano.*

Con todo ello se conseguirá identificar el residuo más apto para la digestión anaerobia, sus efectos y limitaciones.

Para ello se han llevado a cabo numerosos test BMP para cada residuo junto con fango UASB, siguiendo la metodología desarrollada en el Capítulo 4. El tiempo de digestión para cada ensayo ha sido de 20 días y se han obtenido un mínimo de 21 curvas de biodegradabilidad para cada residuo.

Junto con una profunda caracterización de los RA, y gracias a los resultados y análisis de la biodegradabilidad se ha podido determinar la generación de biogás y metano, la riqueza del gas, la velocidad de desintegración, el potencial de degradación de cada residuo y el estudio en su conjunto del desarrollo de la DA mediante monitorización del metano generado, su riqueza, el desarrollo y evolución del H_2 y el pH durante el proceso.

Todos los resultados se muestran a continuación.

5.1 Resultados de caracterización de sustratos e inóculo

Ya que los resultados de biodegradación de un sustrato dependen de su composición, es importante conocer sus características. Con este fin se han llevado a cabo una serie de ensayos para lograr caracterizar en profundidad los sustratos. Con los resultados se puede predecir el comportamiento del sustrato a la hora de someterlo a DA. Es posible determinar si es susceptible de generar biogás, la velocidad de conversión, en que cantidad se genera el biogás y su enriquecimiento en metano, posibles inhibiciones por acumulación de AGV y NA.

De acuerdo con los objetivos establecidos en el Capítulo 3 se han desarrollado una serie de ensayos según los procedimientos descritos en el Capítulo 4.

Los resultados de dichos ensayos se muestran en la tabla 5.1 y se analizan a continuación.

5.1.1 Sustratos: Residuos (V, C y P)

Los resultados de caracterización de sustratos V, C y P se muestran en la Tabla 5.1, y se desarrollan a continuación.

5.1.1.1 Parámetros físicos: Humedad y Sólidos

En cuanto al análisis de **parámetros físicos**, es decir, humedad y contenido en sólidos, se pueden extraer varias conclusiones:

Todos los resultados se expresan en $\%_{bh}$, es decir, en gramos por cada 100 gramos de sustrato o residuo en estado natural.

5.1 Resultados de caracterización de sustratos e inóculo

Tabla 5.1: Caracterización y composición de las muestras utilizadas como residuos V, C, P y fango F

	Sustrato Residuo			Inóculo Fango
	V	C	P	F
Parámetros físicos				
Hum [% _{bh}]	87,90	38,20	77,50	94,30
ST [% _{bh}]	12,10	61,80	22,50	5,70
SV [% _{bh}]	10,91	60,32	19,49	4,92
Análisis macronutricional (LPCH)				
Lípidos (L) [% _{bh}]	0,48	64,51	1,30	0,47
Proteínas (P) [% _{bh}]	1,52	11,21	18,60	0,53
Hidratos de Carbono (CH) [% _{bh}]	8,90	0,10	0,25	0,56
Análisis de contenido orgánico DQO				
DQOt [<i>mg O₂/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	173,64	842,15	239,30	101,65
DQOf [<i>mg O₂/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	41,83	16,74	35,69	37,08
Solubilidad [%]	24,09	1,99	14,91	36,48
Análisis de contenido en Nitrógeno				
NTK [<i>mg N/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	2,46	18,91	34,42	2,00
NA [<i>mg N/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	0,03	0,96	4,65	1,15
NO [<i>mg N/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	2,43	17,93	29,76	0,85
Análisis de pH y Alcalinidad				
pH	4,96	6,84	6,12	7,46
AT [<i>mg CaCO₃/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	5,83	5,46	25,41	8,88
AP [<i>mg CaCO₃/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	-	2,44	8,12	5,22
AI [<i>mg CaCO₃/g_{residuo} - ml_{fango}</i>]	5,83	3,02	17,26	3,65
Análisis elemental				
C [% _{bs}]	34,52	63,79	24,61	11,19
H [% _{bs}]	6,43	11,03	8,08	9,00
N [% _{bs}]	1,69	0,86	6,94	2,22
S [% _{bs}]	0,09	0,05	0,59	0,18
Ratio C/N	20,43	74,17	3,55	5,04

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

En términos de humedad existe una gran diferencia entre el residuo C y los residuos V y P. Mientras que V y P presentan un contenido en humedad elevado (87,90 % y 77,50 % respectivamente), el residuo C presenta un contenido en humedad bastante inferior. Esto es fácilmente explicable por la naturaleza de los sustratos, ya que los residuos de verdura tienen un alto contenido en agua, mientras que el residuo de pescado gran parte de su composición es sangre y por tanto composición líquida. Por su parte, el residuo C al estar compuesto mayoritariamente por grasa y restos de piel y huesos no presenta apenas agua. Precisamente, ese bajo contenido en humedad hace que la biodegradación del residuo C, a primera vista, vaya a ser bastante más lenta que la de los residuos V y P, por tener menos facilidad para la solubilización y retardar el inicio de la hidrólisis.

En cuanto al análisis en sólidos, existe también una gran diferencia entre los residuos V y P frente al residuo C. Al tener baja humedad el residuo C, su contenido en sólidos es bastante más elevado que el de los residuos V y P. Esto hace que exista mayor contenido susceptible de metanizar, y por tanto hará que, como primer apunte, la generación de gas y el contenido en metano sea mayor, al existir más carga a digerir. Sin embargo esto puede variar en función de la composición química y orgánica del sustrato.

En los tres sustratos, prácticamente la totalidad del contenido en sólidos es de sólidos volátiles, es decir, de todo el sólido presente, la totalidad práctica totalidad está directamente accesible para su metanización. En cuanto al residuo V, 10,91 de los 12,10 gramos de sólidos son volátiles, es decir, el 90,10 %. Lo mismo ocurre con los residuos C y P, cuyo porcentaje en SV respecto al total de sólidos es del 97,60 % y 86,62 %. Es decir, los tres residuos son bastante aptos para ser sometidos a digestión anaerobia (según su contenido en materia volátil), siendo el residuo C el que presenta más materia disponible para ser digerida, y por tanto el candidato a generar mayor cantidad de gas. Sin embargo su degradación será más lenta que al del resto atendiendo al contenido en humedad.

5.1.1.2 Análisis macronutricional: Contenido en LPCH

Analizando los resultados del **análisis macronutricional**, o de **contenido en LPCH**, se recogen otra serie de determinaciones que completan el análisis realizado con los resultados de parámetros físicos.

Todos los resultados se expresan en $\%_{bh}$, es decir, en gramos por cada 100 gramos de sustrato o residuo en estado natural.

En cuanto al contenido en lípidos, existe una clara diferencia entre el residuo C, con un alto contenido en lípidos, y los residuos V y P. El residuo V apenas contiene lípidos, igual que el residuo P cuyo contenido es ligeramente superior, pero muy alejado de la composición de C. Esto hace de C un residuo asimilable por un residuo prácticamente lipídico, el que mayor contenido en carbono presenta, que tendrá una degradación lenta, pero generará una gran cantidad de biogás con alto contenido en metano. Una carga excesiva del residuo C puede llevar a acidificación por la acumulación de AGCL, y probablemente se cree esponjamiento en el interior del reactor.

Analizando el nivel de proteínas, el residuo V apenas contiene, el residuo C tiene un contenido importante por su naturaleza, pero el residuo P es, en comparación con el resto de niveles de LPCH, un residuo prácticamente puro en proteínas. Precisamente por este alto contenido en proteínas será el que mayor contenido en nitrógeno y azufre presente. Esto hace de P un residuo relativamente fácil

5.1 Resultados de caracterización de sustratos e inóculo

de metanizar, con una velocidad de degradación, generación de gas y metano medias. El único inconveniente es su alto contenido en nitrógeno, que lo hace susceptible de acumular NA liberado en la degradación, y por tanto puede acarrear inhibición en el proceso junto con una elevación del pH por encima de 8.

Los hidratos de carbono son los compuestos más fácilmente solubles y aquellos que por tanto metanizan más rápido. El contenido en CH de V (8, 90 %) es mucho mayor que el de C y P, prácticamente inexistente. Esto hace de V un residuo asimilable por un residuo de CH, cuya velocidad de transformación en biogás será muy rápida, pero por el bajo contenido en carbono su nivel de metano será más moderado que el de los residuos C y P. Especialmente si contiene hidratos de carbono simples solubilizará más rápido, y si entre ellos existe un contenido grande en compuesto celulósicos, la digestión será más estable.

5.1.1.3 Análisis de contenido orgánico: DQO

La cantidad de DQO es una medida para indicar la cantidad de materia orgánica presente. Con los resultados de DQO_{total} , es decir, toda la materia orgánica presente, se puede deducir el sustrato que presenta mejor composición para metanizar, y que por tanto generará más biogás con mayor contenido en metano.

Como era de esperar, y se ha anticipado gracias al análisis macronutricional, el compuesto con mayor DQO_{total} y por tanto con mayor contenido en materia orgánica, es el residuo C, que por su alto contenido en grasas (con grandes cantidades de carbono) es el sustrato que debe proporcionar una mayor generación de gas con mayor contenido en metano. Le sigue el residuo P, que por su contenido en proteínas la DQO es elevada, y por ello generará una cantidad intermedia de gas con contenido en metano medio. Por último, el residuo V, al tener un contenido alto en agua, y mayoritario en hidratos de carbono, es el que menos DQO presenta y por ello se espera que su generación de gas sea inferior, con menor contenido en metano.

La medida de $DQO_{filtrada}$ (DQO_f) o $DQO_{soluble}$ indica cuanta cantidad de DQO se encuentra solubilizada. Un mayor contenido en DQO soluble hace que la etapa de desintegración+hidrólisis se desarrolle de una manera más rápida y por tanto el proceso de generación de gas sea más rápido. Para medir la proporción de $DQO_{filtrada}$ frente a la DQO_{total} de un sustrato se ha empleado el cociente de solubilidad $Solubilidad [\%] = \frac{DQO_{filtrada}}{DQO_{total}} \cdot 100$. Se observa así que el sustrato que mejor solubilidad presenta es el residuo V, por su alto contenido en CH, especialmente CH simples, lo que hace que sea el residuo que más rápidamente se transforma en metano. Seguido del residuo P, y en último lugar del residuo C, que como se ha anticipado, será el residuo con menor solubilidad, y por tanto el que tenga una conversión a metano más lenta.

Todos los resultados se expresan en $[mg O_2/g_{residuo}]$ $[mg O_2/ml_{fangos}]$, en función de si se trata del sustrato o el inóculo.

5.1.1.4 Análisis de contenido en Nitrógeno

Con respecto al contenido en nitrógeno, destaca el alto contenido del residuo P por su composición mayoritariamente proteica. El NA del residuo P es mucho más elevado que la de los otros residuos,

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

y por tanto lo hace el más susceptible a la liberación y acumulación de amonio. El sustrato con menor contenido en nitrógeno, tanto el asociado a proteínas como a amonio, es con diferencia el residuo V, que será el menos susceptible de liberar y acumular amonio, y también se relaciona con su pH bajo.

5.1.1.5 Análisis de pH y Alcalinidad

En términos de pH, el residuo más ácido es el residuo V. Los residuos C y P presentan un pH similar, siendo ligeramente más ácido el residuo V. Por sí solos, estos tres sustratos tienen un pH ligeramente inferior al recomendado para el buen desarrollo del proceso (6,7 - 7,2). El residuo V con un pH tan bajo será propenso a la acumulación de AGV y por tanto la acidificación del reactor, es por ello que parece más conveniente tratarlo como co-sustrato de un sustrato principal con pH más neutro. Precisamente esta facilidad de acumulación de AGV es una de las características de los sustratos ricos en CH, que deben tratarse con sustratos de pH más elevado y con mayor contenido en materia orgánica para equilibrar un excesivo desarrollo de la acidogénesis.

En cuanto a la alcalinidad, el residuo con menor alcalinidad es el residuo C, siendo ligeramente superior la AI frente a la AP. Es precisamente el residuo con menor AI, y por tanto más susceptible a cambios por la acumulación de AGV, que al ser un sustrato graso es probable que ocurra. El residuo V presenta también baja alcalinidad, y al ser un residuo ácido, únicamente presenta AI, también relativamente baja al ser susceptible a la acumulación de AGV por su naturaleza de sustrato rico en CH. El residuo P es el que más AT presenta, siendo especialmente alta la AI. Siendo P un residuo rico en proteínas no es propenso a la acumulación y presencia de AGV.

Todos los resultados de alcalinidad se expresan en $[mg CaCO_3/g_{residuo}]$ $[mg CaCO_3/ml_{fangos}]$, en función de si se trata del sustrato o el inóculo.

5.1.1.6 Análisis elemental

Con el análisis elemental se determina el contenido en C, H, N y S de los sustratos. Como era de esperar por su naturaleza de residuo graso, el residuo C se diferencia enormemente de los residuos V y P por su alto contenido en C, lo que favorece una mayor DQO y una generación mayor de biogás enriquecido en metano. El residuo con mayor nivel de N y S es el residuo P, de naturaleza proteica, y el más susceptible de desprender y acumular amonio durante su degradación.

Todos los resultados se expresan en $\%_{bs}$, es decir, en gramos por cada 100 gramos de sustrato o residuo desecado.

Del análisis elemental se puede deducir el ratio C/N. Este debe ser lo más elevado posible para compensar una alta generación de gas por alto contenido en metano, con una baja acumulación de amonio por bajo contenido en nitrógeno. El ratio C/N del residuo V se encuentra en los límites de lo admisible ($C/N = 20$), el residuo C presenta un ratio C/N muy elevado, por su alto contenido en carbono y bajo contenido en N, mientras que el residuo P presenta un C/N muy bajo al ser de naturaleza proteica. Según este análisis, la digestión será más estable con el residuo V, descontrolada en el residuo C por su alto contenido en C y bajo nivel de nutrientes, y probablemente inestable por la liberación de amonio con el residuo P (ratio C/N bajo).

5.1 Resultados de caracterización de sustratos e inóculo

5.1.1.7 Conclusiones de esta sección

De todo lo anterior se deduce que los tres tipos de residuos V, C y P son muy diferentes entre si en composición. Por ello es de esperar que la degradación de cada uno de ellos sea muy diferente.

El residuo V es un residuo rico en carbohidratos, especialmente CH simples, de alta solubilidad y humedad, lo que lo hace un residuo de rápida degradación, con generación de gas y contenido en metano inferior al resto por su contenido en C y DQO inferior. Sin embargo su proceso de degradación será estable por el contenido en celulosa y el ratio C/N óptimo en torno a 20. Además es susceptible a la acumulación de AGV por su pH ácido y baja alcalinidad.

El residuo C se trata de un sustrato con un alto contenido en lípidos y por tanto alto contenido en carbono y DQO, además de bajo en nitrógeno. Es susceptible de generar grandes cantidades de biogás con alto contenido en metano, pero puede llevar a la generación de espumas y esponjamiento del digestato. Su bajo contenido en N no lo hace susceptible a inhibición por acumulación de NA aunque la AI indica que si lo es a la acumulación de AGV y por tanto a la acidificación. Sin embargo la baja solubilidad y humedad hacen que su degradación sea lenta.

El residuo P es un residuo rico en proteínas, con alto contenido en N comparado con el contenido en C. De esta forma presenta un ratio C/N bajo, con baja DQO. Generará menos gas y metano que el residuo C y por su alto contenido en N es susceptible de acumulación de NA y provocar subida de pH e inhibición del proceso. La solubilidad es intermedia, y por el alto contenido en humedad la velocidad de degradación será intermedia.

5.1.2 Inóculo: Fango UASB (F)

Para realizar los test BMP se recomienda emplear un inóculo estable y de fácil acceso. Las normas fundamentales como la **UNE-EN ISO 11734** [282] y la **VDI 4630** [283] **recomiendan emplear fango procedente de EDAR**. Diversos autores [286, 287] lo aconsejan por su accesibilidad y permanencia de la biomasa, incluidos los pioneros en la realización de ensayos BMP *Owen et. al* en 1979 [284, 288].

En el presente estudio se ha tomado un fango de reactor UASB que trata aguas residuales de una industria alimentaria. De esta forma se introduce, como originalidad, el tratamiento residuos con un fango granular, adecuado para digestión húmeda en vez de para digestión seca.

Los resultados de caracterización se presentan en la Tabla 5.1, y se extraen las conclusiones del análisis de manera análoga que al analizar los resultados para los residuos.

Se trata de un inóculo con alto contenido en humedad, lógico por su naturaleza de fango UASB para tratar aguas residuales, lo que lo hace un sustrato de rápida degradación, ideal para tratar RA que suelen presentar un contenido en humedad más bajo. El contenido en sólidos no es muy elevado, lo que hace sospechar que no existe gran cantidad de materia lista para biodegradarse, de tal forma que los resultados que se obtengan al tratar el RA junto con el fango serán en su mayoría debidos a la eliminación de volátiles en el residuo, actuando el fango únicamente como soporte y forma de proporcionar la biomasa de bacterias anaerobias.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

Del análisis macronutricional se deduce que el fango resulta bastante inerte por su bajo contenido en LPCH. Una vez más se puede deducir que no provocará demasiadas interferencias en la degradación del sustrato por la propia degradación del fango, y servirá únicamente de soporte de biomasa bacteriana.

El único inconveniente que puede presentar este inóculo es su alto contenido en DQO, por ello se hace necesario el análisis de la biodegradabilidad del residuo para evitar interferencias del alto contenido en DQO presente en el fango, frente a la DQO del residuo realmente eliminada.

El contenido en nitrógeno no es muy elevado, ni el total, ni el amoniacal u orgánico, no provocando interferencias en cuanto a acumulación de amonio. Es decir, en caso de provocarse inhibición por acumulación de amonio esta será debida al nitrógeno presente en el sustrato y no al procedente del fango.

El pH es neutro, no provocando interferencias, y la alcalinidad total lo hace resistente a cambios bruscos de pH, siendo ligeramente más sensible a cambios por acumulación de AGV dado que su AI es ligeramente inferior a la AP.

Del análisis elemental y el ratio C/N se destaca su bajo ratio C/N, por lo que este fango debe tratarse con sustratos con ratio C/N más elevados como el residuo V o C. En cambio, si se trata con el residuo P el alto contenido en nitrógeno extraído de estos puede resultar una causa de inhibición.

En definitiva, el fango UASB (F) se convierte en un soporte de biomasa perfecto para el tratamiento de conjunto con R. Los resultados que se obtengan serán debidos en su mayoría a la degradación del sustrato, siendo despreciables los efectos de la degradación del propio fango.

5.2 Biodegradación anaerobia del residuo V

Antes de analizar la biodegradabilidad y el gas obtenido durante la digestión, se debe realizar un análisis entre la composición de los sustratos antes de ser digeridos y después de ello.

La Tabla 5.2 muestra como ha cambiado la composición de la mezcla de digestión (residuo + fango) al tratar el residuo de verdura, en el momento antes de comenzar el ensayo de BMP, y a los 20 días, es decir, cuando ha finalizado este.

Tabla 5.2: Resultados de caracterización para los test BMP del residuo V, al inicio y tras la finalización del ensayo

	Sustrato Residuo V	Inóculo Fango F		Mezcla Inicial (V+F)		Mezcla Final (V+F)
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	87,90	94,30		92,10		90,25
ST [% _{bh}]	12,10	5,70	→	7,41	↔	5,81
SV [% _{bh}]	10,91	4,92		6,52		3,99
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	0,48	0,47		0,47		
Proteínas (P) [% _{bh}]	1,52	0,53	→	0,78		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	8,90	0,56		2,65		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [mg O ₂ /g – ml]	173,64	101,65		120,33		117,97
DQOf [mg O ₂ /g – ml]	41,83	37,08	→	40,52	↔	12,05
Solubilidad [%]	24,09	36,48		33,67		10,21
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [mg N/g – ml]	2,46	2,00		2,11		2,28
NA [mg N/g – ml]	0,03	1,15	→	0,87	↔	1,15
NO [mg N/g – ml]	2,43	0,85		1,23		1,12
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	4,96	7,46		7,02		7,12
AT [mg CaCO ₃ /g – ml]	5,83	8,88	→	8,32	↔	19,70
AP [mg CaCO ₃ /g – ml]	-	5,22		4,22		10,34
AI [mg CaCO ₃ /g – ml]	5,83	3,65		4,10		9,36
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	34,52	11,19		17,43		
H [% _{bs}]	6,43	9,00		8,41		
N [% _{bs}]	1,69	2,22	→	2,09		
S [% _{bs}]	0,09	0,18		0,14		
Ratio C/N	20,43	5,04		8,34		

Como puede observarse, tras los 20 días de ensayo la humedad de la mezcla sustrato+fango se ha reducido ligeramente pero no en gran cantidad, tan solo un 2 %, lo cual es lógico al tratarse de

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

reactores herméticos para asegurar las condiciones anaerobias. Es reseñable la reducción de SV de casi el 40 % y de ST del 21,59 %. Esto da un primer indicio de que el proceso de digestión se ha desarrollado correctamente ya que la MO asociada a los SV y ST se ha degradado, haciendo caer la cantidad de estos.

En cuanto al análisis de DQO, la reducción ha sido escasa, de la DQO_f , la directamente accesible por los microorganismos, se ha degradado el 70 %, es decir, la mayor parte de los componentes solubles, en este caso monosacáridos y celulosa se han eliminado tras la digestión. La digestión de estos hace que el proceso sea, en principio, más estable. De la DQO_t únicamente se ha reducido el 1,96 %. Es decir, de toda la MO se ha degradado únicamente el 1,96 %, y dentro de ese 1,96 % el 70 % corresponde a la directamente accesible sin necesidad de hidrolizar. Esto indica que durante el proceso de la DA se ha digerido la mayor parte de la MO directamente accesible. Sin embargo, la encapsulada no ha sido digerida al no encontrarse directamente accesible para los microorganismos. Esto hace que el proceso no sea completo e indica una insuficiencia de la etapa de desintegración + hidrólisis, y será de esperar un bajo contenido en metano dentro del biogás generado.

Atendiendo al contenido en nitrógeno, el NTK se ha incrementado probablemente al liberarse parte del nitrógeno encapsulado en las proteínas (NO). De igual manera, en NA se ha incrementado en un 31,8 % hasta el valor de 1,15 mg/ml de mezcla, situándose en la zona de efecto buffer (< 2g/l), proporcionando resistencia frente a cambios bruscos de pH, haciendo estable el proceso. Por su parte, el NO ha disminuido alrededor de un 9 %, lo que indica que corrobora la hipótesis de liberación del nitrógeno encapsulado en las proteínas y ha pasado a formar parte del NA.

El pH inicial y final es muy parecido, aunque puede haber sufrido cambios durante el proceso. Lo más inestable de este análisis es el gran aumento de la alcalinidad, un 136 % la AT, 145 % la alcalinidad debida a bicarbonatos y 128,3 % la alcalinidad debida a AGV. Esto demuestra una vez más la estabilidad del proceso de digestión anaerobia, al hacerse más resistente a cambios bruscos de pH, fundamentalmente motivado por el incremento de NA que ejerce, en este caso, efecto buffer ante la acumulación de AGVs y bicarbonatos.

5.2.1 Producción de biogás para el residuo V

Para determinar la generación de biogás, se mide durante los ensayos BMP la presión interna dentro del digestor que posteriormente se traduce en cantidad de gas generado, de acuerdo a lo descrito en la Sección 4.2.2.1 y se dibujan las curvas de biodegradabilidad siguiendo el procedimiento descrito en 4.4.1.

Los resultados se presentan de dos formas:

- Producción BRUTA de biogás: Biogás producido por 100 gramos de residuo.
- Producción ESPECÍFICA de biogás: Biogás generado por cada gramo de SV de residuo introducido en el digestor.

La medida más cómoda para caracterizar la generación a grandes rasgos en la producción bruta de biogás. Sin embargo varios autores recomiendan expresarla como producción específica, pues permite comparar de manera más ágil los sustratos entre sí. El contenido en sólidos, especialmente

los volátiles, difiere enormemente entre sustratos, y la degradabilidad depende de estos, por ello, a la hora de comparar resultados resulta más provechosa la producción específica.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la producción de biogás.

5.2.1.1 Producción bruta de biogás

La Figura 5.1 representa las curvas de generación bruta de biogás para 100 gramos de residuo V.

Como puede observarse, la producción de gas se completa el día 10, produciendo una media de 913, 28 (± 14 , 43 %) ml de biogás medidos en condiciones normales. Pese a que tres de los ensayos han sido fallidos, las curvas parecen converger con suficiente precisión. Así lo demuestra también el análisis estadístico de los resultados obtenidos (Tabla 5.3).

Resulta fundamental el CV que se empleará como herramienta para medir la dispersión de la generación de biogás para cada residuo, y determinar cual de ellos es más estable.

Esta convergencia de resultados en las curvas era de esperar ya que, como se ha introducido previamente, por las características del sustrato con CH fácilmente solubles como monosacáridos y celulosa.

Como se observa en la Gráfica 5.1, en la parte inicial de la curva existen dos pendientes claramente diferenciadas. Durante el primer día se produce una fase de retardo y entre los días 1 y 4-8 existe una pendiente muy pronunciada para la generación de gas, esta se estabiliza durante unos días, para posteriormente volver a pronunciarse la pendiente entre los días 8 y 10. Esto significa que las fases previas de digestión se producen en dos etapas. En una primera etapa (entre los días 1 y 4-8) se produce la digestión de toda la DQO soluble que se digiere en torno al 70 %, y en la segunda etapa del resto de DQO que empieza a solubilizar con el tiempo.

Con toda esta información de solubilización en dos etapas se puede justificar el uso de un pretratamiento que solubilizará previamente la MO para que esté directamente disponible y la parte inicial de la curva sea lo más lineal posible, alcanzando antes el estado estacionario de generación de gas y potenciando la generación de metano.

En la Figura 5.1 se representa además la curva media de biodegradabilidad o producción bruta de biogás para todos los ensayos realizados con el residuo V, y además se compara esta curva con la del inóculo, es decir, con la del fango UASB por si solo.

Además de apreciarse de una forma más despejada todo lo descrito sobre la generación de gas, se comprueba que el efecto de adición del residuo V ha sido positiva desde el punto de vista de generación de biogás. No solo comienza a generarse antes, sino que el gas producido por el hecho de añadir residuo se produce un incremento del 134 % pasando de los 390 ml en condiciones normales generados por el fango, a los 913, 28 ml_N generados al digerir conjuntamente fango y residuo V.

También se aprecia que la variación entre curvas es más pronunciada en la fase inicial, que en la fase estable. Esto puede deberse a los cambios en la solubilidad del sustrato, que mejorarían con un pretratamiento.

Para determinar si todas las curvas de biodegradabilidad de residuo V se asemejan entre sí, es decir, si se correlacionan y estadísticamente se pueden asumir por una sola, se ha llevado a cabo un análisis

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

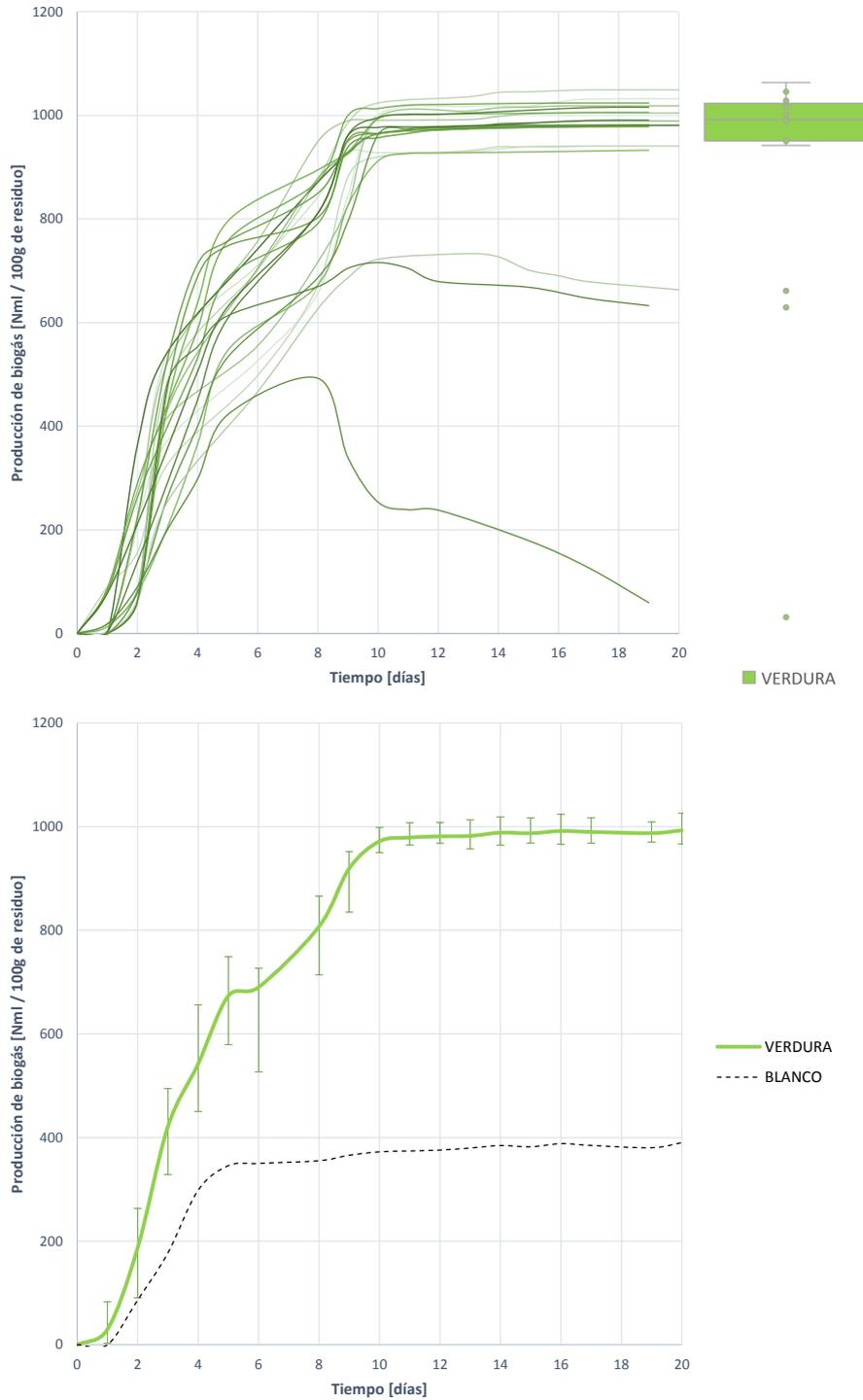


Figura 5.1: Curvas de producción bruta de biogás por cada 100 gramos de residuo V

ANOVA, cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de generación bruta de biogás resultado de la biodegradación del residuo V

Análisis ANOVA y Contrastes			Estadísticos descriptivos	
Ensayo	Ensayo	Nivel de Sig.		
V01	V02	1,000	$\overline{Biogás}_{bruta}$	913,282 ml_N
	V03	1,000	σ	222,904
	V04	1,000	CV	0,244
	V05	1,000	ε	14,436 %
	V06	0,254		
	V07	1,000		
	V08	1,000		
	V09	1,000		
	V10	1,000		
	V11	1,000		
	V12	1,000		
	V13	1,000		
	V14	1,000		
	V15	1,000		
	V16	1,000		
	V17	1,000		
	V18	0,237		
	V19	0,137		
	V20	1,000		
	V21	1,000		
	V02	V01	1,000	
	⋮	...		
	⋮			
V21	V01	1,000		
	⋮	⋮		
	V20	1,00		

Como puede verse, en todas las curvas, excepto en aquellas tres en las que el ensayo ha sido fallido, el nivel de significación es 1,000. Esto quiere decir que se acepta la hipótesis nula H_0 de igualdad entre curvas, pudiendo asumirse que todas siguen un mismo patrón y que, estadísticamente, son todas iguales.

5.2.1.2 Producción específica de biogás

Para obtener las curvas de producción específica de biogás se debe tener en cuenta que, según lo descrito en la Tabla 5.1, en 100 gramos de residuo V existen 10,91 gramos de SV.

La figura 5.2 muestra la generación específica de biogás de todos los ensayos y la generación es-

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

pecífica media, que se estima en $82,86 (\pm 15,269 \%)$ ml de biogás, medidos en condiciones normales, por cada gramo de SV introducidos en el digestor. Lógicamente la forma de las curvas y las conclusiones extraídas son análogas a las de la producción bruta de biogás.

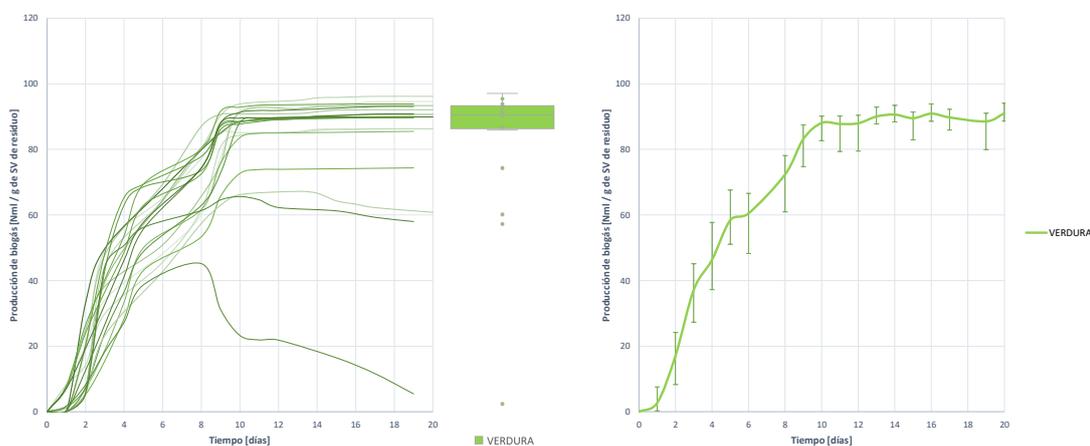


Figura 5.2: Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo V

Tabla 5.4: Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo V

		σ	CV	ε
Generación específica de biogás	$82,862 \text{ ml}_N$	20,432	0,246	15,269 %

5.2.2 Producción de metano para el residuo V

Para determinar la producción de metano se debe medir no solo la cantidad de gas generada, sino la proporción de metano que contiene este. Todo ello se realiza según lo descrito en la Sección 4.2.2.1 y se dibujan las curvas de generación de metano siguiendo el procedimiento descrito en 4.4.1.

De igual forma que con la producción de biogás, los resultados se presentan en forma de generación bruta (por cada 100 gramos de residuo) y específica (por cada gramo de SV en el residuo añadido).

5.2.2.1 Producción bruta de metano

La Figura 5.3 representa las curvas de generación bruta de metano para 100 gramos de residuo V, así como la curva media de todas ellas.

La forma de las curvas y la información que se extrae de ellas es similar a la de las curvas de generación de biogás. Se observa claramente la digestión en dos fases, y que la estabilidad en generación de metano y por tanto la finalización del proceso se alcanza a los 10 días. En concreto, la

5.2 Biodegradación anaerobia del residuo V

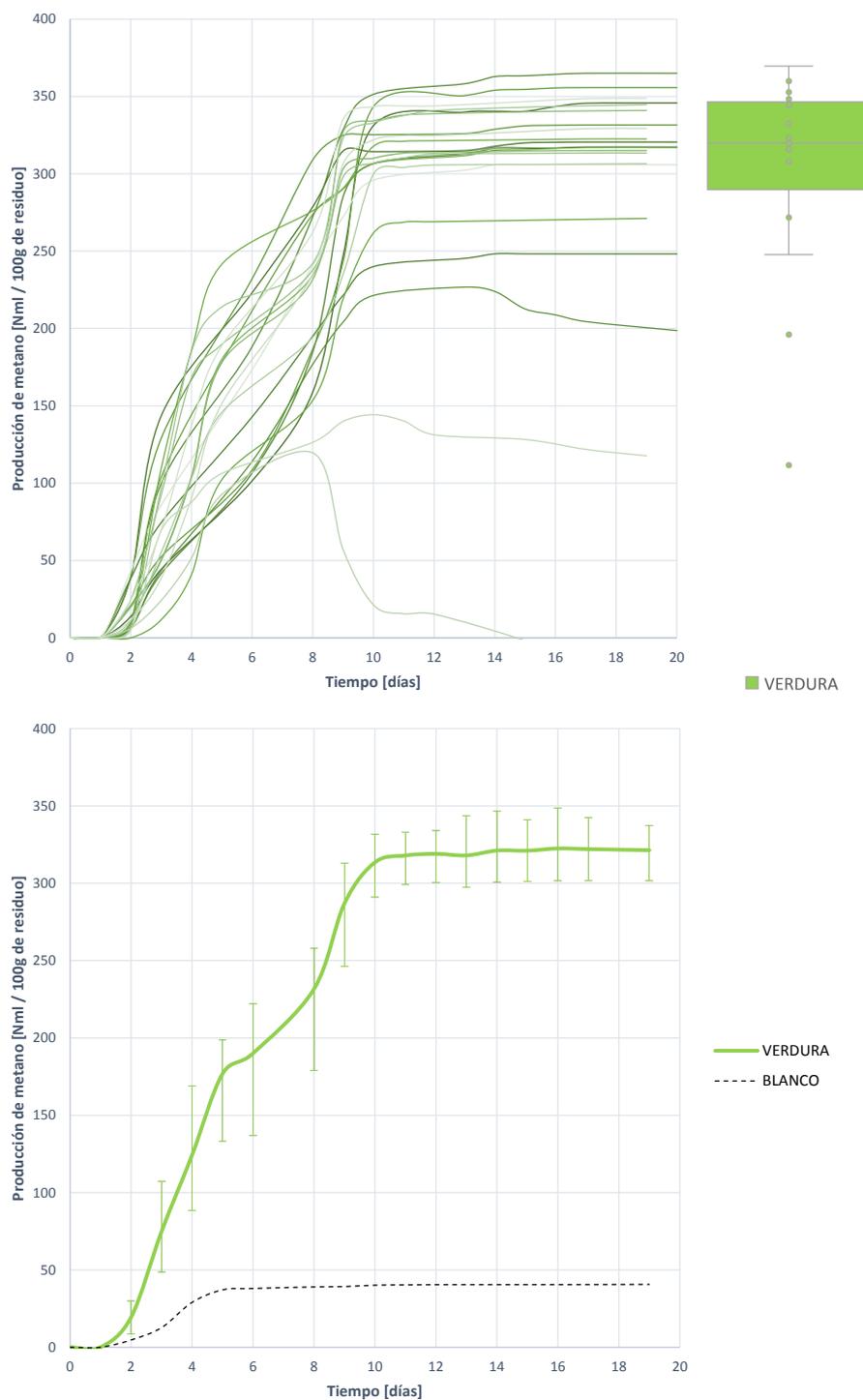


Figura 5.3: Curvas de producción bruta de metano por cada 100 gramos de residuo V

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

generación de metano es de 289,333 ($\pm 21,421\%$) ml de metano medidos en condiciones normales, por cada 100 gramos de residuo V.

Gracias a la curva media se puede apreciar claramente que la generación de metano comienza el día 1, y el claro escalón por la división de hidrólisis en dos fases entre los días 6 y 8. También se permite comparar la generación de metano entre el blanco o fango UASB sin ninguna adición, y del ensayo al añadir un sustrato. El efecto de adición del residuo V genera un gran incremento en la generación de metano, del 611,76781 %, pasando de generar 60,5ml_N de metano a 289,333ml_N con la adición del residuo V.

Existen tres ensayos fallidos, y aunque la dispersión entre las curvas es mayor que en las curvas de generación de biogás, los estadísticos descriptivos de la Tabla 5.5 muestran que no es tan acusada la variabilidad. De hecho la desviación entre curvas de generación de metano es menor que la de curvas de generación de biogás, pese a ser mayor el CV, la desviación y el error entre curvas. Más tarde se compararán las diferentes variabilidades de cada residuo.

Estos cambios y variabilidad entre curvas se deben a la proporción de metano en el biogás, que al ser un indicador de la estabilidad y desarrollo del proceso se desarrolla en una sección única.

De igual manera, se ha llevado a cabo un análisis ANOVA para determinar si existe correlación entre las curvas de producción de metano y los resultados indican que, estadísticamente, todas las curvas pueden asemejarse por una sola (Tabla 5.5, al tener entre todas las curvas un nivel de significación de 1, excepto en aquellas en las que el ensayo ha sido fallido).

5.2.2.2 Producción específica de metano

En las gráficas 5.4 se muestra la generación específica de metano de todos los ensayos y la generación específica media, que se estima en 26,351 ($\pm 21,376\%$) ml de metano, medidos en condiciones normales, por cada gramo de SV introducidos en el digestor. Una vez más, las curvas son proporcionales a las de generación bruta.

5.2.3 Contenido en metano del biogás producido por V

Analizar el contenido en metano del biogás es esencial, ya que este es un indicador de la evolución del proceso. Se estima que para asegurar un correcto desarrollo de la DA, el contenido en metano del biogás generado debe ser del 60 % aproximadamente. Contenidos inferiores pueden significar un fallo en el proceso de digestión por baja biodegradación o incluso fallo por inhibición de algún tipo.

El contenido en metano del biogás se determina según lo descrito en la Sección 4.4.1 y se muestra en la Figura 5.5.

Puede observarse que la proporción de metano comienza a detectarse en el día 1 y crece hasta estabilizarse en el día 10. Las curvas convergen bastante alrededor de 30 % de contenido en metano. La proporción crece con una pendiente muy pronunciada hasta el día 4, moderándose drásticamente el crecimiento del contenido en metano. Esto es lógico ya que entre los días 4 y 10 ocurre el fenómeno

Tabla 5.5: Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de generación bruta de metano resultado de la biodegradación del residuo V

Análisis ANOVA y Contrastes			Estadísticos descriptivos	
Ensayo	Ensayo	Nivel de Sig.		
V01	V02	1,000	$\bar{M}etano_{bruta}$	289,333 ml_N
	V03	1,000	σ	94,723
	V04	1,000	CV	0,327
	V05	1,000	ε	21,421 %
	V06	1,000		
	V07	1,000		
	V08	1,000		
	V09	1,000		
	V10	1,000		
	V11	1,000		
	V12	1,000		
	V13	1,000		
	V14	1,000		
	V15	1,000		
	V16	1,000		
	V17	1,000		
	V18	0		
	V19	0,403		
	V20	1,000		
	V21	1,000		
	V02	V01	1,000	
⋮		...		
⋮				
V21	V01	1,000		
	⋮	⋮		
	V20	1,00		

Tabla 5.6: Estadísticos descriptivos para la generación específica de metano por cada g de SV de residuo V

		σ	CV	ε
Generación específica de metano	26,351 ml_N	8,654	0,328	21,376 %

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

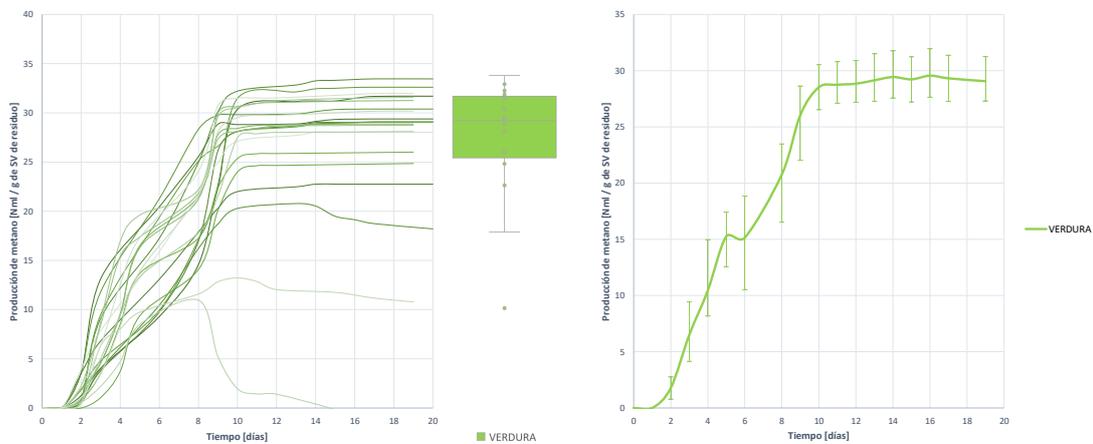


Figura 5.4: Curvas de producción específica de metano y curva media por cada gramo de SV de residuo

V

de doble digestión, se generan los gases intermedios y el aumento del contenido en metano se ralentiza. Este hecho vuelve a confirmar que la digestión se produce en dos fases, una primera en la que se digiere la MO soluble y directamente accesible, y otra fase en la que se digiere la MO que solubiliza con el tiempo, aunque debe comprobarse con otro indicador más exacto, por ejemplo la generación y contenido en H_2 .

Como se ha indicado, y se aprecia en la curva media, el contenido medio en metano de biogás se encuentra en 32,252 ($\pm 15,146\%$) % produciéndose un incremento del 167,65% respecto al blanco, al pasar de un contenido en metano del 12% al 32,252% actual.

El contenido en metano queda por debajo del 60%, y esto se puede deber a algún tipo de inhibición (poco probable según lo estudiado de la caracterización de los residuos antes y después), a un fallo del proceso, o a que el residuo no ha sido del todo hidrolizado y biodegradado. Para averiguar la razón debe acudirse a un análisis conjunto de todas las variables del proceso estudiadas (5.2.6) y a un estudio del nivel de biodegradación del residuo (5.2.7.2).

5.2.4 Producción de hidrógeno para el residuo V

La producción de hidrógeno se da una vez ha concluido la hidrólisis, durante las etapas ácidas (acidogénesis y acetogénesis) para posteriormente pasar a formar parte de CH_4 . Es por ello que puede usarse como indicador de la evolución del proceso y del correcto desarrollo de la hidrólisis.

Es de esperar que el hidrógeno se forme durante los primeros días, y cuanto mayor sea su concentración y antes se produzca, será indicativo de que la hidrólisis se ha desarrollado con éxito. En cuanto el hidrógeno comienza a desaparecer se da el proceso de metanogénesis, por lo que si pasado el pico de generación de H_2 este comienza a descender es indicativo del comienzo de la metanogénesis. Si por el contrario el contenido en H_2 permanece, significa que se ha producido inhibición por acumulación de ácidos durante las fases ácidas, que no han podido ser transformados en metano durante

5.2 Biodegradación anaerobia del residuo V

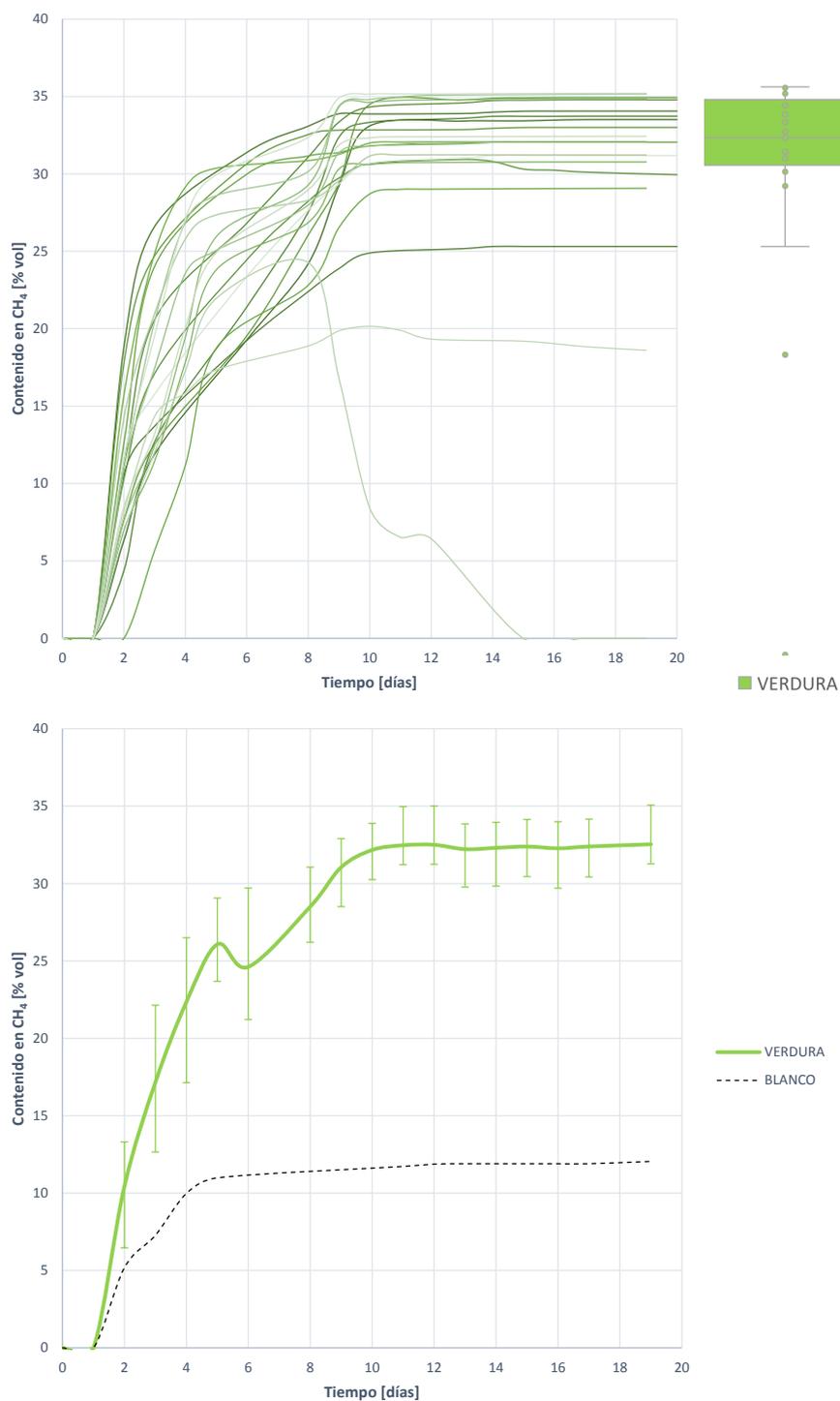


Figura 5.5: Curvas de contenido en metano del biogás generado con la adición de 100 g de residuo V

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

Tabla 5.7: Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de proporción de metano en el biogás resultado de la biodegradación del residuo V

Análisis ANOVA y Contrastes			Estadísticos descriptivos	
Ensayo	Ensayo	Nivel de Sig.		
V01	V02	1,000	%CH ₄	32,252 ml _N
	V03	1,000	σ	7,906
	V04	1,000	CV	0,245
	V05	1,000	ε	12,051 %
	V06	0,254		
	V07	1,000		
	V08	1,000		
	V09	1,000		
	V10	1,000		
	V11	1,000		
	V12	1,000		
	V13	1,000		
	V14	1,000		
	V15	1,000		
	V16	1,000		
	V17	1,000		
	V18	0,237		
	V19	0,137		
	V20	1,000		
	V21	1,000		
	V02	V01	1,000	
	⋮	...		
⋮				
V21	V01	1,000		
	⋮	⋮		
	V20	1,00		

la metanogénesis.

Un pico de producción de H_2 debe ir acompañado de un decremento en el pH, sinónimo de acidificación y de desarrollo de la acidogénesis y acetogénesis. Según se va reduciendo el nivel de H_2 el valor de pH debe aumentar, lo que significa una destrucción de ácidos acético y AGVs para ser transformados en metano. Si el pico de H_2 permanece junto con un decremento constante del pH, significa que se ha producido acumulación de ácidos y por tanto el proceso se ha inhibido, sin llegar a transformarse en metano.

Una de las novedades aportadas por la presente tesis es el uso de la generación y contenido en H_2 como indicativo del desarrollo del proceso y estudio de posibles inhibiciones.

Con él se pretende determinar:

- *La velocidad a la que ocurre la hidrólisis, en función del tiempo de aparición del pico de metano.*
- *El correcto desarrollo de la DA mediante un contenido óptimo en metano y su correspondiente evolución al desaparecer para formar parte del CH_4 .*

Además se emplearán otros métodos de detección como el pH y la composición del biogás para completar el análisis el desarrollo de la DA.

5.2.4.1 Producción bruta de hidrógeno

La Figura 5.6 representa las curvas de generación bruta de hidrógeno para 100 gramos de residuo V obtenidas de cada ensayo de biodegradación. Por su parte, también en la Figura 5.6 se muestra la producción bruta media de hidrógeno.

Se aprecia de manera clara, que existe un primer gran pico de generación de hidrógeno en los días 2 y 3. Esto es que la hidrólisis concluye el primer día y la acidogénesis y acetogénesis comienzan a ocurrir tras el día 1. La generación de metano en este primer pico se cuantifica en $0,456(\pm 57,583\%)$ mililitros normales por cada 100 gramos de residuo V. La variabilidad de los datos es muy grande, lo cual es lógico ya que al ocurrir la producción en un plazo inferior a un día, alguna medidas se realizan antes o después. En cualquier caso queda clara la presencia y generación de H_2 durante el día 2.

Existe un segundo pico de generación de H_2 en los días 9 y 10, aunque de valor inferior ($0,200(\pm 90,609\%)$ mililitros normales por cada 100 gramos de residuo V). Esto se puede deber a una segunda hidrólisis de la MO más difícilmente accesible, (en tal caso debe comprobarse con un análisis conjunto del desarrollo completo del proceso, realizado en la Sección 5.2.6), o incluso puede deberse a algún tipo de inhibición de la metanogénesis, que causa la aparición de hidrógeno y la acumulación de ácidos asociados.

Ambas opciones parecen probables ya que el residuo V, como se ha descrito por sus características:

- Es propenso a la acumulación de AGVs (aunque según los datos de análisis después del test BMP la alcalinidad debida a los AGV se incrementa, y el pH se mantiene en niveles eficientes para la metanogénesis).

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

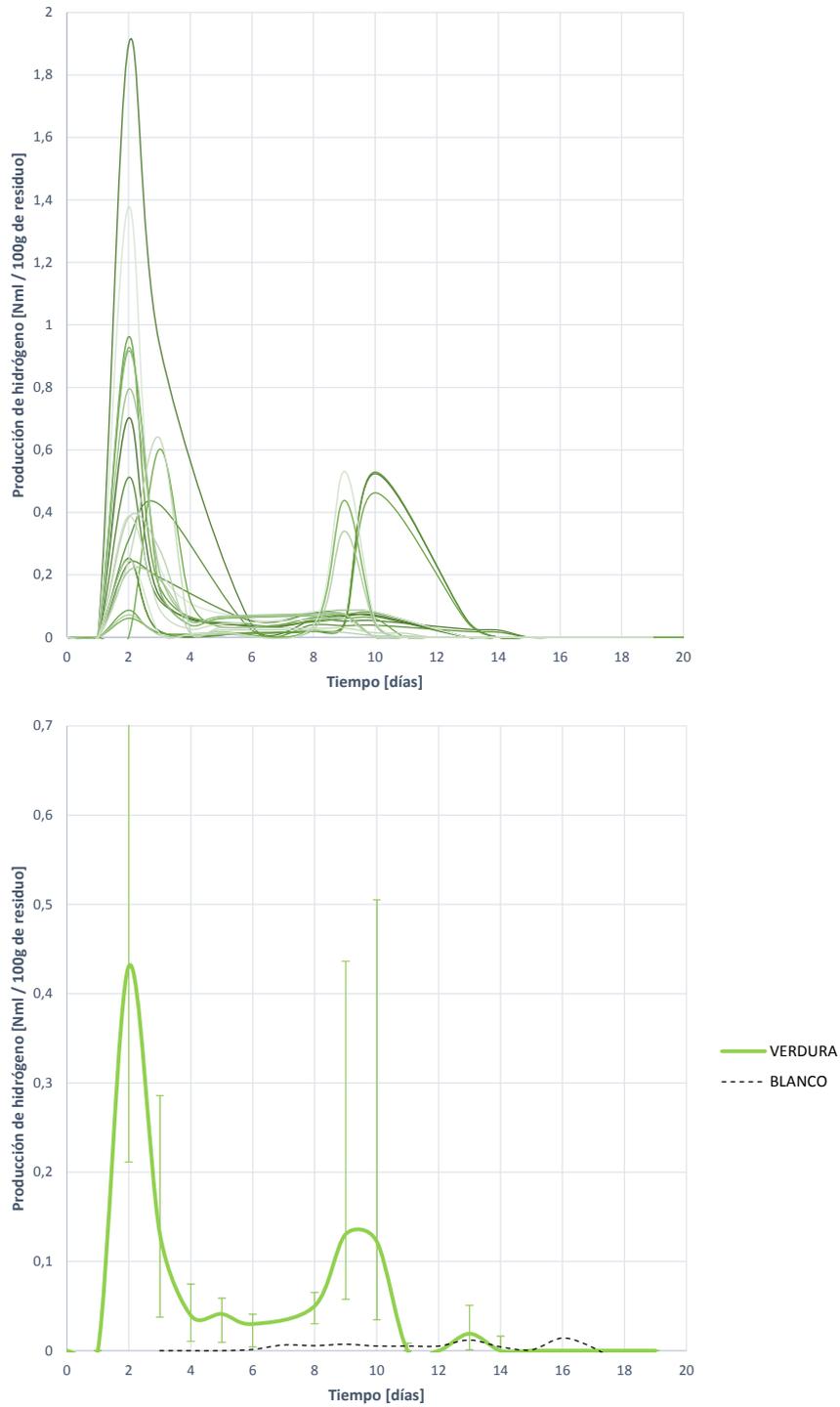


Figura 5.6: Curvas de producción bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de residuo V

5.2 Biodegradación anaerobia del residuo V

- Dada su naturaleza fuertemente particulada con resistentes membranas externas, se puede dar la digestión en dos fases al metanizar en primer lugar la MA soluble, y en segundo lugar la no soluble tras la desintegración de las partículas y posterior hidrólisis.

De igual manera, para comprobar si existe relación entre las curvas de generación de hidrógeno, se ha desarrollado un análisis ANOVA con sus correspondientes contrastes, como se observa en la Tabla 5.8

Tabla 5.8: Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de generación de hidrógeno resultado de la biodegradación del residuo V

Análisis ANOVA y Contrastes			Estadísticos descriptivos	
Ensayo	Ensayo	Nivel de Sig.	Pico 1 de H_2	Día 2
V01	V02	1,000	$\overline{H_{2p1}}$	0,456 ml_N
	V03	1,000	σ	0,298
	V04	1,000	CV	0,655
	V05	1,000	ε	57,583 %
	V06	1,000		
	V07	1,000	Pico 2 de H_2	Día 9
	V08	1,000	$\overline{H_{2p2}}$	0,200 ml_N
	V09	1,000	σ	0,200
	V10	1,000	CV	1,000
	V11	1,000	ε	90,609 %
	V12	1,000		
	V13	1,000		
	V14	1,000		
	V15	1,000		
	V16	1,000		
	V17	1,000		
	V18	1,000		
	V19	1,000		
	V20	1,000		
	V21	1,000		
V02	V01	1,000		
	⋮	...		
⋮				
V21	V01	1,000		
	⋮	⋮		
	V20	1,00		

5.2.4.2 Producción específica de hidrógeno

Atendiendo a la producción específica de hidrógeno, vuelven a observarse los dos picos de generación en el día 2 y el día 9, siendo de 0,0418($\pm 57,701\%$) para el primer pico del día 2, y

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

0,013($\pm 97,965\%$) para el segundo pico del día 9.

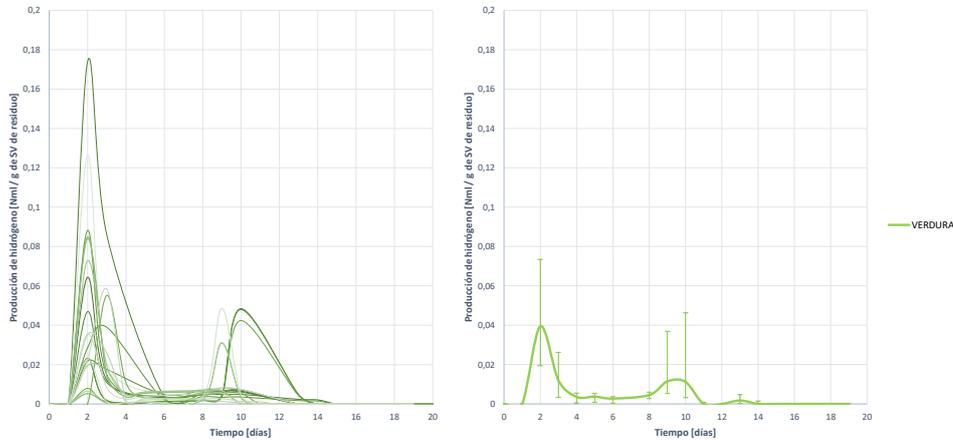


Figura 5.7: Curvas de producción específica de hidrógeno por cada gramo de SV añadido en forma de residuo V

5.2.5 Contenido en hidrógeno del biogás producido por V

El contenido en hidrógeno del biogás también puede emplearse como indicador del desarrollo del proceso. Si bien el metano es uno de los gases finales de la DA, y por tanto es acumulativo, el H_2 es un gas intermedio que deberá transformarse posteriormente. La proporción de hidrógeno en el biogás debe ser creciente durante los primeros días, en los que ocurre la hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis, alcanzando su máximo cuando esta última concluye. En el momento que comienza la metanogénesis, la proporción de H_2 debe descender, al transformarse este en metano mediante metanogénesis hidrogenotrófica.

Una vez más se vuelven a localizar dos picos de alto contenido en hidrógeno, el primero y más acusado durante el día 2, y el segundo más moderado durante el día 9. El primer pico indica que el contenido en H_2 del biogás se sitúa para el día 2 en $0,265(\pm 42,311\%)$ % de H_2 . por su parte el segundo pico, indicativo de una probable digestión en dos fases, es más moderado, señalando un contenido en hidrógeno para el día 9 de $0,017(\pm 92,375\%)$ %.

El análisis estadístico llevado a cabo demuestra que todas las curvas de contenido en hidrógeno pueden asemejarse por una sola, denotando así la uniformidad del proceso.

5.2 Biodegradación anaerobia del residuo V

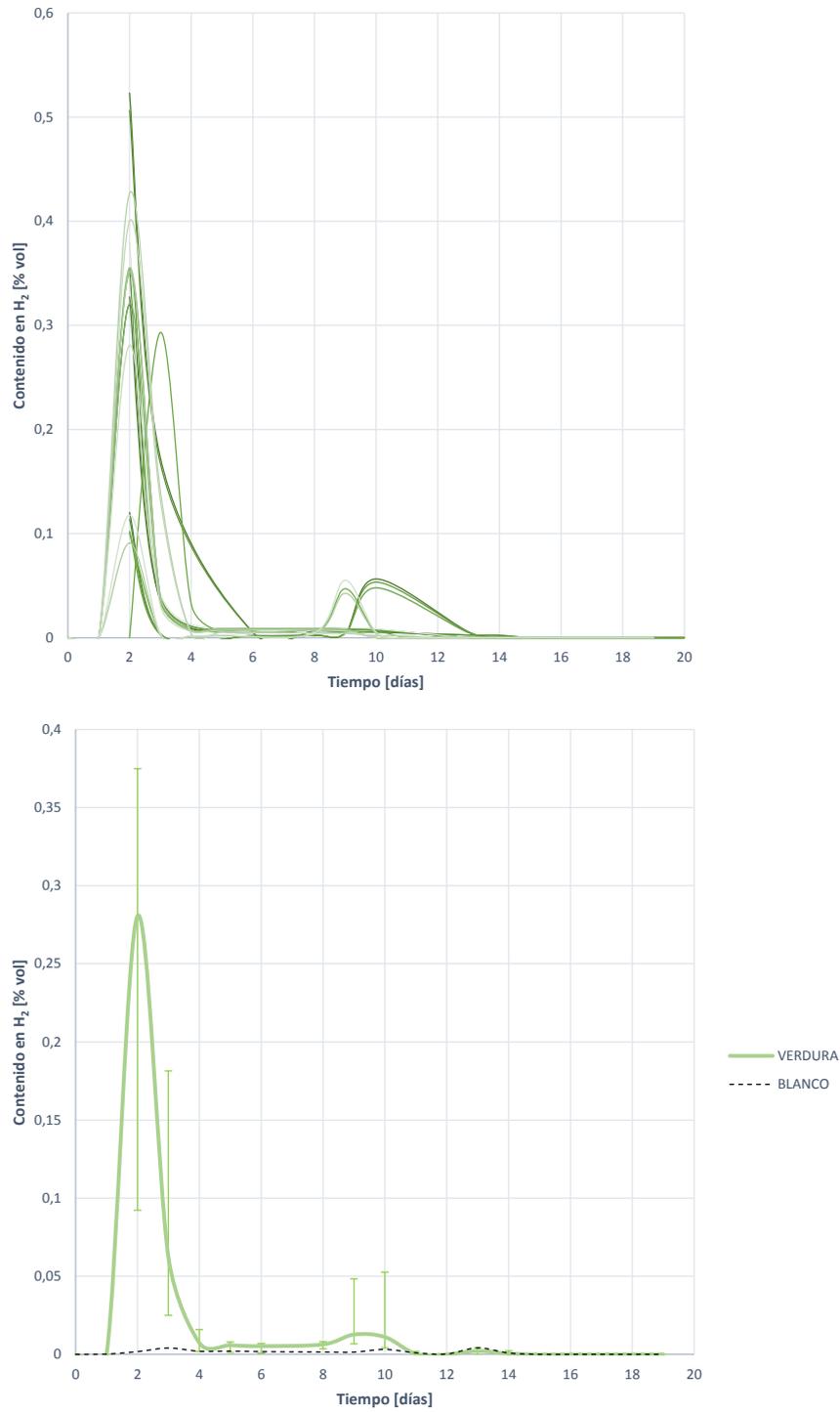


Figura 5.8: Curvas de evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 gramos de residuo V

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

Tabla 5.9: Extracto de análisis ANOVA y estadísticos descriptivos para las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás resultado de la biodegradación del residuo V

Análisis ANOVA Y Contrastes			Estadísticos descriptivos	
Ensayo	Ensayo	Nivel de Sig.	Pico 1 de H_2	Día 2
V01	V02	1,000	$\%H_{2p1}$	0,265 %
	V03	1,000	σ	0,128
	V04	1,000	CV	0,484
	V05	1,000	ε	42,311 %
	V06	1,000		
	V07	1,000	Pico 2 de H_2	Día 9
	V08	1,000	$\%H_{2p2}$	0,017 %
	V09	1,000	σ	0,019
	V10	1,000	CV	1,124
	V11	1,000	ε	92,375 %
	V12	1,000		
	V13	1,000		
	V14	1,000		
	V15	1,000		
	V16	1,000		
	V17	1,000		
	V18	1,000		
	V19	1,000		
	V20	1,000		
	V21	1,000		
	V02	V01	1,000	
	⋮	...		
⋮				
V21	V01	1,000		
	⋮	⋮		
	V20	1,00		

5.2.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión de V

Tras analizar las curvas representadas en la Figura 5.9, se puede deducir y analizar el comportamiento del proceso:

- Durante el primer día (día 0 - día 1) se produce un retardo o *lag*, no apreciándose formación de metano ni hidrógeno, por lo que se asume que la etapa de desintegración+hidrólisis ocurre a lo largo del primer día.
- Entre los días 1 y 2, comienza la formación de hidrógeno, alcanzando su pico el mismo día 2. Es decir, durante el día 2 se desarrolla la fase acidogénica y acetogénica). En este momento comienza a aparecer biogás y metano contenido en este. El crecimiento del metano es más lento ya que se produce únicamente por vía acetoclasta. Además se produce acidificación al descender el pH por la formación de ácido acético y otros AGV.
 - No se produce inhibición por acidificación o acumulación de AGVs ya que el hidrógeno evoluciona desapareciendo y transformándose en metano.
- Desde el día 2 al día 4 se produce la transformación del hidrógeno, y el crecimiento de metano es más pronunciado ya que se produce por vía acetoclasta e hidrogenotrófica.
- A partir del día 5 los niveles de nitrógeno se mantienen constantes y prácticamente nulos. La generación de biogás y metano se detiene, manteniendo niveles constantes, al haber desaparecido el ácido acético y los AGVs para transformarse en metano, el pH se incrementa hasta valores neutros estables.
- En el día 8 aparece un segundo pico de hidrógeno, por lo que se asume que se produce una nueva etapa de digestión al renudarse la generación de metano y producirse acidificación (indicativo de generación de acético y otros ácidos).
- El proceso concluye el día 11 con la desaparición del H_2 y ácidos (incremento de pH hasta valores neutros), y la parada de generación de metano.

En conclusión, el proceso se ha desarrollado correctamente sin observarse inhibiciones por acumulación de ácidos.

Existe una digestión en dos fases, claramente identificada por la reanudación de generación de hidrógeno, metano y cambios de pH. Es de asumir que en la primera etapa de digestión se digiere la MO directamente accesible, y en la segunda etapa parte de la MO no soluble, que comienza a hidrolizar.

Esta digestión en dos fases hace al residuo V un candidato óptimo para observar los efectos de pretratamientos en cuanto a rotura de membranas exteriores e incrementos de solubilización se refiere.

No obstante, se desarrollan una serie de ajustes matemáticos para determinar el alcance de la biodegradación en el apartado 5.2.7.

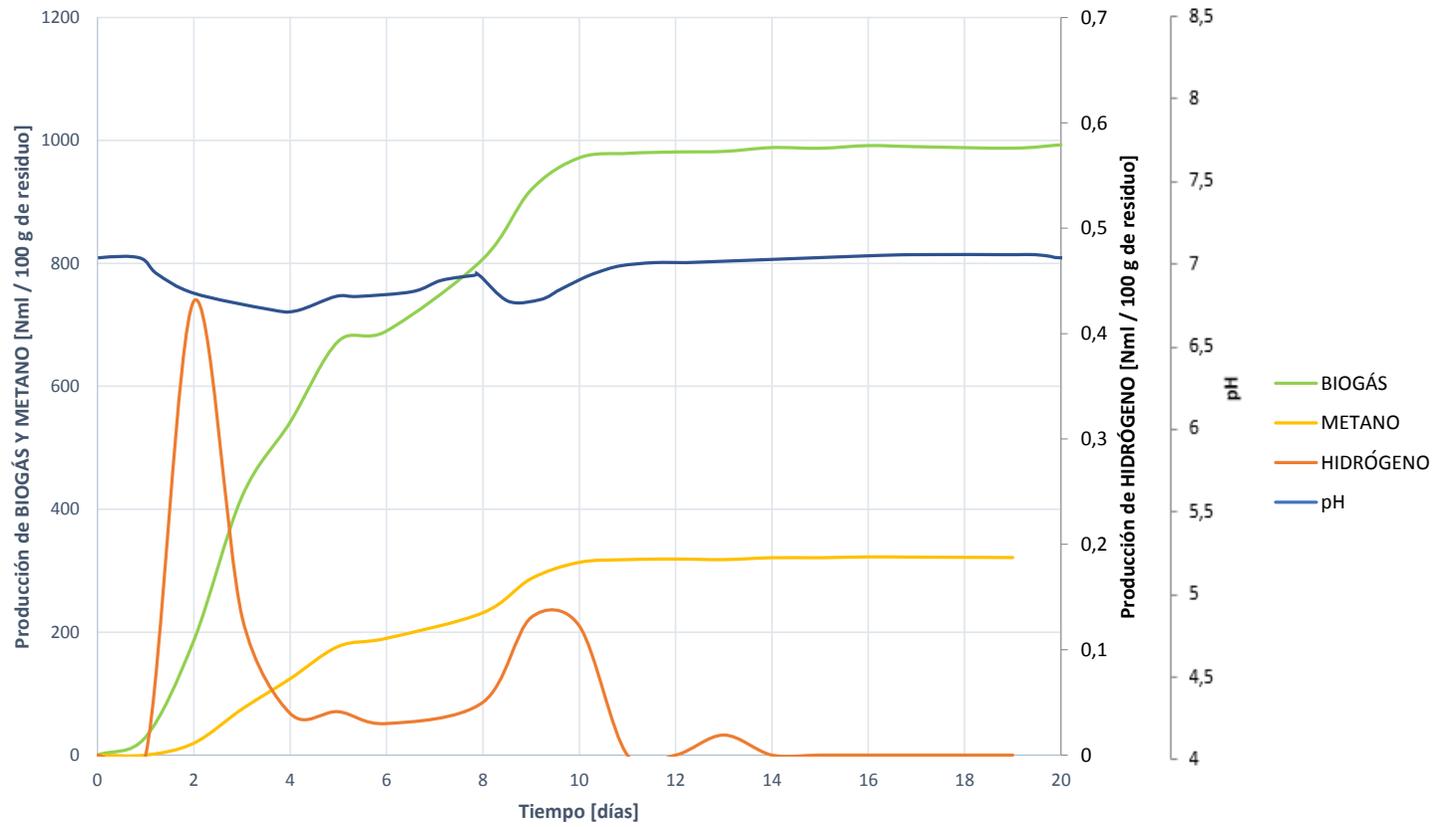


Figura 5.9: Evolución del proceso de digestión del residuo V. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

5.2.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

En función de los niveles de DQO iniciales y tras finalizar el ensayo, junto con los datos obtenidos de la degradación en términos de generación de metano, se puede ajustar matemáticamente el proceso para posteriormente extrapolarlo y comparar en otros escenarios.

Los resultados que se muestran a continuación han sido obtenidos siguiendo el proceso descrito en el Capítulo 4.

5.2.7.1 Producción teórica de metano y parámetros cinéticos

Atendiendo a los niveles iniciales y finales de DQO en la mezcla de ensayo, y el volumen de ensayo, se obtiene la producción teórica de metano, que se estima en $292,808(\pm 22,260\%) \text{ ml}_N$, es decir, que con la degradación que ha tenido lugar, el volumen de CH_4 esperado se asemeja al nivel de CH_4 obtenido ($289,333(\pm 21,421\%) \text{ ml}_N$), por lo que se deduce que todo lo que se ha biodegradado se ha transformado en metano según lo esperado, sin ocurrir inhibición del proceso.

Ajustando matemáticamente por mínimos cuadrados las curvas de generación de metano a una reacción de primer orden, se pueden obtener las constantes de desintegración y la generación máxima de metano. Para el residuo V, atendiendo a la biodegradabilidad estudiada, se espera una generación máxima de metano de $323,000(\pm 16,786\%) \text{ ml}_N$, siendo la constante de desintegración de $0,200(\pm 17,920\%) \text{ días}^{-1}$, una velocidad relativamente alta teniendo en cuenta los valores establecidos por [?] para la digestión de sólidos.

5.2.7.2 Biodegradación del sustrato V

El nivel de biodegradación del residuo V al someterlo a DA con el fango F seleccionado ha sido del $16,045(\pm 7,422\%) \%$, un valor bastante bajo teniendo en cuenta la solubilidad del sustrato. Esto indica que no se está completando todo el proceso de digestión, y ya que no existen inhibiciones, se debe de mejorar de alguna forma, por ejemplo mediante pretratamientos.

Tabla 5.10: Resultados obtenidos en el procesamiento matemático de la biodegradación del residuo V (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

		σ	ε [%]
Generación teórica de metano	$292,808 \text{ ml}_N$	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	$0,200 \text{ d}^{-1}$	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	$323,000 \text{ ml}_N$	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	$16,045 \%$	1,677	7,422 %

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

5.3 Biodegradación anaerobia del residuo C

Tabla 5.11: Resultados de caracterización para los test BMP del residuo C, al inicio y tras la finalización del ensayo

	Sustrato Residuo C	Inóculo Fango F		Mezcla Inicial (C+F)		Mezcla Final (C+F)
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	38,20	94,30		80,31		78,14
ST [% _{bh}]	61,80	5,70	→	19,73	↔	15,73
SV [% _{bh}]	60,32	4,92		18,64		13,12
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	64,51	0,47		16,51		
Proteínas (P) [% _{bh}]	11,21	0,53	→	3,21		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,10	0,56		0,44		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	842,15	101,65		286,72		284,71
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	16,70	37,08	→	32,04	↔	12,06
Solubilidad [%]	1,99	36,48		11,17		4,23
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [mg N/g - ml]	18,91	2,00		6,24		6,26
NA [mg N/g - ml]	0,96	1,15	→	1,10	↔	1,20
NO [mg N/g - ml]	17,93	0,85		5,13		5,05
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	6,84	7,46		7,31		7,02
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	5,46	8,88		8,05		9,64
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	2,44	5,22	→	4,53	↔	8,12
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,02	3,65		3,52		1,52
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	63,79	11,19		24,35		
H [% _{bs}]	11,03	9,00		9,51		
N [% _{bs}]	0,86	2,22	→	1,88		
S [% _{bs}]	0,05	0,18		0,15		
Ratio C/N	74,17	5,04		12,95		

Para poder analizar en profundidad el comportamiento del sustrato C durante la DA, es preciso, no solo analizar y obtener sus curvas de degradación, sino también estudiar la composición y características antes y después de degradarse. Con ello se consigue, en un primer momento predecir el comportamiento de la DA, y además entender o aportar información relevante para las conclusiones extraídas del análisis de curvas.

En la Tabla 5.11 se muestran estos resultados de caracterización.

El nivel de humedad de la biomasa de ensayo, inicialmente 80,31 % se reduce un 2,70 %, lo que

es un primer indicativo de que se ha desarrollado algún tipo de degradación. El contenido en ST se reduce un 20,27 % y el de SV, es decir, el asociado a la degradación anaerobia, un 29,61 %. Esto demuestra que ha existido un proceso de degradación de la MO asociada a estos sólidos, fundamentalmente los volátiles que son los susceptibles de biodegradación.

Los niveles de DQO se ven disminuidos tras el proceso de DA, es decir, la MO presente se ha reducido, y por tanto se asume la DQO como un indicador de degradación. La DQO total se ha reducido tan solo un 0,70 %. Sin embargo, la DQO soluble, es decir, aquella DQO directamente accesible para los microorganismos y con menos necesidad de ser hidrolizada, ha disminuido un 62,36 %. Esto indica que el proceso de degradación ha ocurrido, sin embargo la mayor parte es debida a la degradación de la MO soluble. La MO no soluble, particulada o encapsulada no se ha degradado apenas. Se necesita un análisis más en profundidad pero se podría afirmar que el proceso de desintegración + hidrólisis ha estado limitado y no se ha desarrollado correctamente. Si esto es cierto, el residuo C sería un buen candidato a ser pretratado antes de introducirse en un reactor anaerobio, con objeto de facilitar el acceso de los microorganismos a la MO encapsulada.

En cuanto al contenido en nitrógeno, ya de por sí elevado, el NTK ha sufrido un incremento ligero de 0,39 %, aumentando el NA desde 1,10 mg/ml a 1,20 mg/ml, lo que supone un incremento del 9,04 %. En cualquier caso, el NA se mantiene siempre por debajo del límite de inhibición por acumulación (2 g/l), actuando como buffer o tampón ante posibles cambios drásticos de pH, por ejemplo por acidificación o acumulación de AGVs o AGCL. Por su parte, el incremento del NA lleva asociado una destrucción del NO proveniente de las proteínas, reduciéndose un 1,47 %, liberando nitrógeno que desplaza el equilibrio NH_3/NH_4^+ hacia el amonio.

Este efecto buffer o tampón asociado al NA resulta de vital importancia, ya que el residuo C (como se ha estudiado en la Sección 5.1.1) se considera un residuo de naturaleza grasa, y es sensible a la acumulación de ácidos durante su degradación, especialmente AGCLs.

El pH de la mezcla, inicialmente neutro con valor 7,31 desciende ligeramente un 3,96 % hasta un pH de 6,74. Es de esperar que el pH se reduzca, ya que por efecto de la acumulación de AGCLs y AGVs es probable la acidificación del reactor. No obstante, el contenido en NA ejerce efecto buffer o tampón, pudiendo contrarrestar los efectos inhibitorios de la acumulación.

La alcalinidad debida a los AGV (AI) se reduce un 56,81 %, lo que implica una pérdida de resistencia ante cambios de pH por acumulación de ácidos, y por tanto es señal de una presencia evidente de AGVs en el reactor. No obstante, ya que el pH no se ha reducido hasta niveles de inhibición, es probable que el efecto buffer del NA haya contrarrestado la pérdida de AI. Por su parte la AP se incrementa un 79,44 %, resultado un efecto neto sobre alcalinidad total de un aumento próximo al 20 %.

En cuanto al análisis elemental es reseñable el ratio C/N elevado, lo que implica alta presencia de carbono y presencia de nitrógeno suficiente, pero no excesiva. Aún así queda por debajo del ratio C/N óptimo de 20, por lo que el residuo C es un buen candidato a ser tratado en co-digestión con otros sustratos para tratar de incrementar el ratio C/N y aportar estabilidad al proceso.

Con todo lo anterior, se pasa a estudiar el desarrollo de la DA desde el punto de vista de la generación de biogás, metano e hidrógeno para, junto con las conclusiones anteriores, completar el estudio del desarrollo de la DA del residuo C.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

5.3.1 Producción de biogás para el residuo C

5.3.1.1 Producción bruta de biogás

Las curvas de producción bruta de biogás, es decir, el biogás generado por cada 100 gramos de residuo C añadido, se muestran en la Figura 5.10. Estas representan todas las curvas de biodegradación obtenidas, y la curva media de todas ellas comparándola con la de blanco, respectivamente.

Como se observa, en la Gráfica 5.10, la generación de biogás comienza el día 1 tras un lag o retardo. El crecimiento es constante hasta los días 5-6, en los que se produce una parada o disminución de la producción. Esta se reanuda hasta los días 12-13, en los que se estabiliza.

Estos cambios de pendiente podrían significar algún tipo de inhibición o defectos en el proceso, que requieren del estudio de más variables para determinarlo

Tres de las curvas resultan ensayos fallidos, pero como se puede deducir de la Gráfica 5.10, la generación media de biogás tras los 20 días de ensayo es de $1337,585(\pm 29,011\%) ml_N$, con una dispersión moderada, como demuestran los estadísticos descriptivos de la Tabla 5.12.

La adición de los 100 gramos de residuo C resulta positiva en términos de incremento de generación de gas respecto al fango UASB, al pasar de generar $390 ml_N$ a los $1337,585(\pm 29,011\%) ml_N$ actuales, suponiendo un incremento del $242,970\%$

La variación entre las curvas es menos pronunciada en la primera etapa de generación (desde el día 0 hasta los días 5-6), comenzando a aumentar en la segunda fase (hasta el día 12-13) y siendo mucho más acusada en la fase estable. Los resultados del análisis ANOVA y contrastes realizados para las curvas permiten asumir que todas ellas son iguales, y tendentes a la curva media.

Tabla 5.12: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo C

	σ	CV	ε
Generación bruta de biogás	$1337,585 ml_N$	499,593	0,448
			29,011 %

5.3.1.2 Producción específica de biogás

Para determinar producción específica de biogás, es decir, por cada gramo de SV asociado al residuo C introducido en el reactor, se debe tener en cuenta que por cada 100 gramos de residuo existen 60,32 gramos de SV.

Al finalizar el ensayo se alcanza una producción específica media de $22,220(\pm 21,065\%) ml_N$, con una desviación típica de 8,282 y un coeficiente de variación de 0,373.

Sobre el desarrollo de las curvas, representadas en la Figura 5.11, se obtienen las mismas conclusiones que en el análisis de la producción bruta de biogás, al ser las curvas proporcionales.

5.3.2 Producción de metano para el residuo C

El estudio de la producción de metano es esencial para determinar si los cambios de pendiente en la generación de biogás se deben a algún tipo de inhibición o fallo en el proceso. En caso de que la

5.3 Biodegradación anaerobia del residuo C

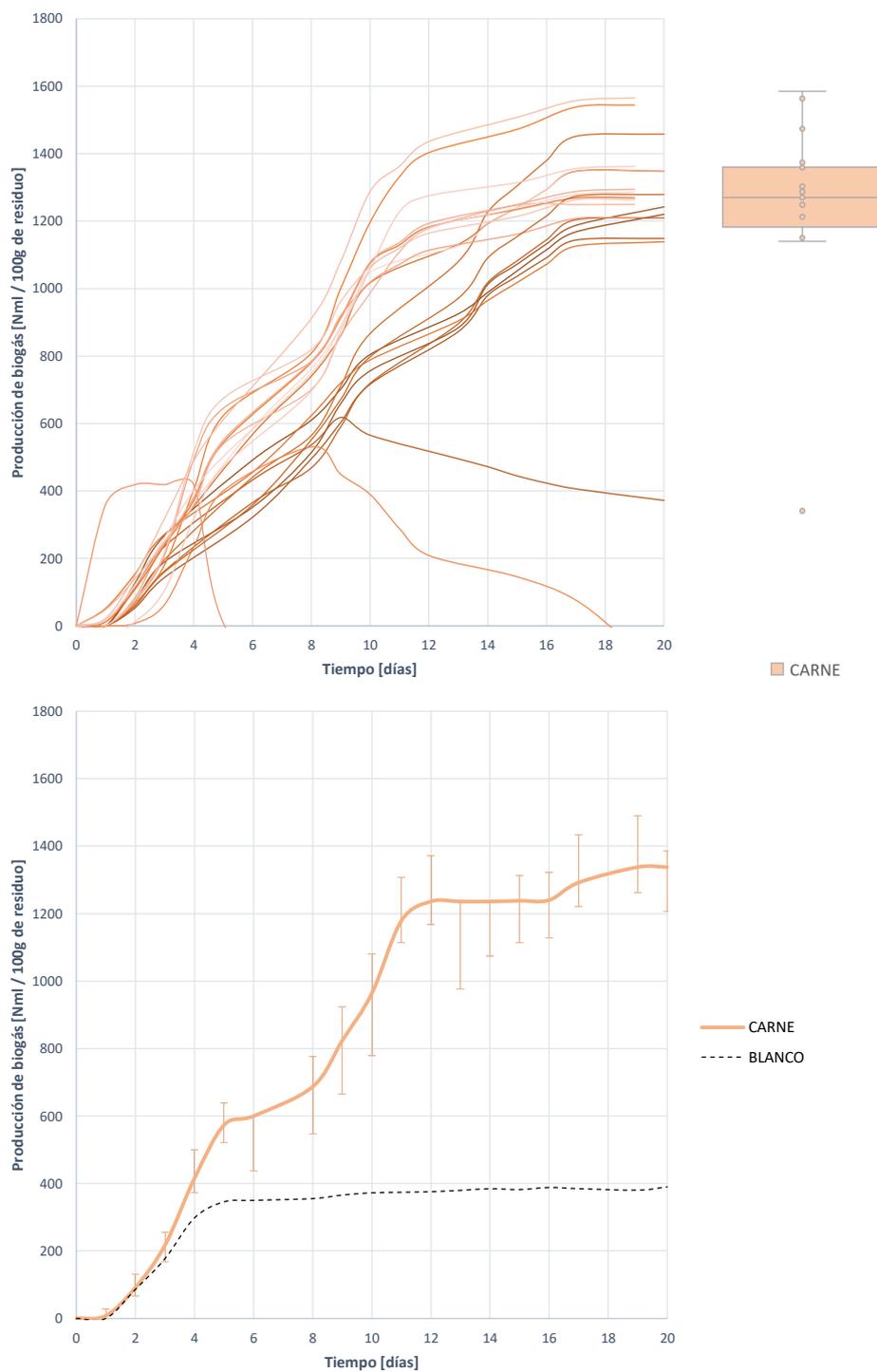


Figura 5.10: Curvas de producción bruta de biogás por cada 100 gramos de residuo C

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

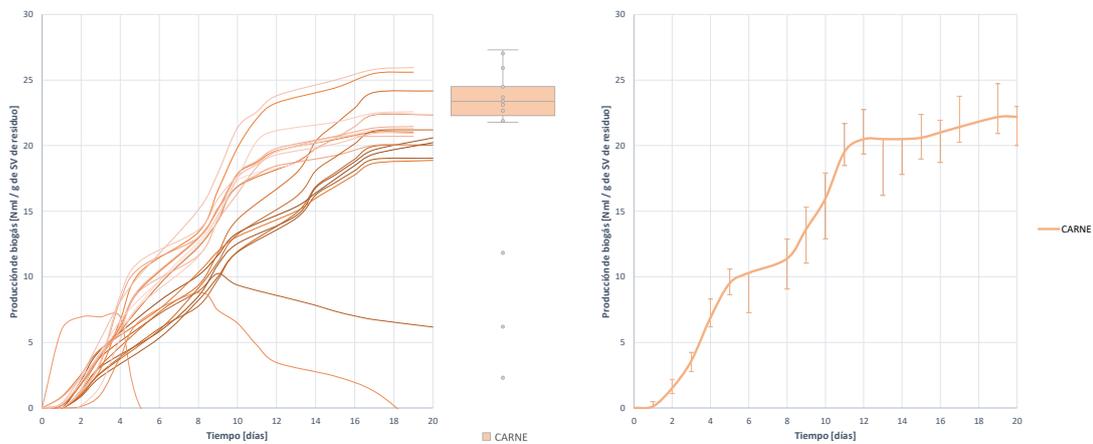


Figura 5.11: Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo C

Tabla 5.13: Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo C

	σ	CV	ϵ	
Generación específica de biogás	22,220 ml_N	8,282	0,373	21,065 %

generación de metano se detenga antes de tiempo o no se genere en cantidad, será indicador de una parada de la metanogénesis.

5.3.2.1 Producción bruta de metano

La evolución de las curvas de generación de metano es similar a la de las curvas de generación de biogás. Durante el primer día, incluso hasta el día 2, se produce un retardo en la generación, indicando que es durante este momento en el que se produce la hidrólisis de los compuestos. A partir de este día, y hasta el día 5-6 se produce una generación constante, que se estabiliza moderando la pendiente hasta el día 9-10. La generación vuelve a reanudarse incrementando la pendiente hasta el día 11-12, cuando la producción de metano se detiene o modera, alcanzando una producción bruta media de 232,317($\pm 33,312\%$) ml_N . Esta es la generación media que se obtiene al añadir 100 gramos de residuo C al fango UASB.

Con ayuda del diagrama de cajas representado en la Figura 5.12 se aprecia que las curvas son bastante dispersas, sin embargo, los resultados del análisis ANOVA y sus contrastes permiten asumir que todas las curvas son iguales, y por tanto asemejarse a la media de ellas, representada también en la Figura 5.12.

Los cambios de pendiente en la generación de metano indican que existe algún tipo de cambio en el proceso. Atendiendo a lo estudiado y deducido en función de las características de los residuos antes y después de ser digeridos, podría tratarse de una inhibición por acumulación de ácidos (probable

5.3 Biodegradación anaerobia del residuo C

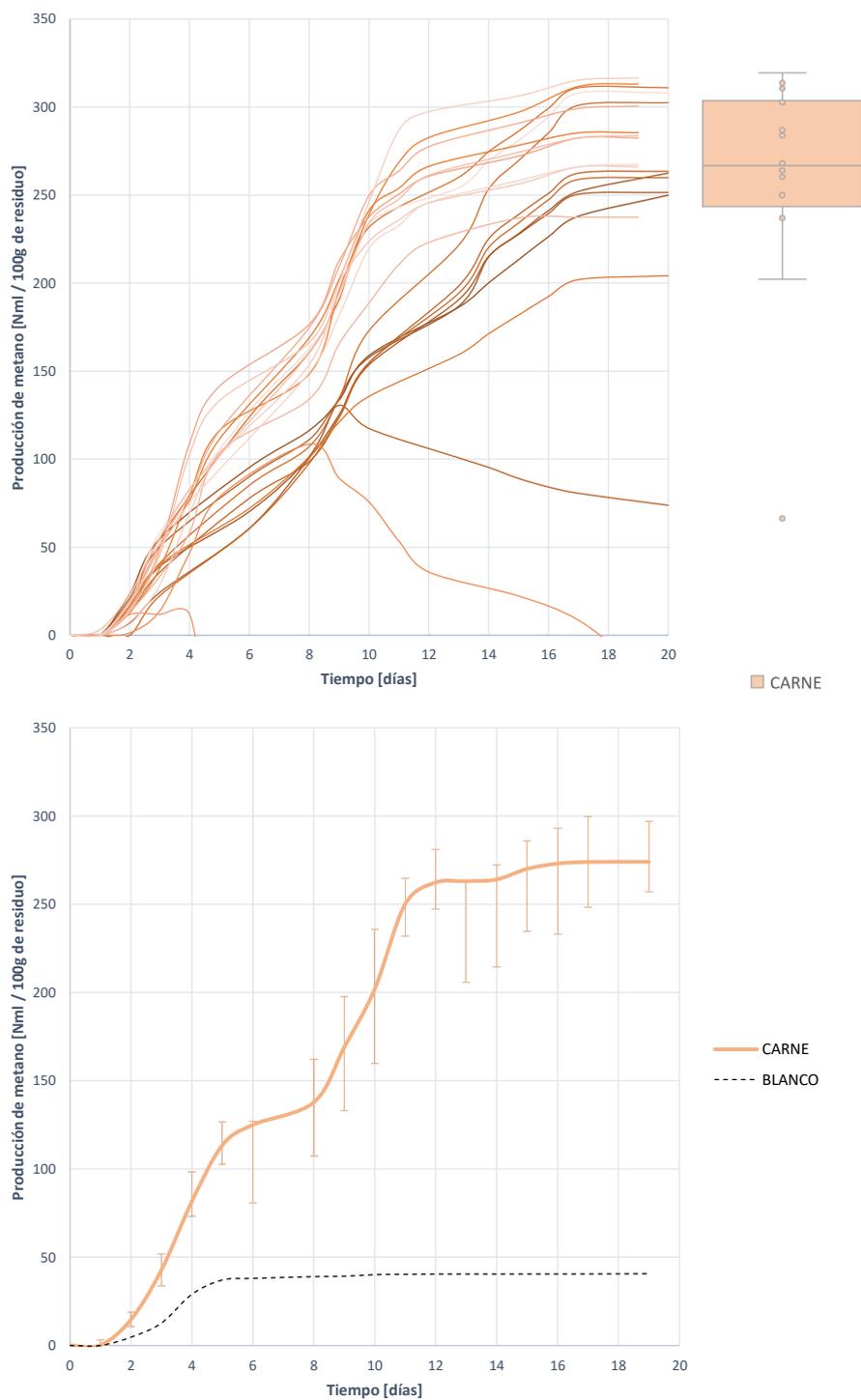


Figura 5.12: Curvas de producción bruta de metano por cada 100 gramos de residuo C

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

por la disminución de la AI), con una posterior reanudación (por el efecto tampón de los niveles de NA). O incluso puede tratarse de una digestión en dos etapas, tal y como sucede con el residuo V. Para confirmarlo será necesario estudiar la evolución de la generación y contenido en hidrógeno, así como otras variables como el pH.

Con respecto a la mejora en generación de metano respecto al fango, el efecto de adición de residuo C ha sido positivo, con un incremento del 471,507%. No obstante, resulta necesario analizar el contenido en hidrógeno del biogás, y como ha evolucionado, para apreciar con mayor alcance el desarrollo del proceso.

Tabla 5.14: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 g de residuo C

		σ	CV	ε
Generación bruta de metano	232,317 ml_N	118,031	0,508	33,312 %

5.3.2.2 Producción específica de metano

Tabla 5.15: Estadísticos descriptivos para la generación específica de metano por cada g de SV de residuo C

		σ	CV	ε
Generación específica de metano	4,71 ml_N	1,956	0,415	23,211 %

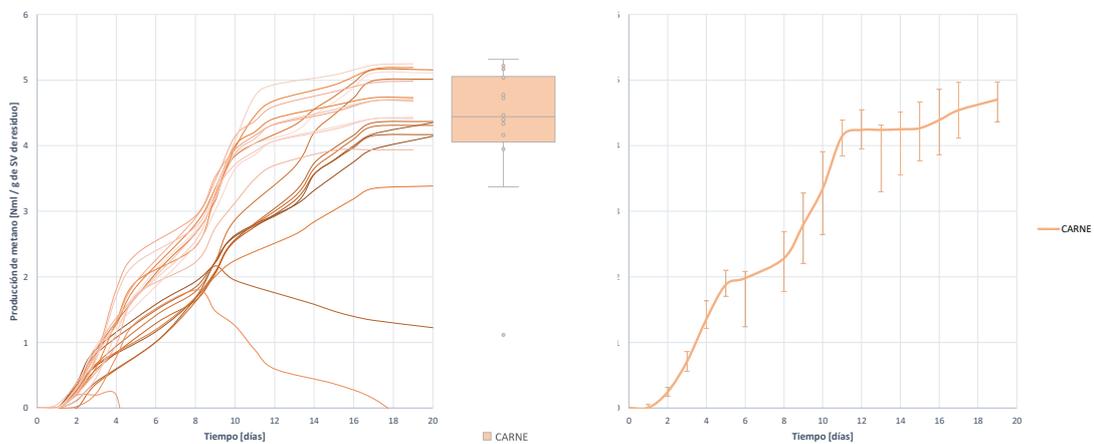


Figura 5.13: Curvas de producción específica de metano y curva media por cada gramo de SV de residuo C

En las gráficas 5.13 se presenta la generación específica de metano de todos los ensayos y la generación específica media, que se estima en 4,71 ($\pm 23,211\%$) ml_N de metano por cada gramo de SV introducidos en el digestor.

La variabilidad de la generación específica vuelve a ser similar a la de la generación bruta de metano y biogás, como demuestran los estadísticos de la Tabla 5.22.

Llama la atención el bajo nivel de metano con respecto al biogás, es decir, este se presenta en baja cantidad. Esto es indicativo de algún tipo de inestabilidad en el proceso. Para ello, se hace necesario acudir a un análisis de la proporción de metano en el biogás, para corroborar si la generación de metano es realmente tan reducida.

5.3.3 Contenido en metano del biogás producido por C

La Gráfica 5.14 muestra todas las curvas de proporción de metano en el biogás, obtenidas en todos los ensayos BMP. La proporción de metano comienza a crecer rápidamente en el día 1, alcanzando un máximo en el día 2. A partir del día 2 y hasta el día 9 comienza a descender ligeramente. Esto significa que, mientras el nivel de biogás aumenta la generación de metano se reduce o disminuye, probablemente por efecto de alguna inhibición. A partir del día 9 se reanuda el crecimiento de la proporción de metano, estabilizándose en 21,021($\pm 15,305$) % de CH_4 , lo que indica que la inhibición previa se corrige en los últimos días.

Se ha producido un incremento del 74,45 % con respecto a la proporción de metano en el biogás generado por el blanco, al pasar del 12 % al 21,021($\pm 15,305$) % actual.

No obstante, el contenido en metano queda por debajo del 60 %, por lo que se entiende que existe algún problema de inhibición o de falta de degradación en el sustrato. Dada la gran diferencia hallada entre la producción de biogás y el bajo contenido en metano de este, puede quedar descartada la opción de una baja biodegradabilidad, y asumirse que se ha generado algún tipo de inestabilidad o inhibición, que con el paso del tiempo acaba revirtiendo. Probablemente se deba a una inhibición por acumulación de ácidos, que deriva en una acidificación del reactor y esponjamiento del fango, ralentizando enormemente el proceso. Esta inhibición puede haberse solventado durante los últimos días gracias al efecto buffer o tampón del NA acumulado.

Esta hipótesis debe ser corroborada con el estudio de otros indicadores del proceso, como la evolución del H_2 en el biogás, el estudio del nivel de degradación o la evolución del pH en el reactor.

Tabla 5.16: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 g de residuo C

		σ	CV	ε
Proporción de metano en el biogás	21,021 %	6,555	0,311	15,305 %

5.3.4 Producción de hidrógeno para el residuo C

El desarrollo del H_2 permite deducir si el bajo contenido en metano y la interrupción de su generación se debe a algún tipo de inhibición, o por el contrario de debe a una baja biodegradabilidad del sustrato C. Además con él se puede entender el desarrollo del proceso, al ser el limitante entre las fases ácidas y metanogénicas.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

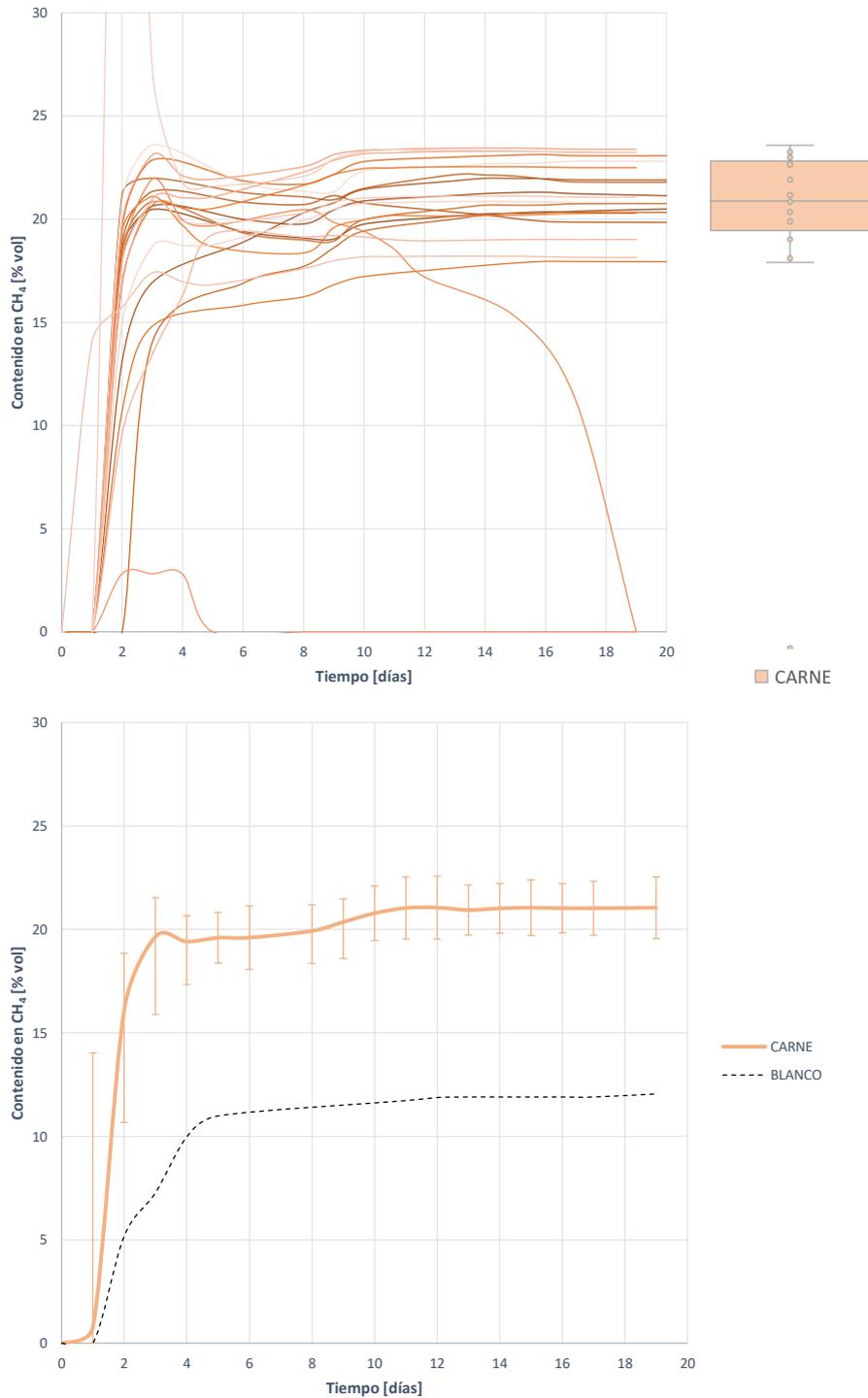


Figura 5.14: Curvas de contenido en metano del biogás generado con la adición de 100 g de residuo C

5.3.4.1 Producción bruta de hidrógeno

La Figura 5.15 representa la evolución del H_2 en todos los ensayos de biodegradabilidad realizados con el residuo C, y la curva de evolución media de todas ellas.

Se observa que la generación de metano es bastante variable, pero en cualquier caso comienza el día 1 o día 3, alcanza un máximo al segundo día de comenzar su crecimiento y desaparece al sexto o séptimo día desde que comienza a aparecer. Esto significa que, por alguna razón el H_2 permanece en el reactor más tiempo del necesario, sin transformarse en metano por metanogénesis hidrogenotrófica. Es decir, por alguna razón existe inhibición en la conversión del H_2 en CH_4 . Con esto queda confirmada la hipótesis de una inhibición, que posteriormente se anula, reanudándose la metanogénesis hidrogenotrófica.

Tabla 5.17: Estadísticos descriptivos para la generación de hidrógeno por cada 100 g de residuo C

		σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,539 ml_N	0,266	0,493	36,425 %

Con la adición de 100 gramos de C se consigue alcanzar (en término medio como se muestra en la figura 5.15) una generación máxima de H_2 de 0,539 ($\pm 36,425\%$) ml_N , permaneciendo hasta el día 8. La variación entre curvas, como demuestra el análisis ANOVA y sus contrastes, puede considerarse despreciable, y por tanto asumir todas las curvas iguales en media.

5.3.4.2 Producción específica de hidrógeno

Atendiendo a la generación específica de hidrógeno, se vuelve a observar la permanencia del H_2 hasta el día 8, indicativo de la existencia de algún tipo de inhibición. El máximo aparece el día 3 siendo de 0,011 ($\pm 55,038\%$) ml_N por cada gramo de SV añadido en forma de residuo P.

5.3.5 Contenido en hidrógeno del biogás producido por C

En cuanto a la proporción de hidrógeno que existe en el biogás generado durante la degradación anaerobia de C, como se aprecia en la Figura 5.17, comienza a crecer a partir del día 1, alcanzando un máximo entre los días 2 y 3 y manteniéndose la presencia de H_2 . Es en el día 8 cuando no se detecta presencia de hidrógeno y se asume que ha sido degradado en otros compuestos.

Respecto al H_2 generado por el fango, el contenido en hidrógeno al añadir 100 gramos de residuo C se incrementa en un 55,038 % al alcanzar un máximo de proporción de 0,359 ($\pm 535,095\%$) % de H_2 .

La larga permanencia del H_2 denota la existencia de algún tipo de inhibición, que deberá corroborarse con un análisis más exhaustivo de todas las variables en su conjunto.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

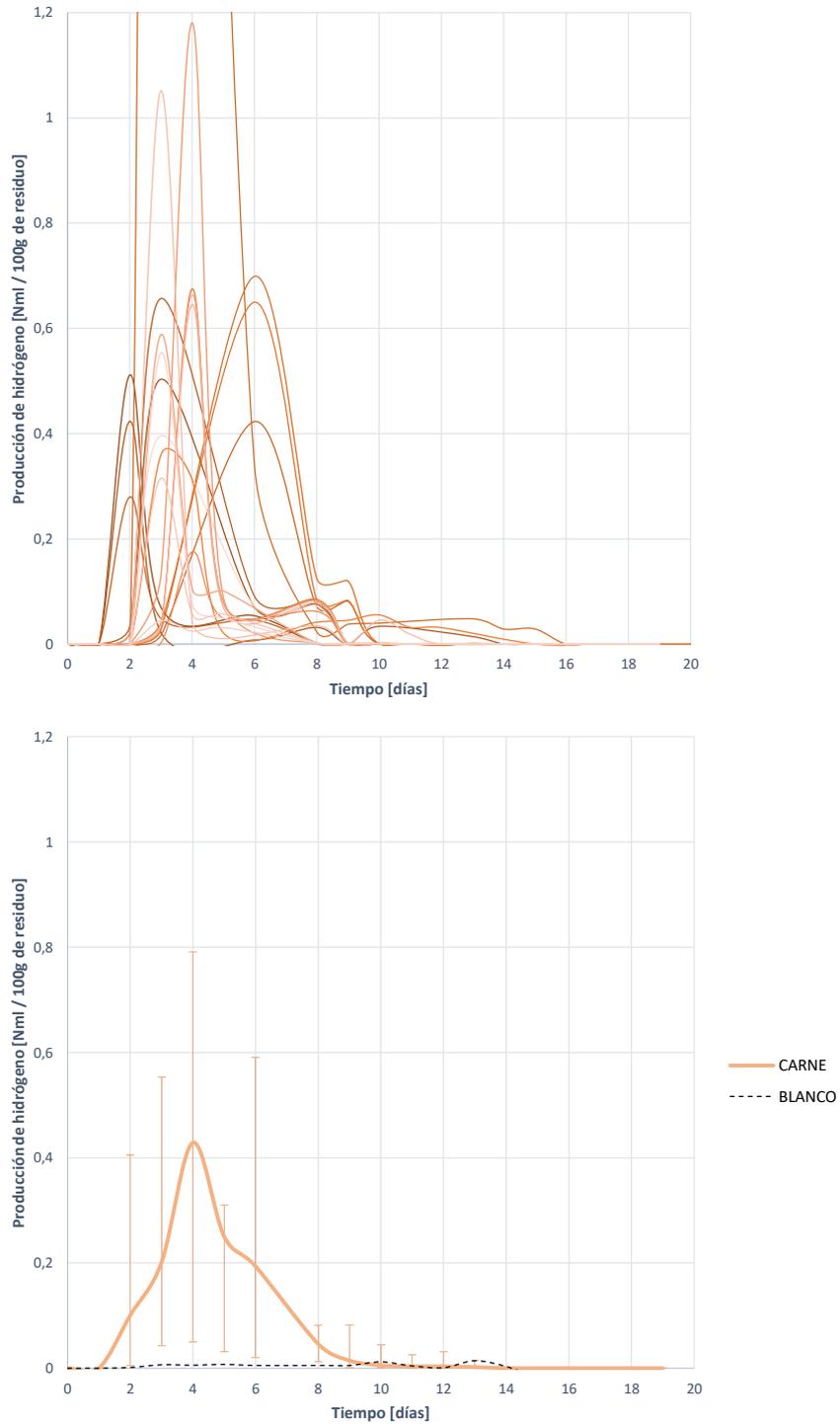


Figura 5.15: Curvas de producción bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de residuo C

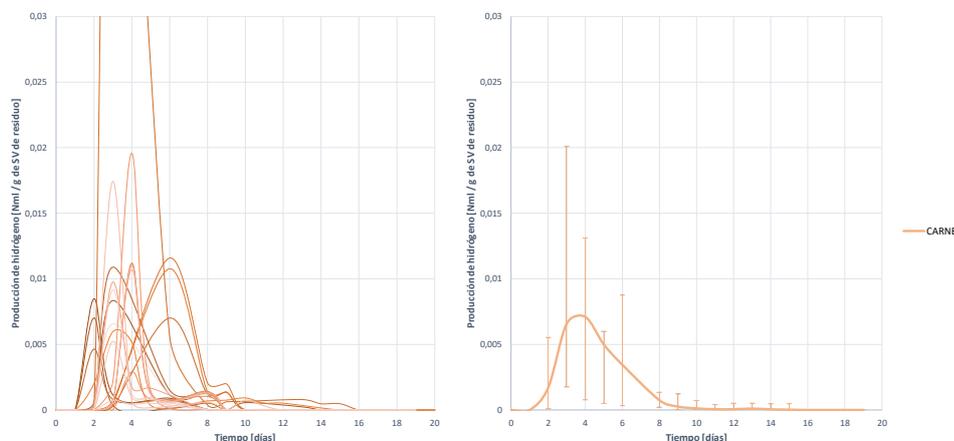


Figura 5.16: Curvas de producción específica de hidrógeno por cada gramo de SV añadido en forma de residuo C

Tabla 5.18: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 g de residuo C

	σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno en el biogás	0,359 %	0,170	35,095 %

5.3.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión de C

Analizando conjuntamente las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno, junto con la evolución del pH, se puede realizar un estudio más exhaustivo del proceso de DA del residuo C con fango UASB (F) y comprobar si, las hipótesis previas de inhibición por acumulación de ácidos y posterior reanudación o mala biodegradabilidad del sustrato son ciertas.

Dado que se ha asumido, a través de los resultados de los análisis ANOVA, que todas las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno pueden asumirse por la curva media, en la Figura 5.18 se representan tanto las producciones de biogás, CH_4 y H_2 como el desarrollo del pH.

Como puede observarse, llama la atención el bajo nivel de metano en comparación con la producción media de biogás, un claro indicativo de fallo en el proceso.

- Existe una primera fase de retardo durante el primer día (día 0 al día 1) en la que no hay evidencias de generación de biogás, metano o hidrógeno. A partir del día 1 comienzan a crecer las tres curvas, por lo que se asume que, durante el primer día, se produce la fase de desintegración+hidrólisis.
- Desde el día 1 comienza la generación de biogás, metano y H_2 .
 - El biogás comienza a crecer a un ritmo muy elevado, mucho más que el del CH_4 . En el día 5 alcanza un máximo y el crecimiento se ralentiza (coincidiendo con la parada total de generación de metano), y hasta el día 8 la generación es mucho más lenta.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

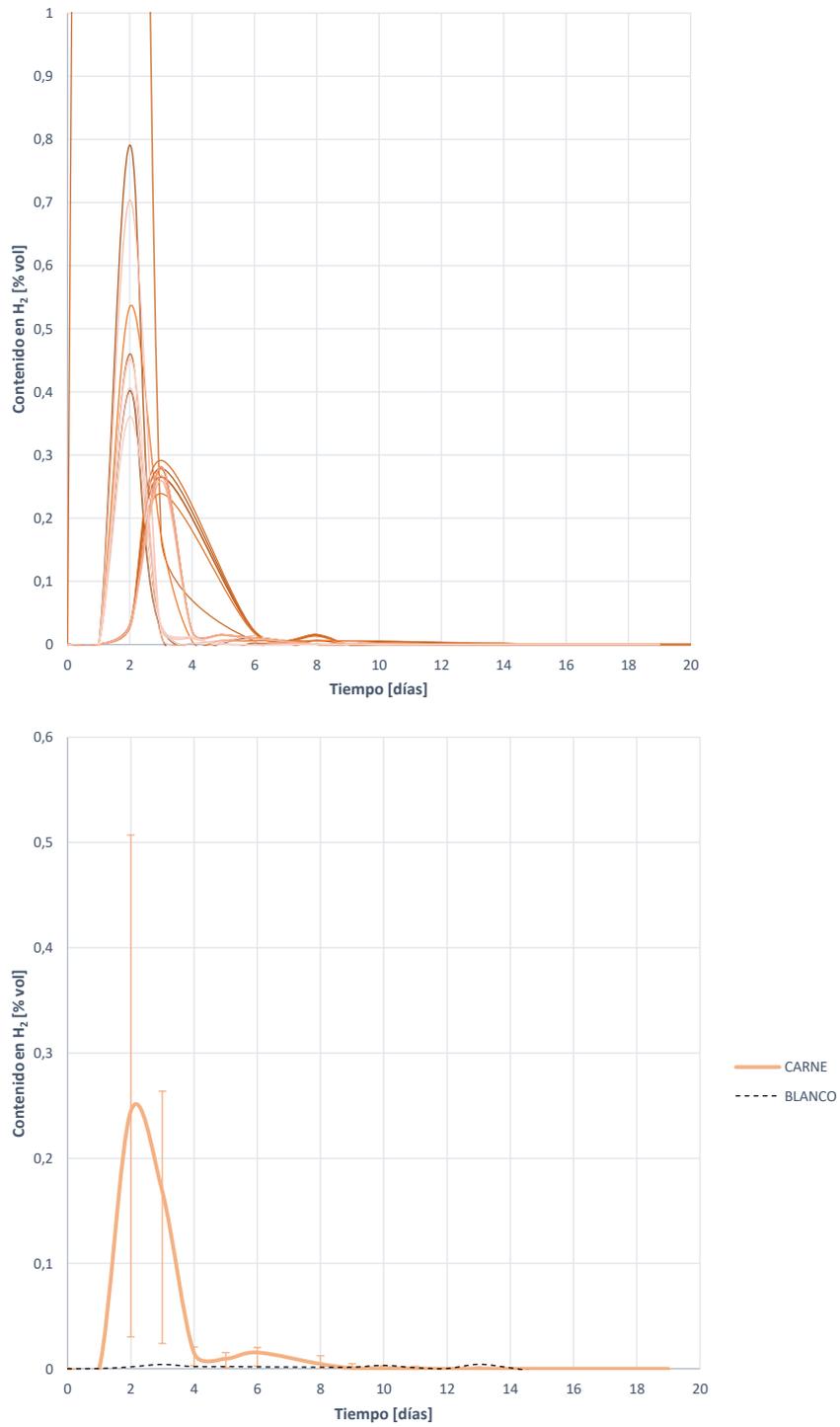


Figura 5.17: Curvas de evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 gramos de residuo C

Posteriormente se reanuda la rapidez en la generación de gas, coincidiendo de nuevo con una reanudación en la producción de metano. Finalmente se estabiliza en torno al día 12-18.

- El metano presente en el biogás se incrementa a un ritmo moderado desde el día 1 hasta el día 5 en el que cesa, coincidiendo con una ralentización en la generación de biogás. A partir del día 8 y hasta el día 11 vuelve a crecer, volviendo a detenerse el día 11, sin reanudarse de nuevo en los 20 días de tiempo de ensayo. En cualquiera de los casos, la parada y reanudación de la producción se corresponde con una ralentización y aceleración de la producción de biogás.
- En cuanto al hidrógeno presente, comienza su crecimiento el día 1, alcanzado el máximo en el día 4. Comienzan a descender los niveles a una velocidad adecuada hasta el día 5, en el que la velocidad de eliminación disminuye, para desaparecer por completo el día 8.

La consecución entre las curvas de biogás y metano indican que, debido a factores internos, el proceso de generación de metano (metanogénesis) se ve inhibida o ralentizada. Mientras que la generación de biogás no se detiene, sino que continua a un ritmo más lento, la generación de metano se paraliza. Por lo que se deduce que entre los días 5 y 8 se ha producido una inhibición de la metanogénesis. Es decir, se forman elementos intermedios como hidrógeno (que mantiene su crecimiento) y ácido acético, pero no elementos finales como el metano. Lo que provoca una acumulación de ácido acético y otros AGVs, con la consecuente acidificación e inhibición.

La metanogénesis vuelve a reanudar en el día 8 y hasta el día 11, por lo que parece que la inhibición se revierte, para estabilizarse el día 11.

Con ello se puede deducir que, hasta el día 5 se ha producido metanogénesis por las dos vías (hidrogenotrófica y acetoclasta) y que a partir de ese día se produce inhibición, coincidiendo con la desaparición total del contenido en H_2 . Al volver a reanudarse la metanogénesis y no haber contenido en H_2 , esta debe hacerse por vía acetoclasta, por lo que se asume que durante la fase de inhibición se han acumulado AGVs y AGCLs.

En cuanto al análisis de la curva de pH, esta comienza a descender desde el pH 7,31 inicial, hasta alcanzar un mínimo el día 7, coincidiendo los valores más bajos con los días en los que se supone que existe inhibición. Por ello **queda probada la inhibición por acumulación de ácidos** (característica del tipo de sustrato) entre los días 5 y 8, por los niveles de pH y por los resultados extraídos de AI.

Al reanudarse la generación de biogás y metano, el pH comienza a incrementarse, reduciéndose por tanto el nivel de AGVs acumulados, ya que estos pasan a formar metano por vía metanogénesis acetoclasta. Esta resistencia y recuperación al cambio brusco de pH es efecto de la alcalinidad y, fundamentalmente, del efecto buffer causado por la acumulación de NA resultado de la degradación del contenido proteico del sustrato, característica que se estudia al comienzo del epígrafe. **Queda probado entonces el efecto buffer o tampón de la acumulación de NA.**

Por todo lo anterior, el sustrato C resulta un buen candidato a co-digestión con otro tipo de residuo, que balancee su contenido en grasa y permita reducir la generación excesiva de AGVs y su acumulación e inhibición. No obstante se debe tener en cuenta que un aumento excesivo de los niveles de N al añadir un sustrato nuevo puede llevar a sobrepasar los límites de NA, dejando de lado el efecto

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

buffer o tampón para provocar acumulación e inhibición por NA.

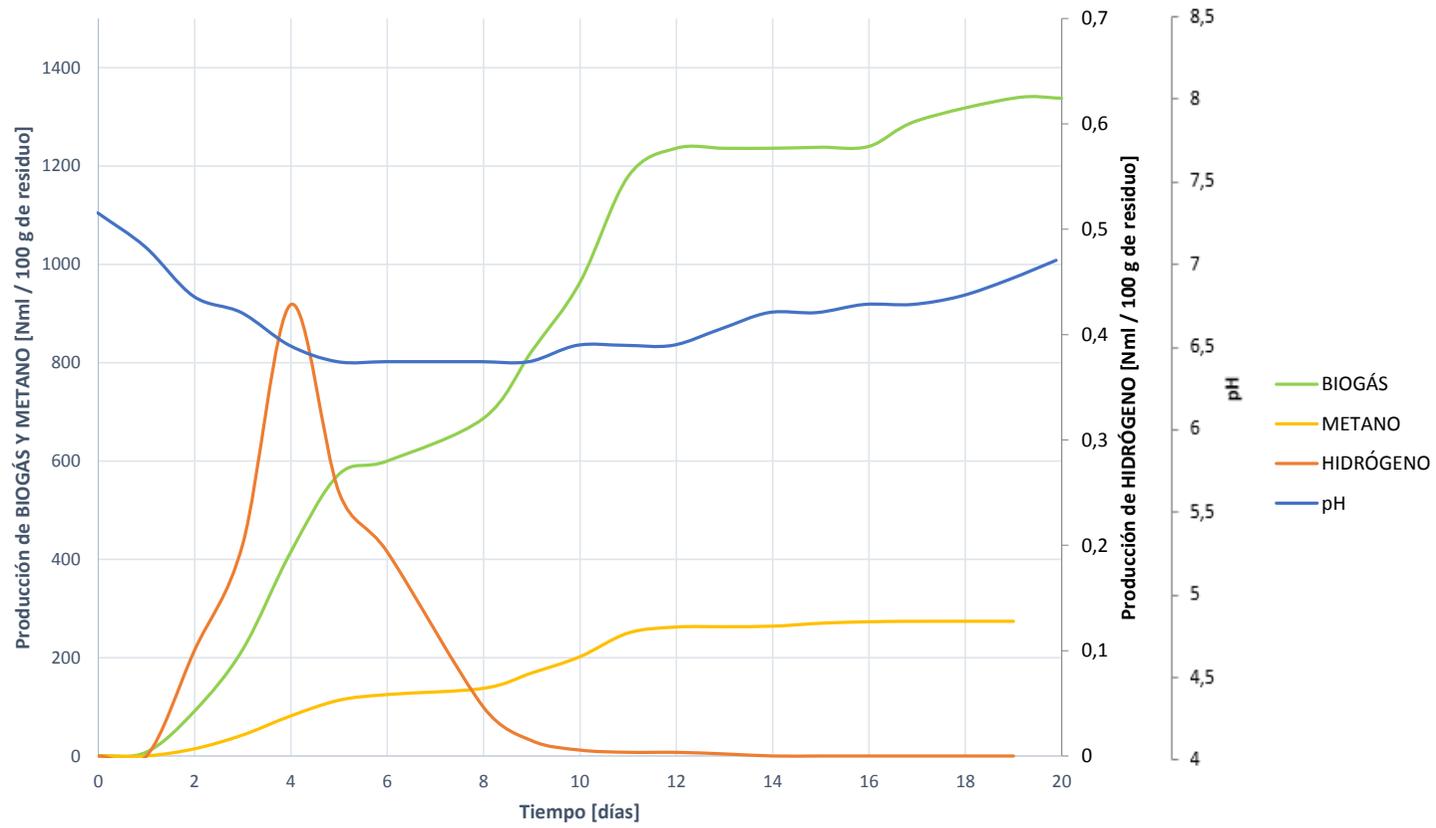


Figura 5.18: Evolución del proceso de digestión del residuo C. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

5.3.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión de C

5.3.7.1 Producción teórica de metano y parámetros cinéticos

En función de los niveles de DQO en la mezcla de ensayo de fango y residuo C, antes y al finalizar la DA, se obtiene la producción teórica de metano, que se estima en $249,386(\pm 71,189\%) \text{ ml}_N$. Comparándolo con los niveles reales de generación de CH_4 obtenidos ($232,317(\pm 33,312\%) \text{ ml}_N$) y el nivel máximo de CH_4 que se podría obtener según el ajuste matemático posterior ($267,002(\pm 65,298\%) \text{ ml}_N$), se observan que difieren ligeramente, pero no tanto como para considerar que la inhibición no se ha revertido. En caso de haberse cumplido la inhibición, la generación teórica sería mucho más acusada que al generación real obtenida, demostrando que en el biogás no existe tanto metano como era de esperar, y por tanto se detiene la metanogénesis.

Ajustando matemáticamente por mínimos cuadrados las curvas de generación de metano a una cinética de primer orden, se pueden obtener las constantes de desintegración y la generación máxima de metano. Para el residuo C, atendiendo a la biodegradabilidad estudiada, se espera una generación máxima de metano de $267,002(\pm 65,298\%) \text{ ml}_N$, siendo la constante de desintegración de $0,133(\pm 0,028\%) \text{ días}^{-1}$.

5.3.7.2 Biodegradación del sustrato C

El nivel de biodegradación del sustrato C para convertirse en metano resulta realmente bajo, de $3,527\%$, otro indicativo de la baja generación de metano y por tanto debe estudiarse alguna forma de hacer más accesible la MO a los microorganismos para completar la DA y llegar a una proporción de metano más elevada.

Tabla 5.19: Resultados obtenidos en el procesamiento matemático de la biodegradación del residuo C (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

		σ	ε [%]
Generación teórica de metano	$249,386 \text{ ml}_N$	105,087	71,189 %
Constante de desintegración	$0,133 \text{ d}^{-1}$	0,028	0,028 %
Generación máxima de metano	$267,002 \text{ ml}_N$	104,425	65,298 %
Biodegradación del sustrato	$3,527\%$	0,402	0,272 %

5.4 Biodegradación anaerobia del residuo P

Tabla 5.20: Resultados de caracterización para los test BMP del residuo P, al inicio y tras la finalización del ensayo

	Sustrato	Inóculo		Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Residuo	Fango		(P+F)	(P+F)
	P	F			
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	77,50	94,30		89,8	81,56
ST [% _{bh}]	22,50	5,70	→	10,01	7,85
SV [% _{bh}]	19,49	4,92		8,76	5,36
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	1,30	0,47		0,68	
Proteínas (P) [% _{bh}]	18,60	0,53	→	5,05	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,25	0,56		0,46	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g – ml]	239,30	101,65		136,12	125,36
DQOf [mg O ₂ /g – ml]	35,69	37,08	→	25,83	7,36
Solubilidad [%]	14,91	36,48		18,97	6,10
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g – ml]	34,42	2,00		10,10	10,61
NA [mg N//g – ml]	4,65	1,15	→	2,01	6,13
NO [mg N//g – ml]	29,76	0,85		8,09	4,48
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	6,12	7,46		7,06	8,14
AT [mg CaCO ₃ /g – ml]	25,41	8,88		13,01	11,80
AP [mg CaCO ₃ /g – ml]	8,12	5,22	→	5,96	9,24
AI [mg CaCO ₃ /g – ml]	17,26	3,65		7,05	2,56
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	24,61	11,19		14,54	
H [% _{bs}]	8,08	9,00		8,76	
N [% _{bs}]	6,94	2,22	→	3,31	
S [% _{bs}]	0,59	0,18		0,28	
Ratio C/N	3,55	5,04		4,39	

En la Tabla 5.20 se muestran los resultados de caracterización del contenido de los reactores BMP al digerir el residuo P junto con fango UASB. Se detallan tanto los resultados iniciales (al comenzar el ensayo) como los obtenidos al finalizar transcurridos 20 días. Analizando estos cambios se puede deducir el comportamiento del proceso de DA, que posteriormente se comprobará y analizará en las secciones que continúan.

Una vez transcurridos los 20 días de ensayo, el contenido en humedad, ya de por sí elevado, se reduce un 9,17%. Por su parte los ST han disminuido en 21,58% y los SV se reducen en un 38,81%. Esta reducción tan grande, especialmente de volátiles, es un primer indicativo de que se

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

ha producido una gran degradación de la MO asociada a los sólidos, tanto particulada como soluble.

El cambio en la DQO es otro parámetro indicativo sobre el desarrollo del proceso. La DQO total se ha reducido un 7,90 % y la DQO filtrada disminuye en 70,34 %. La reducción en la DQO soluble o filtrada es bastante elevada, lo que indica que gran parte de la MO directamente solubilizada se ha degradado, mientras que del total de la DQO solo se degrada una pequeña parte (7,90 %). Esto denota que gran parte de la MO se encuentra encapsulada o directamente accesible, y al ser tan diferentes la disminución de la DQO filtrada y la DQO total se puede asumir que la práctica totalidad de la reducción se debe a la biodegradación de la fracción soluble, quedando gran parte de MO aún sin digerir, y por tanto evidenciando una insuficiencia del proceso de desintegración y de hidrólisis. Una vía para solucionar esta limitación de hidrólisis son los pretratamientos.

Atendiendo a los cambios en el contenido de nitrógeno se observa un incremento del 5,04 % del NTK, siendo especialmente reseñable el gran aumento del NA (203,81 %), que lleva asociada una disminución del NO del 44,54 %. Esto se interpreta como una degradación del NO encapsulado en las proteínas, que estaba presente en gran cantidad al considerarse el sustrato P un residuo de naturaleza proteica. El NO se libera y por degradación pasa a transformarse en amonio, haciendo incrementar el NA. La acumulación de NA puede llevar a inhibición, y en este caso es muy probable que ocurra ya que, inicialmente el contenido en NA se encuentra en el límite del comportamiento como buffer o tampón (< 2g/l), pero una vez ha terminado la digestión, el NA sobrepasa enormemente este límite al alcanzar valores de 6,13 g/l. La acumulación de amonio puede llevar a inhibición, y esta se detecta por un fallo en el proceso, detención en la formación de metano o incrementos de pH al desplazarse el NH_3/NH_4^+ hacia el amonio.

En cuanto al pH, inicialmente se encuentra en valores aptos para la DA (7,06), sin embargo una vez finalizada la digestión el pH es relativamente alto (8,14) lo que claramente confirma la posibilidad de acumulación de NA y la consecuente inhibición del proceso, que deberá comprobarse con análisis posteriores. La AT desciende un 9,33 % haciendo la biomasa más sensible a cambios de pH, como el que ocurre al acumularse el NA. Este descenso de alcalinidad es otro indicador de la posible inhibición por acumulación de NA, al no aprovecharse el efecto buffer. La AI desciende enormemente en un 63,38 %, indicativo de sensibilidad a cambios por AGVs y posible acumulación (que se contrarrestarían en términos de pH con la acumulación de NA). Sin embargo la AP se incrementa en un 54,90 % aumentando su resistencia a cambios debido a bicarbonatos.

Algo reseñable respecto al análisis elemental inicial es, no solo el alto contenido en nitrógeno (lógico por el elevado nivel de proteínas), sino el alto contenido en azufre. Este provoca la aparición de sulfatos que pueden condicionar la generación de metano, bien por competición entre las bacterias sulfatoreductoras con las metanogénicas, o bien por una mala adaptación al inóculo.

Con todo lo anterior se pasa a estudiar el proceso de degradación desde el punto de vista de generación de gas y su contenido en metano e hidrógeno, con objeto de profundizar en el desarrollo de la DA y comprobar la posibilidad de inhibición.

5.4.1 Producción de biogás para el residuo P

5.4.1.1 Producción bruta de biogás

En la Figura 5.19 se representan todas las curvas de generación de biogás para cada 100 gramos de residuo P y la generación bruta media de biogás por la que se asumen los 21 ensayos realizados.

Como se observa, la generación de biogás comienza el primer día, y es creciente hasta el día 4-6, en el que pasa a estabilizarse, con una media de generación de 769,939 ($\pm 24,722\%$) mililitros medidos en condiciones normales. Tres de las curvas resultan ensayos fallidos, sin embargo todas parecen converger alrededor de la media, pero con una dispersión más grande que en casos anteriores, como así demuestran los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 5.21. La degradación de las proteínas es más lenta y menos soluble que la de otros componentes como los hidratos de carbono, y al ser propensas a acumular NA, queda justificada la variabilidad entre curvas.

La adición de 100 gramos de residuo P al fango UASB, ha resultado positiva en términos de incremento en la generación de gas, pasando de los 390 ml_N generados por el fango en mono-digestión a los 769,939 ml normales de media, que se traducen en un incremento del 97,42%.

La variación entre curvas es menos acusada en la parte inicial de crecimiento de producción de gas, que en la fase final o de estabilización, lo que indica que se ha producido algún tipo de cambio o variación (como una inhibición) en fases tardías, permaneciendo las fases iniciales de hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis más estables.

Para comprobar que, pese a la variabilidad observada en las curvas estas pueden, estadísticamente, asumirse iguales, se ha realizado un análisis ANOVA con contrastes para confirmarlo. Como se aprecia en la Tabla 5.21, el nivel de significación en cualquiera de los casos permite asumir igualdad de medias (excepto en aquellas curvas en las que el ensayo ha sido fallido), y por tanto igualdad de curvas.

Tabla 5.21: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo P

	σ	CV	ε
Generación bruta de biogás	769,939 ml_N	279,144	0,420 24,722 %

5.4.1.2 Producción específica de biogás

En términos de producción específica, es decir, producción de biogás por cada gramos de SV añadido en forma de residuo P, se alcanza una generación media de 34,069 ($\pm 29,450\%$) mililitros normales, con una desviación típica de 14,322 y un coeficiente de variación entre medias de 0,420. (Tabla 5.22).

Se debe tener en cuenta que por cada 100 gramos de residuo P existen 19,49 gramos de SV, una cantidad moderada, por lo que no diferirá mucho de la generación bruta.

Sobre el desarrollo de las curvas, representadas en la Figura 5.20 se obtienen las mismas conclusiones que las desarrolladas durante el análisis de la producción específica de biogás, quedando patente la posibilidad de una inhibición en la parte final del proceso.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

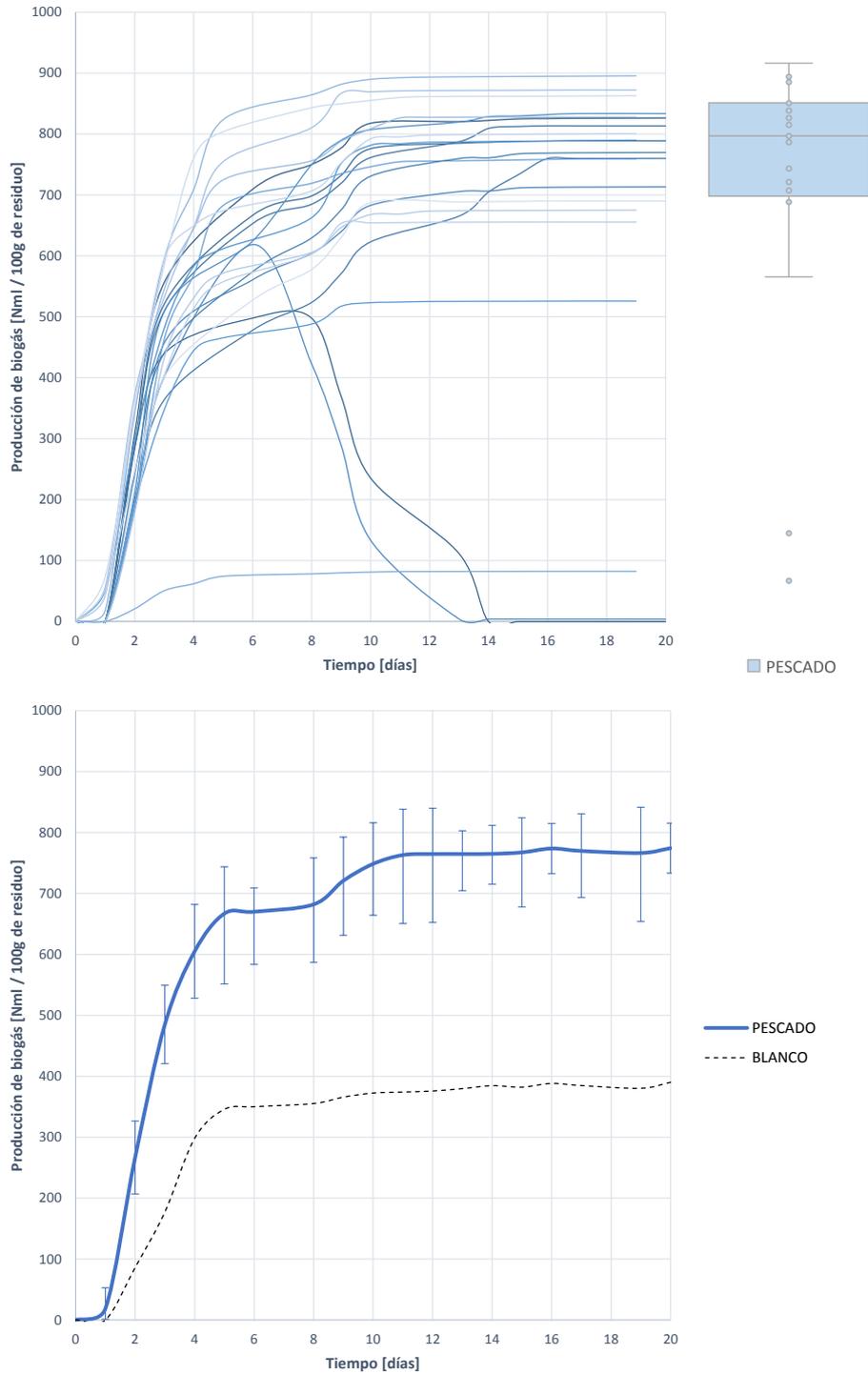


Figura 5.19: Curvas de producción bruta de biogás por cada 100 gramos de residuo P

5.4 Biodegradación anaerobia del residuo P

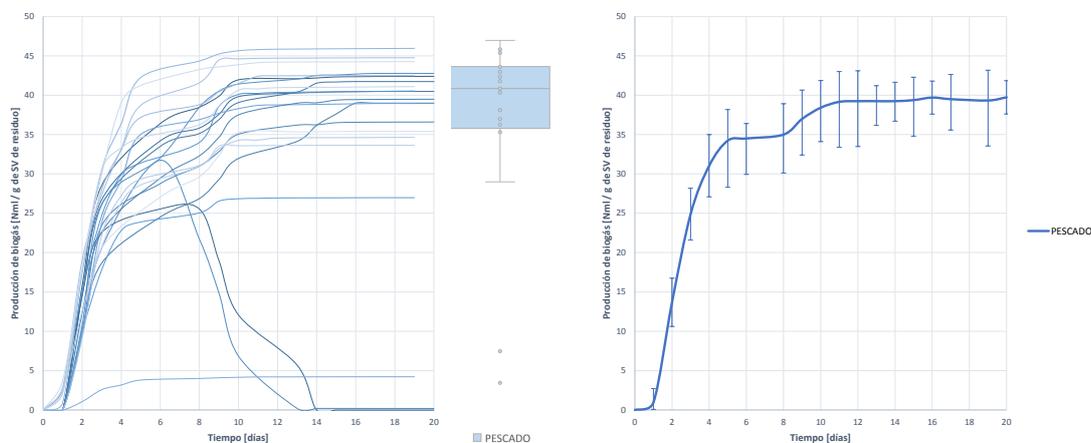


Figura 5.20: Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo V

Tabla 5.22: Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo P

	σ	CV	ε	
Generación específica de biogás	34,069 ml_N	14,322	0,420	29,450 %

5.4.2 Producción de metano para el residuo P

La generación de metano resultará indicativa para determinar si existe o no inhibición en el proceso de DA, especialmente si comparándola con la generación de metano en el blanco no existen grandes diferencias, y si es reducida en comparación con la generación de gas. Esto indicaría que el proceso de metanogénesis, la que ocurre en último momento, no se ha desarrollado en su totalidad

Para ello se analizan tanto la generación bruta (por cada 100 gramos de residuo añadido) como específica (por cada gramo de SV añadido).

5.4.2.1 Producción bruta de metano

La forma de las curvas de generación de metano es similar a la de las curvas de generación de biogás en la parte inicial, creciendo con una pendiente pronunciada hasta el día 4. A partir de ese día y hasta el día 9 continua el crecimiento pero con una pendiente mucho más moderada, para estabilizarse a partir del día 9 o 10. Este cambio de pendiente tan notable puede significar algún tipo de inhibición de la metanogénesis en las fases tardías del proceso, como es el caso de la acumulación de NA.

La generación bruta media de metano para 100 gramos de residuo P se estima en 102, 741 ($\pm 67, 911$ %), y se observa una variabilidad en las curvas importante, como puede deducirse por el diagrama de cajas representado en la Figura 5.21, y numéricamente con los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 5.23. Además se muestran los resultados del análisis ANOVA que demuestran que, pese

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

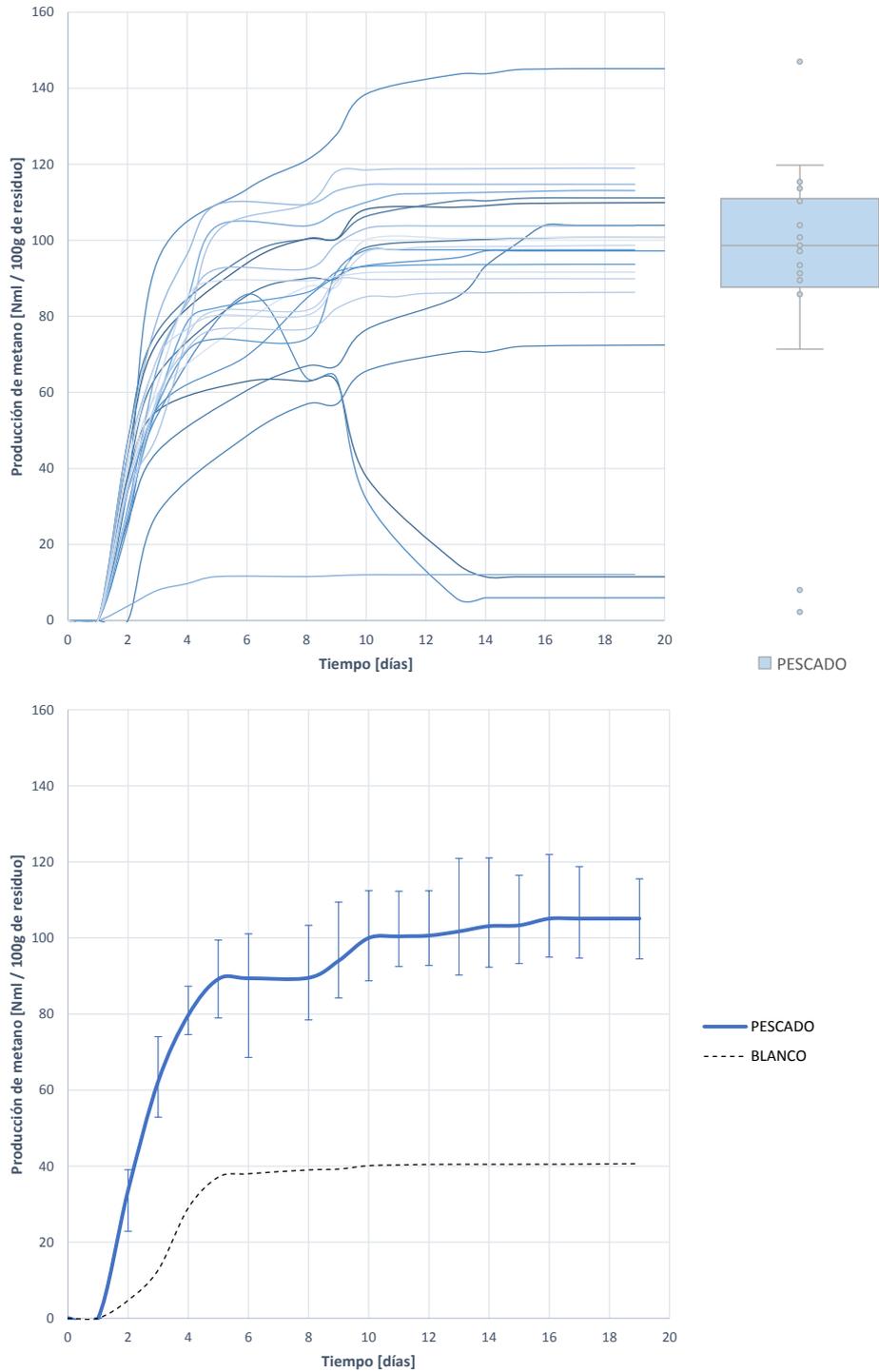


Figura 5.21: Curvas de producción bruta de metano por cada 100 gramos de residuo P

a esa variabilidad, las curvas de generación bruta de metano pueden asumirse iguales.

Tabla 5.23: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo P

		σ	CV	ε
Generación bruta de metano	102,741 ml_N	36,248	0,405	67,911 %

En términos de incremento de metano, la adición de 100 gramos de residuo P resulta positiva, con un incremento del 152,747 %, pasando de generarse 60,5 ml_N con el fango, a los 102,741 ml_N de media registrados en los ensayos con adición de P. No obstante resulta necesario analizar el porcentaje que representa el metano en el biogás para apreciar de una manera más clara el alcance del proceso.

5.4.2.2 Producción específica de metano

Tabla 5.24: Estadísticos descriptivos para la generación específica de biogás por cada g de SV de residuo P

		σ	CV	ε
Generación específica de metano	4,590 ml_N	1,859	0,4051	27,567 %

En las gráficas 5.22 se muestra la generación específica de metano de todos los ensayos y la generación específica media, que se estima en 4,590 ($\pm 27,567\%$) ml de metano, medidos en condiciones normales, por cada gramo de SV introducidos en el digestor.

La variabilidad de la generación específica vuelve a ser similar a la de la generación bruta de metano y biogás, como demuestran los estadísticos de la Tabla 5.22.

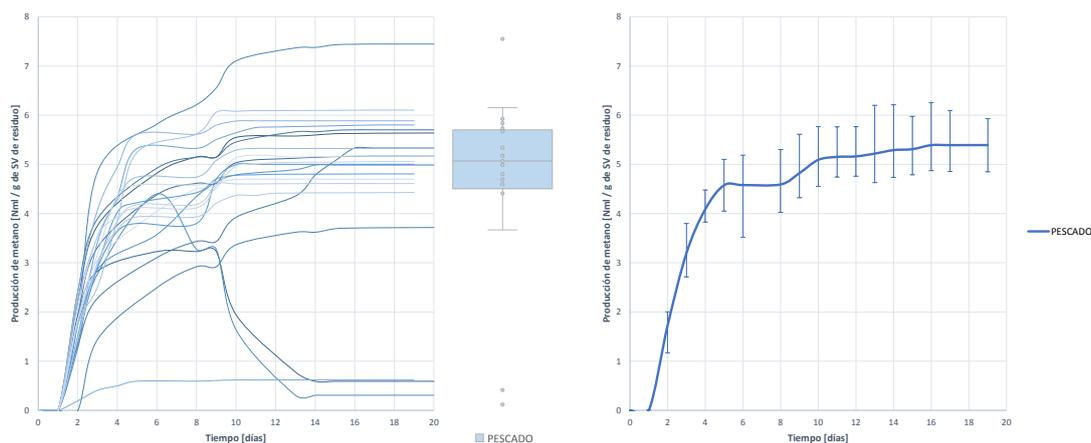


Figura 5.22: Curvas de producción específica de biogás y curva media por cada gramo de SV de residuo P

El nivel de metano, comparado con el nivel de generación de biogás, es muy reducido, lo que

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

indica que existe algún tipo de inestabilidad en el proceso. Para ello, como se ha indicado, se hace necesario acudir a un análisis de la proporción que representa el metano en el biogás.

5.4.3 Contenido en metano del biogás producido por P

La Figura 5.23 muestra la evolución de la proporción de metano en el biogás para cada uno de los ensayos BMP desarrollados. Durante el primer día, y hasta el día 2 se produce un crecimiento rápido de la proporción de metano, para pasar a estabilizarse con extrema rapidez. Ello denota que no ha existido la posibilidad de que los productos intermedios se transformen en metano más allá del segundo día, y que, por tanto, se ha creado una inhibición.

Como se aprecia en la curva de evolución media, el contenido medio en metano del biogás se encuentra en 13,679 ($\pm 130,209$ %) % produciéndose un incremento respecto al blanco de tan solo 13,520 %, al pasar de un contenido en metano del 12 % al 13,679 % actual, es decir, el nivel de metano no ha incrementado casi nada.

El contenido en metano queda por debajo del 60 %, sin prácticamente diferenciarse del blanco. Esto puede deberse a algún tipo de inhibición, a un fallo del proceso, o a que el residuo no ha sido del todo hidrolizado y biodegradado. Para averiguar la razón debe acudirse a un análisis conjunto de todas las variables del proceso estudiadas (5.4.6) y a un estudio del nivel de biodegradación del residuo.

Por el contenido tan bajo en metano frente a la elevada generación de biogás puede quedar descartada la baja biodegradabilidad del residuo y asumirse que se ha producido una inhibición de la metanogénesis, acumulándose otros gases diferentes al metano, que serían los gases generados en las etapas previas a la metanogénesis.

Esta hipótesis debe ser corroborada con el análisis de otros indicadores del proceso, como la evolución del H_2 o el estudio del nivel de biodegradación.

Tabla 5.25: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 g de residuo P

		σ	CV	ε
Proporción de metano en el biogás	13,679 %	7,906	0,577	130,209 %

5.4.4 Producción de hidrógeno para el residuo P

La generación de H_2 y su evolución a lo largo del ensayo permitirá deducir si el bajo contenido en metano se trata de algún tipo de inhibición, o por el contrario se debe a una baja degradabilidad del sustrato P.

5.4.4.1 Producción bruta de hidrógeno

La Figura 5.24 representa la evolución de H_2 durante todos los periodos de ensayo, además de la curva de evolución media de todas ellas.

5.4 Biodegradación anaerobia del residuo P

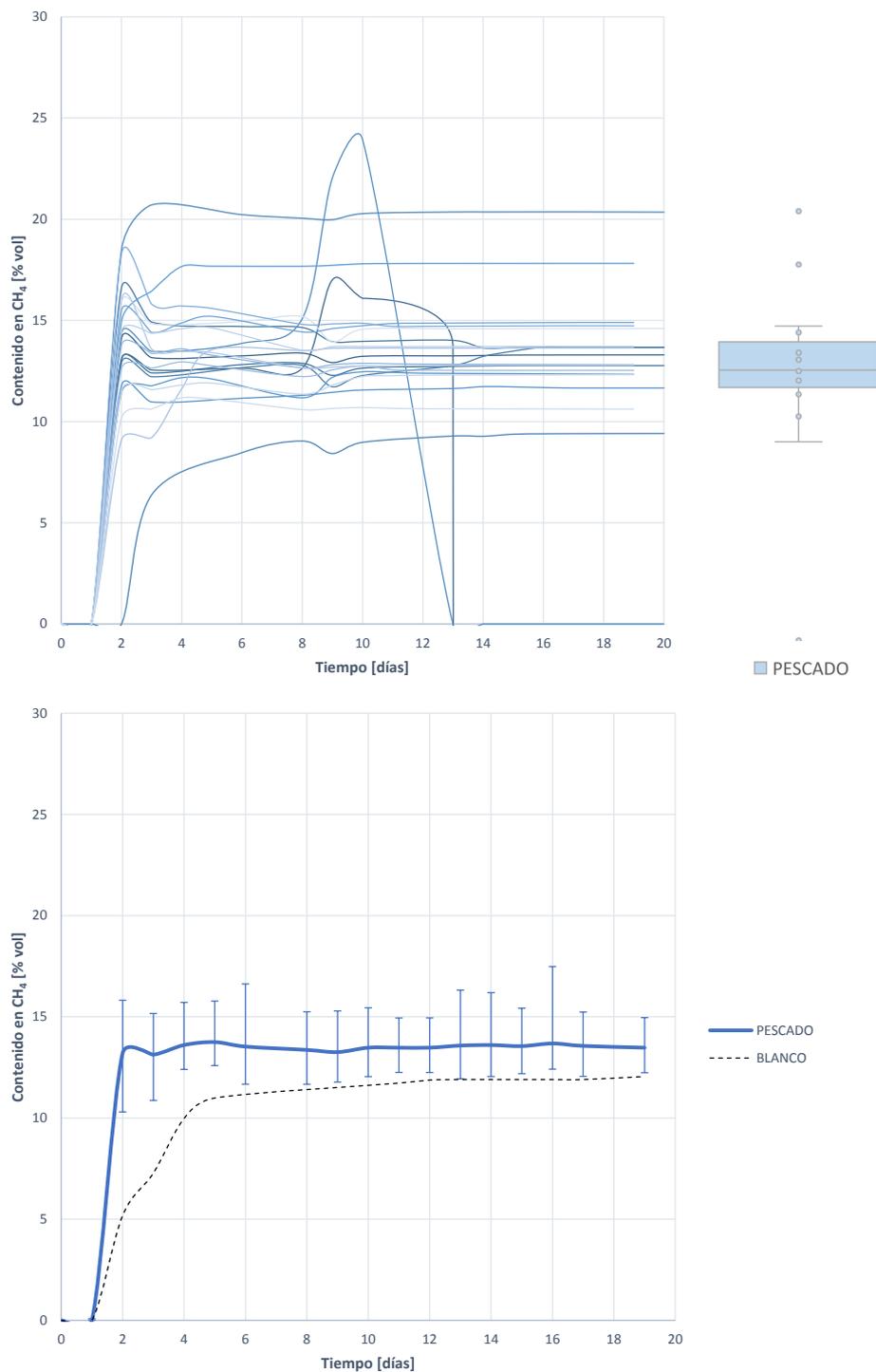


Figura 5.23: Curvas de contenido en metano del biogás generado con la adición de 100 g de residuo P

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

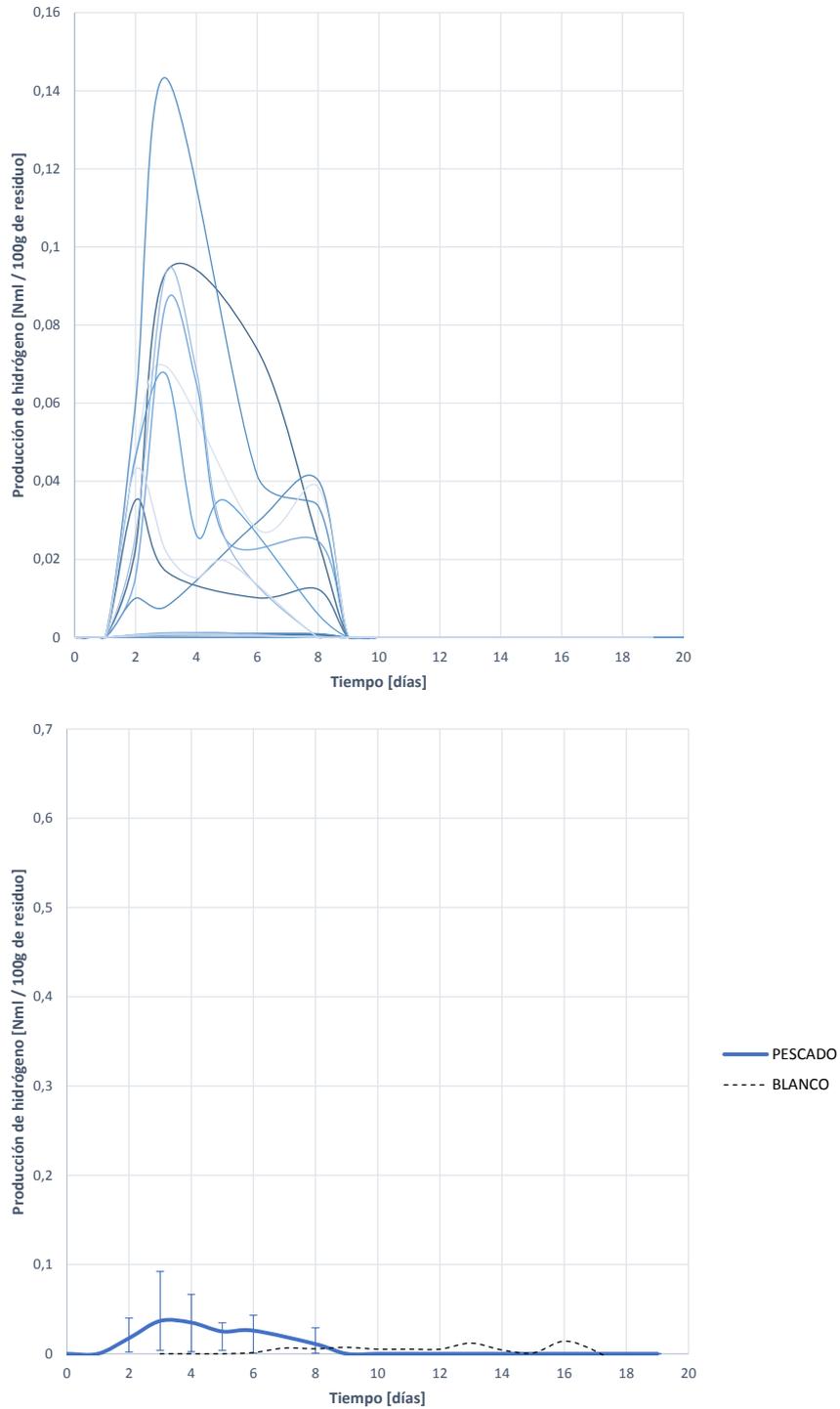


Figura 5.24: Curvas de producción bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de residuo P

5.4 Biodegradación anaerobia del residuo P

Se aprecia claramente que la generación de hidrógeno comienza el día 1 y crece alcanzando su máximo en el día 3. Sin embargo, no desaparece como sería de esperar, sino que permanece de media hasta el día 8, en el que la producción es 0. Esto significa que por alguna razón se inhibe el proceso de metanogénesis hidrogenotrófica, permaneciendo el H_2 durante más tiempo hasta ser finalmente transformado. Con esto queda descartada la opción de biodegradación ineficiente, quedando la razón del bajo contenido en metano justificada por una inhibición, probablemente por acumulación de NA.

Tabla 5.26: Estadísticos descriptivos para la generación de hidrógeno por cada 100 g de residuo P

	σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,032 ml_N	0,043	1,334 99,985 %

Con la adición de 100 gramos de residuo P se consigue alcanzar una generación máxima de hidrógeno el día 3 de 0,032($\pm 99,985\%$) ml_N , permaneciendo hasta el día 8. La variación entre curvas puede considerarse despreciable y por tanto asumir igualdad de curvas, como demuestra el análisis ANOVA y las pruebas de contraste llevadas a cabo.

5.4.4.2 Producción específica de hidrógeno

Observando la producción específica de hidrógeno, se vuelve a observar la permanencia del H_2 hasta el día 8, indicativo de algún tipo de inhibición. El máximo se genera el día 3, siendo de 0,001($\pm 127,624\%$) ml_N por cada gramo de SV de residuo P añadidos.

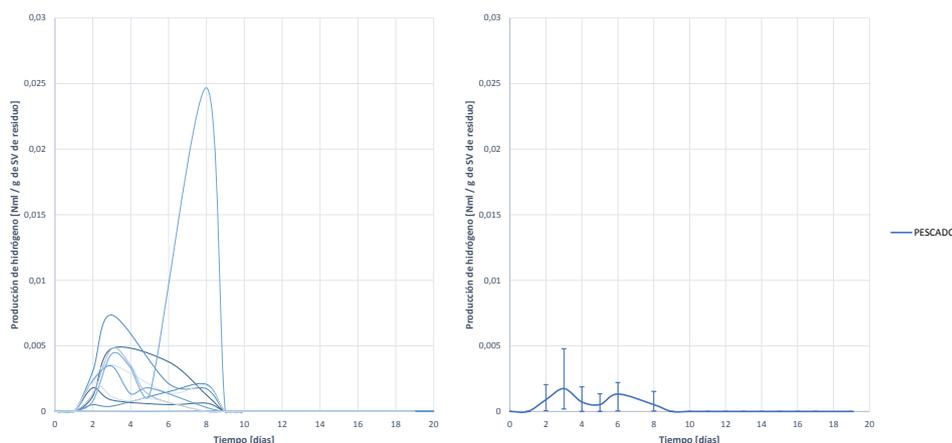


Figura 5.25: Curvas de producción específica de hidrógeno por cada gramo de SV añadido en forma de residuo P

5.4.5 Contenido en hidrógeno del biogás producido por P

En cuanto al contenido en hidrógeno del biogás generado durante la degradación de P, como se aprecia en la Figura 5.26, comienza a crecer a partir del día 1, alcanzando un máximo el día 3, y manteniéndose hasta el día 8-9, en el que no se detecta presencia de H_2 y por tanto se deduce que ha sido degradado en otros compuestos.

Pese a incrementarse en un 50 % el contenido en hidrógeno respecto al fango, (pasando de un 0,004 % de al 0,006 % actual) la larga permanencia del contenido en hidrógeno denota de nuevo algún tipo de inhibición de la fase metanogénica, que deberá contrastarse con un análisis más exhaustivo de todas las variables en conjunto (Sección 5.4.6).

El contenido máximo de H_2 detectado es de $0,006(\pm 112,548\%)$ % de H_2 con una desviación típica de 0,008 y un CV de 1,373. Pese a esta gran diferencia aparente, el análisis ANOVA y contrastes demuestran que todas las curvas pueden asumirse iguales,

5.4.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión de P

Analizando las curvas representadas en la Figura 5.27, se puede realizar un estudio más exhaustivo del proceso de DA del residuo P y comprobar si todas las suposiciones anteriores resultan ciertas.

Como se puede observar, la primera característica es el bajo contenido en metano, y la rápida parada en su generación, claros indicativos de una mala biodegradación o una inhibición del proceso.

- Existe una fase de retardo durante el primer día (día 0 - día 1) no apreciándose generación de biogás ni evidencias de H_2 o CH_4 en este, se asume por tanto que las fases previas de desintegración e hidrólisis ocurren el primer día.
- Desde el día 1 comienza la generación de biogás, metano e hidrógeno.
 - El biogás comienza su crecimiento a un ritmo mayor que el H_2 y CH_4 , alcanzando el máximo en el día 3, y manteniéndose constante a partir de entonces y hasta la finalización del ensayo.
 - El metano se incrementa desde el día 1 hasta el día 4-5, manteniendo sus niveles constantes hasta el día final de ensayo.
 - La generación de H_2 comienza el día 1 y alcanza el máximo el día 3, manteniéndose sin desaparecer hasta el día 8-9. Lo cual indica que las fases previas de acidogénesis y metanogénesis se han mantenido durante varios días y la metanogénesis hidrogenotrófica se ha ralentizado causando la permanencia durante más tiempo del H_2 en el reactor.

En el día 5, el momento en el que el metano cesa su crecimiento, existe una parada en la remoción de H_2 , manteniéndose un estado de pausa en el proceso, que posteriormente se reanuda en términos de eliminación de H_2 , pero no en cuanto a generación de gas y metano.

Se aprecia que el metano e hidrógeno aumentan al mismo ritmo, descendiendo el nivel de hidrógeno el día 3, pero incrementándose el de metano hasta el día 4. A partir del día 4 el contenido en metano se estabiliza, no se incrementa, mientras que el contenido de hidrógeno

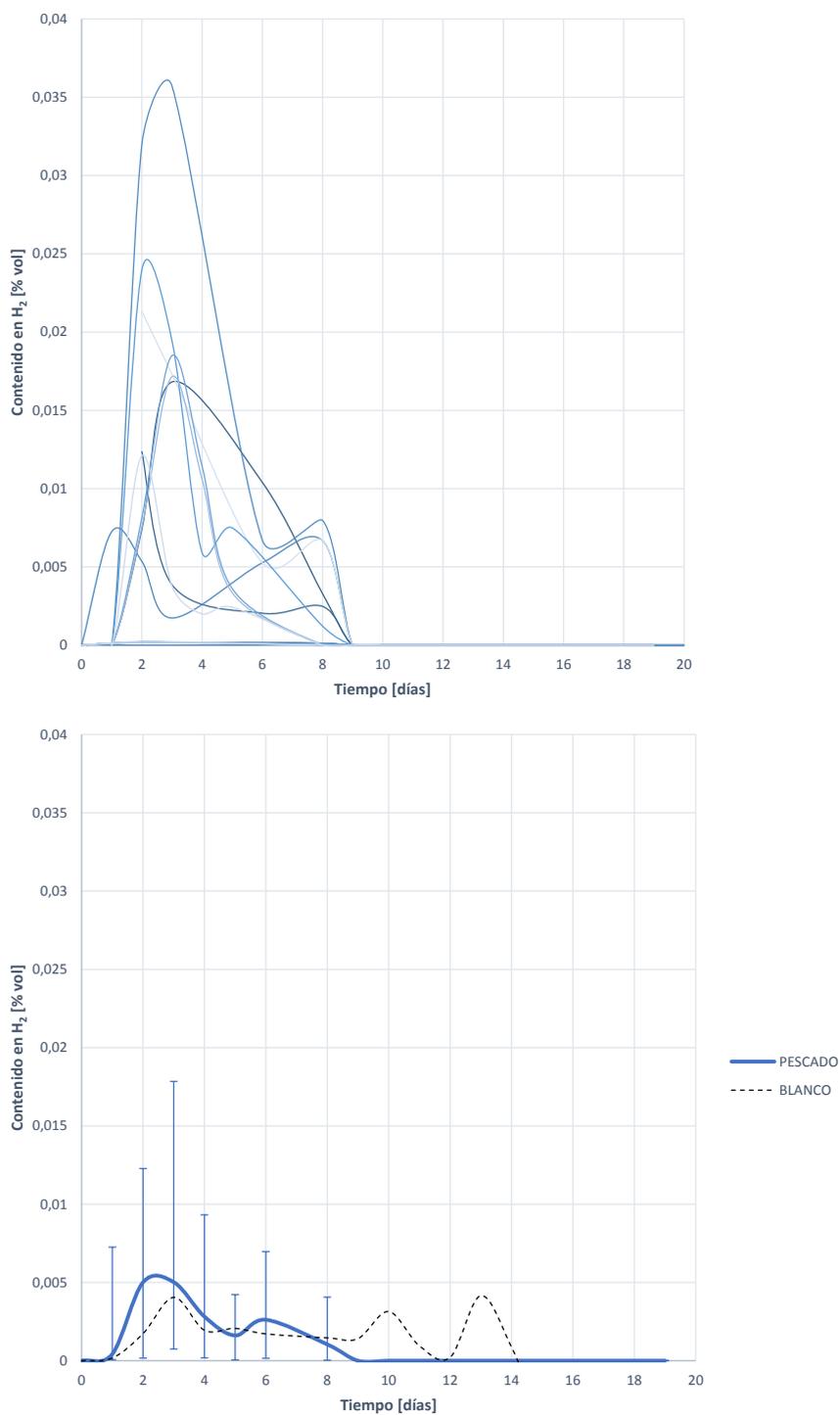


Figura 5.26: Curvas de evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado por cada 100 gramos de residuo P

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

desciende lentamente. Lo mismo ocurre con la generación de biogás, crece hasta el mismo momento en el que el metano deja de incrementarse. Por ello se deduce que existe algún tipo de inhibición de la metanogénesis.

La monitorización de H_2 permite detectar que existe inhibición, y la curva de pH resulta clave para entender el tipo de inhibición que se produce:

- El pH durante el primer día se mantiene constante en valores neutros estables en torno a 7, en concreto 7,06 al inicio del ensayo.
- Transcurrido el segundo día, y coincidiendo con la aparición de los primeros niveles de hidrógeno se produce acidificación, alcanzando un mínimo de pH el día 5. Esto es de esperar ya que la aparición de H_2 implica el desarrollo de ácidos como el acético en las fases de acidogénesis y metanogénesis.
- El nivel de H_2 continua disminuyendo con una caída del pH hasta que en el día 5 la destrucción de H_2 se detiene, y el pH comienza a incrementarse.
- El momento en el que el pH comienza a aumentar coincide con el punto en el que el metano detiene su generación, y permaneciendo en valores estables. Esto, unido a la lenta degradación del H_2 implica una inhibición. No por causas de acumulación de AGVs, sino por acumulación de NA. Prueba de ello es el aumento descontrolado del pH.

La inhibición por acumulación de NA queda probada con el aumento de pH, la evolución del contenido en H_2 , los reducidos niveles de CH_4 que detienen la generación en el momento de incremento de pH, y el crecimiento desmesurado del NA evidenciado con la caracterización de sustratos al finalizar los ensayos BMP.

Además, cabe recordar que **el alto contenido en azufre del sustrato P provoca la aparición de sulfatos que puede condicionar la generación de metano por competición entre las bacterias sulfatoreductoras con las metanogénicas**, deteniendo así la generación de CH_4 .

El sustrato P es un candidato óptimo a mejorar su desarrollo de DA mediante co-digestión. Con mezclas de diferentes sustratos se conseguirá reducir el excesivo contenido en nitrógeno y azufre e incrementar el bajo ratio C/N, causantes de la liberación y acumulación de NA con la consiguiente inhibición y la aparición de sulfatos.

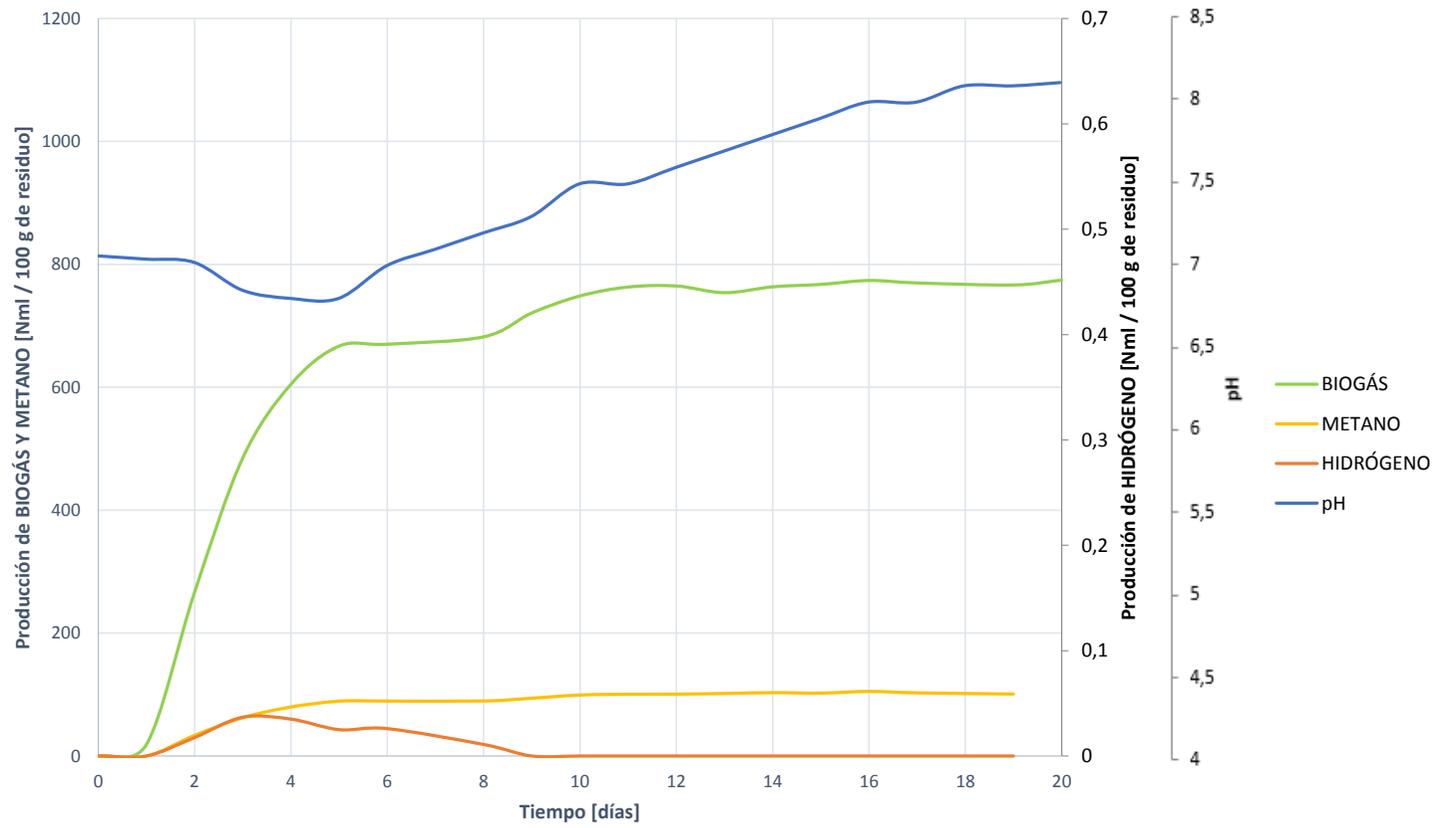


Figura 5.27: Evolución del proceso de digestión del residuo P. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

5.4.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión de P

5.4.7.1 Producción teórica de metano y parámetros cinéticos

En función de los niveles de DQO en la mezcla de ensayo, antes y al finalizar la DA, y el volumen de ensayo, se obtiene la producción teórica de metano, que se estima en $347,742(\pm 4,723\%) ml_N$. Comparándolo con los niveles reales de generación de CH_4 obtenidos ($102,741(\pm 67,911\%) ml_N$) y el nivel máximo de CH_4 que se podría obtener según el ajuste matemático posterior ($105,147(\pm 15,291\%) ml_N$), se observan que difieren enormemente, en un $-230,719\%$.

Esta diferencia es un indicativo claro de que ha ocurrido una inhibición en el proceso. De toda la DQO degradada no se ha transformado en metano la totalidad, si no una ínfima parte. Queda así confirmada la inhibición por acumulación de NA y por la posible aparición de sulfatos y consecuente competición de sulfatoreductoras con metanogénicas.

Ajustando matemáticamente por mínimos cuadrados las curvas de generación de metano a una cinética de primer orden, se pueden obtener las constantes de desintegración y la generación máxima de metano. Para el residuo P, atendiendo a la biodegradabilidad estudiada, se espera una generación máxima de metano de $105,147(\pm 16,291\%) ml_N$, siendo la constante de desintegración de $0,194(\pm 18,823\%) días^{-1}$, una velocidad relativamente alta teniendo en cuenta los valores establecidos para la digestión de sólidos.

5.4.7.2 Biodegradación del sustrato P

El nivel de biodegradación del sustrato P para convertirse en metano resulta realmente bajo, de $6,065\%$, otro indicativo de la baja generación de metano y de la inhibición del proceso.

Tabla 5.27: Resultados obtenidos en el procesamiento matemático de la biodegradación del residuo P (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

		σ	ε [%]
Generación teórica de metano	$347,742 ml_N$	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	$0,194 d^{-1}$	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	$105,147 ml_N$	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	15,219 %	1,824	10,430 %

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

En las secciones anteriores se ha desarrollado en profundidad el proceso de degradación de cada residuo. A lo largo de este epígrafe se presenta una comparativa entre los tres vectores de residuo estudiados (V, C y P) con el fin de poner en común su proceso de degradación y determinar cual de ellos es el más apto para la DA con fangos UASB de EDAR.

La distribución es la misma que en el resto del capítulo, se presentan las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, tanto brutas como específicas, la evolución de la proporción de metano e hidrógeno en el biogás, y los resultados de ajustes matemáticos para determinar las constantes de desintegración, producciones teóricas de metano y nivel de biodegradación.

5.5.1 Producción de biogás

5.5.1.1 Producción bruta de biogás

La Figura 5.28 muestra todas las curvas de producción de biogás obtenidas durante los ensayos, y la Tabla 5.28 los estadísticos descriptivos más relevantes.

Tabla 5.28: Comparativa de producciones brutas de biogás para los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Producción bruta de biogás	V	913,282 ml_N	222,904	0,244	14,436 %
	C	1337,585 ml_N	499,593	0,448	29,011 %
	P	769,239 ml_N	279,144	0,420	24,722 %

Aunque el origen del inóculo es el mismo, los sustratos son diferentes y por ello se obtienen curvas con importantes diferencias entre ellas. Como se ha estudiado en secciones previas, el efecto del fango es nulo ante la degradación del sustrato, por lo que se puede asumir que cualquier cambio en las curvas se debe al sustrato o residuo, y no al fango.

La parte inicial de las curvas es muy diferente para cada sustrato. Si bien es cierto que es muy variable, se pueden encontrar diferencias entre ellas, siendo las curvas del residuo C mucho más variables que las del residuo P, y más que las de V, que son las más estables. Esta primera fase de crecimiento es mucho más rápida para los residuos V y P, que ralentizan y estabilizan la generación en torno al día 9-10. Por su parte el residuo C estabiliza la producción de biogás el día 13-14, siendo el de generación más lenta.

En las curvas de producción media de biogás se observan unos cambios de pendiente muy pronunciados en la curva V, a causa de la digestión en dos fases que ocurre. En primer lugar se digiere la mayor parte de la DQO soluble, y en segundo lugar el resto de DQO. Este cambio de pendiente también se aprecia en la degradación del sustrato C, sin embargo se debe, en este caso a una inhibición por acumulación de AGVs, que posteriormente se revierte gracias al efecto buffer o tampón el NA acumulado en una proporción adecuada. Por su parte, la curva de residuo P no presenta estos cambios de pendiente, ya que la digestión se inhibe por acumulación excesiva de NA, por encima de los valores admisibles para actuar como buffer.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

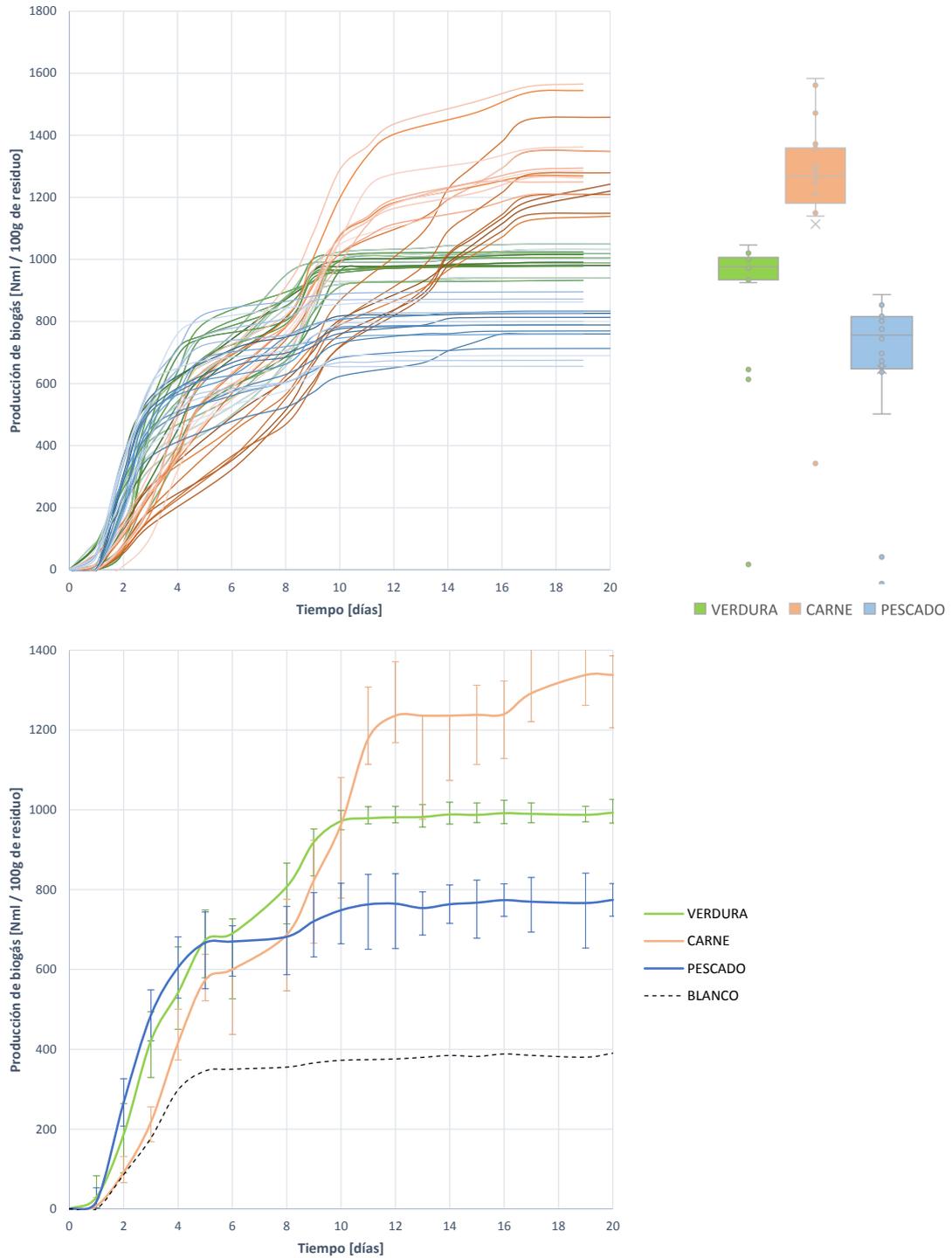


Figura 5.28: Comparativa entre las curvas de producción de biogás para los residuos V, C y P

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

La producción de biogás más elevada es la del residuo C, y era de esperar por su naturaleza de residuo graso y de alto contenido en carbono y DQO. En segundo lugar le sigue la producción de biogás del residuo V, que al ser un residuo rico en CH debería generar una menor cantidad de biogás, pero ya que la DA del residuo P se inhibe, queda en segundo lugar. La rapidez en la generación se puede estudiar, no solo con la constante de desintegración que se detallará en la Sección 5.5.6, si no a través de la forma de las curvas. La producción más lenta es, sin duda, la del residuo C, entendible por su naturaleza de residuo graso y por la inhibición con la posterior reanudación que presenta. La velocidad de degradación de las curvas de V y P parece similar, pero no puede compararse ya que la generación de P se inhibe. No obstante parece que la curva de P, inicialmente crece de forma más rápida, por lo que las primeras fases de la digestión ocurre más rápido. Sin embargo, debe acudir al estudio de la constante de desintegración para apreciarlo con más detalle, ya que, en principio, al ser más soluble el residuo V, su generación de biogás debería ser más rápida.

En cuanto a la variabilidad entre las curvas, se estudia mediante los diagramas de cajas representados y el valor del CV. La generación de biogás más estable es sin duda la del residuo V. Se aprecia claramente como las curvas convergen de manera más homogénea en el valor medio de producción de biogás de $913,282 \text{ ml}_N$ por cada 100 gramos de residuo V. El tamaño de la caja en el diagrama es menor, indicando mayor homogeneidad, así como el valor del CV que es bastante inferior al de los residuos C y P. Se asume entonces que la digestión más estable, en términos de generación de biogás, es la del residuo V.

En cuanto a la estabilidad en la generación de biogás para los residuos C y P, según el diagrama de cajas no se aprecian diferencias, aunque por el tamaño de bigotes parece más dispersa la generación de biogás para C. Analizando los CV, efectivamente, es ligeramente mayor la variabilidad para C que para P, quedando así la generación de biogás más estable si se digiere el residuo V, y más inestable si se digiere el residuo C, aunque con valores de variación similares a los del residuo P, en el que ocurre inhibición.

Por último se debe analizar si, estadísticamente, existen diferencias entre las curvas de biodegradación de los residuos V, C y P. En este caso se aprecia claramente la diferencia e independencia entre ellas. No obstante se realiza un análisis ANOVA con contrastes DMS, Games-Howell y HS Tukey, y se muestra un extracto en la Tabla 5.29. Como se observa, en todos los casos el nivel de significación es 0, por lo que se puede rechazar la hipótesis nula de igualdad de medias, y por tanto se asume que la generación de biogás es, estadísticamente, diferente entre las producciones de V, de C y de P.

Tabla 5.29: Extracto del análisis ANOVA y contrastes para determinar la diferencia entre curvas de generación bruta de biogás para cada residuo V, C y P

Residuos		Nivel de Sig.
V	C	0,000
	P	0,000
C	V	0,000
	P	0,000
P	V	0,000
	C	0,000

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

5.5.1.2 Producción específica de biogás

La forma de las curvas de producción específica de biogás para cada residuo, mostradas en la Figura 5.29 se asemejan a la forma de las curvas de producción bruta. No obstante existen diferencias en cuanto a niveles, por el diferente contenido en SV de cada sustrato.

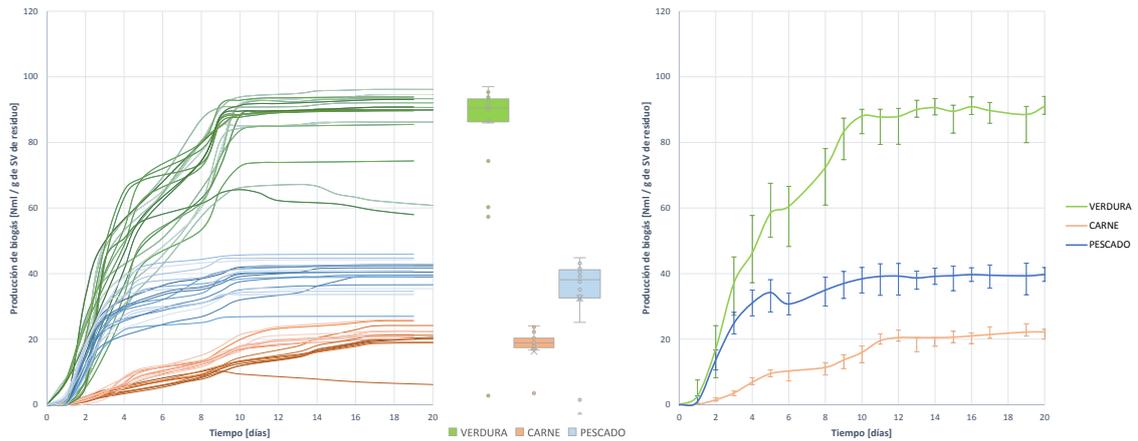


Figura 5.29: Comparativa entre las curvas de producción específica de biogás para los residuos V, C y P

Si bien, la generación bruta de biogás era mayor para el residuo C, en este caso es el residuo que menor producción específica presenta, debido a su alto contenido en SV. El residuo V es el que mayor producción de biogás por cada SV de V añadido presenta, seguido por la generación del residuo P.

Tabla 5.30: Comparativa de producciones específicas de biogás para los residuos V, C y P

		σ	CV	ϵ	
Producción específica de biogás	V	82,862 ml_N/g_{SV}	20,432	0,246	15,269 %
	C	22,220 ml_N/g_{SV}	8,282	0,373	21,065 %
	P	34,069 ml_N/g_{SV}	14,322	0,420	29,450 %

En cuanto a la variabilidad en la generación específica, atendiendo al tamaño de las cajas y el valor de los CV, en residuo V vuelve a ser el más estable, seguido por el residuo C, y por último con mayor dispersión el residuo P.

Las curvas de producción específica de biogás para los residuos V, C y P pueden considerarse independientes según el análisis ANOVA realizado.

5.5.2 Producción de metano

5.5.2.1 Producción bruta de metano

La generación de metano es muy diferente para cada residuo. De ella no solo depende la generación de gas, sino el contenido en metano. Por ello es un mejor indicador del desarrollo del proceso que el biogás, aportando información de la evolución y posibles inhibiciones.

La parte inicial de las curvas es bastante dispersa en todos los casos, lo cual es lógico ya que el metano no se termina de desarrollar hasta el último momento, al ser un proceso en cadena. El residuo V estabiliza su producción de metano el día 9, el residuo C el día 11-13, y el residuo P, al ocurrir inhibición, detiene su desarrollo de metano el día 3-4. Atendiendo a las curvas se puede deducir que la generación más rápida es la del residuo V, y la más lenta la del residuo C. Ambos datos concuerdan con la naturaleza de los residuos, al ser V un residuo rico en CH y por tanto el que más rapidez de conversión presenta. El residuo C al ser un residuo graso el que produce metano a un ritmo más lento.

La evolución y comparación de las curvas vuelve a aportar información acerca del desarrollo del proceso:

- El residuo V presenta un cambio de pendiente el día 6, al ocurrir la digestión en dos fases.
- El residuo C presenta un cambio de pendiente el día 6, manteniendo pendiente nula hasta el día 8 en el que se reanuda la generación de metano. Esta permanencia de generación nula es la que demuestra que en el día 6 se produce una inhibición de la metanogénesis (acumulación de AGCL), reanudándose el día 8 a un ritmo más lento (efecto buffer del NA).
- El residuo P detiene la generación de metano el día 3, por la acumulación de NA debido a su naturaleza proteica, y la consiguiente inhibición. El alto contenido en azufre afecta también a la ralentización e inhibición del proceso.

En cuanto al nivel de metano generado, el residuo V es el que más metano genera, en torno a los 290 ml_N , seguido del residuo C, con unos 230 ml_N , y en último lugar el residuo P con una generación de poco más de 100 ml_N de CH_4 . Los bajos niveles de generación de P se deben a la inhibición, por lo que no puede extraerse ninguna conclusión. Sin embargo, en cuanto a V y C, la generación de metano para V es superior, debiendo de ser, teóricamente, mayor la de C por su alto contenido en grasas y DQO. Este cambio se debe a dos factores fundamentales. La buena solubilidad de V hace que sea más accesible para los microorganismos, y por tanto sea más susceptible de generación de metano, y además el residuo V no presenta ningún tipo de inhibición.

Es por esto que el residuo C es un buen candidato a ser co-tratado con otro residuo para limitar la inhibición causada.

Tabla 5.31: Comparativa de producciones brutas de metano para los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Producción bruta de metano	V	289,333 ml_N	94,723	0,327	21,421 %
	C	232,317 ml_N	118,031	0,508	33,312 %
	P	102,741 ml_N	36,248	0,405	67,911 %

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

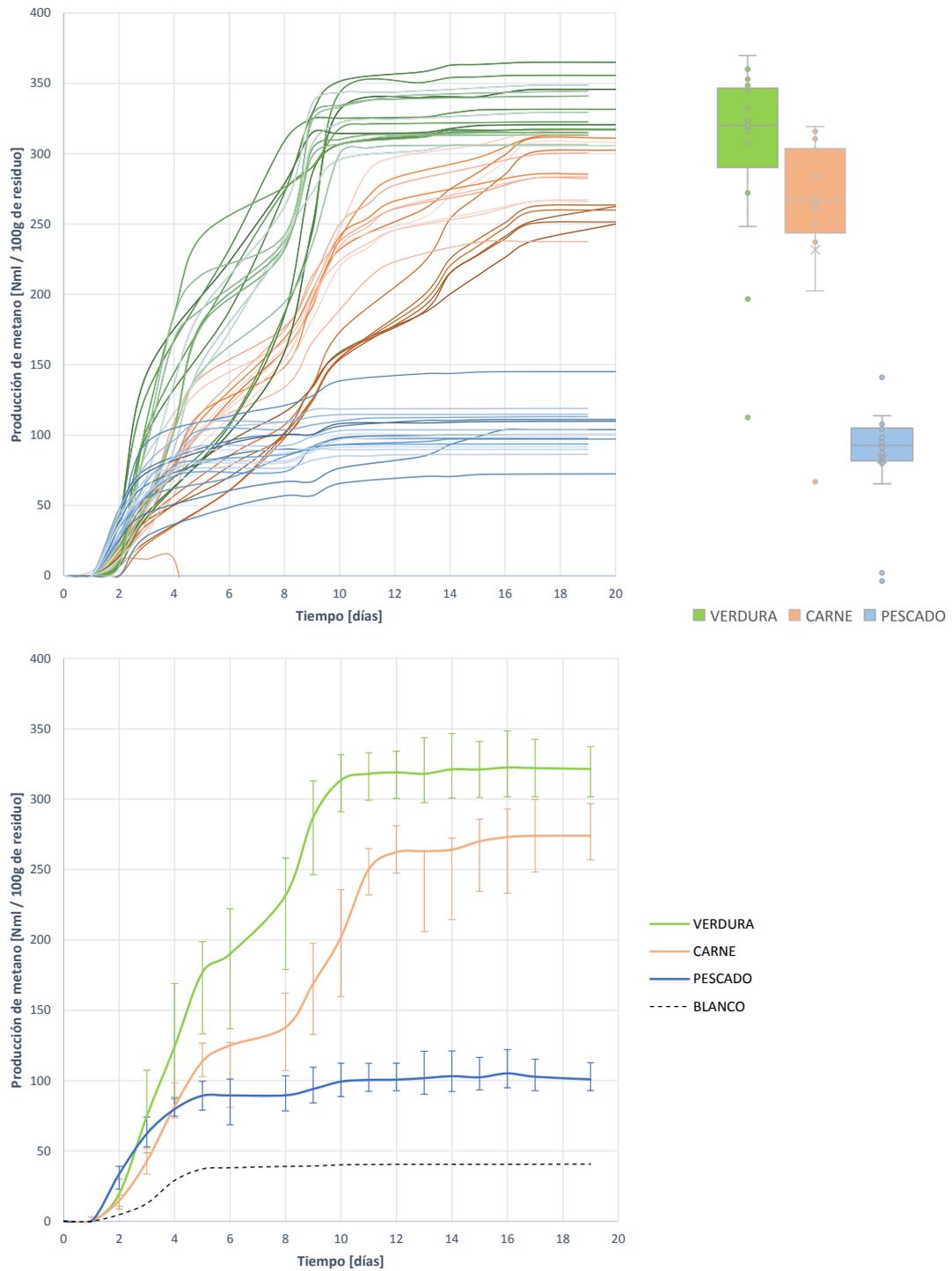


Figura 5.30: Comparativa entre las curvas de producción de metano para los residuos V, C y P

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

La variabilidad entre curvas, que aporta información acerca de la estabilidad del proceso de generación de metano, se estudia mediante los diagramas de cajas representados en la Figura 5.30 y a través del coeficiente de variación detallado en la Tabla 5.31. Se concluye entonces que el residuo que proporciona mayor estabilidad a la hora de generar metano es el residuo V, siendo el más descontrolado el residuo C. Dada la naturaleza de los residuos era de esperar, ya que los CH proporcionan una DA más estable al contener monosacáridos y celulosa. Sin embargo, las grasas provocan acumulación de ácido y esponjamiento del fango, haciendo más descontrolada la generación de metano.

La generación de metano puede considerarse, estadísticamente, diferente para cada residuo, según se deduce del análisis ANOVA llevado a cabo, por lo que el tipo de residuo a tratar afecta a la producción bruta de metano.

5.5.2.2 Producción específica de metano

La forma de las curvas de producción específica de metano para cada residuo, es decir, de producción por cada gramo de SV añadido, arroja la misma información que la desarrollada en la generación bruta de metano. No obstante, según se aprecia en la Figura 5.31 y Tabla 5.32, los niveles de generación varían.

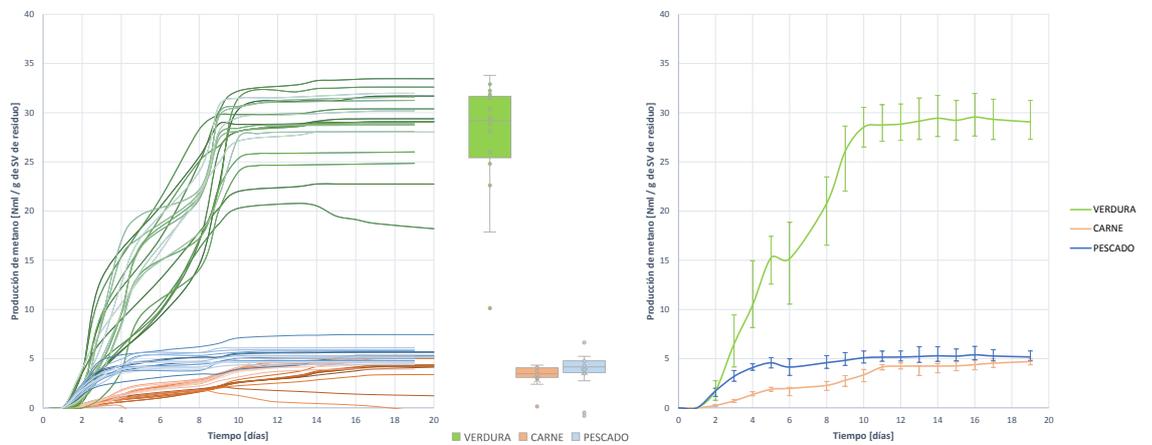


Figura 5.31: Comparativa entre las curvas de producción específica de metano para los residuos V, C y P

Tabla 5.32: Comparativa de producciones específicas de metano para los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Producción específica de metano	V	26,351 ml_N/g_{SV}	8,654	0,328	21,376 %
	C	4,710 ml_N/g_{SV}	1,956	0,415	23,211 %
	P	4,590 ml_N/g_{SV}	1,859	0,405	27,567 %

El residuo V es el que más generación específica presenta, superando los 25 ml_N/g_{SV} , muy supe-

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

rior a la de los residuos C y P, que son similares, en torno a $5 \text{ ml}_N/g_{SV}$. El caso de C es llamativo, pero la baja generación específica responde al alto contenido en SV del sustrato.

La estabilidad del proceso, medida a través del CV y visualmente mediante los diagramas de cajas, vuelve a mostrar que la DA del residuo V es la más estable de los 3. La estabilidad de la DA de C y P es similar, pero inferior a la de V.

La dependencia de la generación específica de metano con cada tipo de residuo se analiza a través de los resultados del análisis ANOVA. Una vez más se demuestra que las curvas se pueden entender como diferentes entre sí, es decir, la generación del residuo V es diferente a la del residuo P y residuo C, y viceversa.

5.5.3 Contenido en metano del biogás producido

El contenido en metano del biogás es una variable muy importante, no solo para evaluar la efectividad del proceso de DA, sino también su desarrollo. Altos contenidos en metano denotan estabilidad en el proceso, y bajas proporciones fallos, inhibiciones o mal desarrollo por baja degradación.

En la Figura 5.32 y en la Tabla 5.33 se muestra la evolución del contenido en metano para cada residuo al desarrollarse la DA, y los valores finales obtenidos junto con los estadísticos descriptivos necesarios para su análisis.

Tabla 5.33: Comparativa de proporciones de metano en el biogás generado con los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Contenido en metano	V	32,252 %	7,906	0,245	12,051 %
	C	21,021 %	6,555	0,3118	15,305 %
	P	13,679 %	7,906	0,577	130,209 %

En cuanto a la evolución del porcentaje de metano durante los primeros días, es muy similar. Es decir, la velocidad de crecimiento es muy parecida.

No obstante, el residuo P es el que antes alcanza un valor máximo del 13 % aproximadamente, coincidiendo con el día en el que se desarrolla la inhibición por acumulación de NA. El residuo C lo alcanza un poco más tarde, el día 4, coincidiendo con el día en el que se inicia la inhibición por acumulación de AGCL, y vuelve a experimentar un ligero crecimiento el día 9-10, cuando se reanuda la generación por la acción buffer del NA, alcanzando un porcentaje de alrededor de 20 %.

El residuo V alcanza un primer máximo el día 5, y continua el aumento de proporción de metano hasta el día 10, al darse el fenómeno de digestión en dos fases y alcanzar un máximo de proporción en metano del 32 %.

El residuo que proporciona mayor contenido en metano es el residuo V, y por tanto se asume que es el que produce un desarrollo más estable de la DA. El residuo C es el segundo más estable y con mayor proporción de metano, y en último lugar se encuentra el residuo P, que es el que conlleva un desarrollo de la DA más inestable por la inhibición.

En cualquiera de los casos, la proporción de metano obtenida se encuentra por debajo de lo esperado según lo calculado mediante las fórmulas de Buswell-Mueller (2.2) y Boyle (2.3), especificado en

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

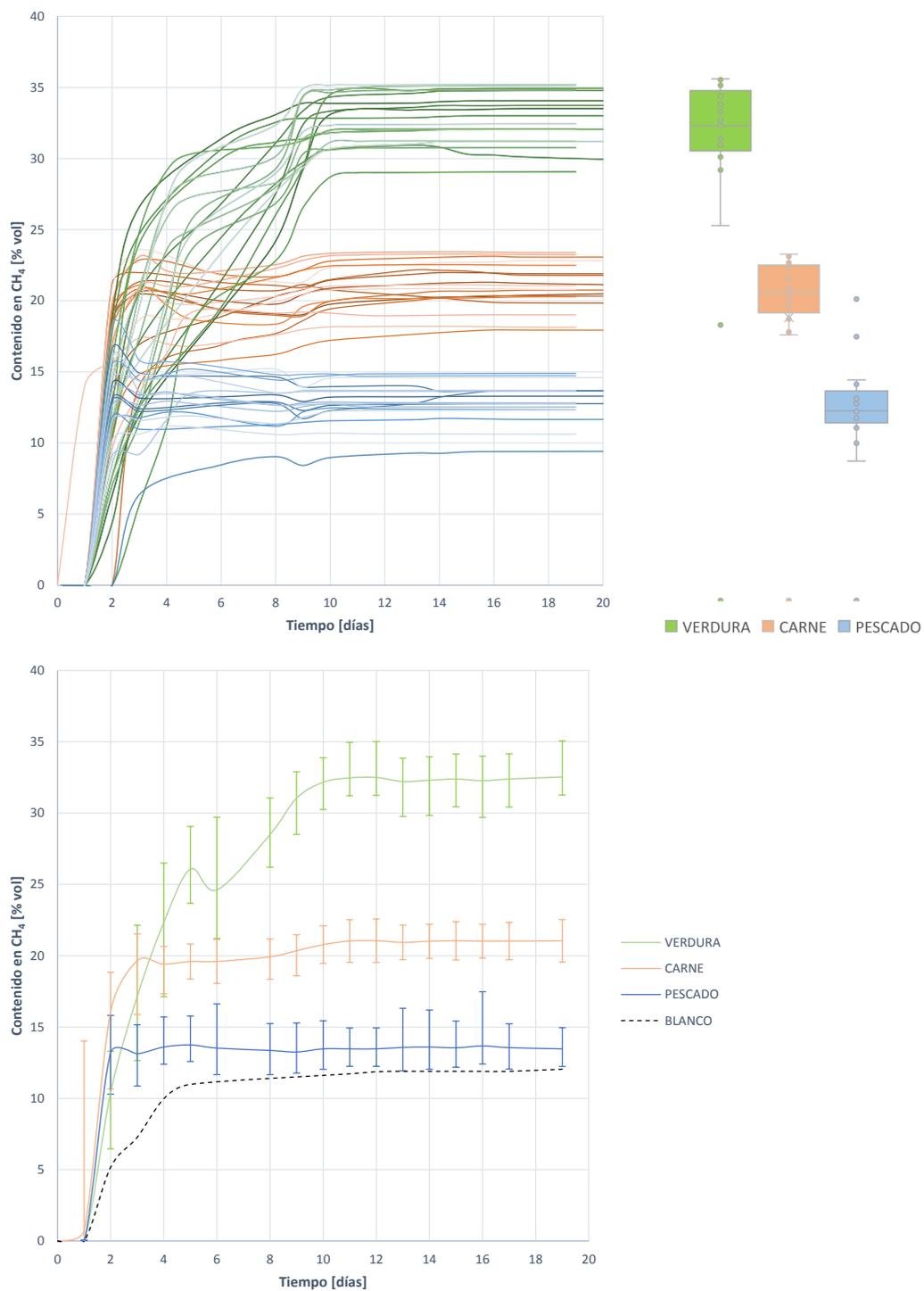


Figura 5.32: Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado por los residuos V, C y P

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

la Tabla 2.5.

- El residuo V, considerado un residuo puramente CH, proporcionaría un contenido en metano del 50 %, sin embargo es relativamente menor. Ya que no existen inhibiciones y atendiendo a la digestión en dos fases, se ha demostrado que se debe a una mala biodegradabilidad del sustrato, que mejoraría con un pretratamiento.
- El residuo C es considerado un residuo graso, y se espera un contenido en metano próximo al 70 %. Existe una gran diferencia motivada por la inhibición causada por acumulación de AGCL y por una muy baja biodegradabilidad del sustrato. Un mejor contenido en metano se alcanzaría con un pretratamiento para aumentar el nivel de degradación, y con co-digestión para prevenir la acumulación de AGCLs.
- EL residuo P, de naturaleza proteica, sufre una inhibición por acumulación de NA, y por ello no se alcanzan los niveles esperados de metano de 60 %. Co-digerirlo con residuos con mayor contenido en carbono y menor de nitrógeno favorecería el proceso, disminuyendo e incluso eliminando la inhibición por acumulación de NA. Además, el alto nivel de azufre en el residuo P desmejora el proceso de DA, ya que la presencia de sulfatos ralentiza la metanogénesis por la competición entre los metanógenos y las bacterias sulfatoreductoras.

De igual forma que con el resto de resultados, se ha llevado a cabo un análisis de variabilidad, resultando ser el residuo V el que menor variación en el contenido en metano presenta, seguido del residuo C y el residuo P por ese orden. Los resultados del análisis ANOVA demuestran que la proporción de metano alcanzada con el residuo V es diferente que la alcanzada por el residuo P y por el residuo C, pudiendo considerarse diferente para cada residuo. Es decir, el tipo de residuo condiciona la proporción de metano que se genera en el biogás.

5.5.4 Producción de hidrógeno

5.5.4.1 Producción bruta de hidrógeno

En la Figura 5.33 se muestran las curvas de producción de H_2 por cada 100 gramos de residuo añadido al fango UASB, y en la Tabla 5.34 los estadísticos descriptivos de esta producción de H_2 .

Tabla 5.34: Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Producción bruta de hidrógeno	V	0,456 y 0,200 ml_N	0,298 y 0,200	0,655 y 1,000	57,583 y 90,609 %
	C	0,539 ml_N	0,266	0,493	36,425 %
	P	0,032 ml_N	0,043	1,330	99,985 %

Las curvas de producción de hidrógeno son más descontroladas, y se hace necesario acudir a las curvas de producción media, también mostradas en la Figura 5.33. Se había demostrado en análisis ANOVA anteriores la correspondencia entre curvas para un mismo residuo, de tal manera que todas las curvas de producción de H_2 para el residuo V pueden aproximarse por la curva media, Lo mismo ocurre para los residuos C y P.

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

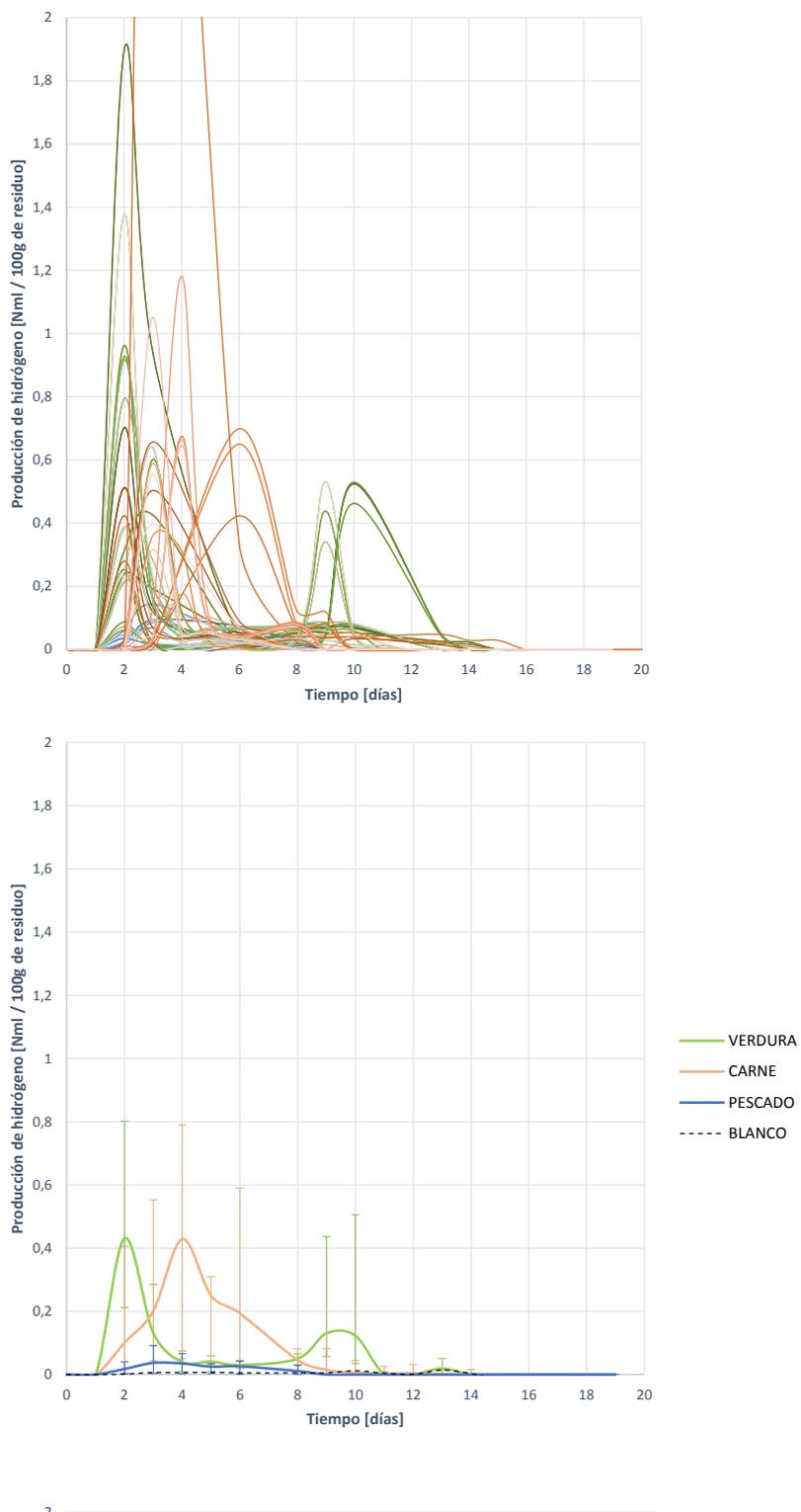


Figura 5.33: Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para los residuos V, C y P

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

Se observa que la generación de hidrógeno más rápida se da para el residuo V. Esto indica que la velocidad de hidrólisis es más rápida, y por tanto es de esperar que la constante de desintegración sea mayor. También se corresponde con el residuo de degradación más rápida según se ha visto en apartados anteriores, y corrobora que la digestión sea más estable. Los dos picos que aparecen en la curva V (días 2 y 9) demuestran el fenómeno de digestión en dos fases.

Por su parte, el pico de H_2 para el residuo C aparece más tarde, el día 4, lo que demuestra que su degradación es más lenta, y es de esperar una constante de desintegración menor para este residuo. El pico tarda más tiempo en desaparecer, sinónimo de una ralentización de la metanogénesis hidrogenotrófica. Además, mientras se encuentra en fase de desaparición, se produce un cambio de pendiente entre los días 5 y 6, para volver a desaparecer a mayor velocidad. Esto demuestra que existe inhibición, que posteriormente se revierte. Por esto el proceso de DA es más inestable que el del residuo V.

Los valores máximos obtenidos de H_2 para los residuos V y C son iguales, no obstante el contenido en metano es mayor para el residuo V. Esto se debe a la aparición de dos picos de H_2 en este residuo, y a una mejor degradación y estabilidad en el proceso de la DA.

El residuo P muestra unos niveles de generación de H_2 muy bajos. Además el pico permanece mucho tiempo y tarda en desaparecer 8 días. Esto significa que ha ocurrido una inhibición de la metanogénesis y corrobora la teoría de la inhibición por acumulación de NA.

Las diferencias en el proceso de DA creadas por la generación diferente de H_2 queda demostrada al concluir que las curvas de producción de H_2 son dependientes del tipo de residuo, y en ningún caso puede asumirse que la curva de producción de H_2 de V es igual que la de C o que la de P, o viceversa. Para ello se ha recurrido a un análisis ANOVA.

5.5.4.2 Producción específica de hidrógeno

Las curvas de generación específica de hidrógeno, es decir, por cada gramos de SV añadido, se muestran en la Figura 5.34, y los valores de generación en la Tabla 5.35. Las conclusiones que se extraen son las mismas que para la generación bruta, con la única salvedad de que, por el alto contenido en SV del residuo C, la producción específica desciende enormemente con respecto a la del residuo V, cuando sus producciones brutas eran similares.

Tabla 5.35: Comparativa de producciones específicas de hidrógeno para los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Producción específica de hidrógeno	V	0,041 ml_N/g_{SV}	0,027	0,655	57,705 %
	C	0,011 ml_N/g_{SV}	0,012	1,115	55,038 %
	P	0,001 ml_N/g_{SV}	0,002	1,487	127,624 %

5.5.5 Contenido en hidrógeno del biogás producido

El contenido en hidrógeno del biogás producido es, de igual manera, un indicador de estabilidad y velocidad del proceso, ya que este debe aparecer para posteriormente transformarse en metano.

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

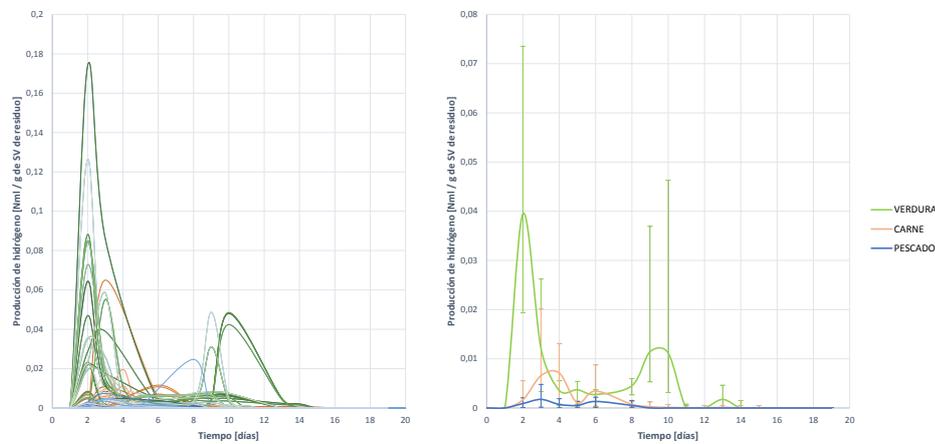


Figura 5.34: Comparativa entre las curvas de producción específica de hidrógeno para los residuos V, C y P

Cuanto antes aparezca, antes ocurrirá la metanogénesis hidrogenotrófica, y cuanto más proporción de H_2 significa que la hidrólisis ha sido más eficiente, y por tanto es más susceptible de generar mayor cantidad de metano.

Tabla 5.36: Comparativa de proporciones de hidrógeno en el biogás generado con los residuos V, C y P

		σ	CV	ε	
Contenido en hidrógeno	V	0,265 y 0,017 %	0,128 y 0,019	0,484 y 1,124	42,311 y 92,375 %
	C	0,359 %	0,170	0,474	35,095 %
	P	0,006 %	0,008	1,373	112,548 %

En la Figura 5.35 y en la Tabla 5.36, se muestra la evolución de la proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la degradación de los residuos, y los valores que alcanza.

Al igual que ocurría con la generación bruta de hidrógeno, se hace necesario acudir a las curvas de proporción media en las que se visualiza mejor la tendencia del porcentaje. Además, de acuerdo a los análisis ANOVA desarrollados previamente, se puede asumir la curva media de cada residuo como la curva general de proporción de hidrógeno.

Se aprecia que la proporción de hidrógeno crece ligeramente más rápido en el caso de V que en el de C, alcanzado también un valor ligeramente mayor y desapareciendo a un ritmo más elevado. Esto es signo de una hidrólisis más profunda y más estable, además de mayor rapidez en el proceso. Es por ello que el proceso de DA del residuo V es mucho más estable.

En el caso del residuo C, el crecimiento es ligeramente más lento, y el ritmo de desaparición es menor también, lo que denota que se ralentiza la hidrólisis y la metanogénesis, haciendo que el proceso sea ligeramente más inestable.

El residuo P, al ocurrir inhibición por acumulación de NA, el H_2 permanece mucho más tiempo al ralentizarse la metanogénesis, y el contenido en H_2 es mucho menor por el fallo del proceso.

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

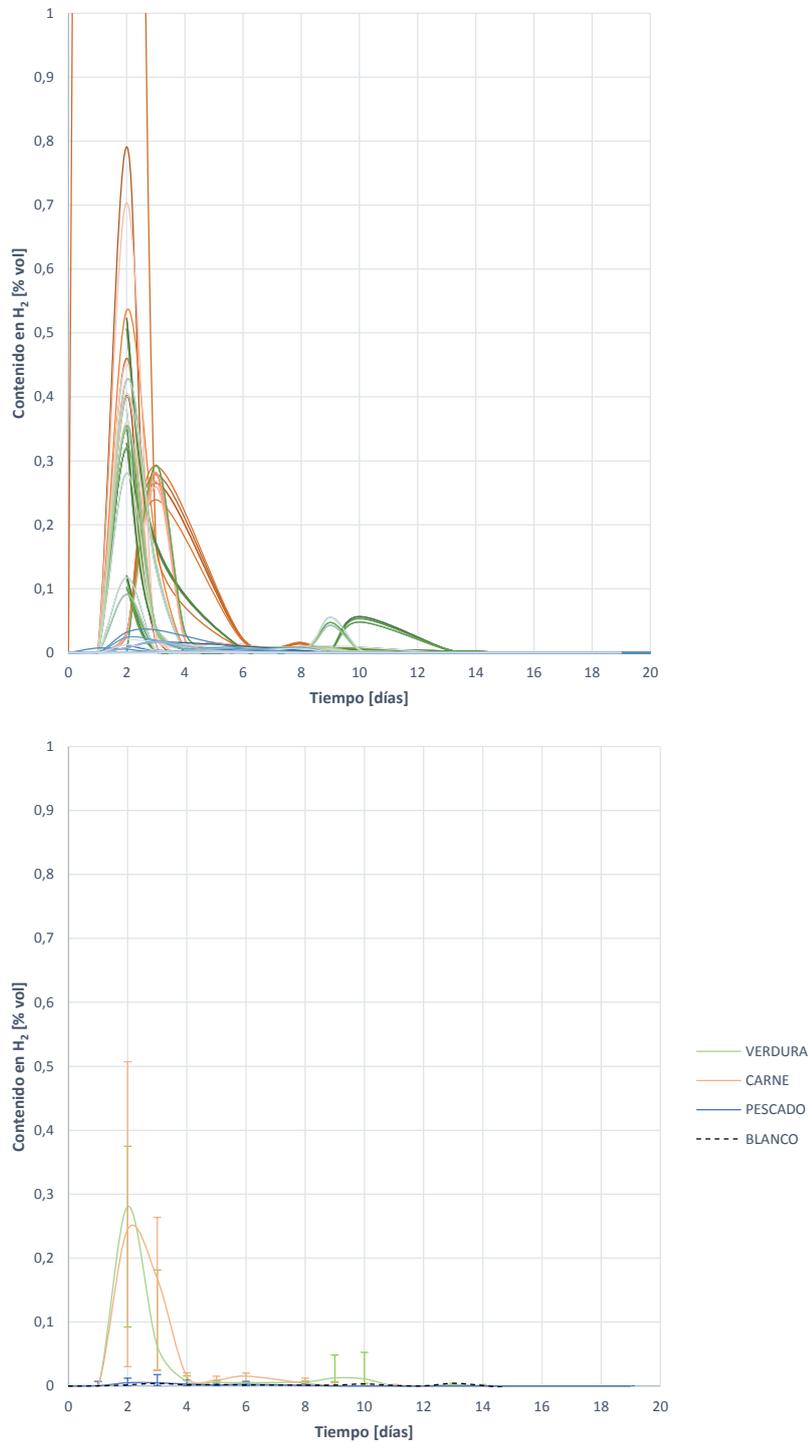


Figura 5.35: Comparativa entre las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado por los residuos V, C y P

5.5.6 Análisis matemático

Con el análisis matemático de los datos obtenidos para la biodegradación de los residuos, se obtiene información acerca de la generación esperada de metano, el nivel de biodegradación, la generación máxima esperada y la constante de desintegración.

En la Tabla 5.37 recoge todos los resultados obtenidos, y se comentan a continuación.

Tabla 5.37: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de los residuos V, C y P (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

		σ	ε
Generación teórica de metano	V 292,808 ml_N	91,809	22,260 %
	C 249,386 ml_N	105,087	71,189 %
	P 347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V 0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
	C 0,133 d^{-1}	0,028	0,028 %
	P 0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V 323,000 ml_N	90,961	16,786 %
	C 267,002 ml_N	104,452	65,298 %
	P 105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V 16,045 %	1,677	7,422 %
	C 3,527 %	0,402	0,272 %
	P 15,219 %	1,824	10,430 %

En cuanto a la generación teórica de metano en función de la remoción de DQO, es decir, lo que se espera obtener, se tiene que, para el residuo V se ajusta la generación esperada con la generación real. Esto es sinónimo de que el proceso se ha desarrollado sin inhibiciones, y que para el nivel de biodegradación experimentado se ha desarrollado el proceso de forma correcta. Para el residuo C, la generación teórica es ligeramente superior a la real, fundamentada por la inhibición causada y por un nivel bajo de degradación. En cuanto al residuo P, la generación esperada es muy superior a la real, síntoma de la inhibición por acumulación que sufre el proceso.

La constante de desintegración mide la velocidad a la que ocurre la hidrólisis, y tal como era de esperar, el residuo V es el que presenta una mayor constante de desintegración, y por tanto se asume que es el que desarrolla la hidrólisis de una forma más rápida. El más lento es el residuo C, por su característica de residuo graso. El residuo P, pese a presentar inhibición presenta una velocidad de hidrólisis intermedia.

La generación máxima de metano esperada para los datos obtenidos de biodegradación, es muy superior en el caso del residuo V. Esto indica una mayor estabilidad en el proceso, y que este se desarrolla sin inhibiciones. El residuo C, en cuanto a generación máxima se encuentra en segundo lugar, motivado por la inhibición que después se revierte, y en tercer lugar con una generación máxima muy baja, el residuo P por su inhibición por acumulación de NA.

EL porcentaje de biodegradación del sustrato informa acerca de la proporción de residuo que ha sido degradada por la biomasa. El residuo V es el que mayor porcentaje presenta al ser el más soluble,

5. ENSAYOS UNITARIOS DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

y del que más DQO se elimina. No obstante es un dato relativamente bajo, y debe mejorar, por ejemplo mediante un pretratamiento. El nivel de degradación del residuo C es muy bajo, y teniendo en cuenta que es el que mayor generación de biogás produce, un pretratamiento ayudaría, no solo a incrementar el porcentaje degradado, sino a que la producción de gas y de metano creciese a un ritmo más elevado. El porcentaje de degradación de P sigue siendo bajo, pero puede entenderse ya que el proceso se inhibe en los primeros días.

5.5.7 Aspecto tras la digestión

El aspecto del digestato, una vez finalizada la digestión, es muy diferente en el tratamiento de cada residuo. La Figura 5.36 muestra el resultado final del digestato tras haber terminado el ensayo BMP para los residuos V, C y P. Se muestran de izquierda a derecha en este orden (V, C y P).



Figura 5.36: Aspecto externo del digestato tras la finalización de los ensayos BMP de los residuos V, C y P (de izquierda a derecha)

En cuanto al residuo V, se aprecia que los gránulos de fango han aumentado de tamaño, decantando hacia el fondo. Esto es signo de una digestión completa y estable ya que los microorganismos han accedido a la MO y la han digerido. Además, el sobrenadante tiene una ligera coloración naranja, indicativo de una buena solubilización del sustrato.

El reactor central, que trata residuo C, presenta un digestato esponjado, característica de haber tratado un residuo con alto contenido en grasas. Así mismo, la coloración blanquecina indica una buena solubilización, y el tamaño de los gránulos que el proceso ha podido desarrollarse correctamente. Este esponjamiento debe tratarse, ya que puede llevar a fallos técnicos y operacionales, por ello resulta fundamental tratar el residuo C junto con otro sustrato que minimice este efecto.

5.5 Comparativa de las biodegradabilidades de V, C y P

En cuanto al reactor de la derecha, que trata el residuo P, no se aprecian diferencias con respecto al estado inicial del fango. Los gránulos tienen un tamaño muy reducido, por lo que no pueden decantar. Esto es síntoma de una mala digestión anaerobia, al haberse inhibido por acumulación de NA.

5.6 Conclusiones de este capítulo

5.6.1 Sobre la digestión anaerobia del residuo V

- En cuanto a su composición el residuo V se presenta como un residuo formado, en su mayoría, por carbohidratos. Es el que mejor solubilidad presenta y además es relativamente resistente a cambios bruscos de pH.
- Durante su digestión no se ve afectado por ningún tipo de inhibición y su digestión es la más estable desde el punto de vista de generación de biogás, metano y contenido en metano.
- Comparado con los tres residuos es el segundo en generación de biogás, y el primero en generación de metano y contenido en metano.
- Por su alta solubilidad, la digestión ocurre en dos fases, una primera en la que se digiere la MO solubilizada, y una segunda, en menor proporción, en la que se digiere el resto de la DQO.
- Atendiendo a los ajustes matemáticos, es el residuo que presenta una degradación más rápida, con una hidrólisis veloz y estable.
- No obstante, el nivel de biodegradación puede mejorar mediante pretratamientos, haciendo más accesible la MOP e incrementando la solubilización.

5.6.2 Sobre la digestión anaerobia del residuo C

- El residuo C es un residuo mayoritariamente formado por grasas, con un contenido moderado en proteínas.
- Durante su digestión se ve afectado por inhibición a causa de la acumulación de AGCLs, pero gracias al contenido en NA, la inhibición se revierte por el efecto buffer del NA en baja concentración.
- Comparado con los tres residuos es el primero en generación de biogás, y el segundo en generación de metano y contenido en metano.
- La digestión ocurre en una única fase, y pese a tener un gran contenido en carbono y DQO, la digestión no es completa. En parte por la inhibición, y en parte por un bajo nivel de biodegradación.
- Al tratarlo conjuntamente con fango, se produce acidificación en el reactor y esponjamiento del digestato.
- Atendiendo a los ajustes matemáticos, es el residuo que presenta una constante de desintegración menor, suponiendo una degradación más lenta, con una hidrólisis menos veloz y menos completa.
- El nivel de biodegradación es bajo y podría mejorar con un pretratamiento.
- Es un buen candidato a ser tratado mediante co-digestión con otro sustrato con el fin de balancear el ratio C/N y evitar la inhibición por acumulación de AGCLs.

5.6.3 Sobre la digestión anaerobia del residuo P

- El residuo P es un residuo mayoritariamente formado por proteínas, con un alto contenido en nitrógeno.
- Durante su digestión se ve afectado por inhibición a causa de la acumulación de nitrógeno amoniacal, causando el fallo del proceso en los primeros días.
- Comparado con los tres residuos es el último en generación de biogás, en generación de metano y contenido en metano.
- La digestión ocurre en una única fase, y por el bajo contenido en carbono y alta proporción de nitrógeno, libera un exceso de NA que inhibe la metanogénesis.
- Atendiendo a los ajustes matemáticos, es el residuo que presenta una constante de desintegración media, suponiendo una degradación lenta, con una hidrólisis menos veloz y menos completa.
- El nivel de biodegradación es bajo y podría mejorar con un pretratamiento.
- Es un buen candidato a ser tratado mediante co-digestión con otro sustrato con el fin de balancear el ratio C/N. Si se trata junto con un residuo de alto contenido en carbono se permite reducir la liberación y acumulación de NA.

*Mezcla un poco las churras con las merinas,
la vida es más divertida cuando hay un poco
de desorden.*

Anna Gavalda

CHAPTER

6

Ensayos de co-digestión anaerobia de MEZCLAS de residuos

EL presente capítulo desarrolla el segundo de los objetivos fundamentales de la tesis, descrito en el Capítulo 3. Trata sobre los ensayos de co-digestión anaerobia con sustratos que mezclan diferentes residuos y en diferente proporción.

- *Se estudiarán diferentes mezclas de residuos, con proporciones variables de cada uno de los tres vectores.*
- *Se caracterizará la composición de cada una de las mezclas.*
- *Se determinará la biodegradabilidad y el potencial de metanización de cada una de las mezclas de residuos.*
- *Se estudiará el desarrollo del proceso de digestión de los residuos en conjunto.*
- *Se compararán los resultados de los ensayos unitarios con los ensayos de mezclas para determinar:*
 - *La influencia que tiene cada tipo de residuo, y la cantidad añadida de este, en la combinación.*
 - *La posible producción de efectos sinérgicos.*
 - *Posibles cambios en la generación de biogás y su contenido en metano e hidrógeno.*

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Con ello se conseguirá determinar si la co-digestión y mezcla de residuos es una solución factible, es decir, si mejora los resultados de la digestión unitaria. Además, se localizará aquella mezcla de residuos que maximiza la generación, y que por tanto sea más provechosa a escala real.

Para ello se han llevado a cabo numerosos ensayos BMP en los que se digieren diferentes mezclas de los tres residuos V, C y P estudiados en el Capítulo 5, en diferentes proporciones, junto con fango UASB de depuradora. En cualquiera de los casos se digiere una muestra de 100 gramos de mezcla de residuo junto con 300 ml de fango de EDAR. El tiempo de digestión ha sido de 20 días y se han obtenido un mínimo de 21 curvas de biodegradabilidad para cada mezcla de residuos.

Tras caracterizar la mezcla de sustratos se representan las curvas de biodegradabilidad y generación de metano e hidrógeno para cada mezcla de entrada. Con ello se consigue determinar la generación de biogás y metano, la riqueza de dicho gas, la velocidad de desintegración o de proceso, el nivel de degradación del sustrato y el desarrollo en su conjunto de la DA. Además, junto con los resultados de los ensayos unitarios del Capítulo 5 se permite comparar el efecto de mezclas un sustrato principal con otros y comprobar si existe efecto sinérgico con respecto a lo esperado.

Todos los resultados se muestran a continuación.

6.1 Mezcla de residuos en proporciones iguales (V3-C3-P3)

La mezcla de residuos empleada como sustrato en estos ensayos es la denominada como V3-C3-P3, que según lo descrito en la Tabla 4.1, es aquella en la que 100 gramos de sustrato contiene 33 gramos de V, 33 gramos de C y 33 gramos de P.

Antes de analizar la biodegradabilidad y la generación de gas, se debe estudiar la diferencia entre la composición del digerido, antes y después de los ensayos de DA, que aportará información relevante para entender el desarrollo del proceso.

La Tabla 6.1 muestra los cambios en la composición del contenido de los reactores, es decir, de la mezcla V3-C3-P3 más el fango F, en el momento antes de comenzar el ensayo y tras los 20 días de digestión.

Como se puede apreciar, la mezcla interior del reactor ha sufrido una pérdida ligera de humedad del 7,40 %, siendo la reducción de sólidos más importante. En concreto los ST se han reducido un 22,76 % y los SV un 53,97 %. Esta reducción de sólidos es un primer indicio de que la digestión ha ocurrido, al reducirse la MO asociada a los sólidos, especialmente los SV que son los más susceptibles a la DA.

En cuanto al análisis de la DQO, el total de esta se reduce una cantidad muy pequeña, en concreto el 1,033 %, denotando que la degradación del sustrato ha sido bastante incompleta. La DQO filtrada, es decir, la directamente accesible por los microorganismos, se ha reducido en un 65,81 %, un dato más elevado, lo que indica que de toda la DQO únicamente se ha digerido aquella directamente accesible. Esto es un indicativo de que la hidrólisis no ha sido efectiva, y por tanto esta mezcla es apta para ser pretratada. Los valores que se obtengan de metano serán reducidos, precisamente por el bajo nivel de biodegradación.

El contenido en nitrógeno total NTK, se ve ligeramente incrementado en 1,65 %, esto se debe a que, mientras que el NO (nitrógeno asociado a las proteínas) se ha reducido en un 6,22 %, el NA se incrementa al acoger todo el N encapsulado en las proteínas, alcanzando un valor de 1,70 mg por cada litro de mezcla. Es un valor que queda por debajo del límite de inhibición del NA (2 g/l) por lo que el NA, en este caso, actúa como tampón o inhibidor de posibles cambios bruscos de pH, por ejemplo por acumulación de AGVs.

El pH inicial del contenido del digestor es de 7,10, dentro de los valores de neutralidad. Al final del ensayo se va incrementado hasta alcanzar un valor de 7,41, por lo que se puede asumir que no hay acidificación en el digestor ni acumulación excesiva de NA. La alcalinidad total se ve reducida en un 16,07 %, lo que hace la mezcla más vulnerable a cambios de pH e indica que ha habido algún tipo de variación durante el proceso. La AP se reduce un 12,47 % y la AI se reduce casi en un 20 %, por lo que se asume que se vuelve menos resistente ante las acción de AGVs y se puede asumir que se han formado y se han acumulado ligeramente. En principio parece que esta acumulación no es excesiva y no se ha producido inhibición, fundamentalmente por los niveles de pH. Teniendo en cuenta que el contenido en NA puede ejercer de buffer o tampón, se puede descartar la inhibición por acumulación de AGVs, no obstante es necesario realizar un análisis más profundo del proceso completo.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Tabla 6.1: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V3-C3-P3, al inicio y tras la finalización del ensayo

	Sustrato Residuos V3-C3-P3	Inóculo Fango F		Mezcla Inicial V3-C3-P3 + F		Mezcla Final V3-C3-P3 + F
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	67,86	94,30		87,75		81,25
ST [% _{bh}]	32,13	5,70	→	12,26	↔	9,47
SV [% _{bh}]	30,24	4,92		11,32		5,21
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	22,09	0,47		5,76		
Proteínas (P) [% _{bh}]	10,44	0,53	→	3,02		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	3,08	0,56		1,19		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [<i>mg O₂/g - ml</i>]	408,363	101,65		180,24		117,97
DQOf [<i>mg O₂/g - ml</i>]	31,42	37,08	→	36,68	↔	12,05
Solubilidad [%]	7,51	36,48		20,35		10,21
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [<i>mg N/g - ml</i>]	18,59	2,00		6,12		6,22
NA [<i>mg N/g - ml</i>]	1,88	1,15	→	1,30	↔	1,70
NO [<i>mg N/g - ml</i>]	16,71	0,85		4,81		4,52
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	5,97	7,46		7,10		7,41
AT [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	12,23	8,88	→	9,77	↔	8,20
AP [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	3,52	5,22		4,81		4,21
AI [<i>mg CaCO₃/g -</i>]	8,71	3,65		4,96		3,99
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	40,97	11,19		18,58		
H [% _{bs}]	8,52	9,00		8,88		
N [% _{bs}]	3,16	2,22	→	2,44		
S [% _{bs}]	0,25	0,18		0,17		
Ratio C/N	12,96	5,04		7,61		

6.1.1 Producción de biogás

Para determinar la producción de biogás se sigue el mismo procedimiento que para los ensayos unitarios del Capítulo 5, que se describe en profundidad en el Capítulo 4.

En la Figura 6.1 se muestran dos gráficos, En el primero se han representado todas las curvas de producción de biogás obtenidas con los ensayos BMP, comparadas con la curva media de generación de biogás para el ensayo unitario de V, de C y de P. En el segundo gráfico se representa la curva media de generación de biogás, junto con las de los residuos unitarios y la curva de generación de biogás esperada. Esta se ha representado atendiendo a la proporción de cada residuo en la mezcla, teniendo en cuenta que, en este caso, existen 33 gramos de V, 33 gramos de C y 33 gramos de P en una muestra de 100 gramos de mezcla.

Con las comparativas se permite determinar si ha ocurrido algún tipo de mejora en la producción de biogás al mezclar los residuos, con respecto a un residuo base V, C o P. Además, con la curva de generación esperada se puede deducir si ha existido algún tipo de efecto sinérgico con la mezcla.

Como se observa, el primer efecto que ha generado la mezcla de residuos es hacer más rápido el proceso inicial, al tener la curva de generación media de V3-C3-P3 una pendiente más pronunciada que las de los residuos unitarios y la esperada. No obstante, la evaluación de la velocidad deberá corroborarse con un análisis matemático posterior.

La generación de biogás comienza el día 1, y se incrementa a gran velocidad hasta el día 6-7, en la que se ralentiza o detiene, quedando en cualquier caso por encima de la generación de los tres residuos base y de la generación esperada. El día 8 se reanuda la generación creciendo a un ritmo más lento, solo superado por la generación de biogás de V y de C. Este cambio de pendiente puede significar una digestión en dos fases, como es el caso de la digestión de V, o algún tipo de ralentización como una inhibición recuperada.

El día 12 la generación de biogás se estabiliza en 1010,05 ($\pm 10,935\%$) ml_N de biogás generados con 100 gramos de mezcla. Esta generación se corresponde con la generación esperada. Por ello se **considera que en términos de generación de biogás no existe un efecto sinérgico en la mezcla de residuos, pero sí una mejora en la velocidad de estabilización del proceso.**

Pese a que dos de los ensayos han sido fallidos, las curvas parecen converger con bastante precisión. Esto puede estudiarse mediante el diagrama de cajas representado y los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 6.2. Además, según el análisis ANOVA realizado para todas las curvas de generación obtenidas con el residuo V3-C3-P3, al ser el p-valor en cualquier caso mucho mayor que la significación, se permite aceptar la hipótesis nula de igualdad de medias, concluyendo que la variabilidad es reducida y todas las curvas pueden asemejarse por la curva media.

Tabla 6.2: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3

		σ	CV	ε
Generación bruta de biogás	1010,05 ml_N	197,781	0,196	10,935 %

En comparación con la generación de biogás para cada residuo por separado, se ha producido un incremento del 31,33 % al digerir la mezcla en lugar de únicamente residuo P, un incremento del

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

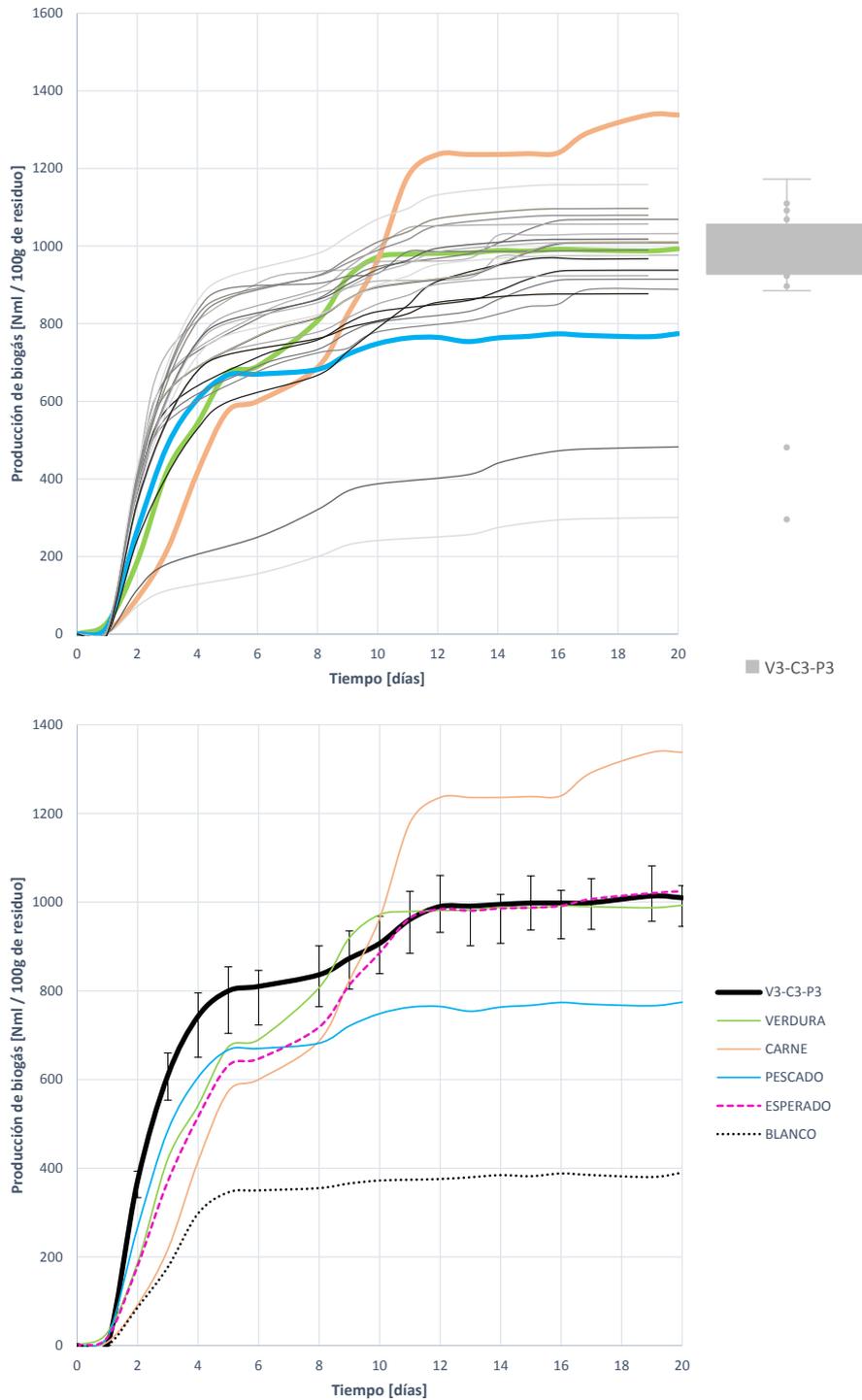


Figura 6.1: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3

6.1 Mezcla de residuos en proporciones iguales (V3-C3-P3)

10,626 % comparado con la generación de biogás para el residuo V, y un decremento del -24,457 % en comparación con la digestión unitaria del residuo C. Con respecto a la generación esperada, los valores de generación son prácticamente similares.

6.1.2 Producción de metano

La Figura 6.2 muestra las curvas de generación bruta de metano por cada 100 gramos de la muestra V3-C3-P3, la curva media y comparada con las de los residuos unitarios y la esperada según la proporción de residuos.

La forma de las curvas y la información que se extrae es similar a la de las curvas de producción de biogás.

- La generación comienza el día 1 a una velocidad mucho mayor que la velocidad de producción de metano para el residuo V, C o P. Esto indica que la hidrólisis ha sido mucho más rápida y probablemente más profunda que en la digestión del residuo unitario. Por ello se asume que la mezcla de residuos ha tenido un efecto positivo en términos de hidrólisis y velocidad de generación de metano.
- En torno al día 5 la generación se ralentiza hasta el día 8 en el que vuelve a acelerarse. Esta parada de generación puede significar una hidrólisis en dos fases o una inhibición que posteriormente se recupera. Esta ralentización es mucho más larga que la que ocurre en el residuo V por la digestión en dos fases, o la que tiene lugar en el residuo C por inhibición y recuperación.
- Desde el día 8 se reanuda la generación, hasta el día 12 en el que se estabiliza en torno a 264 ($\pm 18,066\%$) ml_N de metano por cada 100 gramos de mezcla. Esto supone un incremento con respecto a la generación de C de un 13,793 %. Comparada con la generación de P, se incrementa un 156,311 % al no existir inhibición. Sin embargo, la generación es ligeramente inferior a la del residuo V, en concreto un -8,650 %. Si se compara la generación obtenida con respecto a la generación esperada, esta es un 12,232 % mayor. **Por ello se puede asumir que el efecto de la mezcla de residuos ha sido positivo tanto en la velocidad del proceso como en la cantidad de metano generada, de forma que ha ocurrido un efecto sinérgico desde el punto de vista de la metanogénesis.**

La variabilidad de las curvas no es muy acusada, como demuestran los estadísticos descriptivos (Tabla 6.3). Según el análisis ANOVA realizado (no se muestran los resultados para evitar sobrecargar el tamaño del informe), y como era de esperar, se puede considerar la igualdad entre curvas y asumirlas todas como la curva media.

Tabla 6.3: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3

		σ	CV	ε
Generación bruta de metano	264,000 ml_N	66,266	0,251	18,066 %

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

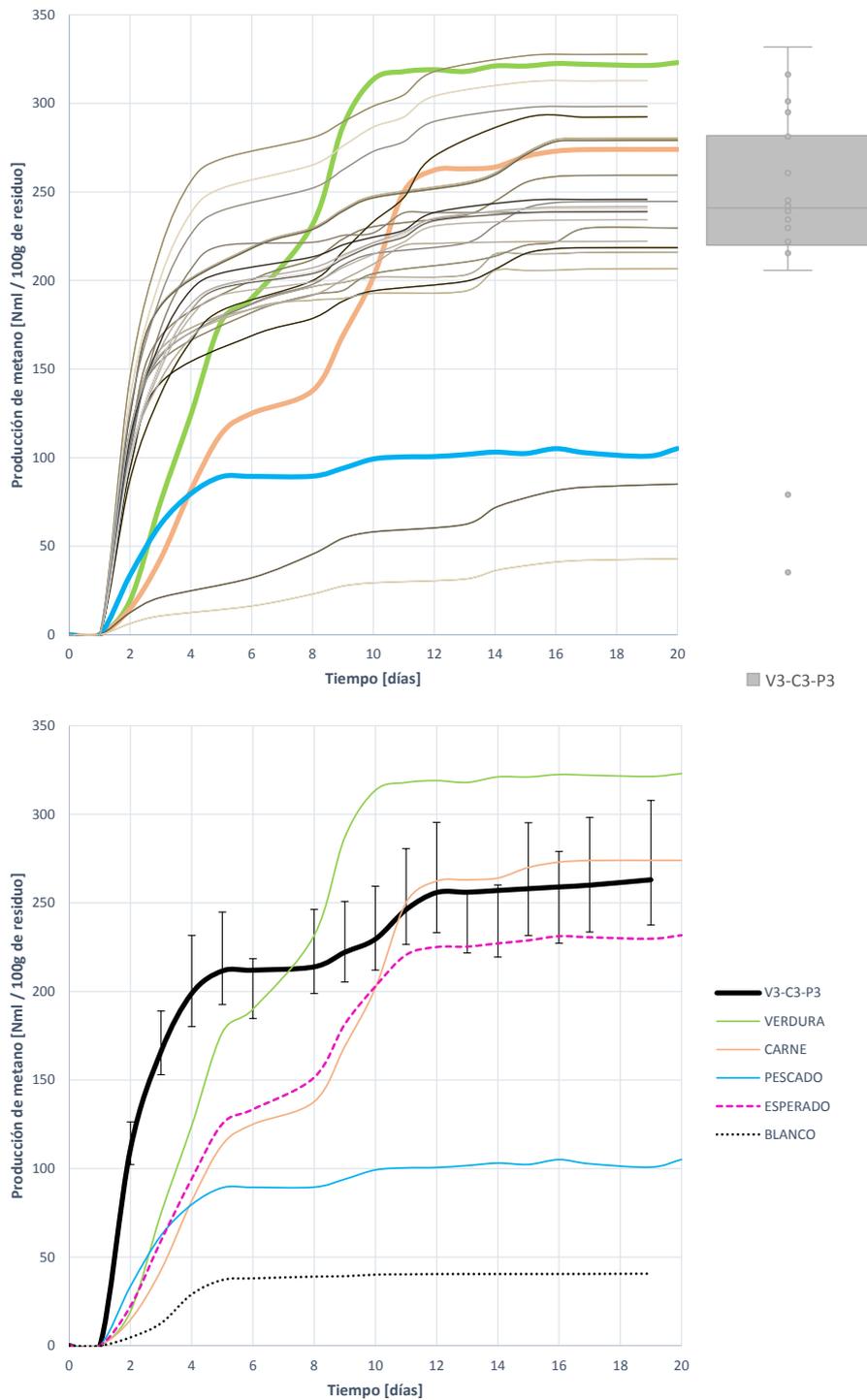


Figura 6.2: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3

6.1.3 Contenido en metano del biogás generado

El análisis del contenido en metano es fundamental a la hora de caracterizar el proceso de DA y determinar su alcance y desarrollo. Dado que la generación de biogás es la esperada, y la cantidad de metano producida es mayor, es de esperar que el contenido en metano sea mayor del esperado.

La Figura 6.3 muestra las curvas de desarrollo de la proporción de metano en el biogás.

Tabla 6.4: Estadísticos descriptivos para la proporción de metano en el biogás generado por 100 gramos de mezcla V3-C3-P3

		σ	CV	ε
Proporción de metano	27,400 % $_{CH_4}$	3,981	0,145	12,927 %

Se observa que el metano se detecta el primer día y comienza un crecimiento muy rápido hasta el día 2. En ese momento decrece la proporción de metano en el biogás, para mantenerse constante a partir del día 3 en un contenido de metano en el biogás de 27,10 ($\pm 12,927$ %) %.

Esta ligera disminución del contenido en metano y la rápida estabilización vuelve a confirmar la hipótesis de que existe algún tipo de variación en el proceso, bien sea por una inhibición que se controla (como en el caso de la digestión de C) o por una digestión en dos fases (como durante la DA de V). Para confirmarlo será necesario acudir a otro tipo de estudios, como la evolución del H_2 .

Sobre la comparación con la proporción de metano en el biogás respecto al resto de residuos, el efecto es muy positivo. Comparado con la proporción de metano en el biogás generado al digerir el residuo C, se ha producido un incremento del 30,476 % al mezclar a partes iguales los residuos. Con respecto al residuo P, el incremento es mucho mayor, del 102,963 %. Sin embargo, queda por debajo del contenido en metano generado por el residuo V, al ser un -14,375 % menor. **Cabe mencionar que si el residuo V no experimentara una digestión en dos fases, la proporción de metano de la mezcla V3-C3-P3 quedaría por encima de la del residuo V. Por lo que puede quedar descartada la digestión en dos fases.**

Atendiendo a la proporción esperada para el residuo V3-C3-P3, la proporción real obtenida queda por encima, en concreto un 19,333 % por encima de lo esperado. Por ello se puede asumir que existe una sinergia en la proporción de metano al mezclar los tres residuos V, C y P en proporciones iguales.

El contenido en metano sigue siendo inferior al 60 %, por lo que puede existir algún tipo de inhibición o un bajo nivel de degradación de la mezcla, que será estudiada en epígrafes posteriores.

La Tabla 6.4 muestra los estadísticos descriptivos obtenidos para la proporción de metano en el biogás. Se trata de una serie de datos convergente, y pese a que dos de los ensayos han resultado fallidos, se puede asumir que, estadísticamente, todas las curvas son iguales y pueden estudiarse a través de la curva media, representada en la Figura 6.3.

6.1.4 Producción de hidrógeno

Las curvas de generación de hidrógeno obtenidas se representan en la Figura 6.4, que recogen todas las curvas obtenidas en los 21 ensayos realizados. Así mismo se aporta la curva de generación

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

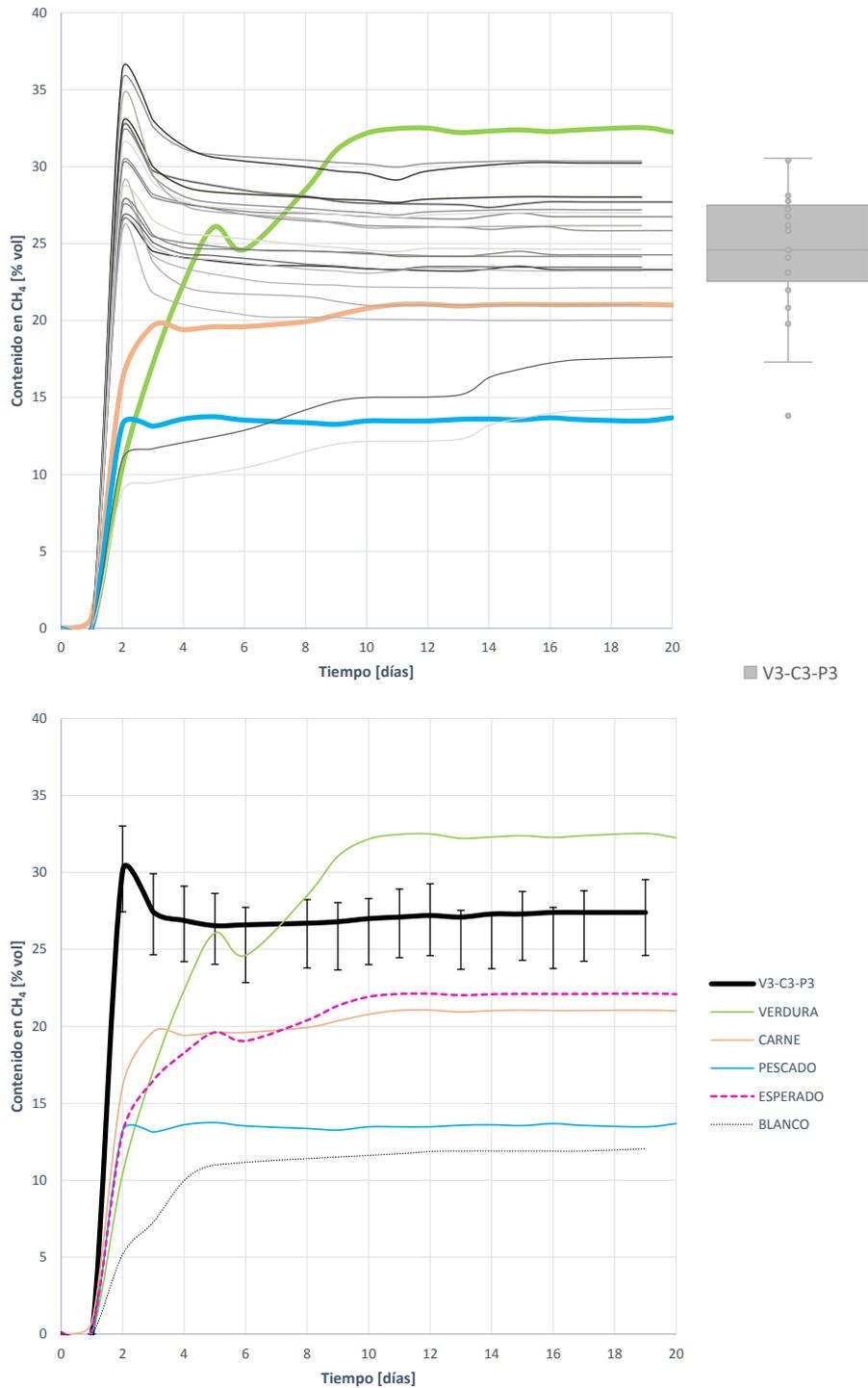


Figura 6.3: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3

6.1 Mezcla de residuos en proporciones iguales (V3-C3-P3)

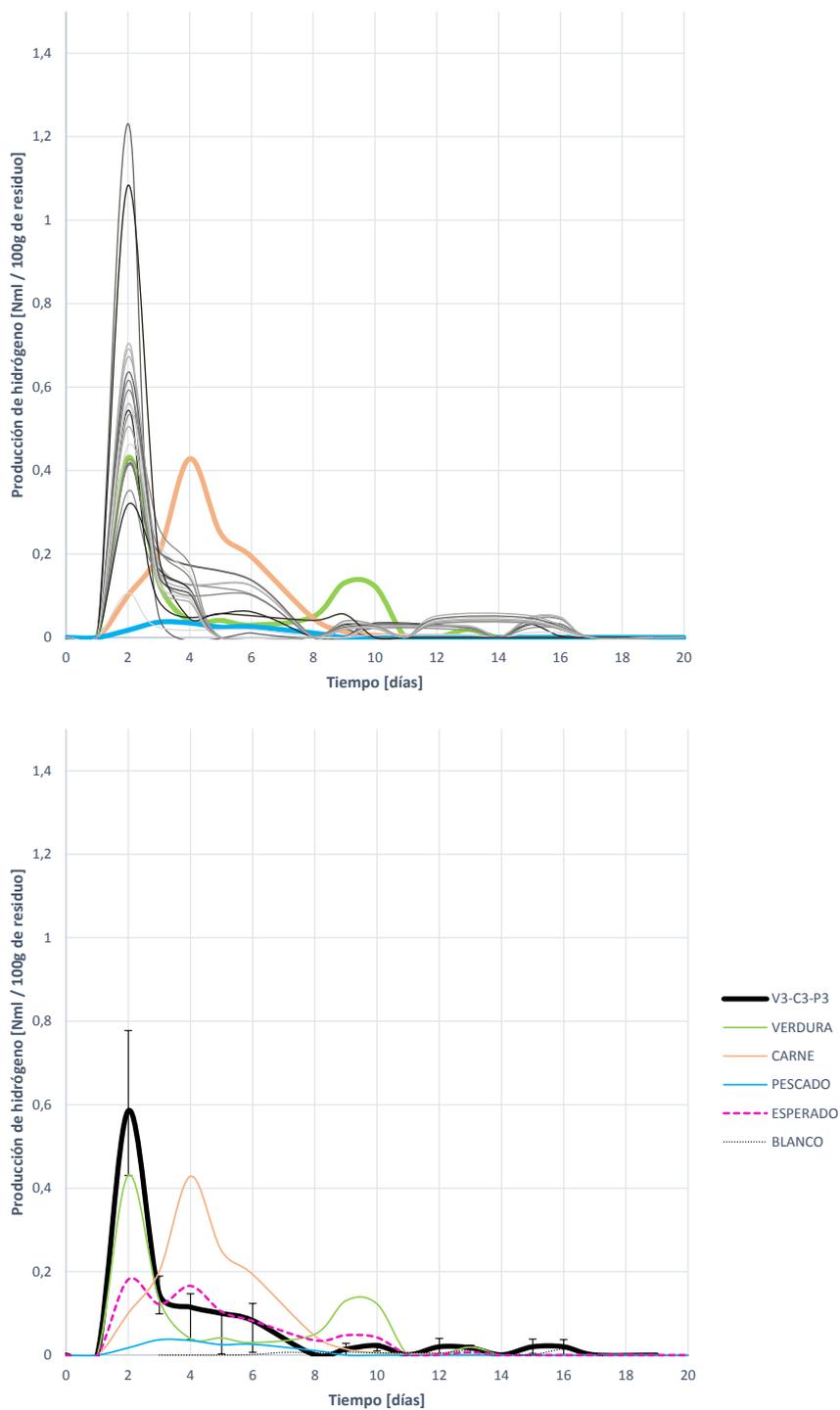


Figura 6.4: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

media, comparada con la generación media de cada residuo V, C y P, por separado, incluida la curva de generación de hidrógeno esperada. En la Tabla 6.5 se muestran los estadísticos descriptivos más relevantes para la generación de hidrógeno en el caso de estudio.

Tabla 6.5: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3

	σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,562 ml_N	0,248	29,126 %

La producción de hidrógeno comienza el día 1, alcanzado un máximo el día 2 con valor de 0,565 ($\pm 29,126\%$) ml_N . A partir del segundo día, y hasta el día 3, comienza a desaparecer el hidrógeno, signo de que tanto la hidrólisis como las fases ácidas han ocurrido y está teniendo lugar la metanogénesis hidrogenotrófica.

El día 3, la eliminación de hidrógeno se detiene, y se ralentiza hasta el día 6, en el que vuelve a acelerarse y desaparece por completo en torno al día 8. Esto es **signo de una inhibición en la metanogénesis hidrogenotrófica, que ocurre el día 3, y se resuelve, reanudando la metanogénesis el día 6**. Dadas las características del sustrato, y de los análisis llevados a cabo antes y después del ensayo BMP, se podría tratar de una inhibición por acumulación de AGVs (atendiendo a la disminución de la AI) que posteriormente se reanuda por el efecto buffer o tampón que ejerce el NA liberado durante la DA. Para corroborarlo se debe acudir a un estudio más minucioso de la generación, junto con la evolución del pH.

La generación de hidrógeno, comparada con la de los tres residuos unitarios, es mucho más rápida, en aparición y en reducción, que la del residuo C. En velocidad de generación es asimilable a la del residuo V, alcanzando un nivel más alto, sin embargo, la velocidad de eliminación el día 3 se reduce, manteniéndose un pico de H_2 durante más tiempo, y por tanto indicando que existe una inhibición o ralentización del proceso de metanogénesis hidrogenotrófica. No existe un segundo pico de H_2 como es el caso del residuo V, por lo que una vez concluida la eliminación de H_2 se mantendrá prácticamente constante la generación de metano.

Comparando la curva obtenida con la esperada, la generación es mucho más rápida, por lo que se asume que la velocidad de hidrólisis, y por tanto la velocidad del proceso es mayor de lo previsto. Además, la generación de H_2 es también mayor, indicando que existe una sinergia en la mezcla de los tres sustratos en proporción equivalente.

6.1.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado por la mezcla V3-C3-P3

La Figura 6.5 muestra las curvas de evolución del porcentaje en hidrógeno en el biogás generado durante la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C3-P3.

Las conclusiones que se obtienen son similares a las de producción de hidrógeno. El porcentaje de H_2 que se genera en el biogás se incrementa rápidamente el primer día, para alcanzar su máximo el día 2 en un 0,193 ($\pm 49,651\%$) %. A partir de ahí comienza a disminuir, ralentizándose el día 3 hasta su completa desaparición el día 8.

6.1 Mezcla de residuos en proporciones iguales (V3-C3-P3)

Tabla 6.6: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C3-P3

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,193 %	0,208	1,073	49,651 %

En cualquier caso, el crecimiento del porcentaje de H_2 es ligeramente más rápido que el de V y C, y el nivel de eliminación notablemente más veloz que el de V, y mucho más rápido que el de C, lo que demuestra que el proceso se vuelve más rápido, e incluso más estable. En cuanto a la curva de proporción esperada, el máximo es ligeramente superior, la velocidad de generación es similar, pero la velocidad de eliminación notablemente más rápida.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

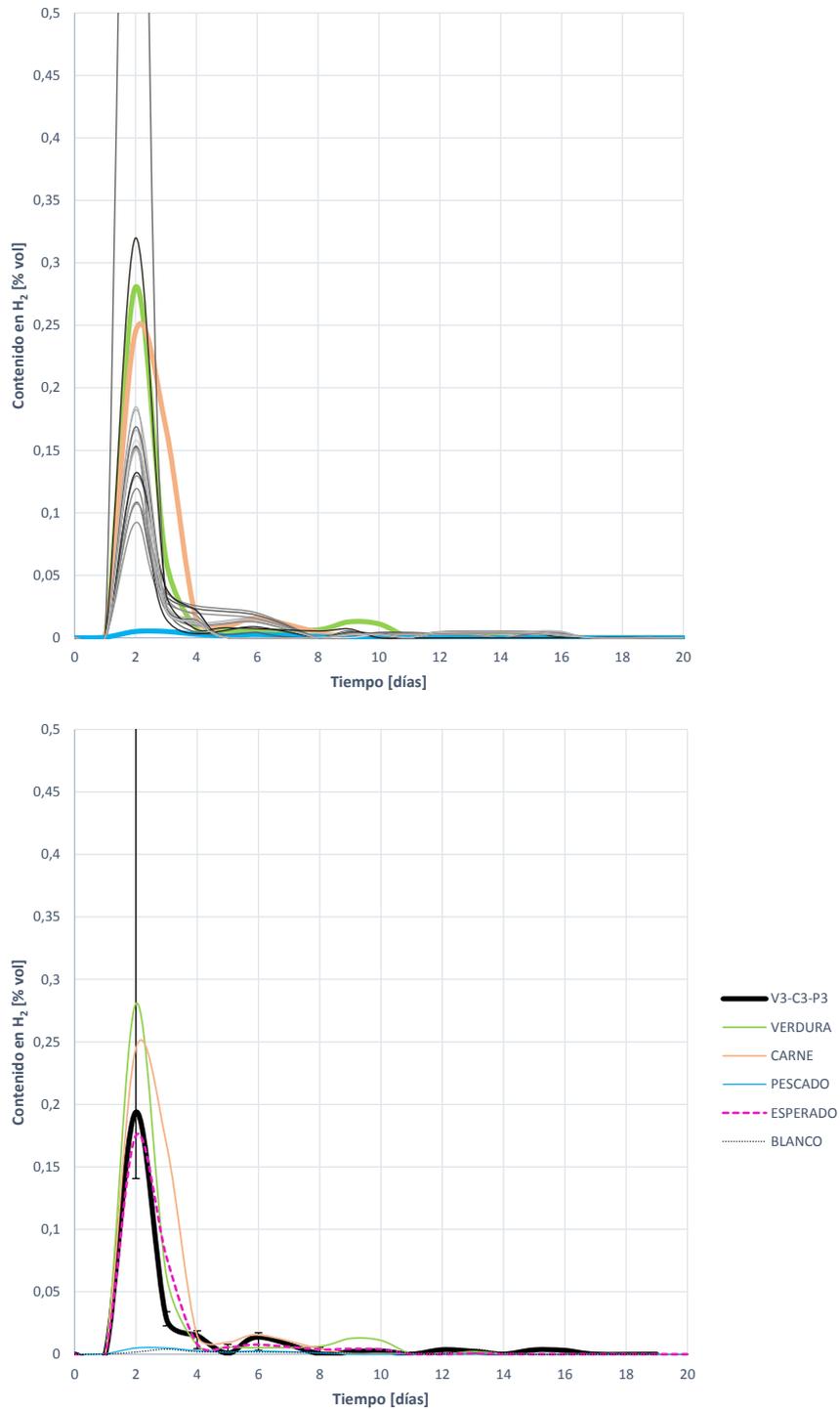


Figura 6.5: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C3-P3

6.1.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C3-P3

Tras analizar las curvas representadas en la Figura 6.6, se puede analizar el comportamiento de la DA de la mezcla V3-C3-P3.

- El primer día (día 0 - día 1) se produce un retardo o *lag* sin apreciarse presencia de biogás, metano o hidrógeno, por lo que se entiende que la etapa de desintegración+hidrólisis ocurre en este periodo.
- Entre los días 1 y 2 comienza la formación e hidrógeno, alcanzando un máximo el día 2. Es decir, se desarrollan las etapas de acidogénesis y acetogénesis en este periodo. Además, comienza a aparecer biogás y metano contenido en él. Se produce también una acidificación por la generación de acético y otros ácidos durante las fases de acidogénesis y acetogénesis.
- Desde el día 2 y hasta el día 3 se transforma el hidrógeno, desapareciendo. La generación de metano sigue aumentando, pero a un nivel más lento. El hidrógeno desaparece, y por tanto la metanogénesis ocurre por las vías acetogénica e hidrogenotrófica. Al reducirse la velocidad de generación de metano pero no la de biogás se entiende que se forman compuestos, estando el metano en menor cantidad, por lo que se asume que existe una inhibición. Atendiendo a la bajada de pH y a la disminución de la AI, se entiende que esta inhibición es por acumulación de ácidos. Se sigue formando metano por transformación de H_2 y por transformación de acético, pero la generación de ácidos es mucho más rápida que la transformación a metano.
- Desde el día 3 hasta el día 8 se produce una ralentización en la transformación del H_2 , en la generación de biogás y en la de CH_4 , por lo que el proceso parece inhibirse. El pH se mantiene en niveles ácidos aunque poco a poco se va recuperando por efecto de la alcalinidad fundamentalmente por el efecto tampón del NA.
- A partir del día 8, el H_2 desaparece, se acelera de nuevo la generación de biogás y metano, y se produce un incremento progresivo del pH. Esto significa que se comienzan a transformar los ácidos acumulados en metano por vía metanogénesis acetoclasta. Por ello se reanuda la generación, eliminando la inhibición. Este papel se le atribuye al efecto buffer o tampón del NA, que ejerce resistencia a los cambios drásticos de pH, permitiendo no inhibir por completo, solo ralentizar, la metanogénesis hidrogenotrófica y por tanto permitiendo la posterior transformación de los AGVs acumulados, sin que exista inhibición completa.

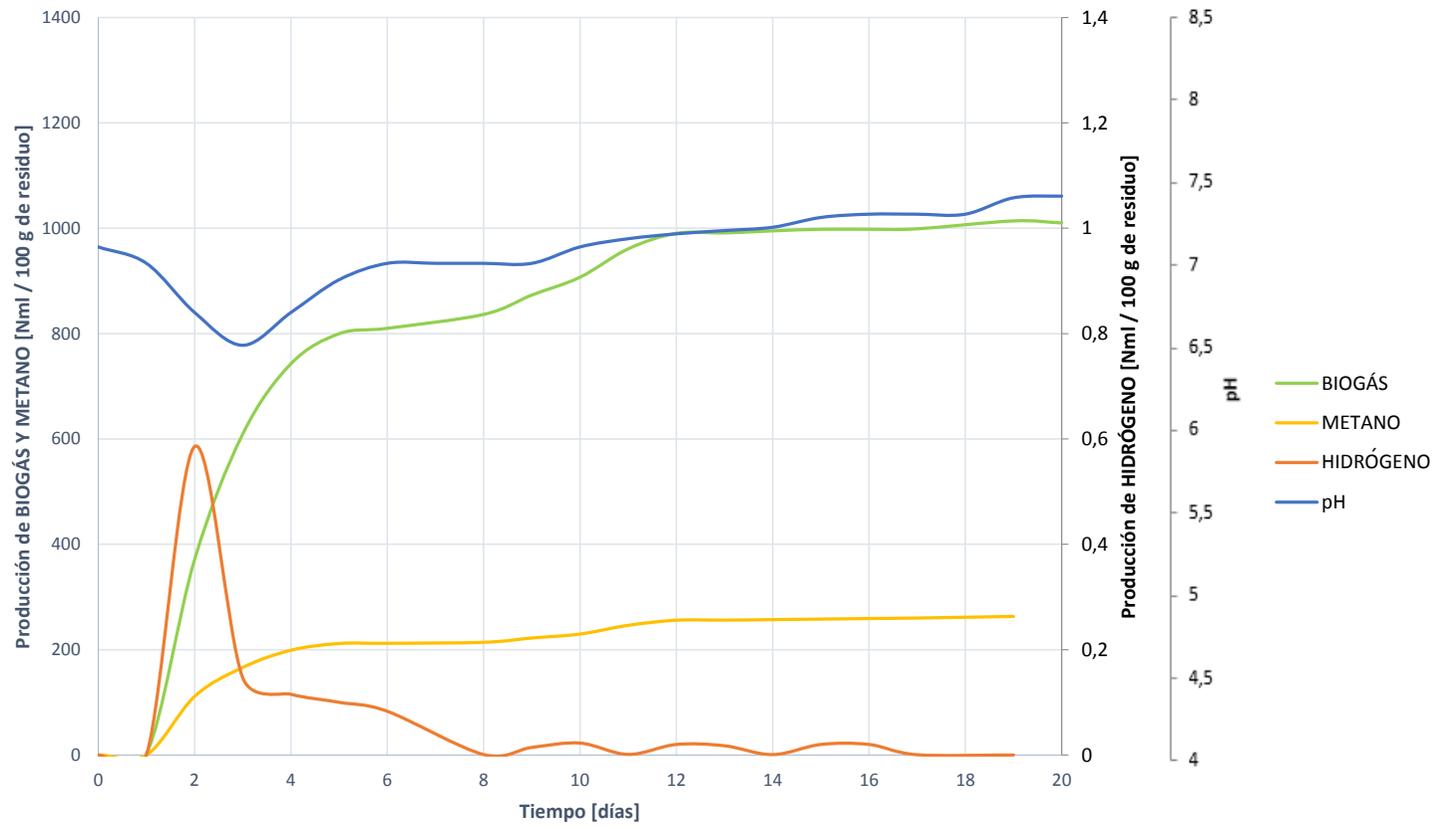


Figura 6.6: Evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C3-P3. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6.1.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.7 han sido obtenidos siguiendo el proceso descrito en el Capítulo 4, en concreto mediante las ecuaciones 4.17, 4.18 y 4.19.

Estos permiten desarrollar una serie de conclusiones más ajustadas en cuanto al desarrollo del proceso de digestión.

Tabla 6.7: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V3-C3-P3 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V3-C3-P3	271,764 ml_N	83,902	23,498 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
	C	249,386 ml_N	105,087	71,189 %
	P	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V3-C3-P3	0,266 d^{-1}	0,059	16,239 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
	C	0,133 d^{-1}	0,028	0,028 %
	P	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V3-C3-P3	264,000 ml_N	83,029	22,552 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
	C	267,002 ml_N	104,452	65,298 %
	P	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V3-C3-P3	7,279 %	0,649	9,584 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %
	C	3,527 %	0,402	0,272 %
	P	15,219 %	1,824	10,430 %

Sobre la generación teórica de metano, esta se estima en 271,764 ($\pm 13,798$ %) ml_N de metano por cada 100 gramos de digestión de mezcla V3-C3-P3, quedando por encima de la esperada para el residuo C, y ligeramente inferior a la de los residuos C y P.

Atendiendo a la generación máxima de metano obtenida, se sitúa en 264,000 ($\pm 22,552$ %) ml_N de metano por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3 digeridos. Es bastante superior a la generación obtenida por el residuo P, ligeramente inferior a la del residuo C, e inferior a la del residuo V. No obstante, como se ha estudiado, es superior a la esperada, por lo que se asume un efecto sinérgico en la mezcla.

Si se comparan la generación teórica de metano con la generación máxima obtenida para la mezcla V3-C3-P3, la generación teórica es ligeramente superior, un 2,95 % superior, lo que indica que ha ocurrido algún tipo de inhibición. Como se ha estudiado, se trata de una inhibición por acidificación que se resuelve por el efecto tampón del NA liberado.

La constante de desintegración se sitúa en 0,266 ($\pm 16,2398$ %) d^{-1} , siendo un 33 % superior a la del residuo V, un 100 % superior a la del residuo C y 37,11 % superior a la constante de desintegración del residuo P. Por ello, se puede concluir que la hidrólisis y la desintegración es más rápida con

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

la mezcla de residuos que con la digestión de cada residuo por separado, por lo que se corrobora la mejora en co-digestión de la hidrólisis y su velocidad.

La biodegradabilidad se estima en un 7,279 (\pm 9,584 %) %, mejorando con respecto a la del residuo C, pero siendo inferior a la de los residuos V y P. Por ello se entiende que la baja concentración de metano no se debe solo a la inhibición presente, sino a una baja biodegradación del sustrato que podrá mejorar con un pretratamiento.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

En la presente sección se pasa a estudiar el efecto de añadir determinados residuos en gran cantidad a un residuo principal. Se estudiará, igual que se ha hecho con los residuos unitarios por separado, las generaciones de biogás, metano e hidrógeno, la proporción de metano e hidrógeno en el biogás, la evolución del proceso mediante estudio conjunto de todas las curvas. Se completará con un análisis matemático para poder comparar el nivel de biodegradación, la velocidad de desintegración y las generaciones teóricas esperadas y máximas obtenidas de metano.

6.2.1 Adición de grandes cantidades de otros residuos (C y P) al sustrato principal V

6.2.1.1 Mezcla V5-C3-P1

La mezcla de residuos V5-C3-P1 es aquella en la que, en 100 gramos existen 53 gramos de residuo V, 33 gramos de C y 13 de P.

La Tabla 6.8 muestra los resultados de caracterización de la muestra V5-C3-P1 comparada con la del sustrato principal V, que permite predecir el comportamiento de la mezcla al ser sometida a DA. Además también se muestran los resultados de caracterización del interior de los digestores (V5-C3-P1 + F) antes y después de ser sometidos a DA, para comprobar y aportar información acerca del desarrollo del proceso de DA.

En cuanto a la caracterización de la mezcla V5-C3-P1, el contenido en humedad es inferior al del sustrato V, por ello, en principio, es de esperar una solubilización más lenta. Por el contrario el contenido en sólidos, tanto totales como volátiles es superior, por lo que el potencial de digestión de MO asociada a dichos sólidos es mayor.

Sobre el análisis macronutricional, el contenido en lípidos introducido con la mezcla es muy superior al del sustrato V. Es de esperar una mayor acidificación en el reactor a largo plazo, al degradarse lentamente. El contenido en proteínas es superior, y por tanto se espera una mayor liberación de NA que compensará la acidificación producida por el sustrato V y amortiguará posibles cambios bruscos de pH. El contenido en carbohidratos introducido con la mezcla es inferior, y aparecerán menos AGVs de degradación rápida.

En términos de DQO, con la adición de grandes cantidades de C y pequeñas de P al sustrato V se consigue introducir mayor cantidad de DQO en 100 gramos de mezcla que con 100 gramos de sustrato V, por lo que en principio entra más carga orgánica y es de esperar mayor generación de biogás y de metano. Sin embargo la DQO filtrada es menor, existiendo menos DQO directamente accesible.

Atendiendo al contenido en nitrógeno, el NTK es muy superior, así como el NA y el NO proveniente de la adición de proteínas con los sustratos C y P. Es de esperar entonces una liberación de NA tras la degradación que pueda compensar el exceso de generación de componentes ácidos.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

El pH de la mezcla es ligeramente más básico que el del sustrato V, y la alcalinidad ligeramente superior, por lo que en principio es más resistente a cambios de pH provocados por acumulación de AGVs.

Del análisis elemental se deduce que el contenido en carbono es mayor, de ahí el incremento en la DQO, así como el nivel de nitrógeno al introducir mayor cantidad de proteínas. El ratio C/N queda bastante equilibrado, y prácticamente similar al del sustrato inicial.

Tabla 6.8: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V5-C3-P1, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final
	Mezcla V5-C3-P1	Ppal. V		V5-C3-P1 + F		V5-C3-P1 + F
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	69,96	87,90		88,31		81,25
ST [% _{bh}]	30,03	12,10	→	11,73	↔	7,56
SV [% _{bh}]	28,50	10,91		10,78		4,12
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	21,93	0,48		5,81		
Proteínas (P) [% _{bh}]	6,99	1,52	→	2,14		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	4,83	8,90		1,62		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [mg O ₂ /g – ml]	405,11	173,64		178,24		176,72
DQOf [mg O ₂ /g – ml]	32,66	41,83	→	36,18	↔	8,25
Solubilidad [%]	8,06	24,09		20,30		4,66
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [mg N/g – ml]	12,13	2,46		4,52		4,62
NA [mg N/g – ml]	0,95	0,03	→	1,10	↔	1,99
NO [mg N/g – ml]	11,18	2,43		3,42		2,63
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	5,74	4,96		7,05		7,03
AT [mg CaCO ₃ /g – ml]	6,40	5,83		8,74		5,7
AP [mg CaCO ₃ /g – ml]	-	-	→	4,41	↔	3,25
AI [mg CaCO ₃ /g – ml]	6,40	5,83		4,33		2,45
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	42,93	34,52		19,08		
H [% _{bs}]	8,18	6,43		8,82		
N [% _{bs}]	2,10	1,69	→	2,21		
S [% _{bs}]	0,15	0,09		0,17		
Ratio C/N	20,44	20,43		8,60		

Una vez caracterizado el sustrato de entrada se pasa a caracterizar la mezcla interna del digestor antes y después del ensayo BMP, para predecir el comportamiento de la DA, que será posteriormente corroborado con el análisis de parámetros de control.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Una vez concluido el proceso de DA, la humedad en el digestor se ha reducido un -7,994 %, y el contenido en sólidos totales y volátiles un 35,549 % y -61,781 % respectivamente, lo que indica el buen desarrollo de la DA en reducción de MO asociada a sólidos.

Los niveles de DQO total se han reducido tan solo un -0,849 %, siendo mayor la reducción de la DQO filtrada, en un -77,197 %. Por ello se asume que el proceso de desintegración e hidrólisis no ha sido completo ya que se ha degradado muy poca DQO, y de ella la mayoría era DQO directamente accesible sin necesidad de hidrolizar.

Los niveles de nitrógeno, tanto NTK con NA se han incrementado en un 2,278 % y 80,774 %, fundamentalmente por la degradación del NO encapsulado en las proteínas, que disminuye un -23,081 %. Al finalizar la digestión los niveles de NA liberados son de 1,99 mg/ml, quedando en el límite del valor para efecto buffer del NA. Por ello es de esperar que el NA actúe como buffer en caso de acumulación de AGVs y AGCLs provenientes de la degradación de los carbohidratos y lípidos del sustrato.

En términos de pH, este se mantiene constante en valores inicial y final. La alcalinidad total se ve reducida un -34,782 % por lo que se entiende que se han producido variaciones de pH. Así mismo la AI se reduce un -43,418 % lo que indica una acumulación de AGVs, que provocarán cambios de pH. No obstante, al no haber variación entre el pH inicial y final se entiende que el NA liberado actúa como tampón.

A continuación se pasa a evaluar el desarrollo de la DA mediante el análisis de los parámetros de control.

6.2.1.1.1 Producción de biogás

Las curvas de producción de biogás para 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1, se muestran en la Figura 6.7, en la que quedan representadas todas las curvas de producción de biogás obtenidas en los ensayos BMP. Según el análisis ANOVA desarrollado, se pueden asumir todas las curvas iguales en media y por tanto estudiarlas a través de la generación media. Esta curva de generación media también se representa en la Figura 6.7, comparándola junto con la producción de biogás para el sustrato principal V y la generación de biogás esperada para la mezcla según la proporción de sustratos.

Como se aprecia, la generación comienza el día 1 tras un fase de retardo, y crece a un ritmo constante hasta que se ralentiza en torno al día 3. El día 4 se paraliza y vuelve a reanudarse el día 9 para estabilizarse a los 11 días con una generación de 912,000 ($\pm 6,355\%$) ml_N .

Los cambios de pendiente que se producen requieren del estudio de otras variables para comprender el fundamento de la parada o ralentización de la degradación.

En cualquier caso la producción de biogás es un -1,109 % inferior a la generación del sustrato principal V, y un -14,642 % inferior al biogás esperado. Por ello no se puede asumir que exista sinergia en términos de producción de biogás. Sin embargo si se aprecia una mayor velocidad en la generación de biogás con la mezcla, por lo que puede considerarse que el efecto de mezcla ha sido positivo en términos de velocidad de proceso. Este incremento de la velocidad puede ser contraproducente, al propiciarse una sobreestimulación de las primeras fases del proceso.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

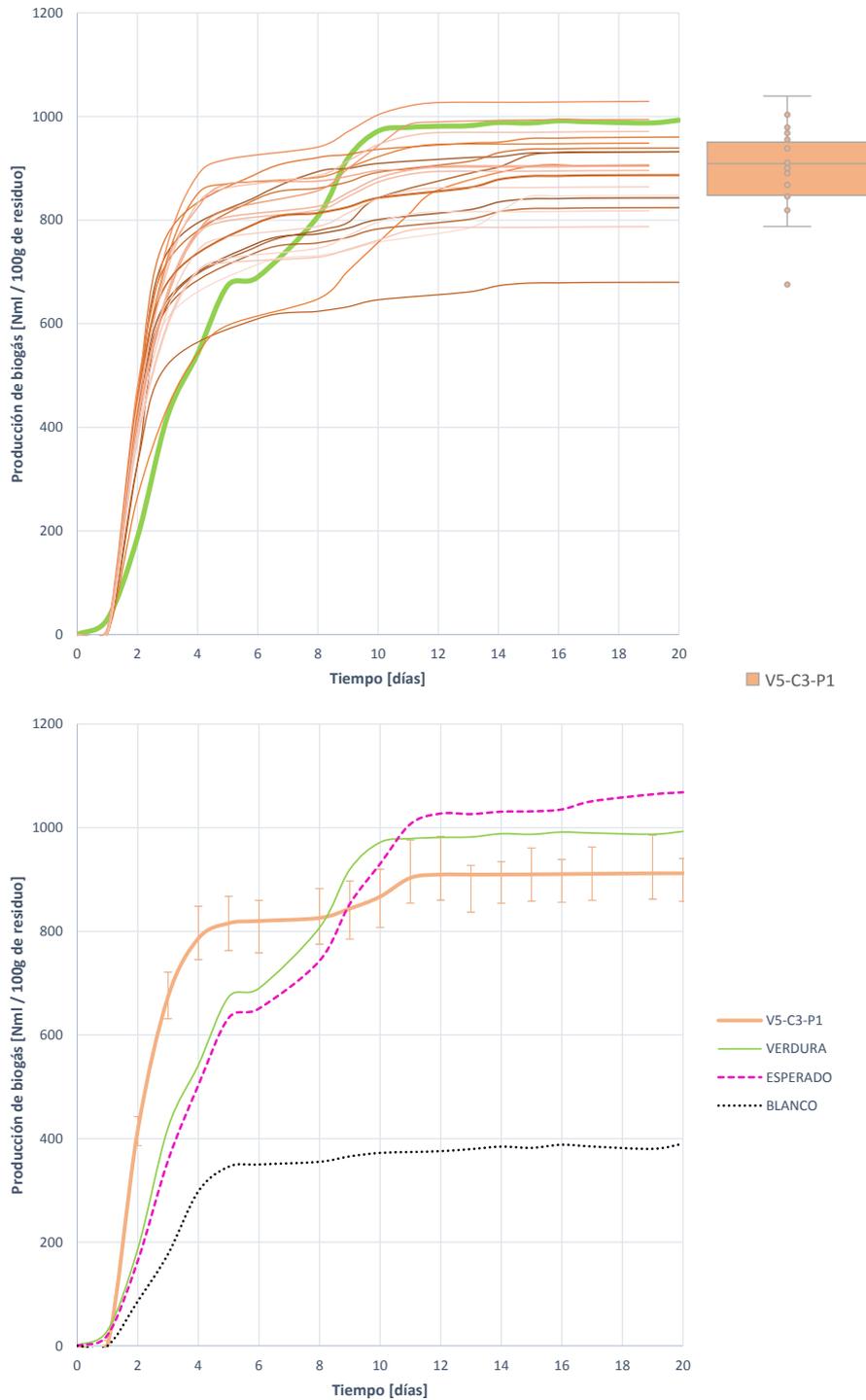


Figura 6.7: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Tabla 6.9: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V5-C3-P1

		σ	CV	ε
Generación bruta de biogás	912,000 ml_N	77,662	0,085	6,355 %

6.2.1.1.2 Producción de metano

Es estudio de la generación de metano, al ser un producto final de la DA, permite obtener mayor información acerca del proceso, y determinar si los cambios de pendiente en la generación de biogás se deben a ralentizaciones, inhibiciones, o fallos en el proceso.

La Figura 6.8 representa todas las curvas de generación de metano obtenidas en los ensayos BMP, y de acuerdo a lo extraído del análisis ANOVA, pueden asumirse iguales en media y por tanto estudiarse a partir de la curva de generación media, como ocurría con la producción de gas.

La generación de metano presenta una forma similar a las curvas de producción de biogás. Comienza la generación el día 1, que crece a un ritmo constante hasta el día 3 en el que se ralentiza para detenerse el día 5. Se reanuda el día 9 y se estabiliza a partir del día 11 en torno a 202,400 ($\pm 8,634$ %) ml_N de metano generados.

Los cambios de pendiente indican paradas y reanudaciones del proceso de metanogénesis. Atendiendo a cuando se producen es probable que se trate de una inhibición por acumulación excesiva de ácidos que se reanuda por efecto buffer del NA. No obstante debe corroborarse con el análisis de otros parámetros.

El proceso de generación es similar al de V, con la diferencia de que la generacional de V se reanuda al existir digestión en dos fases, y en este caso se paraliza.

En cualquier caso, la generación de metano queda por debajo de lo esperado (un -26,475 % inferior) y por debajo de la generación del residuo V (un -29,965 % inferior. No se puede asumir que exista sinergia ni que el efecto de la mezcla sea positivo en términos de generación de metano, por lo que puede confirmarse que existe inhibición.

Tabla 6.10: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V5-C3-P1

		σ	CV	ε
Generación bruta de metano	202400 ml_N	24,792	0,122	8,634 %

6.2.1.1.3 Contenido en metano del biogás generado

Atendiendo a la proporción de metano que aparece en el biogás generado por la digestión de la mezcla V5-C3-P1, las curvas se muestran en la Figura 6.9, y según el análisis ANOVA desarrollado, pueden asumirse iguales en media y estudiarse a través de la curva media.

Como se observa, empieza a detectarse metano en el biogás a partir del día 1. Esta alcanza un máximo el día 2, para mantenerse constante a lo largo de todo el ensayo en 22,310 ($\pm 6,924$ %)

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

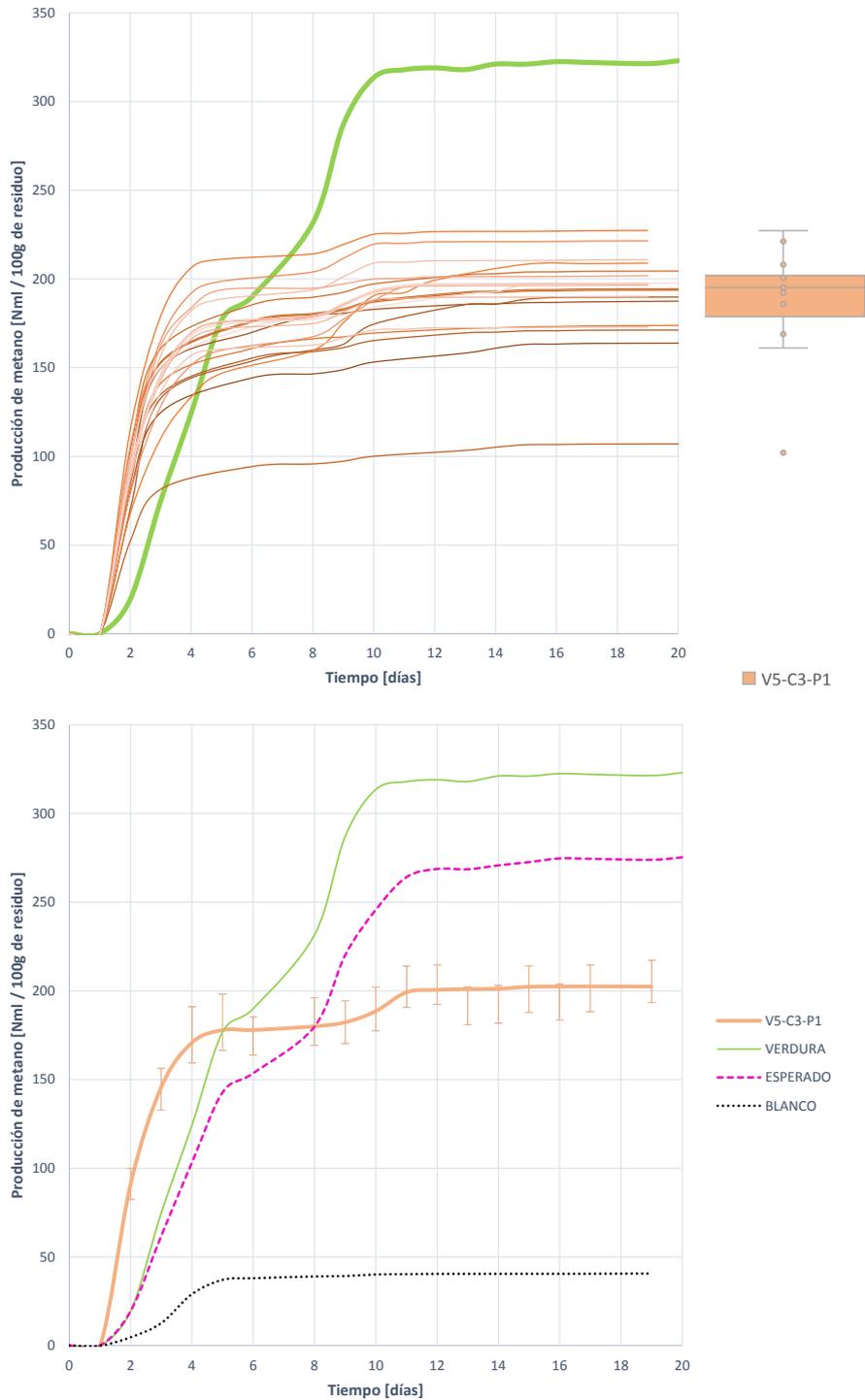


Figura 6.8: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

$\%_{CH_4}$. Al mantenerse constante se entiende que el biogás y el metano crecen de forma proporcional, de manera que si una generación se detiene, la otra también lo hace.

En cualquiera de los casos, la proporción de metano queda por debajo de la esperada y de la generada por el residuo V, lo que denota un fallo en el proceso, quedando la inhibición probada.

Tabla 6.11: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C3-P1

		σ	CV	ε
Proporción de metano	22,310 %	1,957	0,087	6,924 %

6.2.1.1.4 Producción de hidrógeno

El desarrollo de la generación de H_2 permite deducir si el bajo contenido en metano se debe a algún tipo de inhibición. Además gracias a su estudio se puede entender el desarrollo del proceso al ser el H_2 el producto limitante entre las fases ácidas y metánicas.

La Figura 6.10 muestra todas las curvas de generación de hidrógeno obtenidas, y la Tabla 6.12 los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Se observa que la generación de hidrógeno comienza el día 1 en todos los casos, y se alcanza un máximo el día 2 por valor de 0,440 ($\pm 44,403\%$) ml_N de hidrógeno generados. A partir del día 2 este hidrógeno comienza a eliminarse a una velocidad elevada, que se ralentiza a partir del día 3, y se mantienen los niveles de H_2 hasta el día 15, en el que desaparece por completo y se entiende que todo se ha transformado en los productos finales.

Tabla 6.12: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V5-C3-P1

		σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,440 ml_N	0,257	0,583	44,403 %

Durante la ralentización en la eliminación del H_2 se producen varios cambios de pendiente, que explicarían a su vez los cambios de pendiente de las curvas de generación de metano e hidrógeno. La larga permanencia del H_2 en el digestor indica que el proceso se ralentiza por efecto de una inhibición, y con los cambios de pendiente se deduce que se producen dos ralentizaciones que frenan la metanogénesis hidrogenotrófica.

Con la adición de 100 gramos de mezcla V5-C3-P1 se consigue una generación de H_2 superior a la esperada, pero ligeramente inferior a la del residuo V. Ello puede significar que, ya que el proceso es más rápido, se sobrestimulan las etapas previas, provocando una inhibición antes de tiempo, y por ello se genera menos H_2 .

Así mismo, la digestión en dos fases que ocurría en el sustrato V desaparece, por lo que la hipótesis de la inhibición cobra fuerza, ya que si no ocurriera se apreciaría un segundo pico de generación de H_2 .

Además se ha realizado un análisis ANOVA que permite asemejar todas las curvas por la curva media, y estudiarlas a través de ella.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

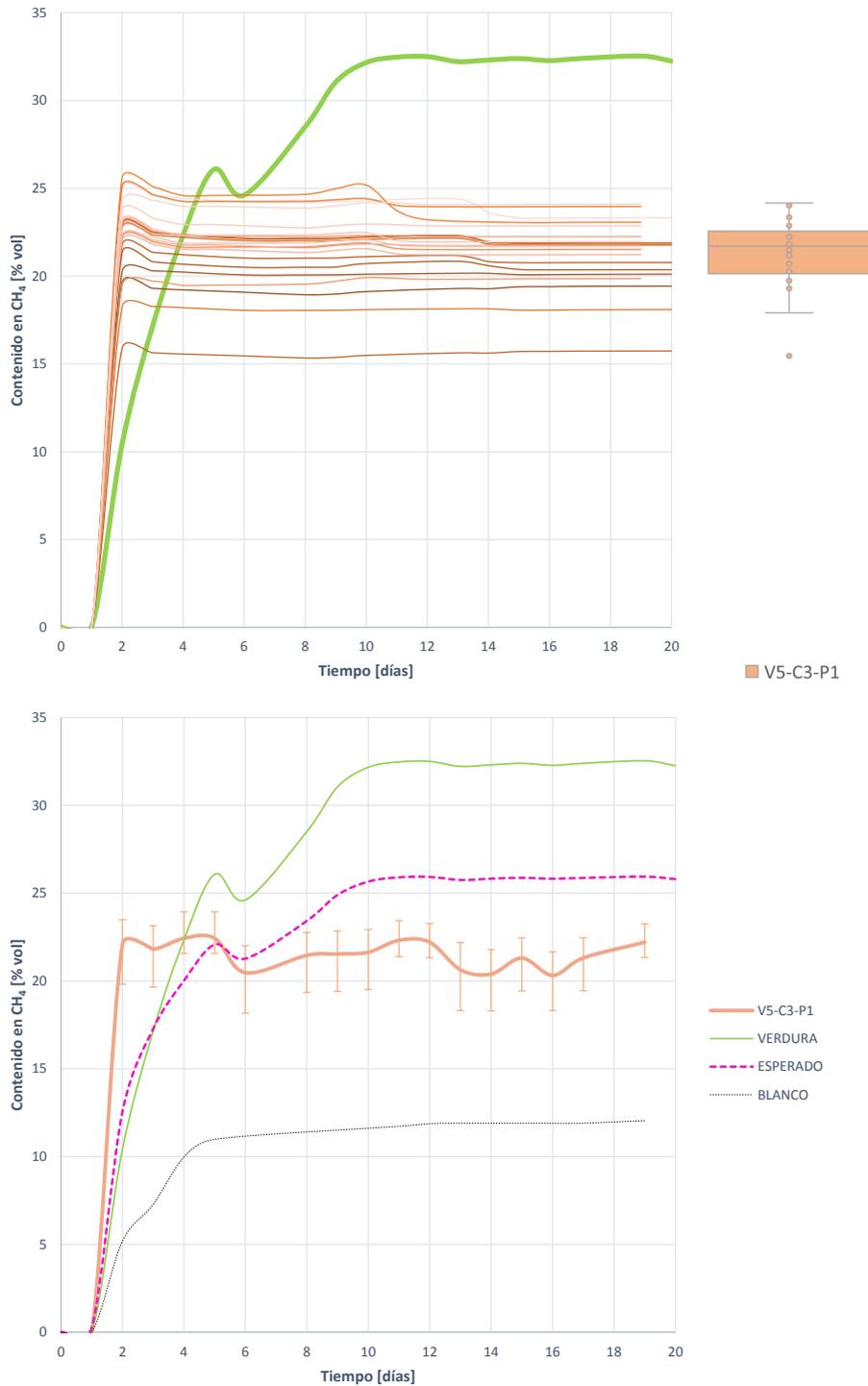


Figura 6.9: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

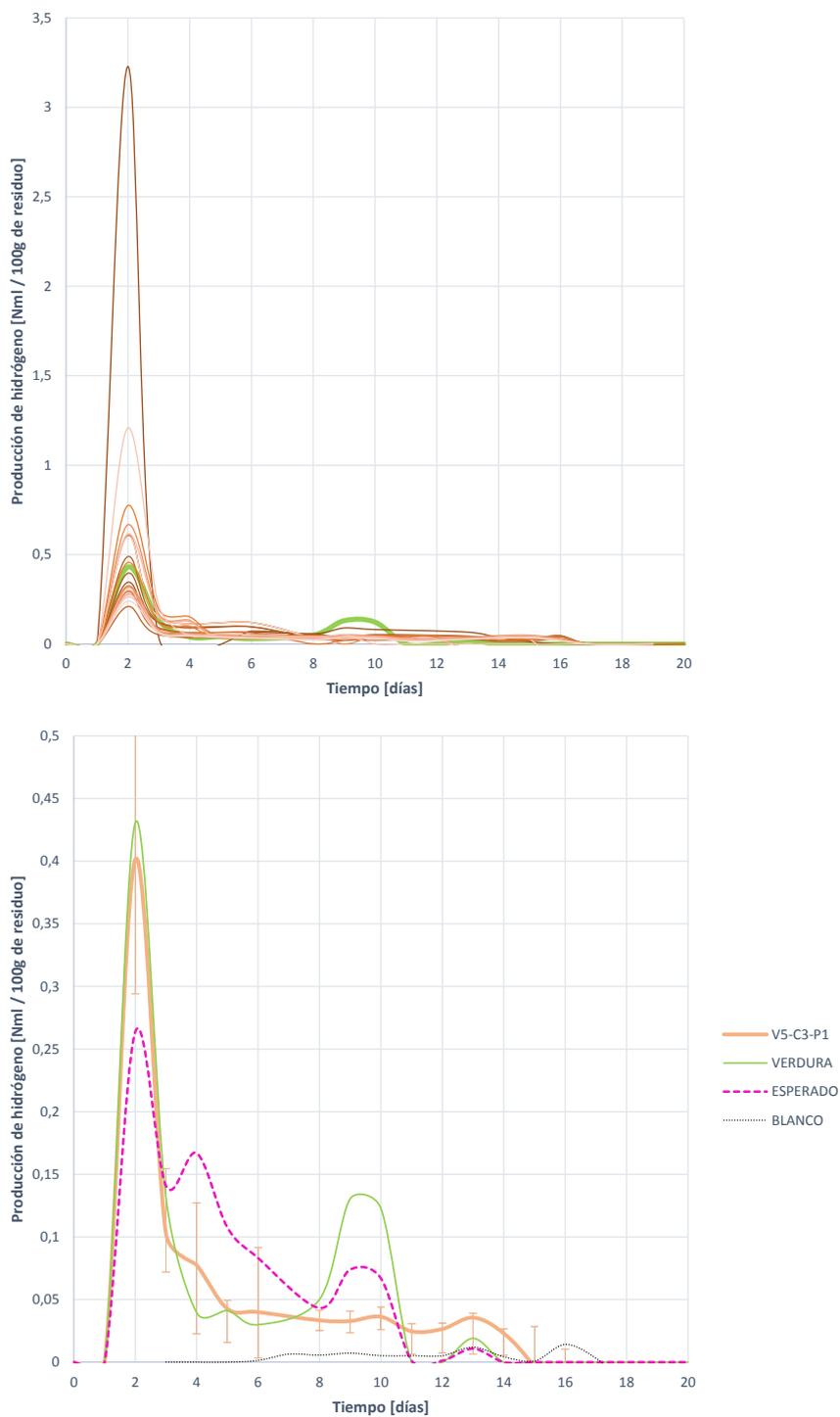


Figura 6.10: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.1.1.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado

En cuanto a la proporción de H_2 en el biogás generado durante la degradación de la mezcla V5-C3-P1, como se aprecia en la Figura ??, comienza a crecer a partir del día 1, para alcanzar un máximo el día 2, descender y mantenerse hasta el día 13 en el que desaparece por completo. Es a partir de este día en el que se considera que todo el H_2 ha sido degradado en otros compuestos.

Tabla 6.13: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C3-P1

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,148 %	0,159	1,080	56,056 %

6.2.1.1.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia

Al analizar en conjunto las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno, junto con la evolución del pH, se puede realizar un estudio más exhaustivo del proceso de DA, y comprobar si las hipótesis de inhibición previas son ciertas.

Dado que se ha asumido a través de los análisis ANOVA que todas las curvas pueden estudiarse a través de las curvas medias, en la Figura 6.12 se representan todas las producciones junto con la evolución del pH.

Lo primero que llama la atención son los bajos niveles de metano generados, en comparación con el biogás obtenido, un indicativo de una inhibición del proceso y de la metanogénesis.

- Existe una primera fase de *lag* o retardo durante el primer día, en la que no se genera biogás, metano ni hidrógeno. Por ello se asume que durante el primer día se desarrolla la hidrólisis y la desintegración de la MOP.
- Desde el día 1 comienza la generación de gases:
 - La generación de biogás comienza el día 1, se incrementa a un ritmo constante hasta el día 3 que se ralentiza, para detenerse el día 5 y hasta el 9, en el que se reanuda la generación para estabilizarse a partir del día 11. La primera ralentización y parada en la generación coincide con un descenso de los niveles de pH, y la reanudación con un incremento del pH. Por ello las paradas están relacionadas con estas variaciones, y la inhibición se debe a una acumulación excesiva de ácidos, que provocan caída de pH y no se reanuda hasta que no se corrige la acidificación.
 - El metano comienza a crecer el día 1 a un ritmo más lento que el biogás. El crecimiento se ralentiza a partir del día 3 y se detiene el cuarto día. Se reanuda la generación el día 10 para estabilizarse a partir del día 11. En cualquier caso las reanudaciones en la generación coinciden con las de biogás, por lo que el pH es el factor influyente en el ritmo de generación. Por tanto la inhibición en la metanogénesis se debe a la acidificación generada.

Además, las paradas en la generación coinciden con paradas en la eliminación de metano. Cuando se reanuda la generación de metano también lo hace la eliminación de hidrógeno, por lo que la metanogénesis hidrogenotrófica se ve limitada e inhibida.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

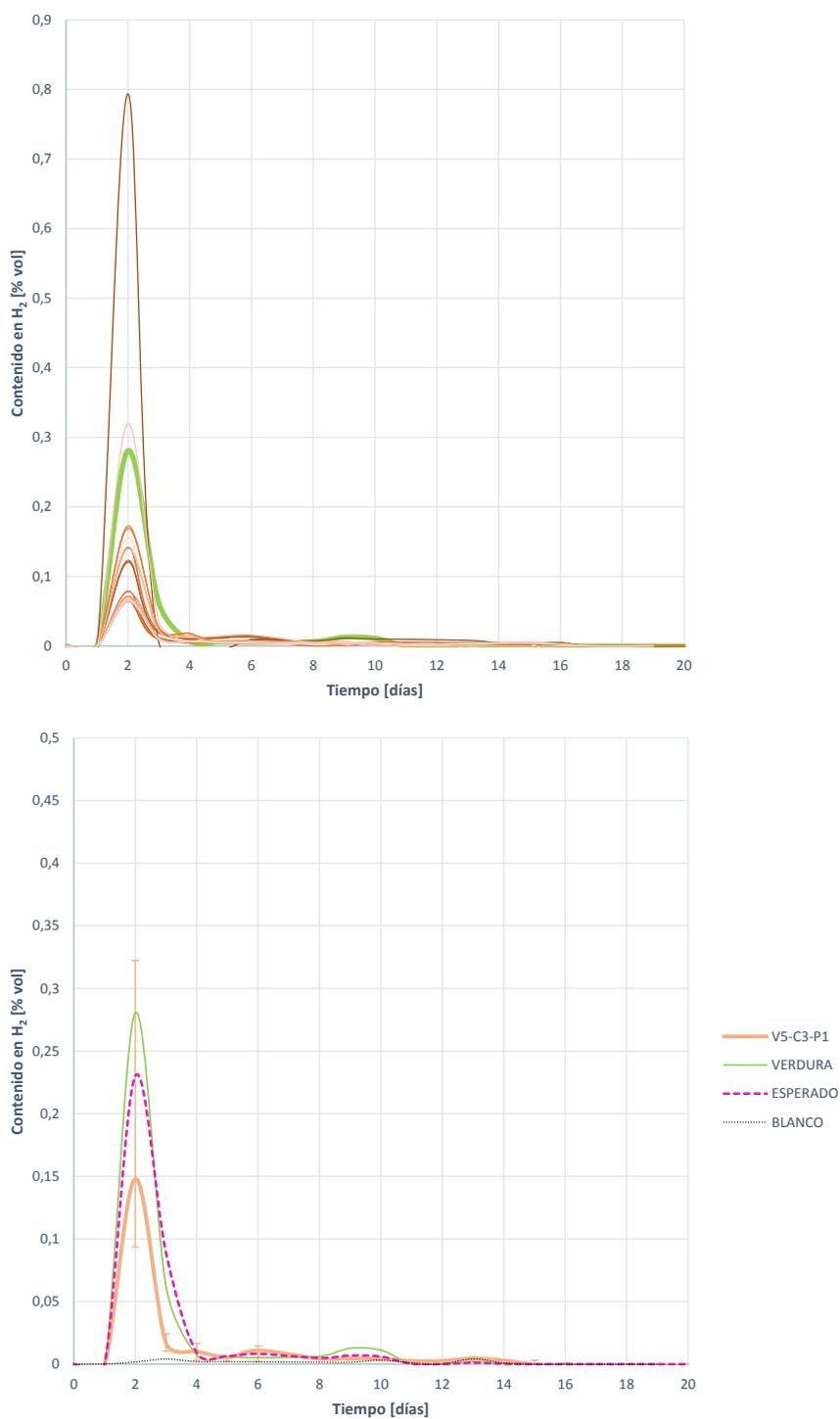


Figura 6.11: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C3-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

- La generación de hidrógeno comienza el día 1, y alcanza un máximo el día 2. La generación de hidrógeno va acompañada de una ligera acidificación, que indica que están teniendo lugar las fases acidogénicas y acetogénicas. A partir del segundo día el H_2 comienza a eliminarse a un ritmo adecuado, y sufre una ralentización que coincide con la ralentización de la generación de metano. El contenido en H_2 se mantiene hasta que se reanuda la generación de metano, en el que comienza a descender.

Se concluye entonces que la generación de metano va ligada a la eliminación de hidrógeno, por tanto la mayor parte del metano proviene de la metanogénesis hidrogenotrófica. Esto, añadido al mantenimiento de un pH bajo indica que los AGVs y demás componentes ácidos que se generan no se están eliminando y transformando en metano, por lo que se acumulan.

En cuanto a la evolución del pH, se produce una primer acidificación, coincidente con la generación de H_2 lo cual es lógico al ocurrir las fases ácidas. Sin embargo el valor de pH ácido se mantiene, lo que indica que se generan y no se eliminan los compuestos ácidos. El pH se mantiene prácticamente constante los días en los que la metanogénesis está inhibida, por lo que se acumulan los compuestos ácidos de la degradación, sin embargo el pH se mantiene constante pues, posterior a la liberación de AGVs procedentes de los CH, se libera NA de la degradación de proteínas, que actúa como buffer o tampón. Esta liberación de NA consigue evitar una mayor acidificación, y con el tiempo ayuda que se reanude la metanogénesis hidrogenotrófica. Pese a ello, la acumulación excesiva de ácidos impide que ocurra la digestión en dos fases característica del sustrato V, y por tanto no se alcanzan niveles de metano altos.

Se asume entonces que **la mezcla del sustrato V con grandes cantidades de sustrato C y una pequeña proporción de P provoca una generación excesiva de AGVs y AGCLs, que no se transforman en metano, se acumulan e inhiben la metanogénesis hidrogenotrófica. Con la degradación de las proteínas presentes en los compuestos C y P, se libera NA en cantidades suficientes para actuar de tampón, moderando la acidificación y consiguiendo la recuperación del proceso a lo largo del tiempo, pero sin alcanzar altos niveles de generación.**

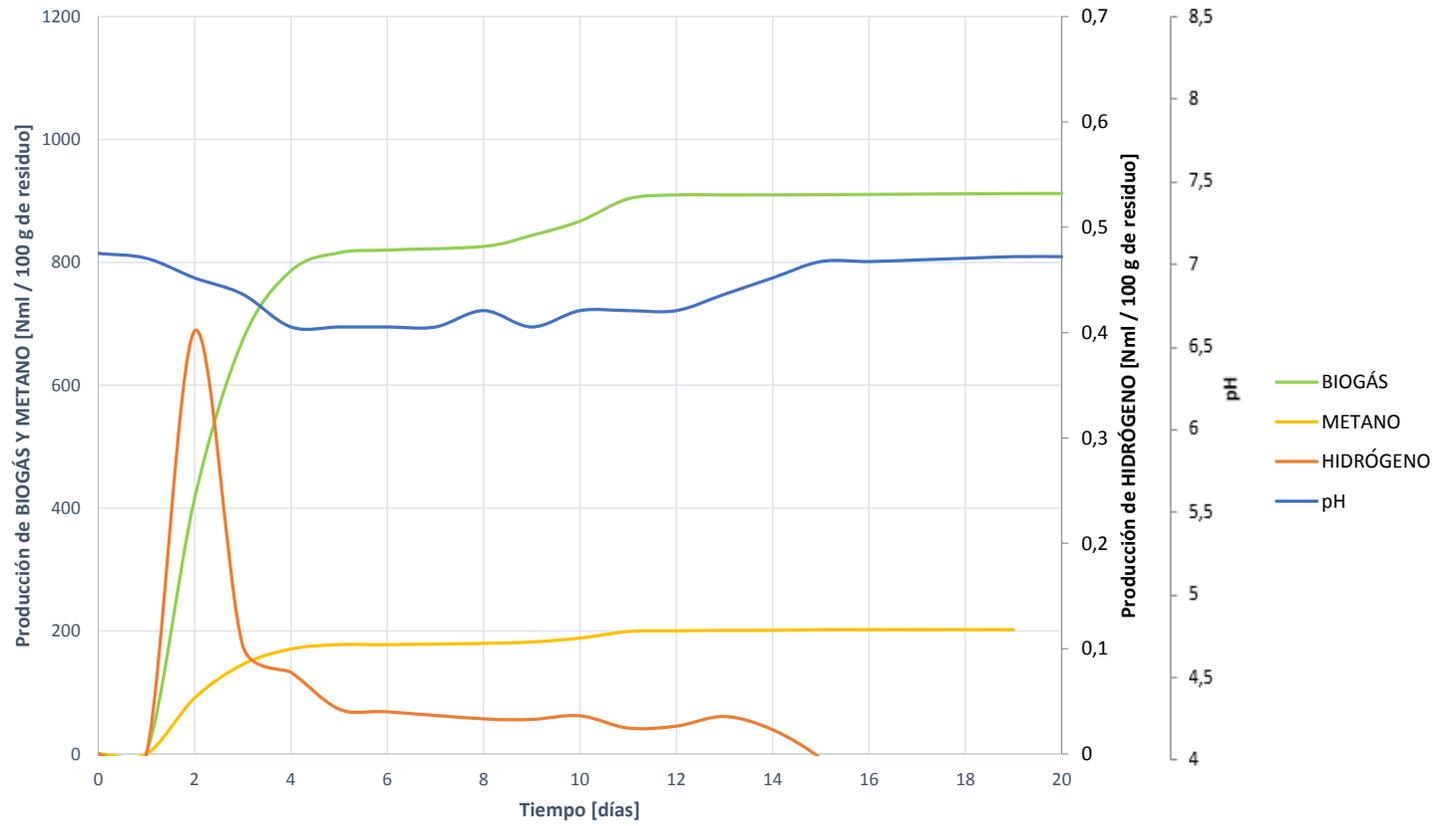


Figura 6.12: Evolución del proceso de digestión de la mezcla V5-C3-P1. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.1.1.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.14 permiten desarrollar una serie de conclusiones que reafirman las ya tomadas acerca del desarrollo de la DA.

La generación teórica de metano esperada, en función de los niveles de eliminación de DQO para la mezcla V5-C3-P1, es de 187,838 ($\pm 15,234\%$) ml_N de metano. Queda por debajo de la esperada para el residuo V, por lo que se entiende que el desarrollo del proceso no ha sido igual de completo que el del sustrato V.

La generación máxima de metano obtenida es también inferior a la del sustrato. La diferencia entre ellas es de un -37,306 % inferior respecto a la de V. Lo cual es lógico por la inhibición causada y al no existir la digestión en dos fases.

En cuanto a la constante de desintegración, la adición de sustratos al sustrato principal V ha resultado positiva al incrementarse la constante de desintegración un 66 %. Esto hace que la desintegración e hidrólisis sea más rápida. Sin embargo en este caso provoca una sobrecarga excesiva de las fases ácidas, generando la acumulación de componentes ácidos que acaba causando inhibición en el proceso.

Por último, el nivel de degradación es menor para la mezcla. Pese a incrementarse la velocidad de desintegración, la inhibición que aparece provoca que no se desarrolle por completo el proceso. Los niveles de degradación son bajos, y ello corrobora los bajos niveles de metano obtenidos.

Tabla 6.14: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V5-C3-P1 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V5-C3-P1	187,838 ml_N	48,789	15,234 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	V5-C3-P1	0,332 d^{-1}	0,041	9,120 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	V5-C3-P1	202,5 ml_N	48,349	13,201 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	V5-C3-P1	7,764 %	0,385	95,645 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %

6.2.1.2 Mezcla V5-C1-P3

La mezcla de residuos V5-C1-P3 es aquella en la que, en 100 gramos, existen 53 gramos de residuo V, 13 gramos de C y 33 de P.

La Tabla 6.15 muestra los resultados de caracterización de la muestra V5-C1-P3 comparada con la del sustrato principal V, que permite predecir el comportamiento de la mezcla al ser sometida a DA. Además también se muestran los resultados de caracterización del interior de los digestores (V5-C1-P3 + F) antes y después de ser sometidos a DA, para comprobar y aportar información acerca del desarrollo del proceso de DA.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

En cuanto a la caracterización de la mezcla V5-C1-P3, el contenido en humedad es ligeramente inferior al contenido en humedad del residuo principal V, por lo que en principio, es de esperar una ligera lentitud mayor en la desintegración y solubilización de la MO que en el caso de V. Sin embargo, en cuanto al contenido en sólidos, tanto totales como volátiles, es superior el de la mezcla, lo que indica que existe mayor cantidad de MO asociada a sólidos, especialmente en SV, que es susceptible de ser biodegradada.

Sobre el análisis macronutricional, al mezclar el residuo principal V con pequeñas cantidades de C y grandes de V se consigue incrementar la carga de entrada de lípidos, por lo que es de esperar una degradación más lenta de estos sustratos, con la consiguiente liberación de AGCLs. El contenido en proteínas también se ve incrementando, por la gran adición de sustrato P, por lo que es de esperar una gran liberación de NA, asociada a la degradación del NO encapsulado en las proteínas que vire hacia el amonio. El contenido de CH, sin embargo, se reduce. Estos son los compuestos que más rápido se degradan, liberando AGVs a gran velocidad. Al reducirse la cantidad de CH de entrada, la liberación será inferior a la del sustrato V, y combinado con el contenido en proteínas del sustrato P, es de esperar una neutralización de estos AGVs con el NA liberado.

La DQO de entrada se ve incrementada. Es decir, con 100 gramos de mezcla, la carga orgánica que entra en el reactor es superior a la que se introduce con 100 gramos de V. Por ello, es de esperar mayor generación de biogás y metano, a no ser que exista una degradación baja o se produzca algún tipo de inhibición. La DQO filtrada se ve reducida, es decir, la DQO directamente accesible para los microorganismos es menor, y por tanto el proceso no será tan profundo como ocurre con el sustrato V, pues debe ocurrir una hidrólisis más profunda para conseguir solubilizar y hacer accesible la DQO para los microorganismos.

En cuanto al contenido en nitrógeno de la mezcla, es muy superior tanto en NTK, como en NA y NO, fundamentalmente asociado a la gran introducción de componente P. Con valores tan elevados debe controlarse la liberación de amonio durante la degradación, que puede provocar acumulación e inhibición si se genera en exceso.

El pH de la mezcla es ligeramente superior, no obstante se mantiene en niveles ácidos, y por tanto la AP no aplica en este caso. La liberación de NA puede ayudar a equilibrar el pH, no obstante debe vigilarse como se ha comentado en el análisis del contenido en nitrógeno anterior. La AI se ve incrementada, por lo que la mezcla es mucho más resistente a cambios drásticos de pH debidos a AGVs que el residuo V sin mezclar.

Del análisis elemental se puede concluir que, lógicamente, la proporción de C es superior en la mezcla, lo cual es lógico teniendo en cuenta que se introduce mayor cantidad de DQO. Así mismo se incrementan los valores de H, N y S. Es especialmente reseñable el valor del ratio C/N. Si bien para el caso del sustrato principal V este era equilibrado (en torno a 20) por la adición de sustratos C y P, el ratio C/N de la mezcla se reduce hasta un valor de 10,52. Este valor no es exageradamente bajo, pero si es de esperar que el proceso no sea tan estable como en el caso de la DA del sustrato principal V.

Una vez se ha estudiado el sustrato y se han obtenido conclusiones acerca del posible comportamiento del proceso de DA de la mezcla, se pasa a caracterizar el contenido del interior de los digestores, es decir, de la unión de mezcla V5-C1-P3 + F, que va a ser digerida. Esto se realiza tanto antes de digerir, como una vez se ha completado el proceso de DA, que puede aportar información

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Tabla 6.15: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V5-C1-P3, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Mezcla V5-C1-P3	Ppal. V		V5-C1-P3 + F	V5-C1-P3 + F		
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	77,90	87,90		90,25		84,64	
ST [% _{bh}]	22,09	12,10	→	9,81	↔	5,65	
SV [% _{bh}]	20,26	10,91		8,73		4,56	
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	9,16	0,48		2,66			
Proteínas (P) [% _{bh}]	8,49	1,52	→	2,51			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	4,86	8,90		1,63			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [<i>mg O₂/g - ml</i>]	283,31	173,64		120,00		118,91	
DQOf [<i>mg O₂/g - ml</i>]	36,48	41,83	→	39,01	↔	21,25	
Solubilidad [%]	12,88	24,09		32,50		17,87	
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [<i>mg N/g - ml</i>]	15,27	2,46		5,29		6,19	
NA [<i>mg N/g - ml</i>]	16,95	0,03	→	1,28	↔	2,35	
NO [<i>mg N/g - ml</i>]	13,57	2,43		4,01		3,84	
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	5,59	4,96		6,99		8,32	
AT [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	9,28	5,83	→	9,73	↔	12,39	
AP [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	-	-		4,68		7,42	
AI [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	9,28	5,83		5,05		4,97	
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	35,06	34,52		17,12			
H [% _{bs}]	7,56	6,43		8,35			
N [% _{bs}]	3,33	1,69	→	2,09			
S [% _{bs}]	0,25	0,09		0,16			
Ratio C/N	10,52	20,43		8,19			

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

acerca de la evolución de la digestión.

Una vez concluida la digestión, la humedad se ha reducido un -6,216 %, y el contenido en sólidos totales y volátiles un -42,405 % y -47,766 % respectivamente. Especialmente reseñable es la elevada reducción de SV, indicativo de que se ha desarrollado el proceso en profundidad.

En cuanto a cambios en la DQO, se aprecia una reducción del -2,569 % de la DQO total, y un 45,512 % de la DQO filtrada. Por ello se entiende que de la DQO total se ha reducido una pequeña parte, siendo mayoritaria la reducción de la DQO directamente accesible, por lo que se asume que, aunque se ha desarrollado el proceso, no se ha aprovechado todo el potencial del sustrato y no se ha podido solubilizar gran parte de la MOP. Es decir, el proceso de desintegración e hidrólisis no ha sido del todo completo.

El contenido en nitrógeno se incrementa. En términos de NTK este crece un 16,945 %, y el NA un 82,829 %. Es destacable el gran aumento de NA, fundamentalmente proveniente del NO liberado de las proteínas (que se reduce en un -4,186 %). El nivel final de NA en el digestor es de 3,54 mg/ml, quedando muy por encima del límite de efecto buffer o tampón del NA (2 g/l), por lo que es de esperar que la gran liberación de NA se acabe acumulando e inhibiendo el proceso, en vez de amortiguar acidificaciones de pH.

Por último, el pH comienza en valores neutrales (6,99) y al final del proceso se incrementa hasta 8,32. Este gran incremento hasta valores más básicos es un claro indicador de acumulación de NA, por lo que puede quedar confirmada la liberación excesiva de NA que acaba acumulándose y creando inhibición. No obstante debe corroborarse con el estudio de otros parámetros de control del proceso. En cuanto a la AI, esta se reduce ligeramente, lo que indica que se han liberando AGVs, pero en poca cantidad, probablemente no en cantidad suficiente para compensar el efecto de la acumulación de NA.

A continuación se pasa a estudiar parámetros de control del proceso, con el fin de estudiar en profundidad y comprender el desarrollo de la DA de la mezcla V5-C1-P3.

6.2.1.2.1 Producción de biogás

Para determinar la generación de biogás que se produce al digerir 100 gramos de mezcla V5-C1-P3, se mide la presión en el interior del digestor y posteriormente se traduce en volumen de gas generado de acuerdo a lo descrito en el Capítulo 4.

En la Figura 6.13 representa todas las curvas de generación de biogás con 100 gramos de mezcla V5-C1-P3. Esta generación comienza en cualquier caso el día 1, por lo que se asume que durante el primer día ocurre la fase de hidrólisis y desintegración. La generación de gas crece a un ritmo constante hasta el día 3 en el que se ralentiza, se reanuda la generación y se estabiliza el día 11 en 678,600 ($\pm 8,617\%$) ml_N de biogás. Pese a que dos ensayos resultan fallidos, o no coincidentes con el resto, las curvas convergen con bastante precisión, como puede deducirse del diagrama de cajas representado en el gráfico 6.13 y a través de los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 6.16.

Según el análisis ANOVA realizado, el p-valor permite asumir la igualdad de medias entre curvas, y por tanto asumirlas por la curva media y utilizar esta como la curva de estudio. La curva media se representa en la Figura 6.13.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Comparada la generación de biogás de la mezcla V5-C1-P3 con la esperada según proporción de sustratos y con la del residuo principal V, se puede observar que el efecto de mezcla no ha sido positivo. Pese a introducir mayor cantidad de DQO, se genera menos biogás de lo esperado, y menos biogás que con 100 gramos de residuo V. En concreto la generación es un -25,673 % inferior a la generación de V, y un 28,994 % inferior a la generación esperada.

Se observa que la velocidad de generación es mucho más rápida que la esperada y la del residuo V, por lo que, aunque no existe una sinergia en generación de biogás, si se produce una mejora en términos de velocidad del proceso. Este incremento de la velocidad puede ser contraproducente, al propiciarse una sobreestimulación de las primeras fases del proceso.

No puede asumirse por tanto que exista sinergia, y probablemente esta baja generación se deba a una inhibición. Para confirmarlo se pasa a estudiar otros parámetros de control como la generación de metano.

Tabla 6.16: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3

		σ	CV	ε
Producción bruta de biogás	678,600 ml_N	67,736	0,099	8,6177 %

6.2.1.2.2 Producción de metano

Estudiar el desarrollo de la generación de metano permite determinar si los cambios de pendiente en la generación de biogás, y los bajos niveles de producción se deben a algún tipo de inhibición o fallo en el proceso. En caso de que la generación de metano se detenga o no se genere una cantidad suficiente, será indicador de fallo o parada de la metanogénesis.

Las curvas de generación de metano se presentan en la Figura 6.14, en la que aparecen todas las curvas de generación de metano obtenidas, y la curva de generación media comparada con la generación esperada y la generación del sustrato principal V.

La forma de dichas curvas es similar a la forma de las curvas de generación de biogás. La producción de metano comienza a partir del día 1, produciéndose un rápido crecimiento hasta el día 3, en el que se ralentiza. Se reanuda la generación el día 6 hasta el día 11 en el que se estabiliza en una generación media de 136,200 ($\pm 10,572\%$) ml_N de metano generados con la digestión de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3.

Atendiendo al diagrama de cajas representado y a los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 6.17, se observa que las curvas tienen una dispersión más acusada que en el caso de generación de gas. Sin embargo, pese a ello pueden asumirse, estadísticamente, todas las curvas iguales en media, como así se demuestra con el análisis ANOVA realizado, y por tanto pueden estudiarse a partir de la curva de generación media.

Los cambios de pendiente en la generación media indican que existe algún tipo de cambio en el proceso. Según lo deducido de la caracterización de la mezcla de sustratos y de la mezcla interior del digestor, se deba a una acumulación de NA liberado tras la degradación del alto contenido en proteínas introducido con la adición de P. Será necesario el estudio de otras variables, como la generación de hidrógeno y su evolución, junto con el desarrollo del pH, para determinarlo.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

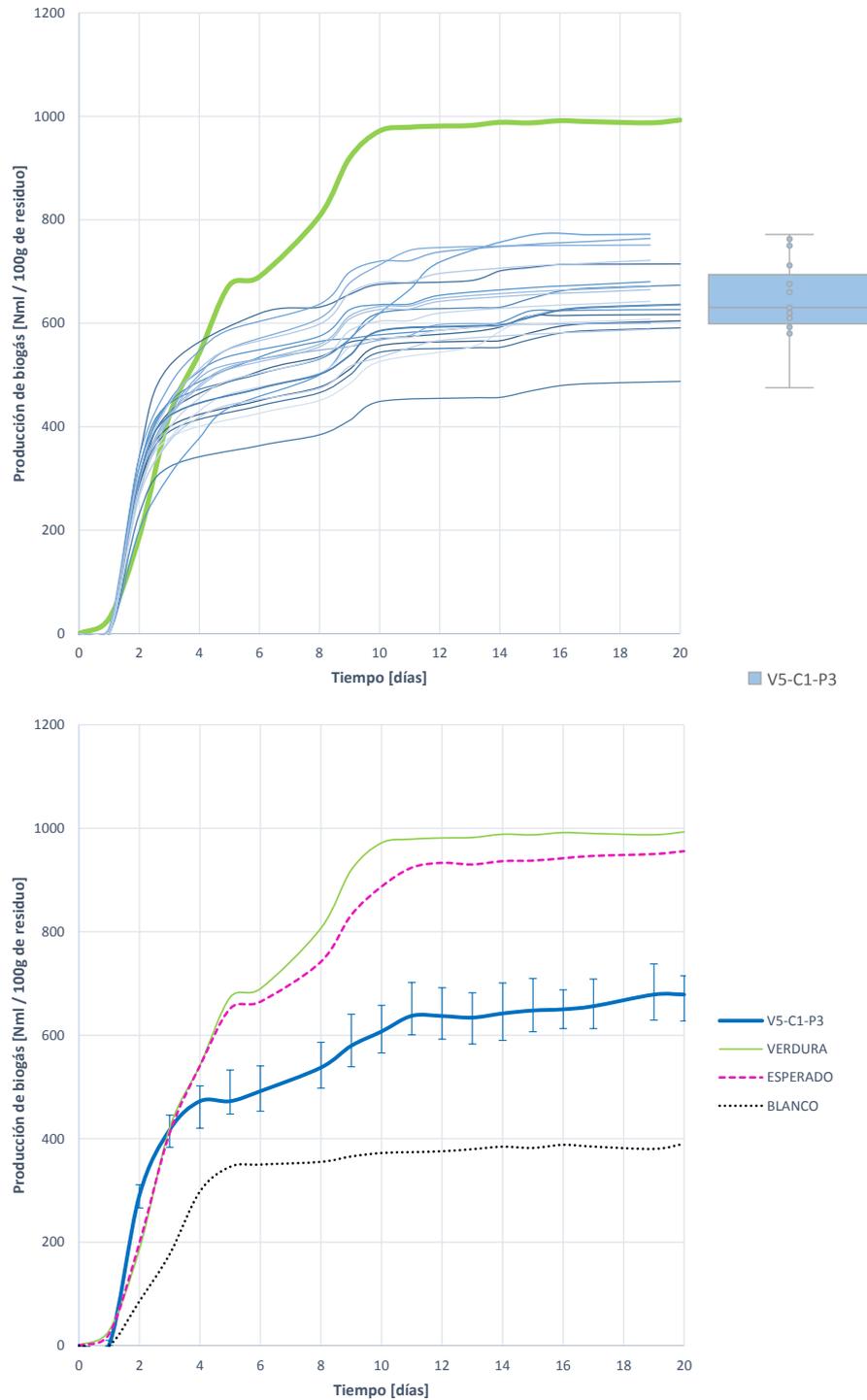


Figura 6.13: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Con respecto a la mejora en la generación de metano al compararlo con la generación esperada y la del residuo V, el efecto de mezcla ha sido negativo. Con respecto a la generación esperada, esta es un -52,872 % inferior a la del residuo V y un -43,605 % inferior con respecto a la generación esperada. Por tanto no se puede asumir que exista sinergia en términos de generación de metano, y por tanto se asume que existe una inhibición.

Si que se aprecia un incremento en la rapidez de generación de metano con respecto al residuo V, siendo más rápida la producción de la mezcla. Se alcanza antes un máximo, y por tanto la liberación de AGVs y NA es más rápida. Por lo que el efecto de mezcla en términos de velocidad si es positivo.

Tabla 6.17: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3

		σ	CV	ε
Producción bruta de metano	136,200 ml_N	20,109	0,147	10,572 %

6.2.1.2.3 Contenido en metano del biogás generado

La Gráfica 6.15 representa todas las curvas de proporción de metano en el biogás generado durante el proceso de DA. Como se aprecia, la proporción de metano comienza a aparecer el día 1 y crece rápidamente hasta alcanzar un máximo el día 2. A partir de este día se estabiliza en torno a una proporción de 21,520 ($\pm 6,877$ %) $\%_{CH_4}$. La pendiente se mantiene constante, por lo que se genera biogás y metano en igual proporción, sin verse alterada ni incrementada. Se produce por tanto una inhibición que ralentiza la metanogénesis.

Las curvas son bastante convergentes, y como demuestra el análisis ANOVA realizado y sus contrastes, se pueden asumir todas las curvas de proporción de CH_4 iguales en media.

Comparada con la proporción de metano esperada, la obtenida es un -11,578 % inferior, y un -32,750 % inferior a la obtenida con el residuo V. Por tanto no existe sinergia en términos de proporción de metano.

El contenido en metano sigue quedando por debajo del 60 %, otro indicador más de que existe una inhibición o ralentización en el proceso.

Tabla 6.18: Estadísticos descriptivos para la proporción de metano en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3

		σ	CV	ε
Proporción de metano	21,520 %	1,765	0,0,082	6,877 %

6.2.1.2.4 Producción de hidrógeno

El desarrollo de la generación de H_2 permite deducir si el bajo contenido en metano se debe a una inhibición o una baja degradación de la mezcla de sustratos. Además, con él se puede entender el desarrollo del proceso al ser el H_2 el limitante entre las fases ácidas y metanogénicas.

La Figura 6.16 muestra todas las curvas de generación den hidrógeno obtenidas y la curva media por la que se pueden asumir todas ellas, comparada con la del sustrato principal V y la esperada

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

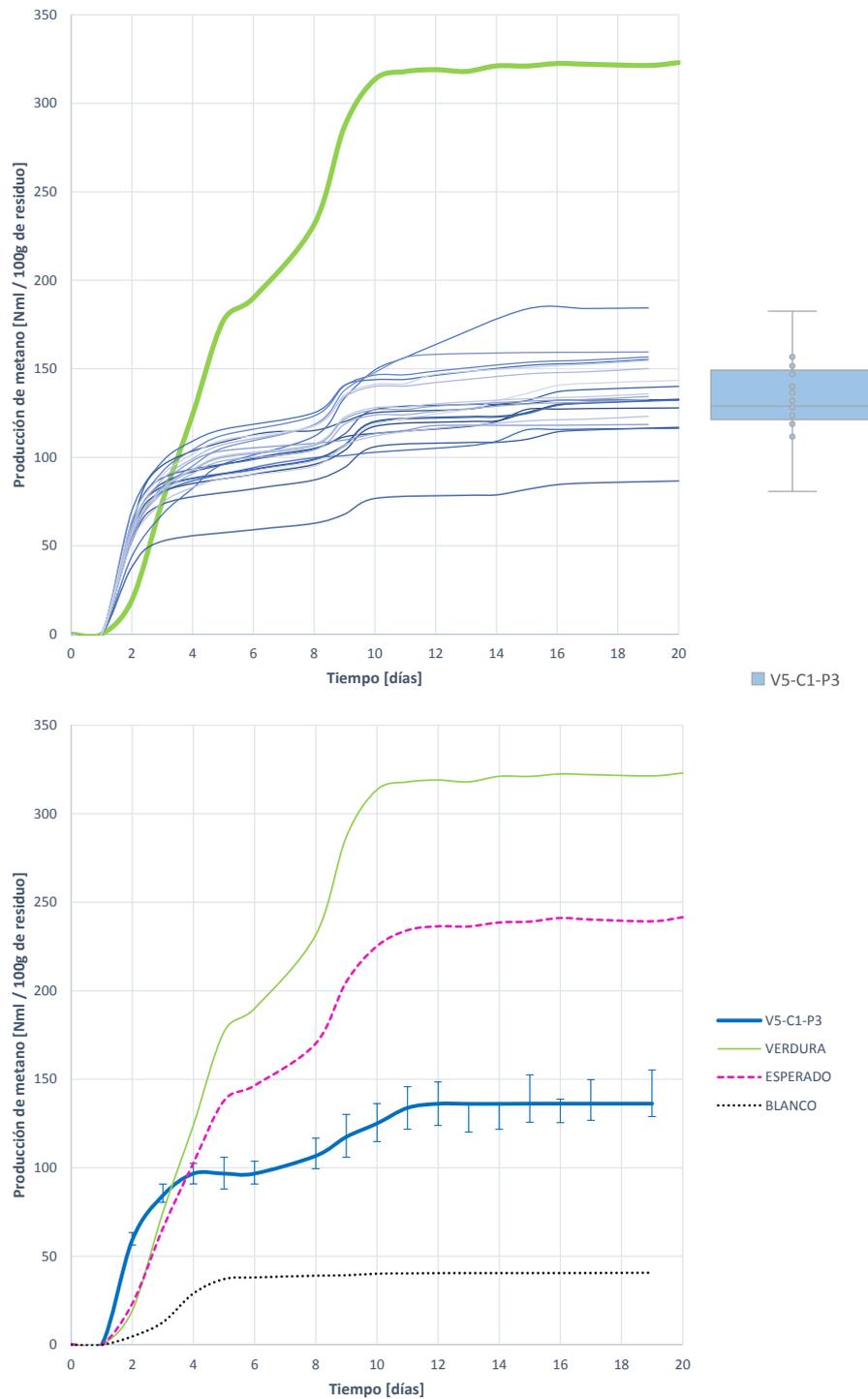


Figura 6.14: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

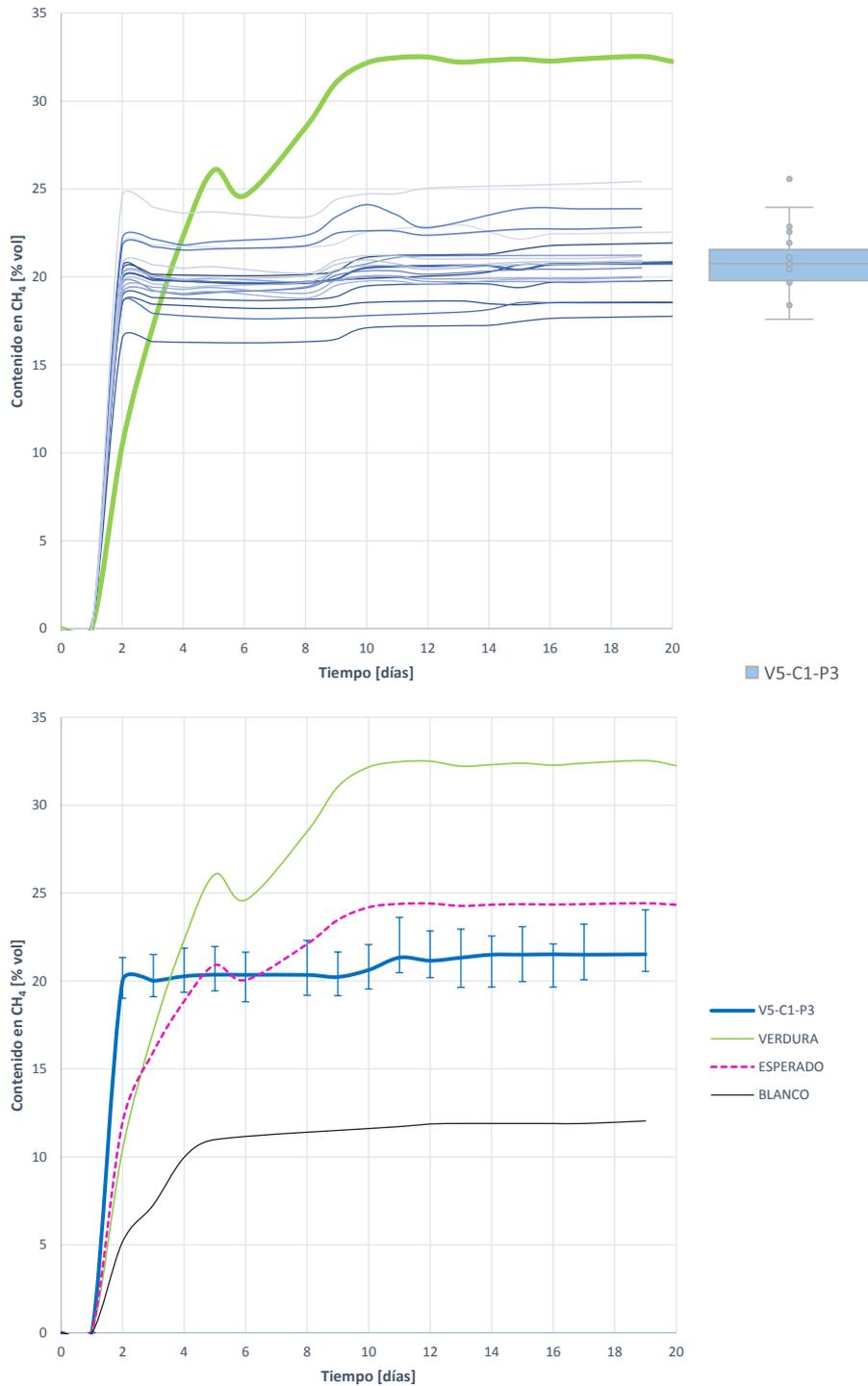


Figura 6.15: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

según la proporción de mezcla.

Se observa que la generación comienza el día 1 y alcanza un máximo el día 2 por valor de 0,468 ($\pm 51,013 \%$) ml_N . A partir del segundo día comienza a descender la cantidad de hidrógeno, ralentizándose la velocidad de eliminación del H_2 el día 3 y manteniéndose presencia de H_2 hasta el día 16, en el que desaparece por completo. Esta larga permanencia del H_2 en el digestor indica que, por alguna razón, la transformación de H_2 en metano se ve ralentizada. Es decir, existe alguna inhibición que ralentiza el desarrollo de la metanogénesis hidrogenotrófica. No obstante no llega a detenerse por completo, pues la cantidad de metano se incrementa lentamente.

La generación máxima de hidrógeno obtenida es superior a la esperada y ligeramente inferior a la obtenida por el residuo V. Por ello se deduce que la degradación del sustrato es correcta, pero por alguna razón existe alguna inhibición que ralentiza la metanogénesis, acumulando gases intermedios previos a la aparición del hidrógeno. La velocidad de generación de hidrógeno es similar a la del residuo V y mucho mayor que la esperada, sin embargo la velocidad de eliminación es más lenta, por lo que se comprueba de nuevo la ralentización en la metanogénesis hidrogenotrófica.

Algo reseñable con respecto a la generación de H_2 de la mezcla comparada con la generación de H_2 para V, es que desaparece la segunda generación de hidrógeno característica de la digestión en dos fases.

Por tanto, de la generación de hidrógeno se concluye que:

- Existe algún tipo de inhibición y ralentización de la metanogénesis, que provoca una larga permanencia del H_2 en el digestor y la acumulación de productos intermedios.
- La generación de hidrógeno es superior a la esperada, por lo que la degradación del sustrato ha sido positiva. Sin embargo la lenta desaparición denota que se ha liberado un exceso de producto intermedios que termina por acumularse y ralentizar la transformación del H_2 .
- La desaparición de la degradación en dos fases es otro indicador de inhibición. Mientras que el primer pico de degradación es superior al esperado, por efecto de la inhibición creada no se produce el segundo pico, quedando la generación de metano limitada y estancada.

Tabla 6.19: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V5-C1-P3

		σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,468 ml_N	0,260	0,557	51,013 %

6.2.1.2.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado

En cuanto a la proporción de H_2 en el biogás generado durante la degradación anaerobia de la mezcla V5-C1-P3, como se aprecia en la Figura 6.17, comienza a crecer a partir del día 1 para alcanzar un máximo el día 2, descender y mantenerse hasta el día 16. Es a partir de este día cuando deja de detectarse hidrógeno en el biogás, y por tanto se concluye que se ha degradado por completo en otros compuestos.

La proporción de hidrógeno que aparece es inferior a la esperada y a la del residuo V, por lo que se vuelve a comprobar la existencia de una inhibición que provoca la acumulación de gases intermedios

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

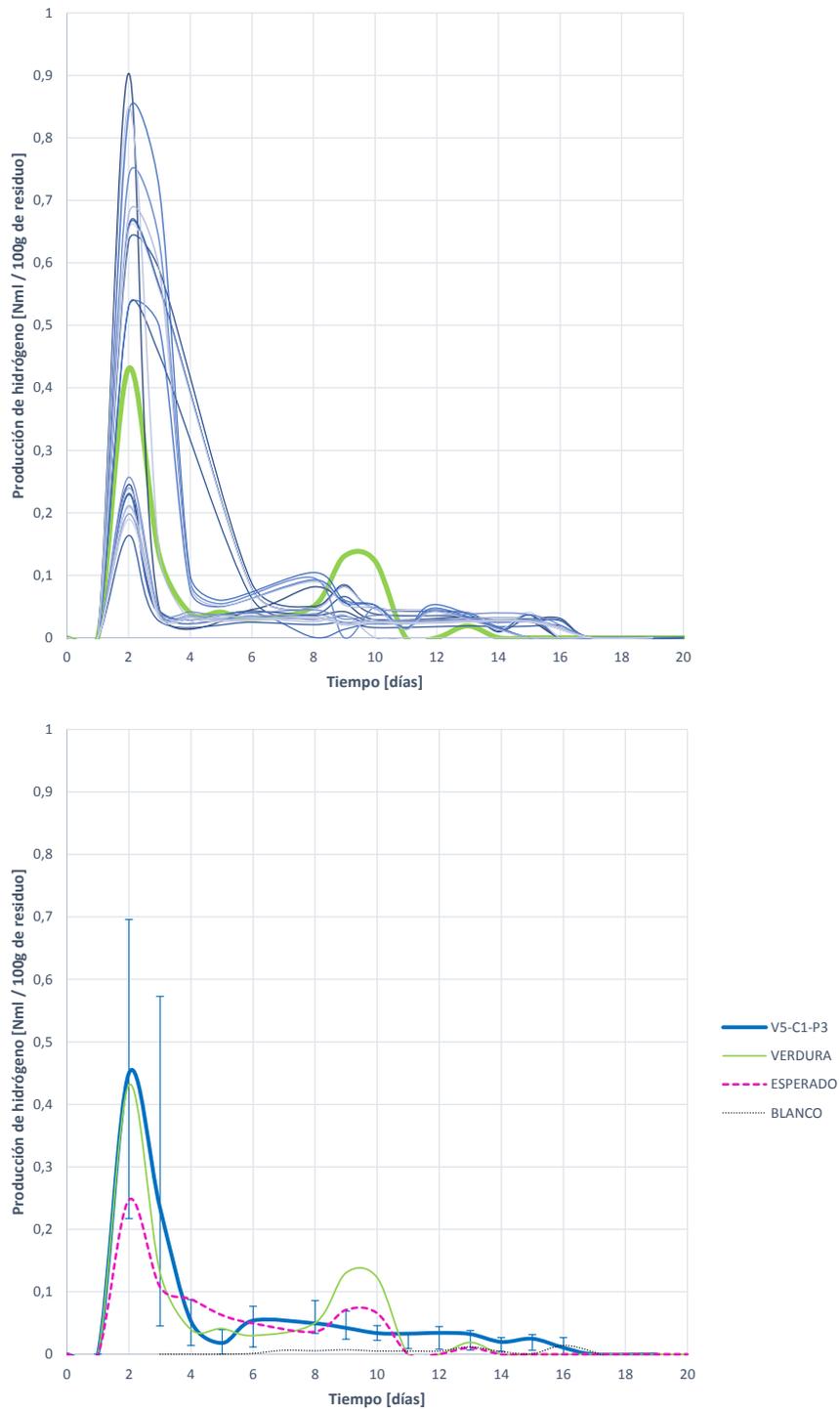


Figura 6.16: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

que no acaban transformándose en hidrógeno y tampoco en metano.

Tabla 6.20: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V5-C1-P3

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,162 %	0,089	0,553	50,295 %

6.2.1.2.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia

Al analizar en conjunto las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno, junto con la de evolución del pH, se puede realizar un estudio más exhaustivo del proceso de DA, y comprobar si las hipótesis previas de acumulación de NA e inhibición son correctas.

Dado que se ha asumido a través de los análisis ANOVA realizados, que todas las curvas de generación de gases pueden asumirse estadísticamente por la curva media, en la Figura 6.45 se representan en conjunto junto con la curva de pH.

Como se observa, llama la atención el bajo nivel de metano obtenido con respecto al biogás generado, lo que indica una inhibición de la metanogénesis.

- Existe una primera fase de retardo durante el primer día, en la que no hay evidencias de generación de biogás, metano o hidrógeno. Por ello se asume que es durante el primer día cuando ocurre la hidrólisis y desintegración de la MOP.
- Desde el día 1 comienza la generación de biogás, metano e hidrógeno.
 - El biogás comienza a crecer a un ritmo elevado a partir del primer día. Se ralentiza el crecimiento el día 3, coincidiendo con el comienzo de acidificación o descenso del pH. La generación se detiene el día 4, coincidiendo con el momento de pH más ácido, y se reanuda el día 5 cuando el pH comienza a incrementarse. El incremento en la generación de biogás, coincide con un *remonte* en la generación de metano, para finalmente estabilizarse el día 10.
 - El metano comienza a crecer el día 1 a un ritmo más lento que el biogás, y se ralentiza hasta detenerse el día 4. A partir del día 7 sufre un ligero incremento hasta estabilizarse el día 11. En cualquier caso las paradas e incrementos coinciden con las paradas e incrementos de la generación de biogás.
 - El H_2 comienza su crecimiento el día 1 para alcanzar un máximo el día 2 y comenzando a eliminarse hasta desaparecer el día 16. La eliminación de nitrógeno que comienza a partir del día 2 se ralentiza el día 4, coincidiendo con la acidificación y la parada en la generación de gas y metano. La reducción de H_2 es lenta pero progresiva, y los cambios de pendiente en la eliminación coinciden con los remotes en la generación de metano y gas.

La consecución entre las curvas de hidrógeno y metano indican que el proceso de metanogénesis se ve inhibido o ralentizado. Es decir, se forman elementos intermedios que se acumulan y no terminan de transformarse ni en H_2 ni en CH_4 .

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

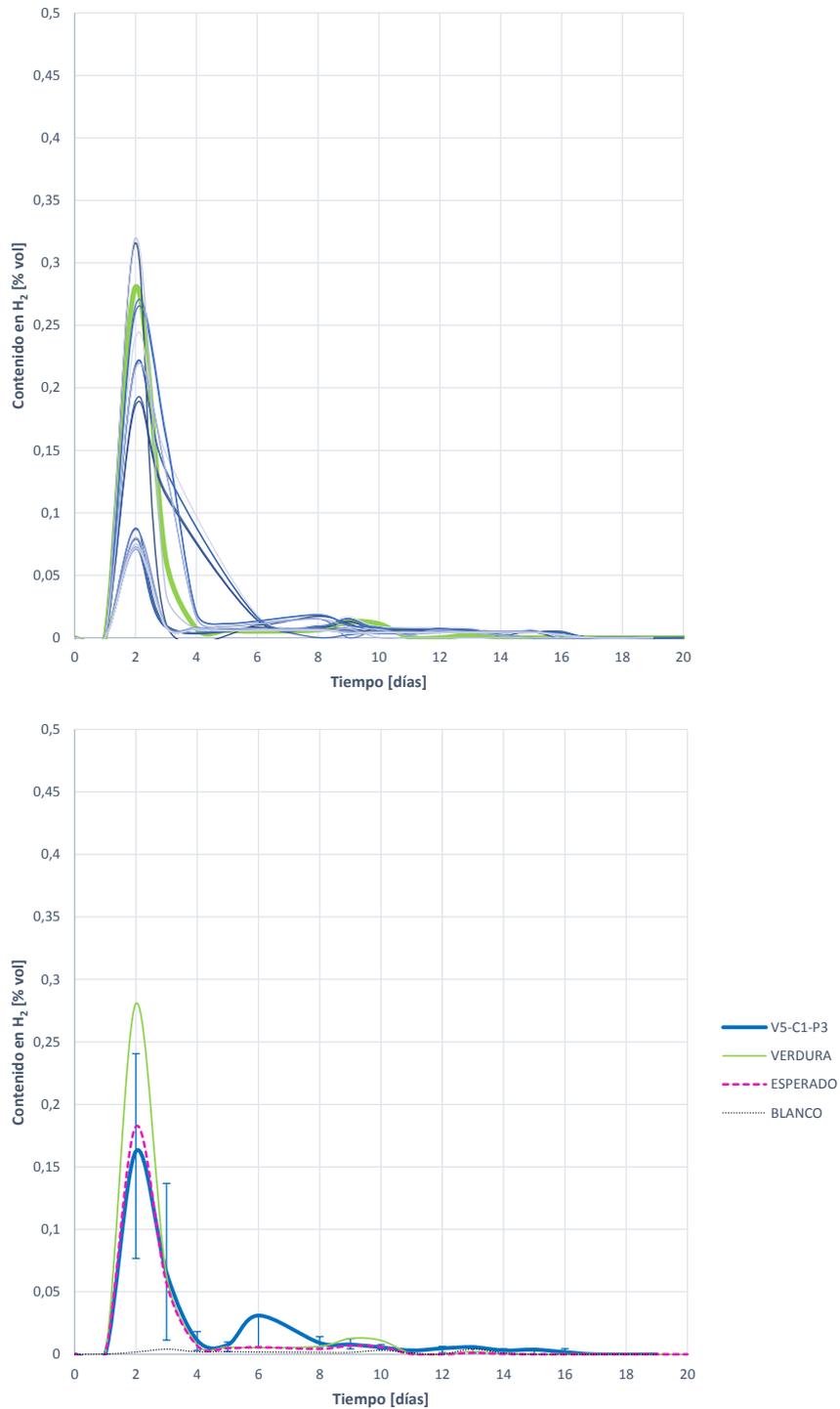


Figura 6.17: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V5-C1-P3

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

En cuanto al análisis de la curva de pH, esta comienza a descender desde el valor de pH inicial coincidiendo con el pico máximo de H_2 . La acidificación no permanece, sino que acaba revirtiéndose y progresivamente el pH se incrementa hasta el valor de pH final.

La primera acidificación indica que se han generado AGVs, pero no llegan a acumularse, pues los niveles de bajos de pH no permanecen. El pH se incrementa a consecuencia del aumento de NA y su acumulación, provocando que se ralentice la metanogénesis.

Se asume entonces que la mezcla de un sustrato V con una pequeña cantidad de C y una gran cantidad de P provoca una liberación moderada de AGVs y excesiva de NA. El nivel de AGVs no es suficiente para contrarrestar los efectos de acumulación del NA, que progresivamente cambia el pH del reactor, y tampoco son suficientes para asegurar una buena generación de metano por metanogénesis acetoclasta.

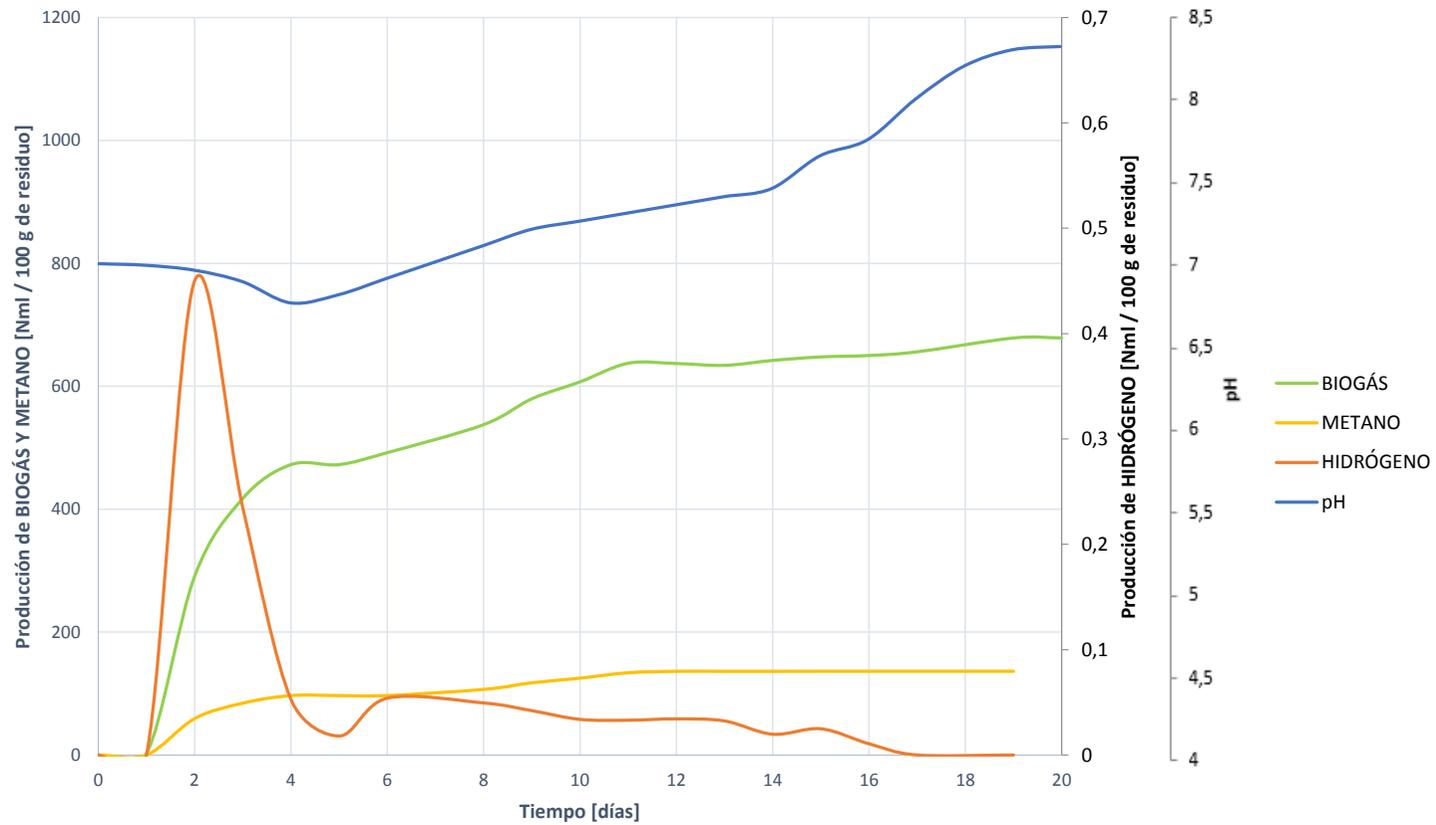


Figura 6.18: Evolución del proceso de digestión de la mezcla V5-C1-P3. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

6.2.1.2.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.21 permiten alcanzar una serie de conclusiones más concretas acerca del desarrollo del proceso de DA y su nivel de alcance.

Tabla 6.21: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V5-C1-P3 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V5-C1-P3	382,598 ml_N	36,119	5,471 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	V5-C1-P3	0,251 d^{-1}	0,037	12,054 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	V5-C1-P3	136,200 ml_N	35,930	15,190 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	V5-C1-P3	19,083 %	0,665	95,506 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %

La generación teórica de metano esperada en función de los niveles de eliminación de DQO para la mezcla V5-C1-P3, se estima en 382,598 ($\pm 5,471$ %) ml_N , siendo superior a la obtenida con 100 gramos de residuo V. Sin embargo, como se ha visto en secciones anteriores, esto no es así. Y por ello se comprueba el efecto de inhibición que existe.

La generación máxima de metano obtenida en los ensayos es de 136,200 ($\pm 15,190$ %) ml_N , muy por debajo de la generación de metano esperada, en concreto un -64,401 % inferior a lo esperada teóricamente. Con ello queda probado el efecto de inhibición de la acumulación de NA, que es muy notable.

El efecto de mezcla ha sido positivo en términos de constante de desintegración, por lo que la velocidad de desintegración e hidrólisis es más rápida, en concreto un 25,500 % superior. Por esta razón se liberan antes los AGVs y el NA, provocando una ralentización temprana con inhibición por acumulación de nitrógeno sin que pueda ser compensada por los AGVs u otros elementos ácidos.

En cuanto al nivel de degradación, este es superior al del sustrato inicial V, por lo que se entiende que la desintegración sea más rápida y el proceso más rápido. Además es otro indicador de inhibición, pues a mayor degradación, teniendo en cuenta que la carga orgánica introducida en el digestor es mayor, es de esperar una generación de metano superior a la del sustrato principal. Esto no ocurre, por lo que se confirma la inhibición en el proceso.

6.2.2 Comparativa entre las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

En los epígrafes previos se ha desarrollado un análisis del proceso de degradación anaerobia de las mezclas de residuos V5-C1-P3 y V5-C3-P1, en las que el sustrato principal es V y se juntan con proporciones de diferentes sustratos en cantidades distintas. A lo largo de la presente sección se realiza una comparativa de los dos casos estudiados con el fin de poner en común el proceso de degradación anaerobio y determinar el efecto de las distintas adiciones.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Para ello se sigue una distribución similar a la del resto de secciones, presentando las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, de proporción de estos últimos en el biogás, y los resultados del ajuste matemático para comparar las generaciones esperadas y obtenidas, las constantes de desintegración (o velocidad de proceso) y el nivel de biodegradación de los sustratos.

6.2.2.1 Producción de biogás

La Figura 6.19 muestra las curvas de producción de biogás obtenidas durante los ensayos BMP de las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1, y la Tabla 6.22 los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

Tabla 6.22: Comparativa de producciones brutas de biogás para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

			σ	CV	ε
Producción bruta de biogás	V5-C1-P3	678,600 ml_N	67,736	0,099	8,617 %
	V5-C3-P1	912,000 ml_N	77,662	0,085	6,355 %
	V	913,282 ml_N	222,904	0,244	14,436 %

Aunque el inóculo es el mismo y el sustrato principal se encuentra en igual cantidad, pueden darse diferencias en el desarrollo de la biodegradación por el hecho de añadir diferentes sustratos de composición distinta, en proporciones diferentes. Como se ha estudiado en el Capítulo 5, el efecto del fango en la degradación puede considerarse despreciable, siendo el mero soporte de la biomasa microbiana, por lo que cualquier variación en los parámetros de control y en la evolución del proceso se debe a cambios en el sustrato y no en el inóculo.

Como se aprecia, las curvas de generación de biogás se asemejan enormemente en forma y evolución, siendo más elevadas (producen más gas) aquellas en las que la mezcla contiene mayor cantidad de residuo C (V5-C3-P1).

En ambos casos la generación comienza el día 1 a un ritmo similar, siendo más rápida la generación de biogás de la mezcla V5-C3-P1. Mientras que la mezcla V5-C1-P3 detiene su generación el día 2, la mezcla V5-C3-P1 alcanza un nivel de biogás superior. De hecho, el nivel de biogás generado por esta mezcla es ligeramente superior que el que genera el residuo V ese mismo día. Sin embargo ambos residuos sufren una ralentización en su generación. Como se ha estudiado esta ralentización es una parada de la metanogénesis hidrogenotrófica. Se producen productos intermedios que no acaban transformándose en metano, provocando su acumulación. En el caso de la mezcla V5-C1-P3 se debe a una liberación excesiva de NA, y en el de la mezcla V5-C3-P1 una sobrecarga de la hidrólisis que provoca acumulación de elementos ácidos.

Se determina por tanto, que **en términos de generación de biogás, una mayor adición de P provoca una mejora en la velocidad del proceso, pero una liberación excesiva de NA, ralentizando la generación de gas y alcanzado niveles inferiores a los esperados y a los del sustrato principal. Una mayor adición de C genera mayor generación de gas que la mezcla con mayor adición de P, ligeramente inferior a la del sustrato principal, pero provoca acidificación en el reactor que evita que se produzca el efecto de digestión en dos fases, característico de la degradación del sustrato V.**

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

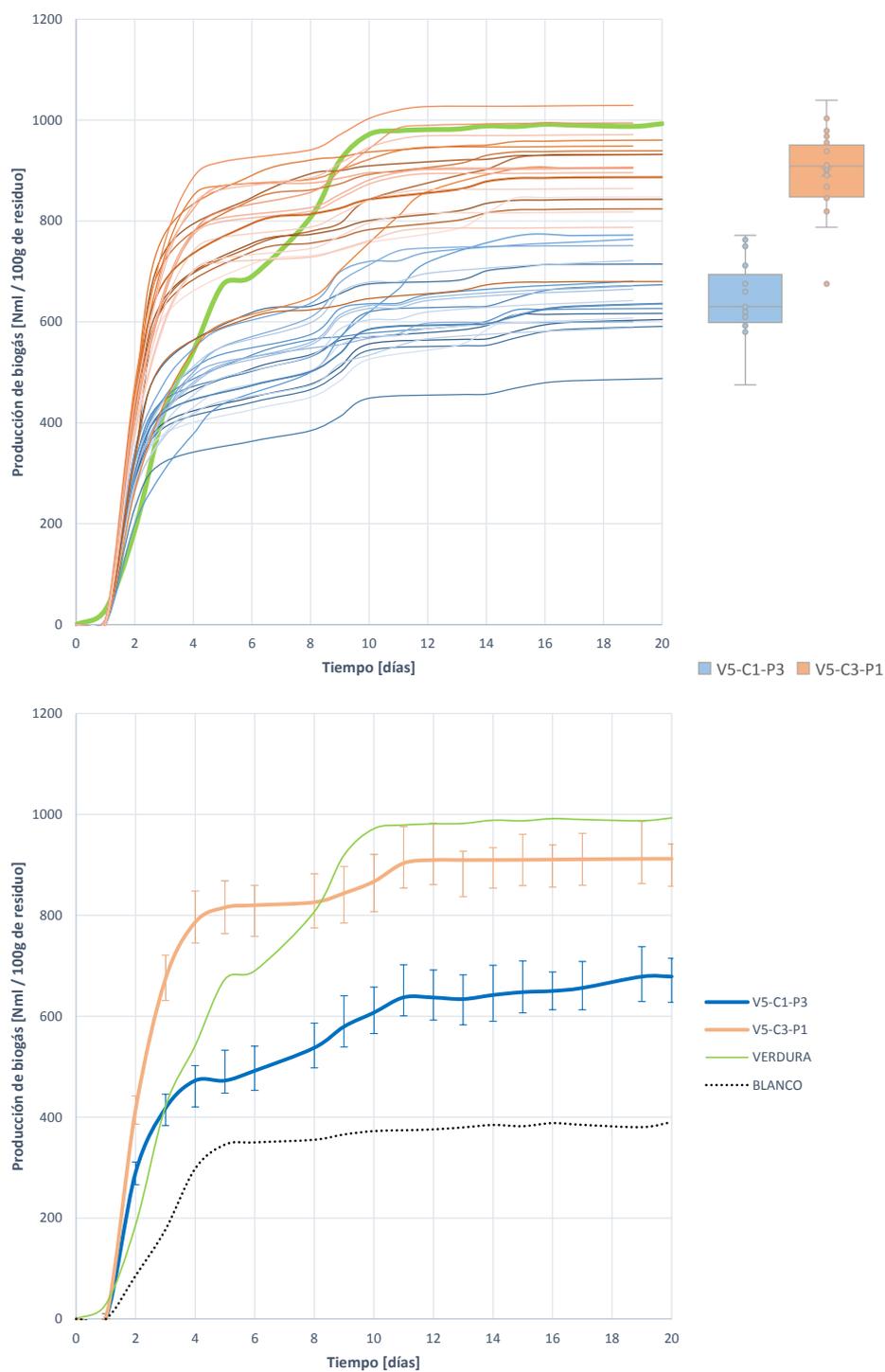


Figura 6.19: Comparativa entre las curvas de producción de biogás para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

En cuanto a la variabilidad entre curvas, ambas parecen bastante convergentes, según se extrae del diagrama de cajas representado en la Figura 6.19 y en los estadísticos descriptivos de la Tabla 6.22. Esta convergencia es de esperar, ya que el residuo V es el más estable en términos de proceso. En cualquier caso, la variabilidad entre curvas es ligeramente mayor en el caso de la mezcla V5-C1-P3, por lo que se puede considerar que el efecto de inhibición de la acumulación de NA es más notorio, creando una inestabilidad mayor en el proceso.

Para finalizar se estudia si, estadísticamente, existen diferencias en la generación de gas para las diferentes mezclas, es decir, si la proporción de los sustratos es un factor que condiciona la generación de gas. Según lo extraído del análisis ANOVA realizado (Tabla 6.23), puede rechazarse la hipótesis de igualdad de medias entre las curvas de degradación para el sustrato principal V, y las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1. Por lo que se concluye que, estadísticamente, el ratio de mezcla es un factor de influencia en el biogás generado.

Tabla 6.23: Extracto del análisis ANOVA y contrastes para determinar la diferencia entre curvas de generación bruta de biogás para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

Sustratos		Nivel de Sig.
V5-C1-P3	V5-C3-P1	0,000
	V	0,000
V5-C3-P1	V5-C1-P3	0,000
	V	0,000

6.2.2.2 Producción de metano

La Figura 6.20 muestra una comparativa de las curvas de generación de metano para las dos mezclas estudiadas V5-C1-P3 y V5-C3-P1, y la Tabla 6.24 los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis, estudio y comparación.

La generación de metano es un indicador de proceso más fiable que la generación de biogás, al ser el CH_4 un producto final. Por tanto la estabilidad en la generación de CH_4 condiciona la estabilidad final del proceso de degradación.

Como se observa, la forma de las curvas es bastante similar en cualquier caso, siendo más elevadas, y por tanto que aportan más metano generado, las de la mezcla con mayor proporción de residuo C (V5-C3-P1). En ambos casos la generación comienza el día 1, y crece a un ritmo ligeramente superior en el caso V5-C3-P1, estabilizándose más tarde y por tanto permitiendo a dicha mezcla alcanzar valores superiores. Comparada con la generación para el residuo principal, es inferior, pero se debe a la inhibición que aparece. En caso de haberse completado el proceso sin acidificación, y de darse la digestión en dos fases, se hubieran alcanzado valores superiores a los del sustrato V.

En cualquier caso, las diferencias entre la generación de metano para las mezclas se dan en términos de:

- Nivel de generación: Siendo superior la generación de metano de la mezcla con mayor contenido en C (V5-C3-P1).

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

- Velocidad de metanogénesis: Siendo ligeramente superior en el caso de la mezcla V5-C3-P1, es decir, aquella con mayor contenido en C que P.
- Intensidad de las ralentizaciones: Generándose una ralentización en la generación de metano que perdura más en el caso V5-C3-P1, pero más acusada en la mezcla V5-C1-P3.
- Estabilidad del proceso: Siendo ligeramente más convergentes las curvas de generación de metano para la mezcla con mayor adición de C. Por ello se entiende que el efecto de inhibición es más acusado en el caso de la mezcla V5-C1-P3, permitiendo un desarrollo menos completo de la degradación.

Se concluye entonces que **una mayor adición de residuo C genera mayores producciones de metano, con más rapidez de metanogénesis y mayor estabilidad de proceso, siendo menos acusado el efecto inhibitorio de la acidificación del reactor que el de la liberación excesiva de NA en el caso de la mezcla V5-C1-P3.**

Tabla 6.24: Comparativa de producciones brutas de metano para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

			σ	CV	ε
Producción bruta de metano	V5-C1-P3	136,200 ml_N	20,109	0,147	10,572 %
	V5-C3-P1	202,400 ml_N	24,792	0,122	8,634 %
	V	289,333 ml_N	94,723	0,327	21,421 %

No obstante, pese a este análisis en el que se encuentran grandes diferencias entre las generaciones de metano para ambas mezclas, se lleva a cabo un análisis ANOVA para determinar si, estadísticamente, el efecto de mezcla es notable en términos de generación de metano. Según lo deducido del análisis ANOVA realizado, el efecto de adición de sustratos al residuo principal V es notable, y la proporción de sustratos afecta a la cantidad de metano obtenida, rechazándose la igualdad de medias entre las diferentes curvas.

6.2.2.3 Proporción de metano en el biogás

Tabla 6.25: Comparativa de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

			σ	CV	ε
Proporción de metano	V5-C1-P3	21,520 %	1,765	0,082	6,877 %
	V5-C3-P1	22,310 %	1,957	0,087	6,924 %
	V	32,252 %	7,906	0,245	12,051 %

En la Figura 6.21 se muestran todas las curvas de proporción de metano en el biogás, obtenidas para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1, y en la Tabla 6.25, los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis y comparación.

La mezcla que mayor proporción de metano en el biogás generado presenta es la mezcla V5-C3-P1, aunque ambas son prácticamente iguales, siendo la diferencia entre ellas de 3,50 %. En cualquier caso queda por debajo de la proporción esperada y de la proporción de metano del sustrato principal, por lo que se asume que el efecto de inhibición ha sido muy notorio.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

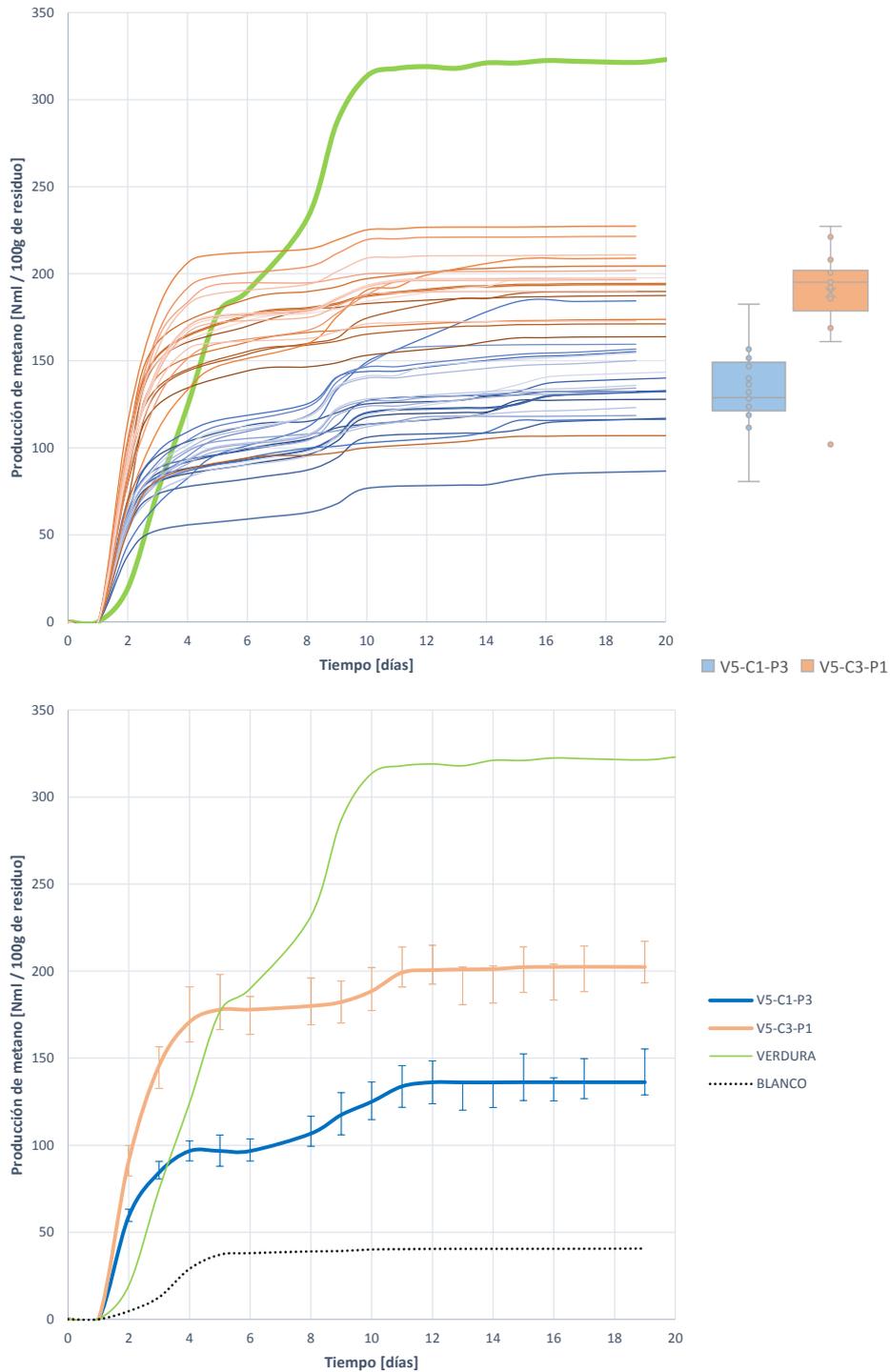


Figura 6.20: Comparativa entre las curvas de producción de metano para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

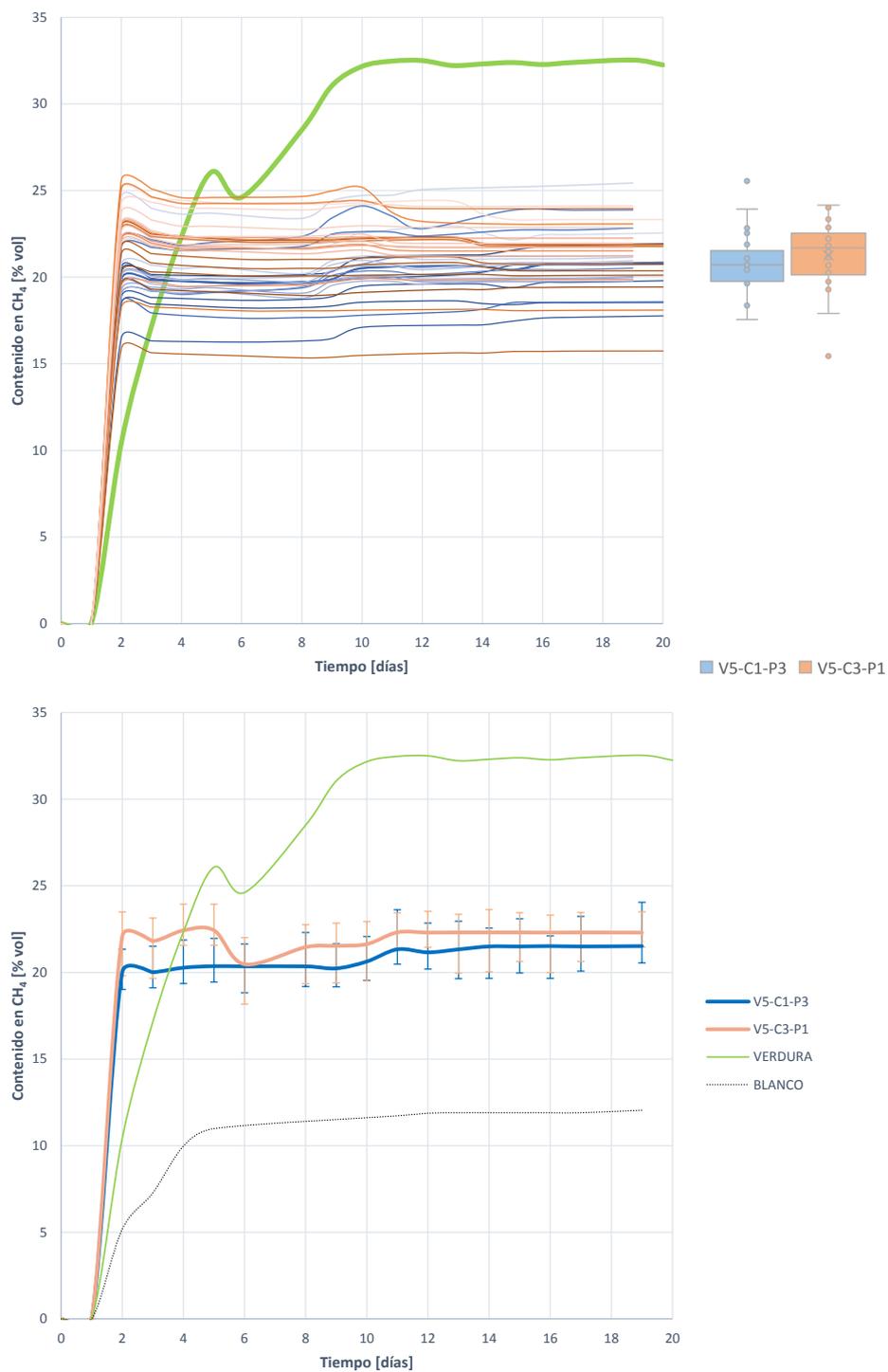


Figura 6.21: Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

La evolución de las curvas e ambos casos es muy similar, siendo ligeramente más rápido el crecimiento en la proporción de metano el caso de mezcla V5-C3-P1, es decir, aquella con mayor contenido en residuo C. La variabilidad entre curvas es muy baja, y es prácticamente similar. De hecho, tal y como demuestra el análisis ANOVA realizado, existe diferencia en la proporción de metano con respecto a la del sustrato V, pero estadísticamente, no existen diferencias en la proporción de metano en el biogás para ambas mezclas.

6.2.2.4 Producción de hidrógeno

Tabla 6.26: Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

			σ	CV	ε
Producción bruta de hidrógeno	V5-C1-P3	0,468 ml_N	0,260	0,557	51,013 %
	V5-C3-P1	0,440 ml_N	0,257	0,583	44,403 %
	V	0,456 y 0,200 ml_N	0,298 y 0,200	0,655 y 1,000	57,583 y 90,609 %

En la Figura 6.22 se presentan las curvas de generación de hidrógeno obtenidas para las digestiones de las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1, y en la Tabla 6.26, los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Se observa que la velocidad de generación de hidrógeno es muy similar, siendo ligeramente superior la de la mezcla V5-C3-P1, por lo que se asume que la hidrólisis es más rápida. Una vez alcanzado el máximo el día 2, el H_2 comienza a eliminarse para transformarse en metano por metanogénesis hidrogenotrófica, a ritmos diferentes:

- La velocidad de eliminación es más lenta en el proceso de eliminación en el caso de la mezcla V5-C1-P3, por lo que se confirma que el efecto de inhibición del NA es mucho más acusado que el de la acidificación.
- El H_2 permanece más tiempo en el caso de la mezcla V5-C1-P3, por lo que se confirma que, con mayor adición de P se genera un exceso de NA que no puede ser revertido. En el caso de mayor adición de C, la acidificación se revierte antes por el efecto buffer del NA liberado de las proteínas.
- En cualquiera de los casos, la inhibición es suficiente para eliminar el fenómeno de digestión en dos fases, no existiendo un segundo pico de hidrógeno como ocurría en el caso de la DA del sustrato V.

Se realiza también un análisis ANOVA para determinar si, estadísticamente, existen diferencias entre las curvas de producción de metano para cada mezcla. Descriptivamente si hay grandes diferencias, como se ha estudiado, sin embargo según lo extraído del análisis ANOVA, estadísticamente no existen diferencias entre curvas.

6.2.2.5 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones que se extraen del análisis de la proporción de hidrógeno en el biogás son similares a las obtenidas con la generación de hidrógeno para cada mezcla.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

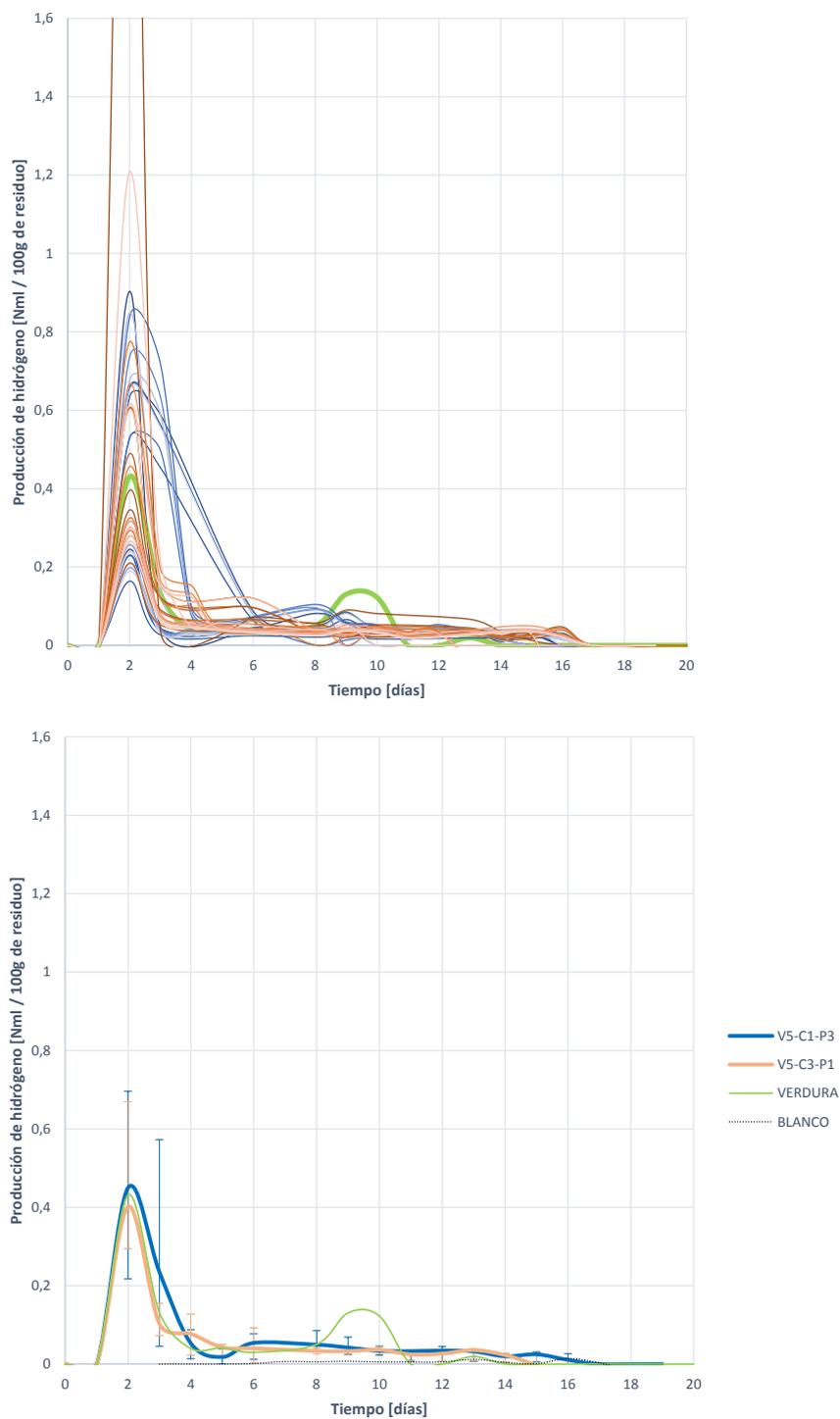


Figura 6.22: Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

El contenido en hidrógeno del biogás es, en cualquier caso, inferior al del sustrato principal V. Esto indica que el proceso se ha desarrollado con un efecto inhibitorio en las mezclas. La proporción de hidrógeno es ligeramente superior en el caso de mayor adición de residuo P, siendo también más estable la digestión en este caso. En cuanto a la mezcla V5-C3-P1, una mayor adición de C sobreestimula la hidrólisis, por ello la velocidad es más alta, y el proceso se desestabiliza.

No existe diferencia estadística entre la proporción de hidrógeno detectada en las mezclas y la proporción de hidrógeno del sustrato principal, aunque operativamente si se detectan dichas diferencias.

Tabla 6.27: Comparativa de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1

			σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	V5-C1-P3	0,162 %	0,089	0,553	50,295 %
	V5-C3-P1	0,148 %	0,159	1,080	56,056 %
	V	0,265 y 0,017 %	0,128 y 0,019	0,484 y 1,124	42,311 y 92,375 %

6.2.2.6 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

De la comparación de resultados para el análisis matemático, se extraen las conclusiones definitivas para la comparación del proceso de DA de las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1. Los resultados se muestran en la Tabla 6.28.

Tabla 6.28: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de las mezclas V5-C1-P3 y V5-C3-P1.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V5-C1-P3	382,598 ml_N	36,119	15,580 %
	V5-C3-P1	152,190 ml_N	47,280	24,176 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	V5-C1-P3	0,251 d^{-1}	0,037	12,054 %
	V5-C3-P1	0,283 d^{-1}	0,060	16,508 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	V5-C1-P3	136,200 ml_N	35,930	15,190 %
	V5-C3-P1	152,190 ml_N	46,988	22,417 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	V5-C1-P3	19,083 %	0,665	95,506 %
	V5-C3-P1	18,890 %	0,870	95,560 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %

En cuanto a la generación teórica de metano en función de la DQO eliminada, esta es mayor en el caso de la mezcla V5-C1-P3, es decir, con una mayor adición de P. De hecho es superior a la del residuo V. Sobre la generación máxima de metano obtenida, esta es mayor en el caso de la mezcla V5-C3-P1. Operativamente es mejor la mezcla con menor contenido en P, ya que el efecto de la acidificación es menos inhibitorio que el de acumulación de NA. Se vuelve a confirmar que el

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

proceso es más estable con menor adición de P, aunque en cualquier caso, las generaciones obtenidas con las mezclas son mucho menores a las obtenidas con la sustrato principal V.

La constante de desintegración es mucho mayor en el caso de las mezclas, por lo que en términos de velocidad se mejora con la adición de sustratos. Una mayor entrada de residuo C provoca una aceleración de la hidrólisis y de desintegración de la MOP, obteniendo mayores cantidades de metano en menos tiempo.

En términos de nivel de biodegradación de sustratos, el efecto de mezcla ha sido positivo, incrementándose ligeramente la degradación de los sustratos al mezclarlos. Se consigue una mayor degradación, confirmando que la hidrólisis y desintegración se ve profundizada, con la mezcla V5-C1-P3. Por esta mayor desintegración se produce una liberación de AGVs superior, que confirma lo estudiado sobre el desarrollo del proceso en los apartados anteriores.

6.2.3 Adición de grandes cantidades de otros residuos (V y P) al sustrato principal C

6.2.3.1 Mezcla V1-C5-P3

La mezcla de residuos V1-C5-P3 es aquella en la que, en 100 gramos existen 13 gramos de residuo V, 53 gramos de C y 33 de P.

La Tabla 6.29 muestra los resultados de caracterización de la muestra V1-C5-P3 comparada con la del sustrato principal C, que permite predecir el comportamiento de la mezcla al ser sometida a DA. Además también se muestran los resultados de caracterización del interior de los digestores (V1-C5-P3 + F) antes y después de ser sometidos a DA, para comprobar y aportar información acerca del desarrollo del proceso de DA.

La mezcla V1-C5-P3 se caracteriza por tener un contenido en humedad más elevado que el sustrato principal C, por lo que es de esperar que la hidrólisis y la desintegración ocurra a mayor velocidad. Sin embargo el contenido en ST y SV es inferior. Esto indica que existirá menor cantidad de MO disponible para la digestión y por tanto, en principio, generará menor biogás que el sustrato C por sí solo.

Sobre el análisis macronutricional, la mezcla provoca que, con respecto al sustrato C, se incremente bastante el contenido en CH, que se incremente ligeramente el contenido en proteínas, y se reduce el contenido en lípidos. Al aumentar el contenido en CH la digestión de la mezcla es propensa a ser más rápida, al incrementarse el contenido en proteínas habrá mayor cantidad de NO y más probabilidad de liberar amonio, y con la reducción de grasas se reduce la entrada de DQO y materia carbonosa, se reduce la probabilidad de liberar y acumular AGVs (es decir, se robustece el proceso) y se gana en velocidad.

Sobre el análisis de DQO, se observa que, efectivamente, se introduce menor cantidad de DQO con 100 gramos de mezcla V1-C5-P3, que con 100 gramos de residuo C. Por ello es de esperar que se genere menor contenido en biogás y en metano que con el residuo C. La sinergia se creará, en este caso, en la riqueza en metano del biogás. Además en la mezcla existe mayor cantidad de DQO soluble, por lo que es de esperar un mejor y más rápido desarrollo de la DA, conllevando un aumento en la riqueza de metano. De no cumplirse este aumento en la riqueza de metano, será signo de una inhibición o fallo del proceso.

Los niveles de nitrógeno se incrementan en cualquier caso, por lo que se debe de tener más cuidado a la hora de controlar una liberación excesiva de NA. Esto puede ser positivo si se libera en pequeña cantidad, ayudando con su efecto buffer a amortiguar cambios de pH por la liberación de AGVs, pero un exceso de emisión de NA puede llevar a inhibición.

En términos de pH no hay diferencias entre el sustrato C y la mezcla, sin embargo en alcalinidad, se observa que la mezcla V1-C3-P5 es mucho más resistente a cambios bruscos de pH.

El análisis elemental vuelve a confirmar que se produce una adición menor de materia carbonosa con la mezcla que con el sustrato principal, y una entrada mayor de N. El ratio C/N es, por tanto, más equilibrado que el del sustrato C.

Una vez mezclados el sustrato V1-C5-P3 y el fango UASB (F), se caracteriza para determinar

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Tabla 6.29: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V1-C5-P3, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Mezcla	Ppal.		V1-C5-P3	V1-C5-P3
	V1-C5-P3	C		+ F	+ F
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	57,83	38,20		85,27	81,25
ST [% _{bh}]	42,17	61,80	→	14,75	9,25
SV [% _{bh}]	40,22	60,32		13,82	7,52
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	35,03	64,51		9,05	
Proteínas (P) [% _{bh}]	12,40	11,21	→	3,48	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	1,31	0,10		0,75	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	553,42	842,15		214,12	212,80
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	26,35	16,70	→	36,41	9,58
Solubilidad [%]	4,76	1,99		17,00	4,50
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g - ml]	21,91	18,91		6,93	7,15
NA [mg N/g - ml]	2,07	0,96	→	1,38	2,14
NO [mg N/g - ml]	19,84	17,93		5,55	5,01
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	6,35	6,84		7,21	8,01
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	12,16	5,46	→	10,07	11,55
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	4,01	2,44		5,05	7,51
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	8,14	3,02		5,02	4,04
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	46,88	63,79		20,08	
H [% _{bs}]	9,44	11,03		9,11	
N [% _{bs}]	2,99	0,86	→	2,42	
S [% _{bs}]	0,23	0,05		0,21	
Ratio C/N	16,65	74,17		8,28	

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

sus propiedades. Se hace lo mismo una vez ha terminado el proceso de DA y se pueden extraer conclusiones sobre el desarrollo del proceso, que deberán ser corroboradas posteriormente con el análisis de otras variables como la generación de biogás, metano e hidrógeno y la proporción de estos últimos en el biogás.

Como se observa, según lo descrito en la Tabla 6.29, se produce un ligero descenso del -4,714 % en el contenido de humedad, del -37,288 % de la cantidad de ST y del -45,586 % en SV. Estas reducciones tan grandes, especialmente en la cantidad de sólidos, son indicativos de un desarrollo del proceso de DA.

Respecto a la evolución de la DQO, esta se ha reducido en los 20 días de digestión en un -0,617 %, un valor muy reducido, por lo que se asume que no se ha empleado todo el potencial metanogénico del sustrato. Sin embargo, de la DQO soluble se reduce el -73,525 %, un valor bastante elevado. Es decir, se reduce muy poca DQO, y en su mayor parte es DQO soluble o directamente accesible por los microorganismos. Por ello se deduce que el proceso de hidrólisis no ha sido del todo profundo y debe mejorar.

En cuanto al contenido en nitrógeno, el NTK se incrementa un 3,148 %. Es especialmente reseñable el incremento del NA, del 55,246 %, fundamentalmente asociado a la degradación del NO, encapsulado en las proteínas, que acaba liberando nitrógeno en forma de NA. El contenido en NA una vez completado el proceso de DA queda ligeramente por encima del valor límite de efecto buffer del NA, por lo que es de esperar una acumulación de amonio con el consiguiente incremento del pH.

El pH, como se ha deducido del incremento del NA, se incrementa desde valores neutros hasta un pH de 8,01 una vez ha finalizado la digestión. La alcalinidad total se incrementa un 14,697 %, por lo que el sistema se vuelve más resistente a cambios bruscos de pH. La AI se reduce un 19,522 % por lo que se entiende que ha habido una liberación de AGVs. Sin embargo, al incrementarse el pH y no reducirse, se supone que la liberación de AGVs no ha sido excesiva, o que la liberación de NA ha sido mayor.

Una vez estudiada la variación en las características de la mezcla en el interior del reactor, y deducidos algunos parámetros del proceso, se pasa a estudiar otros indicadores sobre la evolución del proceso.

6.2.3.1.1 Producción de biogás

Las curvas de producción de biogás por cada 100 gramos de mezcla V1-C5-P3 se muestran en la Figura 6.23. En ella se representan todas las curvas de biodegradación obtenidas y la curva media de todas ellas comparada con la del sustrato principal (C) y la de generación esperada según la proporción de sustratos.

Como se observa, la generación comienza el día 1 tras una *lag* o retardo. El crecimiento es rápido y constante hasta los días 5-6, en los que se produce una ralentización previa y parada de generación. Esta se reanuda el día 10-13, para estabilizarse esos mismos días.

Los cambios de pendiente que se producen requieren del estudio de otras variables del proceso para determinar si se deben a algún tipo de inhibición o de estipulación del proceso.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

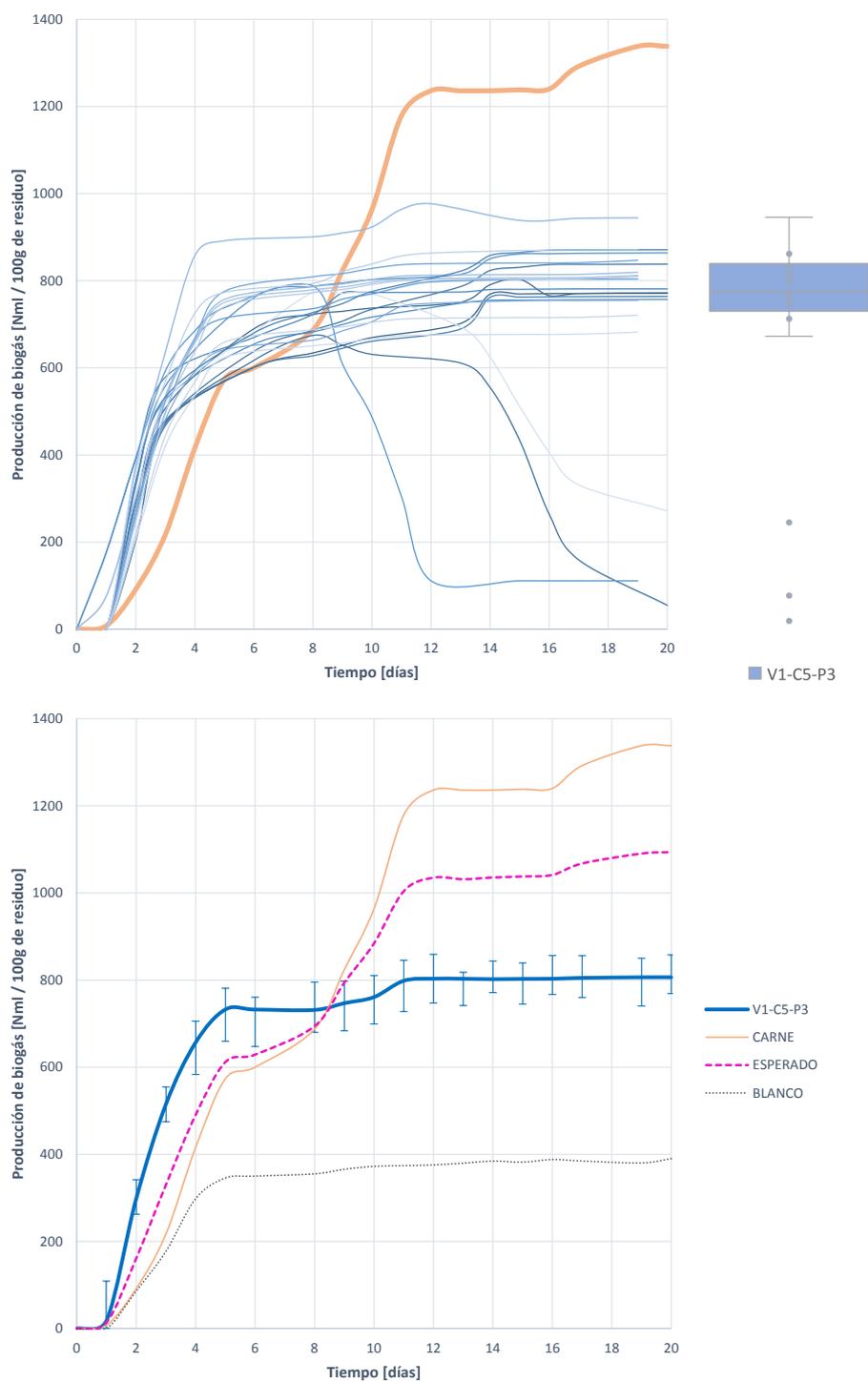


Figura 6.23: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Tres de las curvas resultan ensayos fallidos, pero finalmente la generación media acaba convergiendo en $806,341 (\pm 16,834 \%) ml_N$, con relativa suficiencia como se demuestra con los estadísticos descriptivos de la Tabla 6.30.

En cualquier caso, la producción de biogás es inferior a la del sustrato principal C, en concreto un $-39,735 \%$, y también un $-26,276 \%$ inferior a la generación esperada. Por ello no se puede asumir que exista una mejora ni sinergia con la mezcla de componentes.

La variabilidad de las curvas es menos acusada en la parte inicial, siendo más intensa en la parte final o de estabilización. Los resultados del análisis ANOVA y los contrastes realizados permiten asumir que todas ellas son iguales y tendentes a la curva media.

Tabla 6.30: Estadísticos descriptivos para la producción bruta de biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3

		σ	CV	ϵ
Producción bruta de biogás	$806,341 ml_N$	245,666	0,304	16,834 %

6.2.3.1.2 Producción de metano

Es estudio de la de metano, que es el resultado final del proceso de degradación, permite determinar si los cambios de pendiente en la generación de biogás se deben a algún fallo o inhibición en el proceso. En caso de que la generación de metano se detenga antes de tiempo o no se genere una cantidad suficiente, será indicador de un fallo o parada de la metanogénesis.

Las curvas de generación de metano se presentan en la Figura 6.24 en la que aparecen todas las curvas obtenidas y la curva de generación media comparada con la generación esperada y la generación del sustrato principal C.

La forma de dichas curvas es similar a la de las curvas de generación de metano. Se produce un retardo durante el primer día. A partir de entonces comienza un crecimiento constante de metano que se ralentiza a partir de los días 4 y 5, para detenerse a partir del día 6. La generación se mantiene constante incrementado ligeramente el día 9-10 para estabilizarse con una generación media de $171,150 (\pm 16,769 \%) ml_N$.

Con ayuda del diagrama de cajas adjunto a la Figura 6.24 se aprecia que las curvas son más dispersas que en el caso de generación de biogás. Sin embargo, los resultados del análisis ANOVA y sus contrastes permiten asumir igualdad de medias entre las curvas, y por tanto pueden todas estudiarse a través de la curva de generación media.

Los cambios de pendiente en la generación de metano indican que existe algún tipo de cambio en el proceso. Atendiendo a lo deducido en la caracterización del interior del digestor antes y después del ensayo BMP, se puede deber a una acumulación de NA liberado por el alto contenido en proteínas (según los cambios de pH y el incremento de NA), o acumulación de AGVs por parte del residuo C o la adición de V (según el descenso de la AI). Será necesario el estudio de otras variables como la generación de hidrógeno o la evolución del pH para determinarlo.

Con respecto a la mejora en la generación de metano, el efecto de mezcla del sustrato C con parte de residuos V y P ha sido negativo. Se experimenta un descenso de la generación del $-26,228 \%$

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

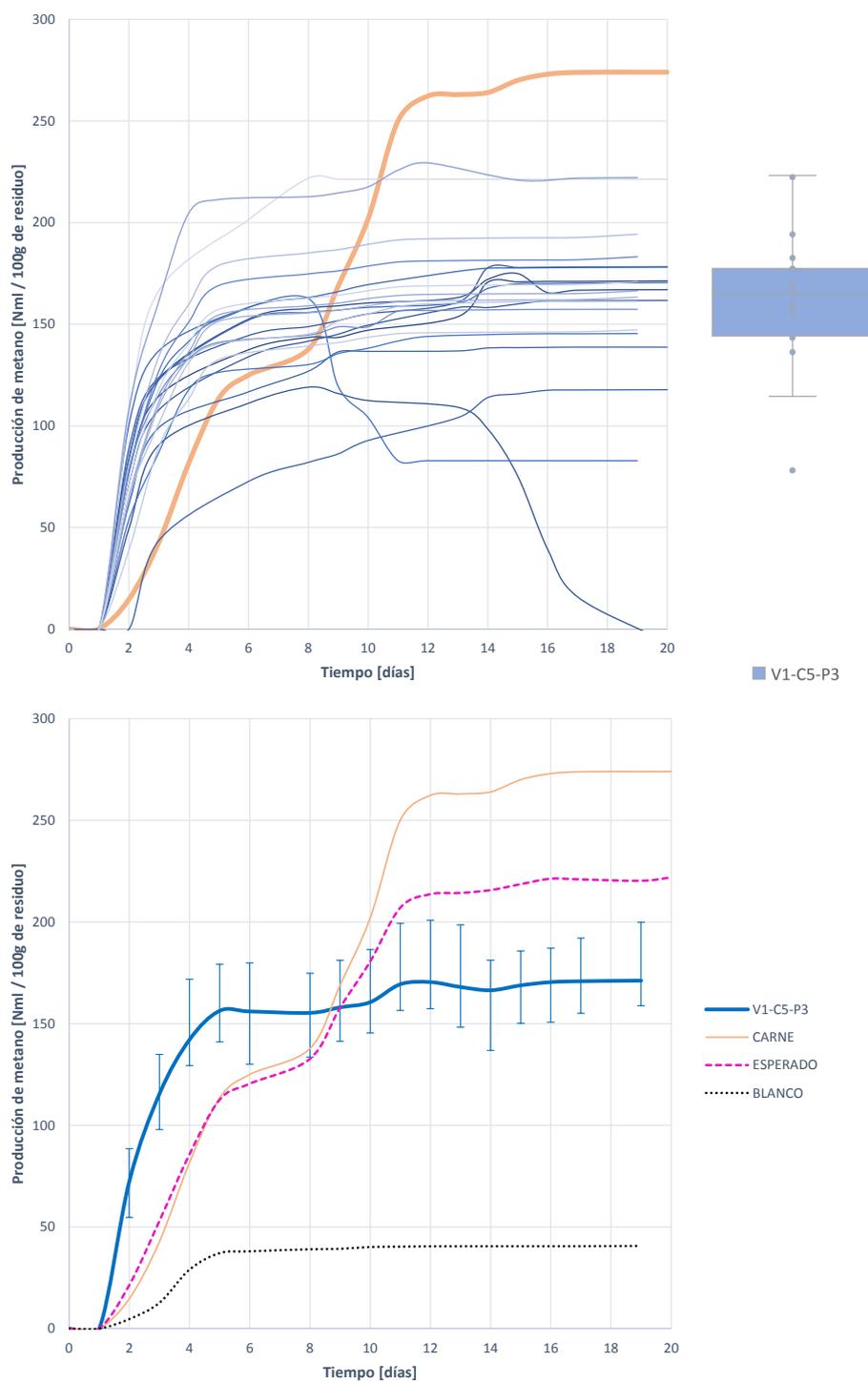


Figura 6.24: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

respecto a la generación del sustrato principal, y del -22,876 % respecto a la generación esperada.

Por ello no puede asumirse que exista sinergia o que la adición resulte positivo. Todo apunta a un incremento de inhibición por la adición de otros sustratos. Como se ha indicado será necesario acudir al estudio de otras variables para entender la posible inhibición que ocurre.

Tabla 6.31: Estadísticos descriptivos para la producción bruta de metano generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3

		σ	CV	ε
Producción bruta de metano	171,150 ml_N	48,230	0,871	16,769 %

6.2.3.1.3 Contenido en metano del biogás generado

La Gráfica 6.25 muestra todas las curvas de proporción de metano en el biogás, obtenidas en los ensayos BMP. Como se aprecia, la proporción de metano comienza a crecer enormemente a partir del día 1, alcanzado un máximo el día 2. A partir de ese día sufre un descenso (indicador de una inhibición de la metanogénesis al formarse otros gases pero no metano) para, a partir del día 5, estabilizarse en un valor de 21,073 ($\pm 39,213$ %) % de CH_4 . El descenso de la pendiente es progresivo, es decir, comienza a una velocidad rápida, y progresivamente la velocidad de caída se ralentiza.

Además, del análisis ANOVA realizado y sus contrastes, se extrae que todas las curvas de generación de CH_4 pueden asumirse por la curva media.

Comparado con la proporción de metano esperada, se ha producido una sinergia con la mezcla de sustratos. Es decir, aunque se produce menos biogás, dicho biogás es más rico en metano. En concreto se produce un incremento del 6,230 %. Al compararlo con la proporción de metano obtenida para el sustrato principal C, estos son prácticamente iguales, con un pequeñísimo incremento del 0,350 %.

Tabla 6.32: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3

		σ	CV	ε
Proporción de metano	21,073 %	18,357	0,871	39,213 %

La sinergia creada en la mezcla de sustratos en términos de contenido en metano, es decir, el biogás es más rico en metano aunque se produzca en menor cantidad, significa que:

- Las posibles inhibiciones del sustrato principal se han solucionado: Lo cual queda descartado al deducirse que en la digestión de este sustrato existe una inhibición importante.
- El proceso de hidrólisis es más intenso, se genera más cantidad de hidrógeno y ácidos, que se transforman antes en metano, enriqueciendo el biogás, pese a generarse en menor cantidad por ocurrir inhibición.

El contenido en metano sigue quedando por debajo del 60 %, otro indicador de la existencia de una inhibición o de mala degradación del sustrato.

La hipótesis de la inhibición debe corroborarse con el estudio de la generación de H_2 .

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

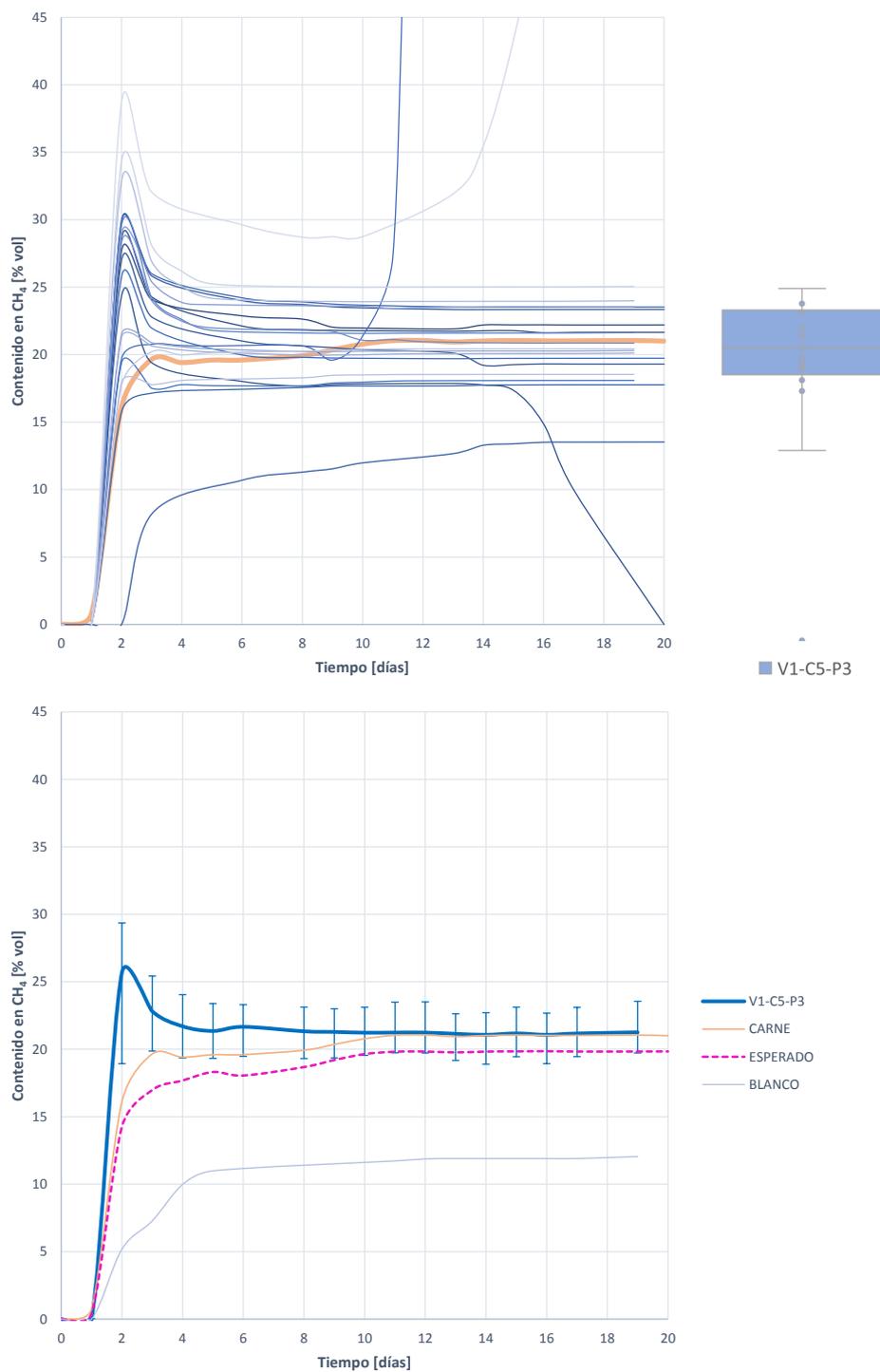


Figura 6.25: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.3.1.4 Producción de hidrógeno

El desarrollo en la generación de H_2 permite deducir si el bajo contenido en metano y el descenso en su proporción se debe a algún tipo de inhibición o a una baja biodegradación de la mezcla de sustratos. Además con él se puede entender el desarrollo del proceso al ser el H_2 el limitante entre las fases ácidas y metanogénicas.

La Figura 6.26 representa la evolución de la generación del H_2 en los ensayos de biodegradabilidad, junto con la curva media comparada con la del sustrato principal y la esperada.

Se observa que la generación de hidrógeno comienza en día 1 en todos los casos, alcanzado un máximo el día 2. A partir del segundo día comienza a descender la cantidad de hidrógeno a un ritmo elevado, que después se ralentiza a partir del día 3, para mantenerse hasta el día 8 sin transformarse en metano por metanogénesis hidrogenotrófica. Esta larga duración del H_2 en el reactor indica que, por alguna razón, la transformación de H_2 en metano se ve ralentizada. Es decir, existe alguna inhibición que se reanuda, o ralentización de la metanogénesis.

Con la adición de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3 se consigue alcanzar (en término medio) una generación máxima de H_2 de $0,566 (\pm 23,359\%) ml_N$, que comparada con la generación esperada es muy superior, además de ocurrir a mucha mayor velocidad. Lo mismo ocurre al compararla con respecto a la generación del sustrato principal, se genera más hidrógeno y con mayor velocidad.

Tabla 6.33: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V1-C5-P3

		σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	$0,566 ml_N$	0,195	0,344	23,359%

Por tanto, de la generación de hidrógeno se concluye que:

- Existe algún tipo de inhibición que se reanuda, o un ralentización, en la metanogénesis, por la permanencia del H_2 .
- La velocidad de hidrólisis y desintegración es mucho más rápida al ser la generación de hidrógeno mucho más rápida.

Además, del análisis ANOVA realizado y sus contrastes, se extrae que todas las curvas de generación de H_2 pueden asumirse por la curva media.

6.2.3.1.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado

En cuanto a la proporción de H_2 en el biogás generado durante la degradación anaerobia de la mezcla V1-C5-P3, como se aprecia en la Figura 6.27, comienza a crecer a partir del día 1, para alcanzar un máximo el día 2, descender y mantenerse hasta el día 8. Es a partir de este día cuando deja de detectarse hidrógeno en el biogás, y por tanto se concluye que se ha degradado por completo en otros compuestos.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

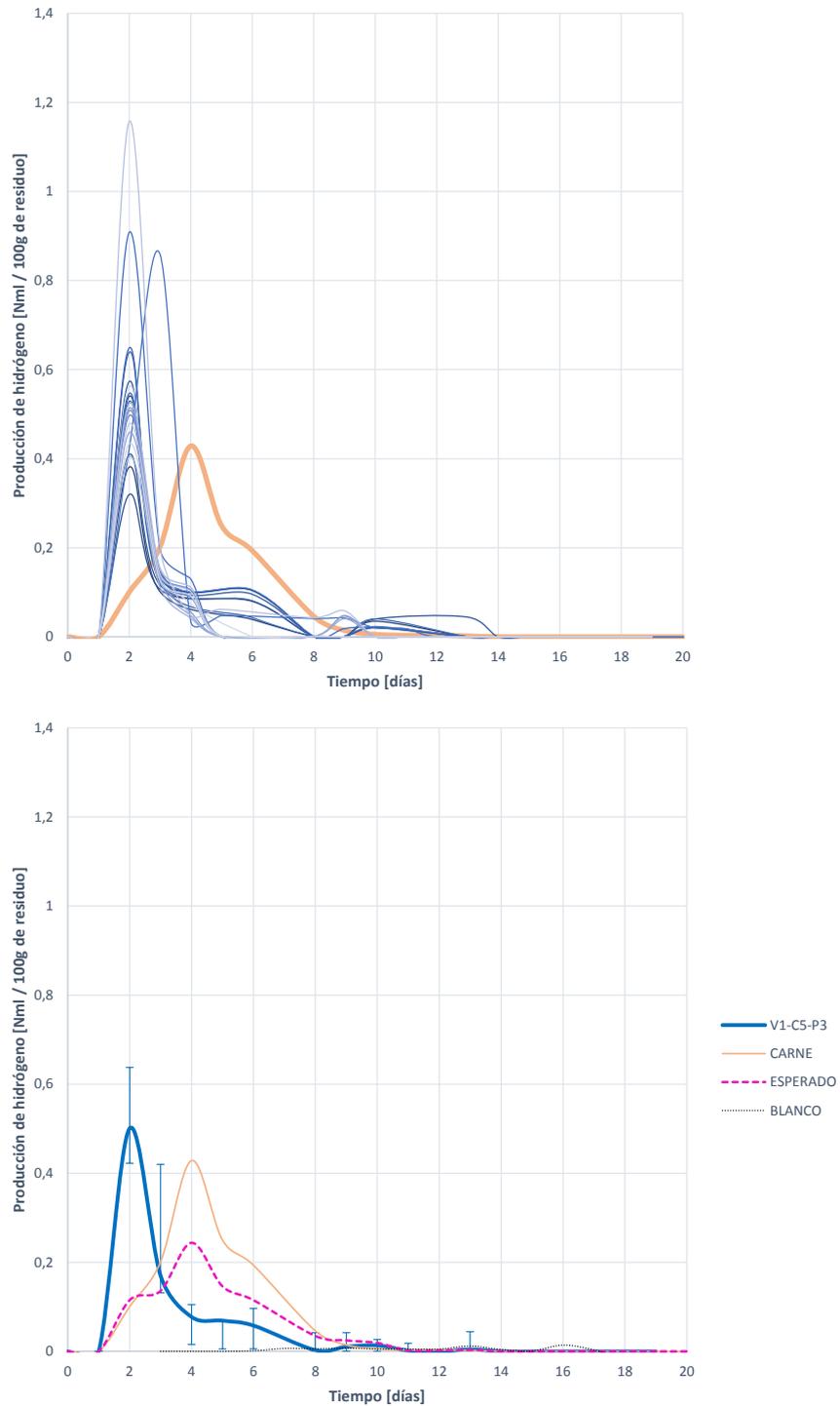


Figura 6.26: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

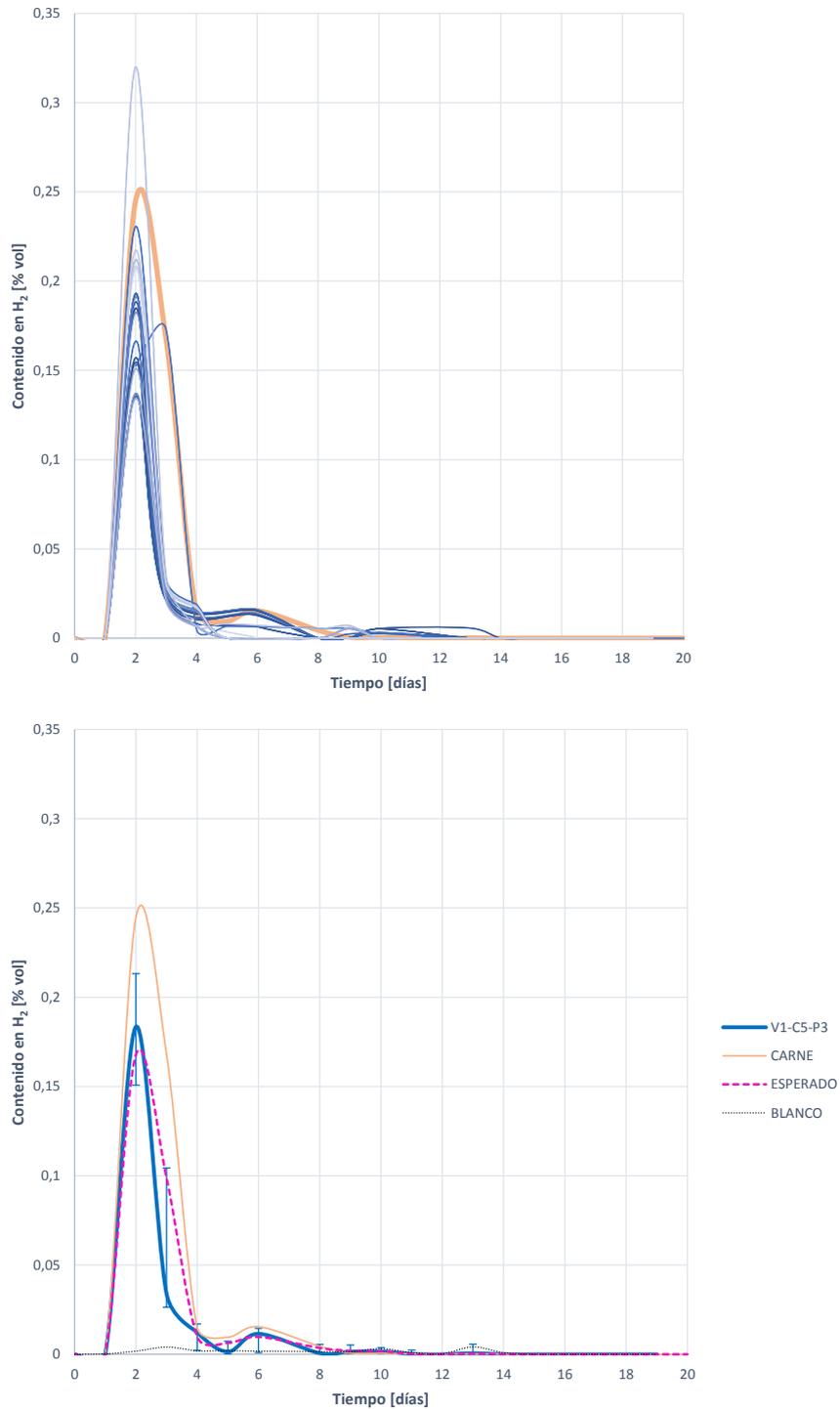


Figura 6.27: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C5-P3

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Tabla 6.34: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C5-P3

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,184 %	0,042	0,230	16,332 %

6.2.3.1.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia

Al analizar en conjunto las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno, junto con la evolución del pH, se puede realizar un estudio más exhaustivo del proceso de DA, y comprobar si las hipótesis previas de inhibición o mala biodegradabilidad del sustrato son ciertas.

Dado que se ha asumido a través de los resultados de análisis ANOVA, que todas las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno pueden asumirse por sus curvas medias, en la Figura 6.45 se representan todas las producciones junto con la evolución del pH.

Como se observa, llama la atención el bajo nivel de metano con respecto a la producción de biogás, un indicativo de una mala degradación o inhibición de la metanogénesis.

- Existe una primera fase de retardo durante el primer día, en la que no hay evidencias de generación de biogás, metano o hidrógeno. A partir del día 1 comienza el crecimiento de las tres curvas, por lo que se asume que, durante el primer día, se produce la fase de desintegración+hidrólisis.
- Desde el día 1 comienza la generación de biogás, metano e hidrógeno.
 - El biogás comienza a crecer a un ritmo elevado, mucho mayor que el del CH_4 . El día 5 alcanza un máximo y el crecimiento se ralentiza, coincidiendo con la parada total de la generación de metano. Posteriormente se produce un ligero incremento en la producción de gas, coincidiendo con un pequeño remonte en la generación de H_2 , para estabilizarse ambos a partir del día 11-12.
 - El metano comienza un crecimiento a un ritmo más lento que el de la producción de biogás, y se ralentiza hasta detenerse el día 5. A partir del día 11 sufre un ligero incremento y se estabiliza. En cualquier caso, los incrementos y paradas de generación coinciden con incrementos y paradas en la generación de biogás.
 - El H_2 comienza su crecimiento el día 1, alcanzando su máximo el día 2 y comenzado a eliminarse. Poco a poco se ralentiza la eliminación hasta que el día 4 se detiene. Esta detención en la eliminación del H_2 provoca una parada en la generación de metano. La eliminación se reanuda, hasta desaparecer por completo el día 8, coincidiendo con el incremento de generación de metano.

La consecución entre las curvas de hidrógeno y metano indica que el proceso de metanogénesis se ve inhibido o ralentizado. Es decir, se forman elementos intermedios ya que el biogás continúa su crecimiento, pero no elementos finales como el metano. La metanogénesis se reanuda ligeramente por lo que la inhibición se revierte.

En cuanto al análisis de la curva de pH, esta comienza a descender desde el valor de pH inicial, hasta alcanzar un mínimo el día 5. La acidificación permanece un tiempo largo. Co-

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

mienza a revertirse en el momento en el que el H_2 desaparece. En este momento el pH se incrementa progresivamente.

La acidificación indica una acumulación de AGVs procedente de la degradación de los elementos C y V, que se mantiene en el tiempo pero es finalmente contrarrestada. Esta se compensa con el NA liberado, que una vez han desaparecido todos los AGVs pasa a acumularse y provocar inhibición en el proceso.

Se asume entonces que **la mezcla del sustrato C con una pequeña cantidad de V y una gran cantidad de P provoca una generación excesiva de AGVs que ralentizan el proceso. Se produce también una liberación grande NA, que acaba revirtiendo el efecto de la acidificación, pero causa inhibición por su alta acumulación, por encima del valor límite de 2g/l.**

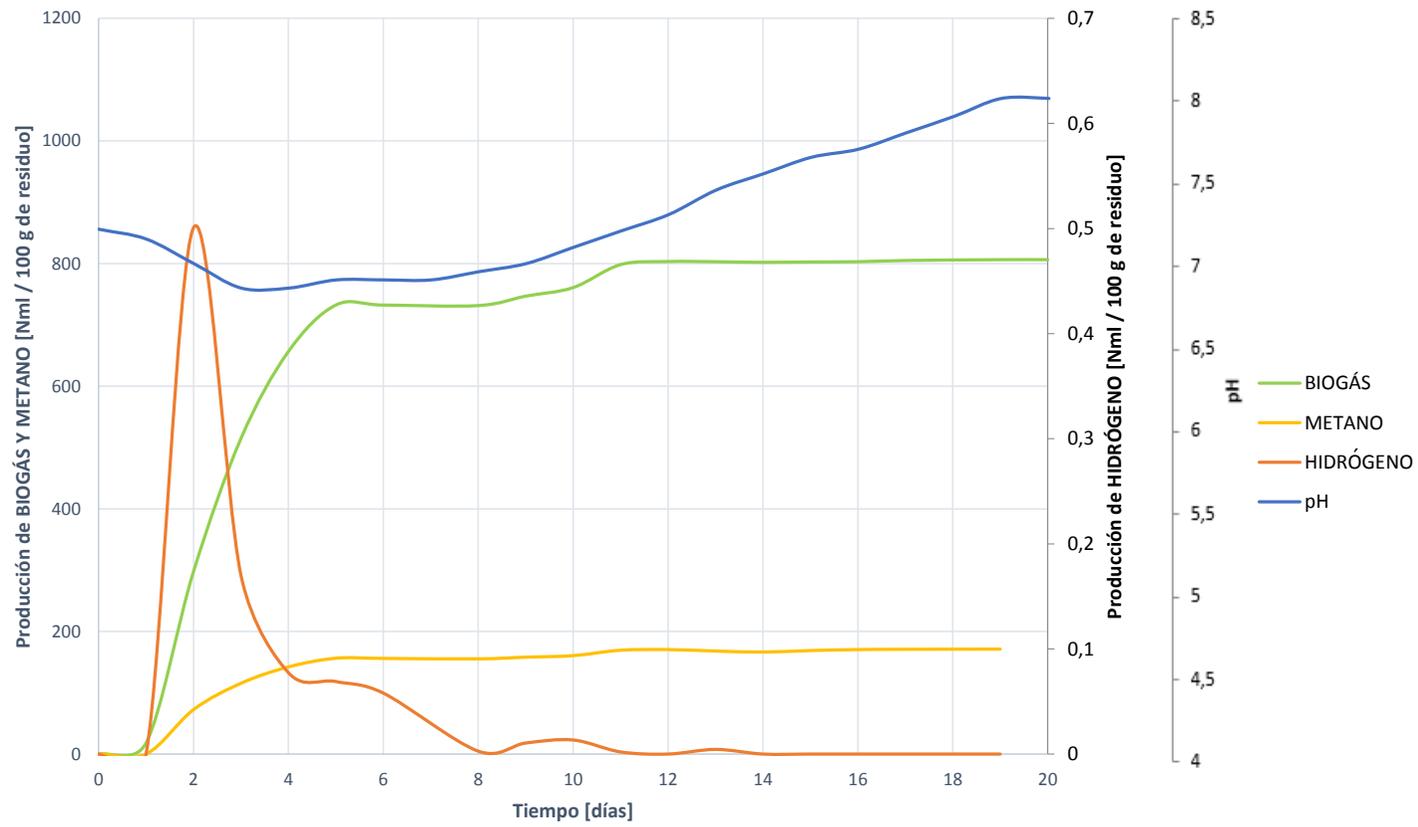


Figura 6.28: Evolución del proceso de digestión de la mezcla VI-C5-P3. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.3.1.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.35 permiten determinar una serie de conclusiones más concretas acerca del desarrollo del proceso de DA y su nivel de alcance.

Tabla 6.35: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V1-C5-P3 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V1-C5-P3	164,086 ml_N	45,643	16,539 %
	C	249,386 ml_N	105,087	71,189 %
Constante de desintegración	V1-C5-P3	0,330 d^{-1}	0,060	14,015 %
	C	0,133 d^{-1}	0,028	0,028 %
Generación máxima de metano	V1-C5-P3	171,150 ml_N	45,318	15,820 %
	C	267,002 ml_N	104 452	65,298 %
Biodegradación del sustrato	V1-C5-P3	5,883 %	0,266	95,563 %
	C	3,527 %	0 402	0,272 %

La generación teórica de metano esperada para la mezcla V1-C5-P3 en función de los valores de eliminación de DQO, estimada en 164,086 ($\pm 16,539\%$) ml_N , queda por debajo de la esperada para el residuo C. No obstante esto es lógico ya que la DQO de entrada es menor al no ser los 100 gramos de componente C, sino que se mezcla con otros componentes con menor carga orgánica. En concreto la diferencia es de un 34,204 % con respecto a la del residuo C.

La generación máxima de metano obtenida es también inferior a la obtenida para el residuo C. Una vez más vuelve a ser lógico por la menor carga orgánica de entrada. La diferencia entre ellas es de 26,117 % con respecto a C, inferior a la diferencia entre generaciones esperadas. Por ello se puede asumir que el desarrollo del proceso ha sido más eficiente.

En cuanto a la constante de desintegración, la diferencia es enorme. Con la adición de nuevos sustratos se ha incrementado enormemente, es decir, la velocidad de desintegración es mucho más rápida. Gracias a ello se puede considerar que existe sinergia en términos de velocidad de proceso y de desintegración del sustrato al añadir una mezcla de sustratos al sustrato principal C.

En cuanto a la biodegradación de la mezcla, esta ha aumentado desde un 3,527 ($\pm 0,272\%$) % hasta un 5,883 ($\pm 95,563\%$) %. Lo que corrobora una vez más el mejor desarrollo de la desintegración+hidrólisis, una mejor velocidad el proceso, y una eficiencia mejor.

No obstante estos niveles de biodegradación son muy bajos, por lo que se entiende que no se está aprovechando todo el potencial de digestión del residuo, y junto con la inhibición corroboran los bajos contenidos en metano registrados.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

6.2.3.2 Mezcla V3-C5-P1

La mezcla de residuos V3-C5-P1 es aquella en la que, en 100 gramos existen 33 gramos de residuo V, 53 gramos de C y 13 de P.

La Tabla 6.36 muestra los resultados de caracterización de la muestra V3-C5-P1 comparada con la del sustrato principal C, que permite predecir el comportamiento de la mezcla al ser sometida a DA. Además también se muestran los resultados de caracterización del interior de los digestores (V3-C5-P1 + F) antes y después de ser sometidos a DA, para comprobar y aportar información acerca del desarrollo del proceso de DA.

La mezcla V3-C5-P1 se caracteriza por tener un contenido en humedad más elevado que el sustrato principal C, por lo que es de esperar que la solubilización del residuo sea más rápida y el proceso en su conjunto también. Sin embargo, el contenido en sólidos, tanto ST como SV, es más reducido. Esto significa que la carga orgánica introducida con 100 gramos de mezcla es menor que con 100 gramos de residuo C, y que existen menos sólidos asociados a la MO y por ello es de esperar que la generación de biogás sea inferior a la del sustrato principal C. Existirá sinergia si el biogás generado es superior al esperado (según la proporción de 33 gramos de residuo V, 53 gramos de C y 13 de P.

En cuanto al análisis nutricional, al mezclar sustratos se modera el contenido en grasa y proteínas, y aumenta el de carbohidratos. En cualquier caso predominan las grasas, que se espera que liberen gran cantidad de ácidos. Por el contenido en proteínas relativamente elevado se espera también una liberación de nitrógeno que compense la acidificación por liberación de ácidos.

La DQO introducida es menor con 100 gramos de mezcla que con 100 gramos de residuo principal C. Por ello es de esperar menor cantidad de metano generado que con el sustrato principal. Sin embargo la mezcla de sustratos incrementa la cantidad de DQO soluble presente y la solubilidad, por lo que, aunque sea menor la cantidad de metano generado, este se producirá a una velocidad más elevada al estar la DQO más accesible para los microorganismos.

El contenido en NTK en la mezcla es ligeramente menor, así como el NO, al reducirse el contenido en proteínas que se introduce en el digestor, sin embargo el nivel de NA es mayor.

Analizando el pH y la alcalinidad, se observa que la mezcla es ligeramente más ácida (al existir una gran cantidad de componente V) que el sustrato inicial C. En cuanto a la alcalinidad, el efecto de mezcla ha sido positivo, al incrementarse enormemente la alcalinidad tanto total como intermedia. Sin embargo, la parcial ha disminuido ligeramente.

Por último, el análisis elemental revela que existe menor cantidad de carbono en 100 gramos de mezcla que en 100 gramos de sustrato C, por lo que, como se ha adelantado con el análisis de DQO es de esperar una menor generación de biogás y metano con la mezcla que con el sustrato C. El nivel de nitrógeno es más elevado, lo que provoca que el ratio C/N se compense, siendo más cercano a 20, y por ello es de esperar una mayor estabilidad de proceso, aunque las generaciones de gases sean inferiores.

Una vez finalizado el proceso de DA, se vuelve a realizar una comparativa entre la mezcla interior del digestor antes y después del ensayo.

Como se aprecia, la humedad se ha reducido un -1,469 % y la cantidad de sólidos, tanto totales como volátiles, un -35,608 % y -42,911 % respectivamente. Esta reducción de sólidos tan notoria,

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Tabla 6.36: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V3-C5-P1, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final
	Mezcla	Ppal.		V3-C5-P1		V3-C5-P1
	V3-C5-P1	C		+ F		+ F
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	59,92	38,20		85,77		84,51
ST [% _{bh}]	40,07	61,80	→	14,21	↔	9,15
SV [% _{bh}]	38,48	60,32		13,26		7,57
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	34,86	64,51		9,11		
Proteínas (P) [% _{bh}]	8,95	11,21	→	2,6		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	3,05	0,10		1,18		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [<i>mg O₂/g - ml</i>]	540,15	842,15		210,51		209,34
DQOf [<i>mg O₂/g - ml</i>]	27,59	16,70	→	34,73	↔	12,05
Solubilidad [%]	5,11	1,99		16,50		5,75
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [<i>mg N/g - ml</i>]	15,46	18,91		5,33		5,36
NA [<i>mg N/g - ml</i>]	1,14	0,96	→	1,15	↔	1,25
NO [<i>mg N/g - ml</i>]	14,32	17,93		4,18		4,10
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	6,14	6,84		7,13		7,04
AT [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	8,21	5,46		8,73		6,68
AP [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	2,37	2,44	→	4,52	↔	3,81
AI [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	5,83	3,02		4,21		2,87
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	48,91	63,79		20,55		
H [% _{bs}]	9,11	11,03		9,03		
N [% _{bs}]	1,94	0,86	→	2,15		
S [% _{bs}]	0,13	0,05		0,17		
Ratio C/N	25,26	74,17		9,55		

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

especialmente de volátiles, implica que el proceso de DA se ha desarrollado, y que, por tanto, la MO asociada a dichos sólidos ha sido degradada.

Analizando las variaciones de DQO, se observa que del total de DQO se ha reducido únicamente en -0,553 %. Lo que indica que no se ha aprovechado todo el potencial de digestión, la hidrólisis no ha sido efectiva, y es de esperar un bajo contenido en metano del biogás. Sin embargo, de la DQO filtrada se ha reducido el -65,303 %, una cantidad elevada comparada con el total de la DQO. Esto vuelve a ser un indicativo de una hidrólisis poco desarrollada, ya que de toda la DQO, la práctica totalidad consumida es la directamente accesible por los microorganismos.

Atendiendo al contenido en nitrógeno, el NTK tras la digestión se ha incrementado en un 0,545 %, fundamentalmente propiciado por la liberación del NO, que se reduce en un -1,821 % provocando que el nitrógeno liberado se acumule en forma de amonio, y por ello en NA crece un +9,164 %. La cantidad final de NA queda en 1,25 mg/l, por debajo del límite de efecto buffer, por lo que es de esperar que la acumulación de NA actúe como tampón frente a cambios bruscos de pH hacia niveles ácidos, manteniendo las condiciones de neutralidad iniciales.

Por último, se observa que el pH se mantiene en los niveles iniciales, en torno a 7. La alcalinidad intermedia desciende un -31,828 % por lo que deduce que se produce una liberación y acumulación de ácidos excesiva, y que al no virar el pH hacia valores ácidos se asume que el NA actúa como tampón del sistema. Por su parte la AT también se reduce un -23,482 %, lo que indica que existen variaciones de pH internas, que se han amortiguado.

A continuación se pasa a estudiar las generaciones de biogás, metano e hidrógeno, y la proporción de estos últimos en el primero, como parámetros de seguimiento del proceso de DA.

6.2.3.2.1 Producción de biogás

En la Figura 6.29 se muestran todas las curvas de biodegradabilidad (producción de biogás) obtenidas al digerir 100 gramos de mezcla V3-C5-P1. Aparecen representada también la curva media de todas ellas, ya que, según el análisis ANOVA desarrollado, pueden considerarse todas las curvas asimilables por la curva media. De esta manera el estudio del proceso, y la comparación con la generación de biogás del sustrato principal C, es más sencilla.

La generación de gas comienza el día 1 tras un primer día de retardo, en el que se asume que se produce la desintegración de la MOP y la hidrólisis. A partir del día 1 la cantidad de gas producida comienza a incrementarse, se ralentiza entre los días 3 y 5 y se estabiliza hasta el día 7. A partir del séptimo día se incrementa de nuevo ligeramente la generación hasta alcanzar una generación media de 788,356 ($\pm 16,156$ %) ml_N de biogás a partir del día 15-16. Los cambios de pendiente en las curvas indican algún tipo de variación en el proceso y requieren del estudio de otros parámetros de seguimiento para determinar el tipo de influencia, si es una inhibición o una simple ralentización.

En cualquier caso, la generación de biogás es inferior al compararla, tanto con la esperada como con la del sustrato principal C. Con respecto al sustrato principal C, esta es un -41,079 % inferior, lo cual era de esperar el ser menor la carga orgánica introducida con 100 gramos de mezcla V3-C5-P1 que con 100 gramos de sustrato C. Sin embargo, con respecto a la generación esperada, esta es un -30,691 % inferior, por lo que se entiende que no existe ningún tipo de sinergia, y por tanto se ha creado algún tipo de inhibición o ralentización que debe determinarse.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

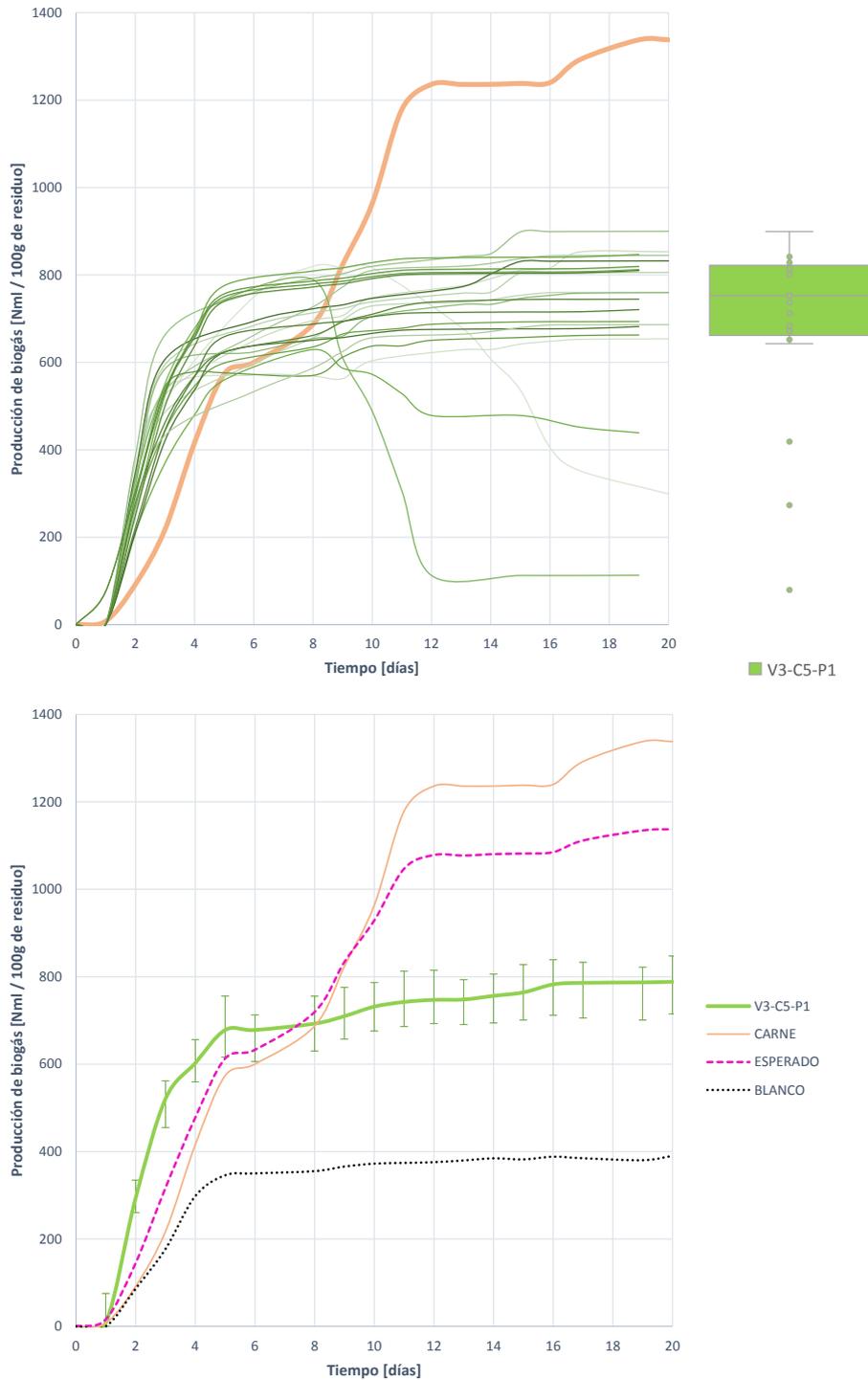


Figura 6.29: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Tabla 6.37: Estadísticos descriptivos para la producción bruta de biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1

		σ	CV	ε
Producción bruta de biogás	788,356 ml_N	195,007	0,247	16,156 %

6.2.3.2.2 Producción de metano

Las curvas de metano representadas en la Figura 6.30 se emplearán como parámetro de seguimiento del proceso y para deducir si los cambios de pendiente en las curvas de generación de biogás se deben a algún tipo de inhibición. Pese a su dispersión, a primera vista mayor que la de las curvas de generación de biogás, se pueden asumir todas iguales en media, según demuestra el análisis ANOVA desarrollado.

La forma de las curvas es similar a la de las curvas de generación de biogás. La producción de metano comienza el día 1, y se incrementa a un ritmo elevado hasta el día 3 en el que el ritmo de generación se ralentiza, para detenerse el día 5 y hasta el día 7. Vuelve a reanudarse la generación hasta el día 16 en el que se estabiliza en 152,190 ($\pm 19,634$ %) ml_N de metano generados.

Los cambios de pendiente en las curvas indican, una vez más, algún cambio en el proceso. Atendiendo a cuando se producen (comparado con la degradación de C, en el momento en el que se produce la liberación de AGVs) y a lo estudiado con los cambios en la caracterización, probablemente se deba a una acumulación excesiva de AGVs, que se modera por el efecto buffer del NA. Para comprobar esta hipótesis se debe estudiar la evolución de la generación de H_2 que marca el inicio y la finalización de las etapas de acidogénesis y acetogénesis para comenzar la metanogénesis. También será necesario un análisis de los cambios de pH en el sistema.

En cualquier caso, la generación de metano es inferior a la del sustrato principal y a la esperada. En concreto un -34,400 % inferior a la del sustrato principal C, y un 32,673 % inferior a la esperada. Era de esperar una cantidad inferior de metano generado con respecto a C, al introducir menos cantidad de carbono en el digestor, pero al ser menor que la esperada no se puede considerar que exista sinergia. Además, comparando la forma de las curvas, la generación de metano se detiene en el momento en el que lo hacen las curvas de C, pero sin reanudarse. En el caso de C se trataba de una acumulación de AGVs que se remediaba, por lo que es probable que la no reanudación se deba a esto.

La rapidez de generación de metano es mucho mayor, por lo que la acidogénesis y acetogénesis es más rápida, y por tanto cobra la fuerza la hipótesis de una acumulación y generación excesiva de AGVs.

Tabla 6.38: Estadísticos descriptivos para la producción bruta de metano generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1

		σ	CV	ε
Producción bruta de metano	152,190 ml_N	36,680	0,241	19,634 %

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

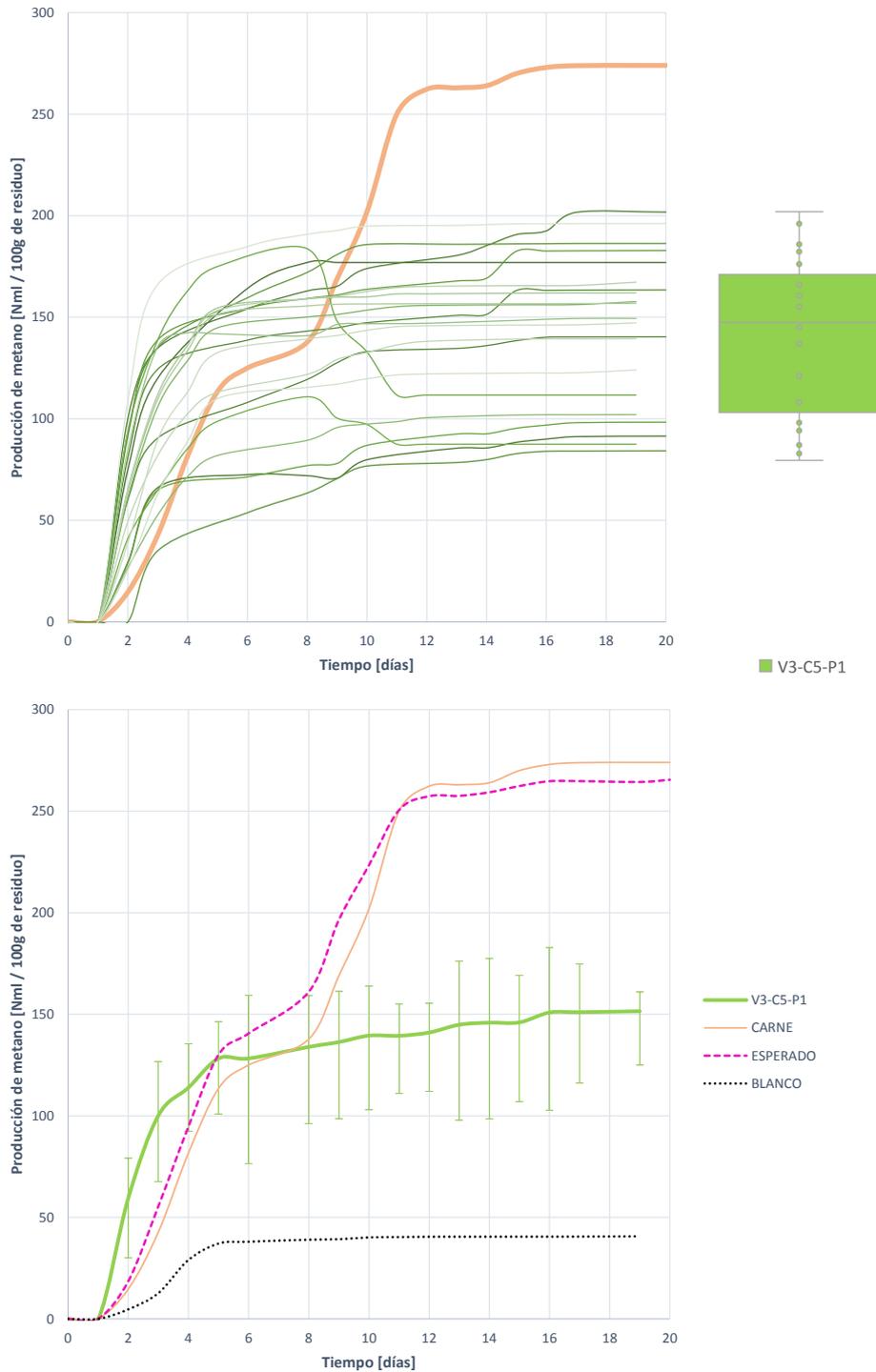


Figura 6.30: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

6.2.3.2.3 Contenido en metano del biogás generado

La proporción de metano en el biogás generado en cada digestor se muestra en la Figura 6.31. Además también se presenta la curva de proporción media obtenida de los 21 ensayos realizados, y es la que se emplea en el análisis ya que según el análisis ANOVA realizado, se pueden asumir todas las curvas de proporción iguales en media.

La proporción de metano empieza a crecer a partir del 1, por lo que se asume que se comienza a generar a partir de ese día. Crece a un ritmo constante hasta el día 2, cuando la proporción descende (coincidiendo con la primera ralentización en la generación de metano) y a partir del día 3 se estabiliza pero con una pendiente decreciente ligera, lo que indica que, aunque se genere biogás, la generación de metano no es buena. Esto es signo de una clara inhibición de la metanogénesis.

Como se aprecia, el contenido medio de metano en el biogás es de $18,618 (\pm 43,432 \%) \%_{CH_4}$, y el efecto de mezcla ha sido negativo, tanto comparado con el sustrato principal C como con la proporción esperada. En concreto, la proporción de metano obtenida es un $-11,341 \%$ inferior a la obtenida con el sustrato principal, y un $20,949 \%$ inferior a la esperada.

La hipótesis de la inhibición cobra fuerza, no solo por los bajos contenidos en metano, sino por su comparación con la curva de proporción de metano con respecto a la de C. Ambas son similares al inicio, sin embargo la curva de C sufre una ralentización y una recuperación posterior en la proporción de metano (signo de una inhibición recuperada) mientras que la curva de proporción para la mezcla V3-C5-P1 sufre una ralentización y una caída progresiva.

Tabla 6.39: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1

		σ	CV	ε
Proporción de metano	18,681 %	19,391	1,041	43,432 %

6.2.3.2.4 Producción de hidrógeno

La generación de H_2 y su evolución permite deducir si el bajo contenido en metano y la caída en su proporción se debe a algún tipo de inhibición, además de comprender su naturaleza.

La Figura 6.32 representa todas las curvas de generación de H_2 obtenidas, y la curva media comparada con la esperada y la del sustrato principal. Todas las curvas pueden asemejarse por la curva media, como demuestra el análisis ANOVA llevado a cabo. Aunque no se muestra, el p-valor es, en cualquier caso cercano a 1,000 lo que permite aceptar la hipótesis nula de igualdad de medias.

Se observa que la generación de H_2 comienza el día 1, y en cualquier caso es superior a la del sustrato C y a la esperada. La generación es rápida y la primera parte de eliminación también, pero acaba permaneciendo en el reactor hasta el día 17. Esta larga permanencia es indicativo de que, por alguna inhibición, se reduce la metanogénesis hidrogenotrófica, y por ello se acumulan ácidos durante mucho más tiempo del habitual.

Con la adición de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1 se consigue alcanzar un máximo de generación de H_2 el día 2 de $0,634 (\pm 20,120 \%) ml_N$, que comparada con la generación esperada es superior, incluso que la del sustrato principal C.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

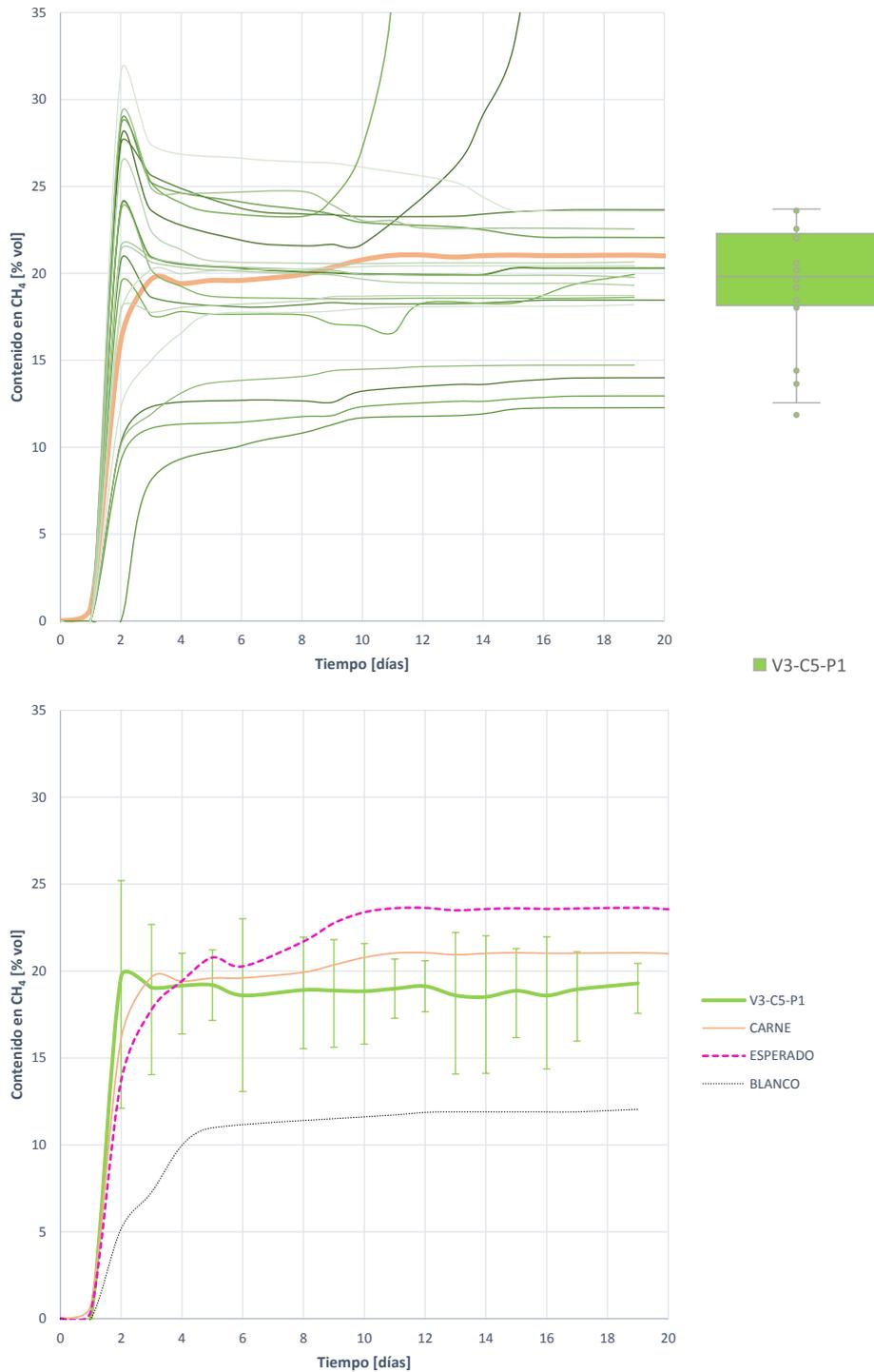


Figura 6.31: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

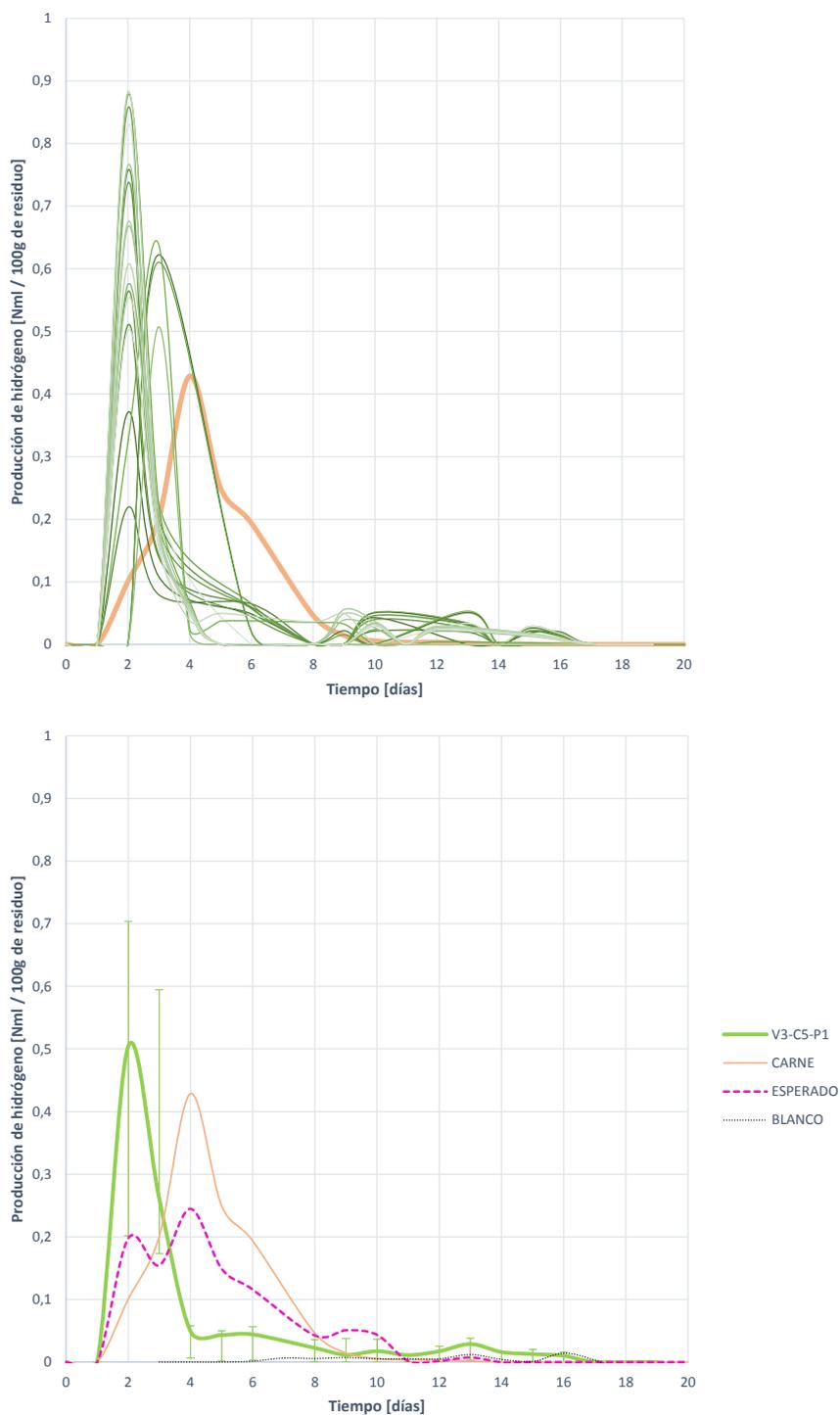


Figura 6.32: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Tabla 6.40: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V3-C5-P1

		σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,634 ml_N	0,167	0,264	20,120 %

6.2.3.2.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado

En cuanto a la proporción de H_2 en el biogás generado, como se aprecia en la Figura 6.33, comienza a crecer a partir del día 1 para alcanzar un máximo el día 2, y comienza una eliminación progresiva. En cualquier caso es inferior a la proporción de H_2 esperada y del sustrato C. Es decir, pese a generar más hidrógeno del esperado, este se encuentra en menor proporción, por lo que queda confirmada la acumulación de otros elementos como AGVs que provocan la inhibición supuesta.

Tabla 6.41: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C5-P1

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,202 %	0,063	0,315	25,339 %

6.2.3.2.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión anaerobia

Al analizar en conjunto las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno junto con la evolución del pH, se puede realizar un estudio exhaustivo y en conjunto del proceso de DA, para comprobar si existe inhibición y de que tipo.

Dado que se ha asumido que, a través de los análisis ANOVA realizados, se pueden asemejar todas las curvas por la curva media, se representan en la Figura 6.45 las curvas medias de generación de biogás, metano e hidrógeno, junto con la curva de evolución de pH, obtenidas durante los 20 días de ensayo BMP.

Al observar en conjunto las curvas, lo primero que llama la atención es el bajo contenido en metano con respecto al biogás generado, lo que apunta a la inhibición propuesta.

- Existe una primera fase de retardo durante el primer día, en la que no existen evidencias de metano, biogás o hidrógeno. A partir del día 1 comienza el crecimiento de las tres curvas, por lo que se asume que, durante el primer día, se desarrollan las fases de desintegración e hidrólisis.
- A partir del día 1 comienzan las generaciones de los tres gases:
 - El biogás comienza a crecer a un ritmo elevado (más rápido que el CH_4). A partir del día 3 se ralentiza, para detenerse a partir del día 5. Se reanuda la generación de biogás el día 9 para estabilizarse el día 16. La ralentización del día 3 coincide con la ralentización de la eliminación del H_2 , con una parada en la generación de metano y con una caída del pH que se mantiene hasta el día 7-8.
 - El metano comienza un crecimiento más lento a partir del día 1, para ralentizarse el día 3 y detener la generación el día 5. En cualquier caso, los incrementos y paradas coinciden

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

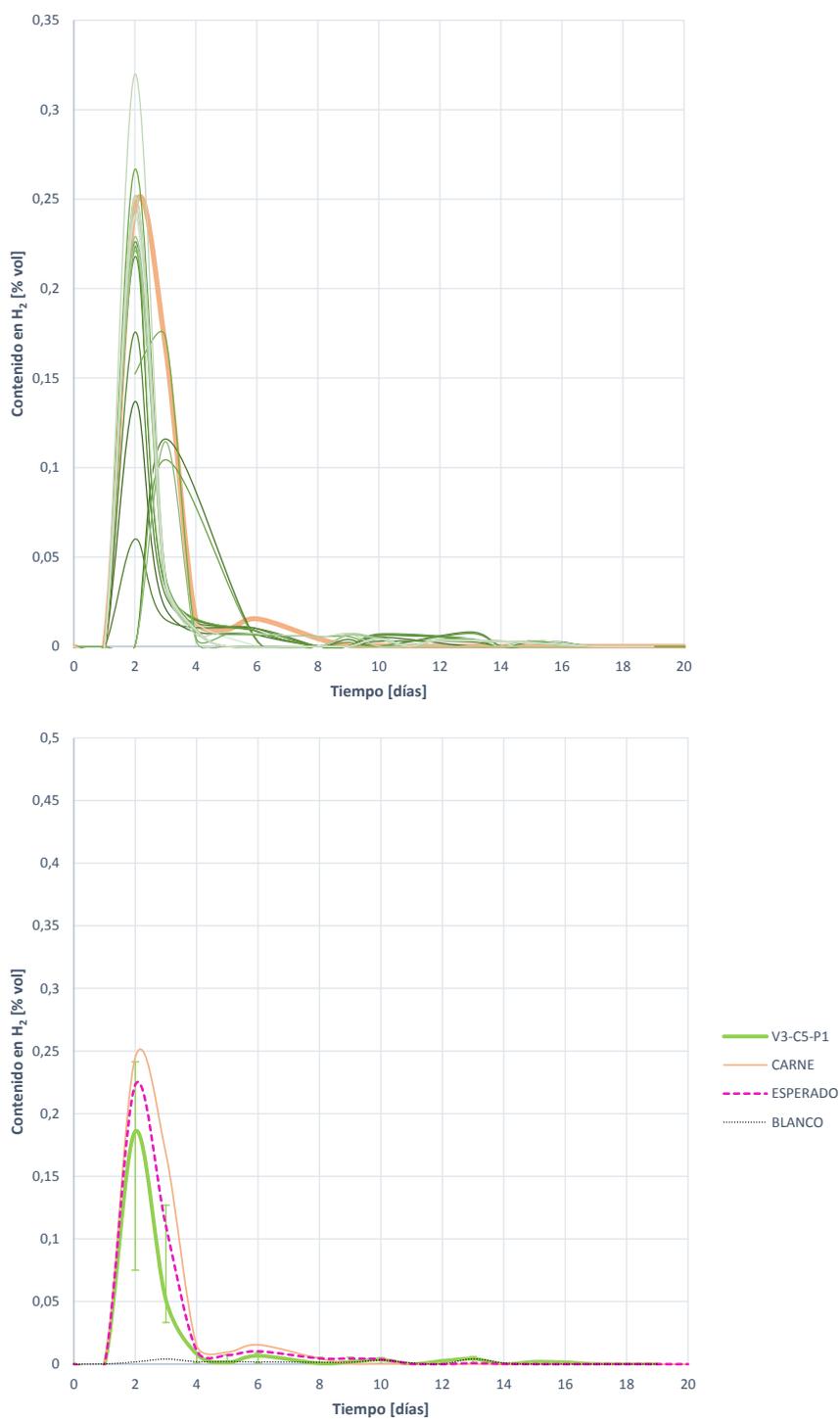


Figura 6.33: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C5-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

con los que sufre la generación de biogás.

- El H_2 comienza su crecimiento el día 1, alcanza su máximo el día 2 y se elimina a una velocidad adecuada hasta el día 3. En el día 3 se ralentiza la eliminación de H_2 , coincidiendo con un decremento en el pH. Esto significa una acumulación de AGVs, que acidifican el reactor, provocan una inhibición y ralentización de la metanogénesis hidrogenotrófica y hacen que el H_2 permanezca durante más tiempo en el reactor, hasta el día 16 coincidiendo con un pequeño pico de generación de metano y de biogás, al concluir la metanogénesis hidrogenotrófica.

La consecución entre las curvas de hidrógeno y metano indica que el proceso de metanogénesis se ve inhibido o ralentizado. Es decir, se forman elementos y gases intermedios (el biogás se incrementa) pero no metano.

La evolución de la curva de pH indica que esa inhibición es de tipo ácido, y por tanto se confirma la hipótesis de acumulación de ácidos, también comprobada por la naturaleza de la mezcla de residuos y la variación de AI. Los valores ácidos de pH acaban neutralizándose por efecto de la liberación de NA, pero no terminan de revertir el efecto ácido de ralentización, que provoca que la generación tanto de gas, como de metano sea inferior a la esperada.

Se asume entonces que **la mezcla del sustrato C con una pequeña cantidad del P y una gran cantidad de V, provoca una generación excesiva de AGVs, que además es más rápida por los provenientes de la degradación del sustrato V. La degradación de la pequeña proporción de sustrato P genera una liberación de NA, que actúa como buffer o tampón, pero no es suficiente para contrarrestar a tiempo el efecto y la acumulación de AGVs.**

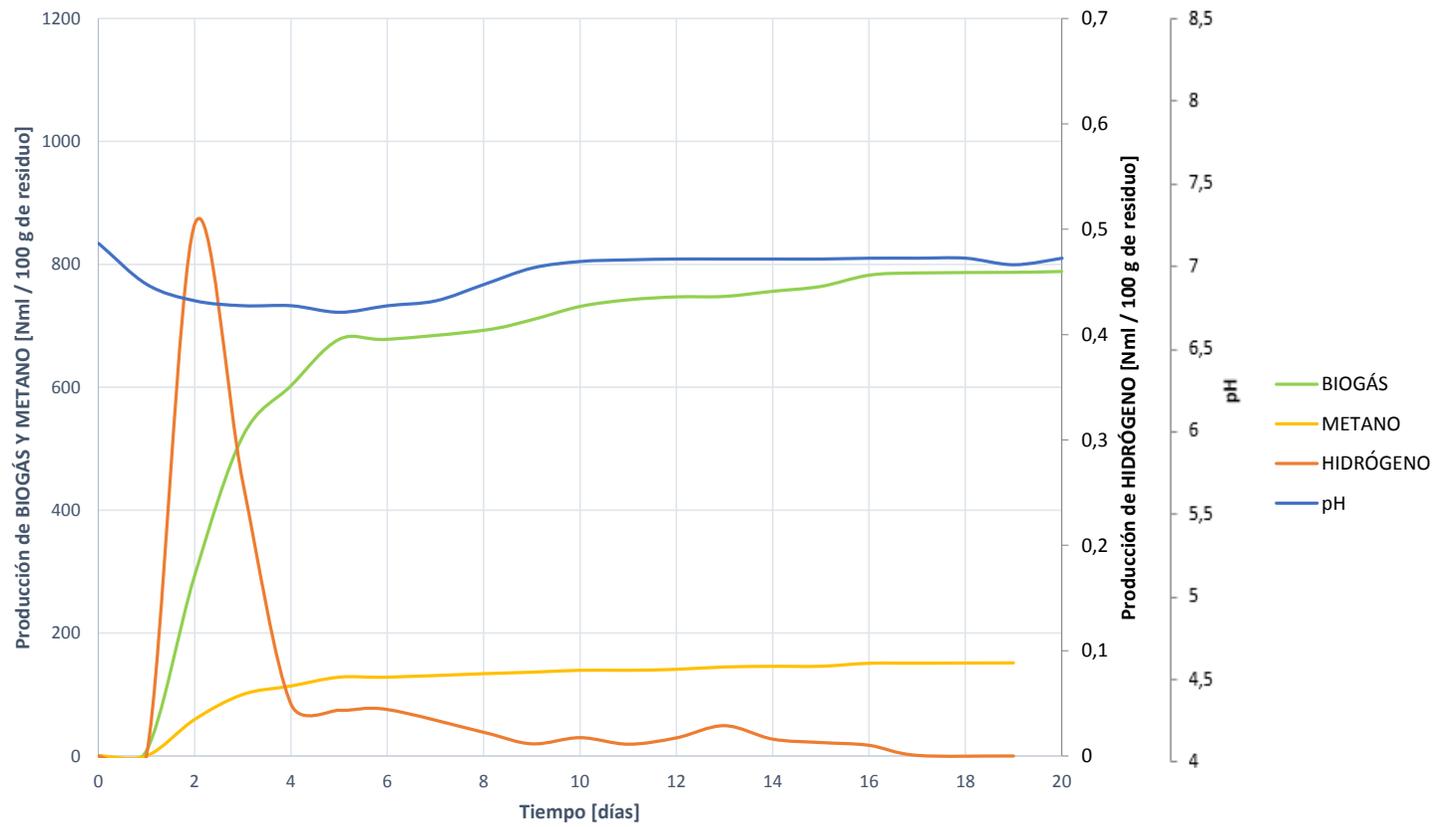


Figura 6.34: Evolución del proceso de digestión de la mezcla VI-C3-P5. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.3.2.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se presentan en la Tabla 6.42 permiten corroborar las conclusiones del desarrollo de la DA.

Tabla 6.42: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V3-C5-P1 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V3-C5-P1	144,685 ml_N	47,280	24,176 %
	C	249,386 ml_N	105,087	71,189 %
Constante de desintegración	V3-C5-P1	0,283 d^{-1}	0,060	16,508 %
	C	0,133 d^{-1}	0,028	0,028 %
Generación máxima de metano	V3-C5-P1	152,190 ml_N	46,988	22,417 %
	C	267,002 ml_N	104,452	65,298 %
Biodegradación del sustrato	V3-C5-P1	6,157 %	0,283	95,560 %
	C	3,527 %	0,402	0,272 %

Como se observa, la generación teórica de metano esperada para la mezcla V3-C1-P5 en función de los valores de eliminación de DQO registrados, queda por debajo de la esperada para el residuo C. Lo cual es lógico, teniendo en cuenta que la cantidad de DQO introducida en el digestor es inferior. En concreto la diferencia es de un -41,987 % con respecto a la esperada para el residuo C.

La generación máxima de metano obtenida, es también inferior a la obtenida para el residuo C. Una vez más vuelve a ser lógico por la menor carga orgánica de entrada. La diferencia entre ellas es de -43,000 % inferior con respecto a C, superior a la diferencia entre generaciones esperadas. Por esto se puede asumir que el desarrollo de la DA no ha sido completo, y el efecto de la inhibición ha sido grande.

En cuanto a la constante de desintegración, la diferencia es notable. Esta se ha incrementado en un 112,782 %. Es decir, la velocidad de desintegración es más rápida y por ello se puede considerar una sinergia en términos de velocidad de proceso y de desintegración con respecto al sustrato principal C. Esto es también una razón para entender el porqué de una liberación más excesiva de AGVs en la mezcla que con el sustrato principal C, al existir una sobrecarga de la hidrólisis.

Sobre el nivel de biodegradación del sustrato, esta ha aumentado desde un 3,527 ($\pm 0,272$ %) % hasta un 6,157 ($\pm 95,560$ %) %. Esto comprueba el mejor desarrollo de la desintegración+hidrólisis, una mejor velocidad del proceso y una eficiencia mejor, aunque ello desemboque en un exceso de liberación de AGVs.

No obstante, estos niveles de biodegradación son bajos, por lo que se entiende que no se aprovecha el total del potencial de digestión del residuo, y junto con la inhibición creada, corroboran los bajos contenidos en metano registrados.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

6.2.4 Comparativa entre las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

En los epígrafes previos se ha desarrollado un análisis del proceso de degradación de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1, en las que el sustrato principal es C. A lo largo de esta sección se hará una comparativa de los dos casos estudiados con el fin de poner en común el proceso de degradación y determinar los efectos de las diferentes adiciones.

Para ello se sigue una distribución similar al resto de secciones, presentando las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, la proporción que representan estos últimos en el biogás, y los resultados del análisis matemático para comparar generaciones teóricas esperadas, máximas obtenidas, constantes de desintegración y nivel de biodegradación.

6.2.4.1 Producción de biogás

La Figura 6.35 muestra las curvas de producción de biogás obtenidas durante los ensayos BMP de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1, y la Tabla 6.43 los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

Tabla 6.43: Comparativa de producciones brutas de biogás para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

			σ	CV	ε
Producción bruta de biogás	V1-C5-P3	806,341 ml_N	245,666	0,304	16,834 %
	V3-C5-P1	788,356 ml_N	195,007	0,247	16,156 %
	C	1337,585 ml_N	499,593	0,448	29,011 %

Aunque el inóculo es el mismo, y el sustrato principal se encuentra en igual cantidad, pueden existir diferencias en el desarrollo del proceso por el hecho de añadir diferentes sustratos en concentraciones distintas. Como se ha estudiado en el Capítulo 5, el efecto del fango en la degradación puede considerarse despreciable con respecto al de los sustratos, por lo que cualquier variación en los parámetros de control de la digestión se debe a cambios en el sustrato y no a cambios del inóculo.

Como se aprecia, las curvas de generación de biogás se asemejan enormemente en forma y evolución. En un primer momento ambas curvas son igual de rápidas en generación de biogás. Sin embargo, en el caso de la mezcla V3-C5-P1 se ralentiza antes y acaba tardado más en estabilizarse. Además la generación es ligeramente inferior.

En ambos casos comienza la generación el día 1, a un ritmo similar, sin embargo en el caso de la mezcla V3-C5-P1, esta se ralentiza el día 3, para detenerse el día 5. La mezcla con mayor contenido de P continúa creciendo al mismo ritmo hasta el día 5. La generación de biogás para la mezcla V3-C5-P1 se reanuda el día 8, y en el caso de la mezcla V1-C5-P3 el día 10. Finalmente acaban alcanzado niveles de biogás similares.

Se puede determinar por tanto que ambas mezclas acaban generando prácticamente la misma cantidad de biogás, no obstante una mayor adición de residuo P acelera el proceso y acaba alcanzado la estabilización antes, mientras que con una adición mayor de V se produce una primera parada en la generación más larga.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

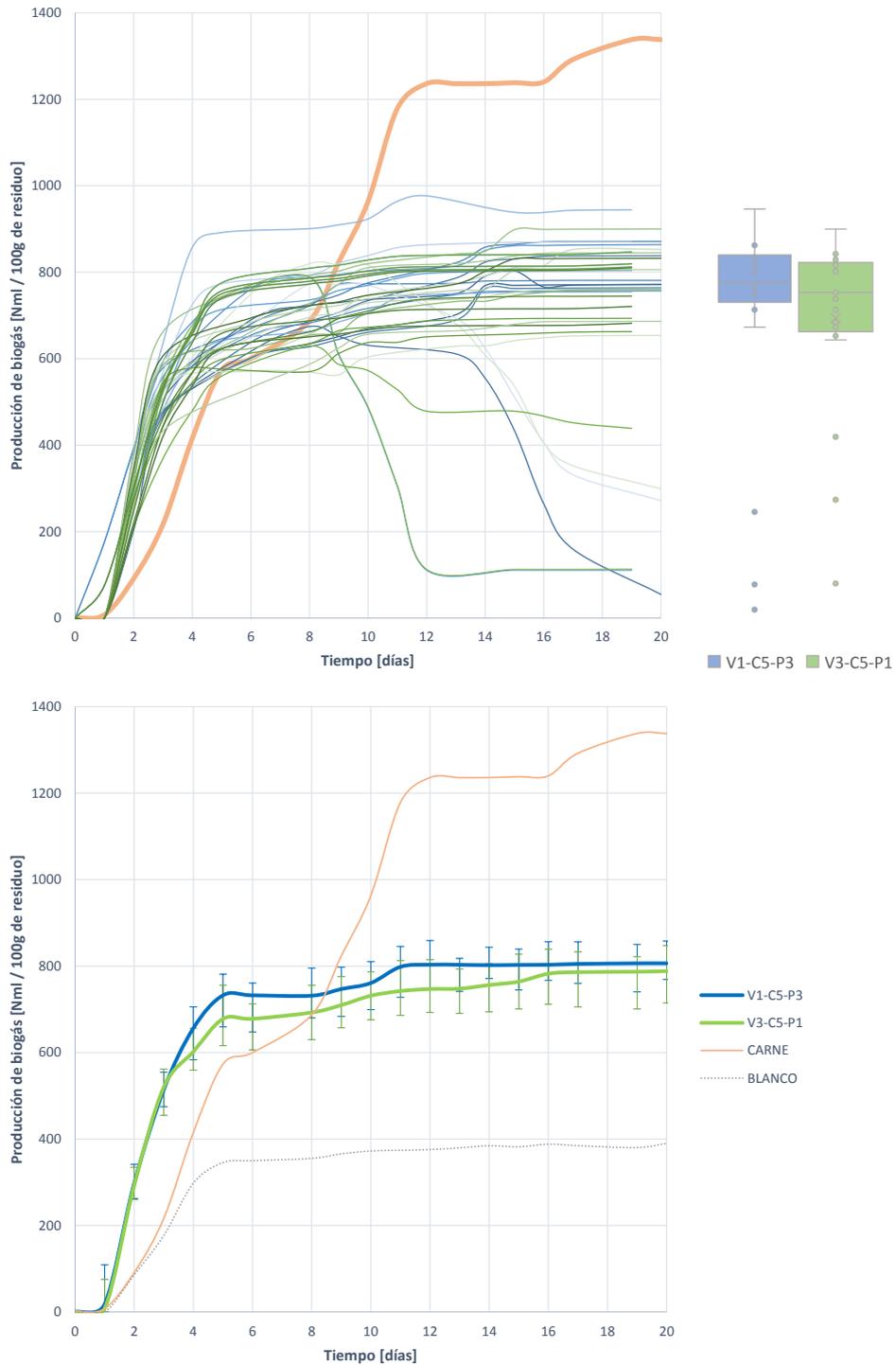


Figura 6.35: Comparativa entre las curvas de producción de biogás para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Comparada con la generación de biogás del sustrato C, el efecto de mezcla resulta negativo. Si bien es lógico porque con 100 gramos de mezcla, en cualquiera de los casos, se introduce menor cantidad de carga orgánica, ambos niveles quedan por debajo de lo esperado.

En cuanto a la variabilidad entre curvas, se estudia mediante los diagramas de cajas y el coeficiente de variación. Como se puede observar, la variabilidad entre curvas es mayor en el caso de la mezcla V1-C5-P3, por lo que una adición mayor de residuo V, pese a ralentizar el proceso de generación de gas, produce mayor estabilidad en el proceso. Esto puede deberse a una menor liberación de NA, al introducir menor cantidad de proteínas, por lo que se aprovecha el efecto buffer de este en lugar de provocar inhibición.

Para finalizar se estudia si las curvas de biodegradabilidad de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1 pueden asumirse estadísticamente diferentes, es decir, si estadísticamente la adición de una cantidad diferente de sustrato V o P provoca cambios significativos en la generación de biogás. Según lo extraído de la Tabla 6.44, se puede determinar que, estadísticamente, el efecto de adición de otras cantidades de residuo al residuo principal crea cambios con respecto a la generación de biogás del residuo C. Sin embargo, las curvas de generación de biogás para ambas mezclas pueden considerarse iguales en media, entre sí.

Se concluye entonces que la mezcla de un sustrato C con otros residuos provoca cambios en la biodegradación, sin embargo en los dos casos estudiados, aunque varían con respecto a la degradación de C, no hay diferencias estadísticas entre sí.

Tabla 6.44: Extracto del análisis ANOVA y contrastes para determinar la diferencia entre curvas de generación bruta de biogás para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

Sustratos		Nivel de Sig.
V1-C5-P3	V3-C5-P1	0,999
	C	0,000
V3-C5-P1	V1-C5-P3	0,999
	C	0,000

6.2.4.2 Producción de metano

La Figura 6.36 muestra una comparativa de las curvas de generación de metano para las dos mezclas estudiadas V1-C5-P3 y V3-C5-P1, y la Tabla 6.45 los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio y comparación.

La generación de metano es un indicador más fiable que la producción de biogás, por ello del presente análisis se extraerán la mayor parte de las conclusiones.

Como se observa, la forma de las curvas es bastante similar en todos los casos, Ambas comienzan la generación de metano el día 1. Esta generación crece a un ritmo similar, siendo ligeramente más rápida la generación de metano para la mezcla con mayor adición de residuo P. Para la mezcla V3+C5-P1 se produce una ralentización importante el día 3, y una parada el día 5, para continuar creciendo a un ritmo muy moderado. En el caso de la mezcla V1-C5-P3, se produce una ralentización el día 5, y el crecimiento continúa, aunque a un ritmo moderado.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

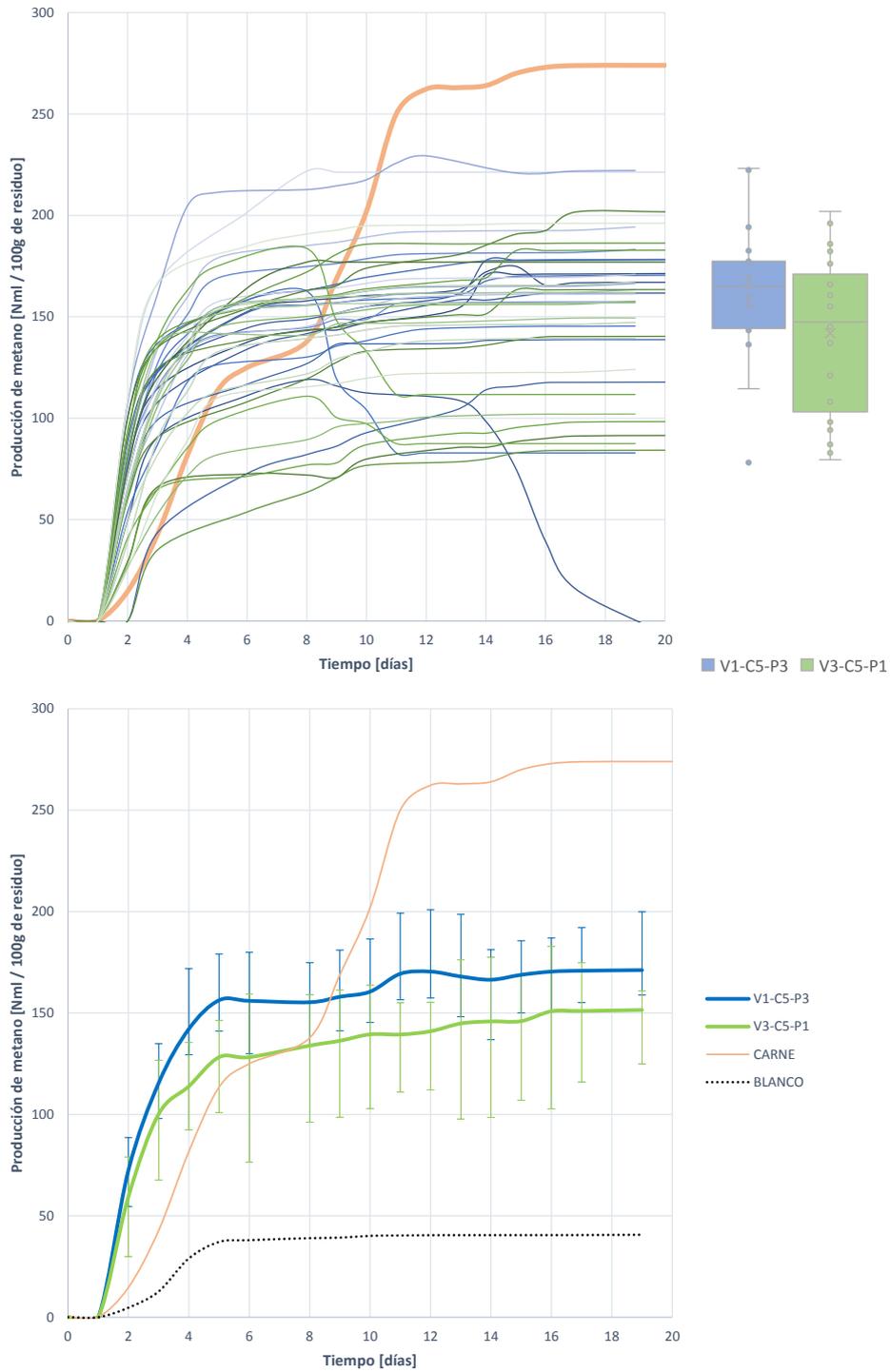


Figura 6.36: Comparativa entre las curvas de producción de metano para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Tabla 6.45: Comparativa de producciones brutas de metano para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

			σ	CV	ε
Producción bruta de metano	V1-C5-P3	171,150 ml_N	48,230	0,281	16,769 %
	V3-C5-P1	152,190 ml_N	36,680	0,241	19,634 %
	C	232,317 ml_N	118,031	0,508	33,312 %

Dado que la evolución del proceso es similar, las mayores diferencias entre curvas se dan:

- En términos de nivel de generación: Siendo mayor la generación en el caso de mezcla con más cantidad de residuo P que de residuo V.
- En rapidez en el desarrollo de la metanogénesis: Como se observa, la primera parte de la curva es más acusada en rapidez el caso de la mezcla V1-C5-P3, es decir, aquella en la que la mezcla presenta más contenido de residuo P que de residuo V.
- En el nivel de ralentización: La mezcla con mayor contenido en residuo V presenta unas ralentizaciones más acusadas al inicio del proceso, lo que indica que existe una inhibición fuerte en las etapas iniciales, provocada por una acumulación excesiva de AGVs no compensada.
- En estabilidad del proceso: La variabilidad entre todas las curvas de una mezcla aporta información sobre la estabilidad el proceso. En el caso de mezcla con mayor contenido en residuo V, atendiendo al CV, la variabilidad entre curvas es mayor, y por tanto se entiende que el proceso es menos estable y el efecto de la inhibición de AGVs es más acusado y permanece más tiempo.

Es decir, **una mayor adición de residuo V provoca mayor inestabilidad en el proceso, al ser superior el efecto de la acumulación de AGVs, y por consiguiente las ralentizaciones son más acusadas y la generación final de metano inferior.** Esto puede explicarse a través del análisis de composición y caracterización de los sustratos antes y después de la digestión:

- La mezcla V1-C5-P3, con mayor contenido en residuo P que en residuo V, libera durante su degradación AGVs procedentes del residuo principal C, y gran cantidad de NA procedente de la degradación del alto contenido proteico de P. En un primer momento, la compensación de los AGVs con el NA liberados es positiva, pues la velocidad de crecimiento es mayor que la del residuo C, llega un momento en el que la liberación de NA es excesiva, y no permite la transformación de AGVs y H_2 en metano, creando una inhibición por acumulación de NA. Esto puede observarse al comparar la generación de metano de la mezcla con la del residuo C. En el caso del residuo C se produce una primera acumulación de AGVs, que por una liberación adecuada de NA se modera y se reanuda la generación de metano. En este caso, se neutraliza el efecto de los AGVs, pero la liberación de NA es mayor y por tanto la metanogénesis se ralentiza enormemente, alcanzado valores mucho más bajos.
- La mezcla V3-C5-P1, con mayor contenido en residuo V que residuo P, libera una mayor cantidad de AGVs, por ello la velocidad inicial de generación de metano es menor y la ralentización del día 3 más acusada. Estos AGVs se acumulan, como así se ha demostrado en el análisis conjunto de las curvas de generación, y la liberación de NA proveniente de la pequeña adición de P no es suficiente para contrarrestar a tiempo los efectos de acidificación, provocando una

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

acumulación excesiva y generando más inestabilidad y generaciones de metano inferiores.

No obstante, pese a este análisis en el que se encuentran grandes diferencias, se lleva a cabo un estudio ANOVA para determinar si, estadísticamente, el efecto de mezcla es notorio. Según los resultados extraídos, pueden considerarse independientes entre sí las curvas C, V1-C5-P3 y V3-C5-P1, por lo que se entiende que **la adición de otros sustratos provoca diferencias en la generación de metano con respecto al sustrato inicial, y además la proporción de las adiciones diferencia las generaciones de metano.**

6.2.4.3 Proporción de metano en el biogás

En la Figura 6.37 se muestran todas las curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la DA de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1, en la Tabla 6.46 los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Tabla 6.46: Comparativa de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

			σ	CV	ε
Proporción de metano	V1-C5-P3	21,073 %	18,357	0,871	39,213 %
	V3-C5-P1	18,618 %	19,391	1,041	43,432 %
	C	21,021 %	6,555	0,311	15,305 %

La mezcla que mayor proporción de metano en el biogás genera es la V1-C5-P3, es decir, en la que se introduce mayor contenido en P que de V.

En cuanto a la evolución de las curvas, en los primeros días es muy similar, ambas se incrementan a la misma velocidad. Sin embargo la proporción detiene su crecimiento antes en el caso de la mezcla V3-C5-P1 (mayor contenido de V que de P), El efecto de la inhibición es más notorio en el caso de la mezcla con mayor contenido en P, al liberarse más NA. Sin embargo la proporción de metano es mayor porque se acumulan menos AGVs e inicialmente se alcanza más contenido de metano en menos tiempo. La parte final de las curvas es diferente. En el caso de la mezcla V1-C5-P3 se mantiene un nivel estable en los últimos días, y en la mezcla V3-C5-P1 la proporción de metano presenta una tendencia decreciente continua, lo que indica que el efecto de inhibición inicial se mantiene en el tiempo.

Tal y como era de esperar, la variabilidad de curvas es mayor en el caso de la mezcla V3-C5-P1, al liberarse mayor cantidad de AGVs y no compensarse con suficiente NA.

Estadísticamente, según se refleja en el análisis ANOVA realizado, el efecto de la adición de otros sustratos al sustrato principal C es notorio en términos de proporción de metano. Además al comparar las curvas de proporción para las dos mezclas estudiadas, también pueden asumirse diferentes, por lo que la proporción de metano obtenida para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1 difiere en función de la proporción de sustrato con que se mezcla.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

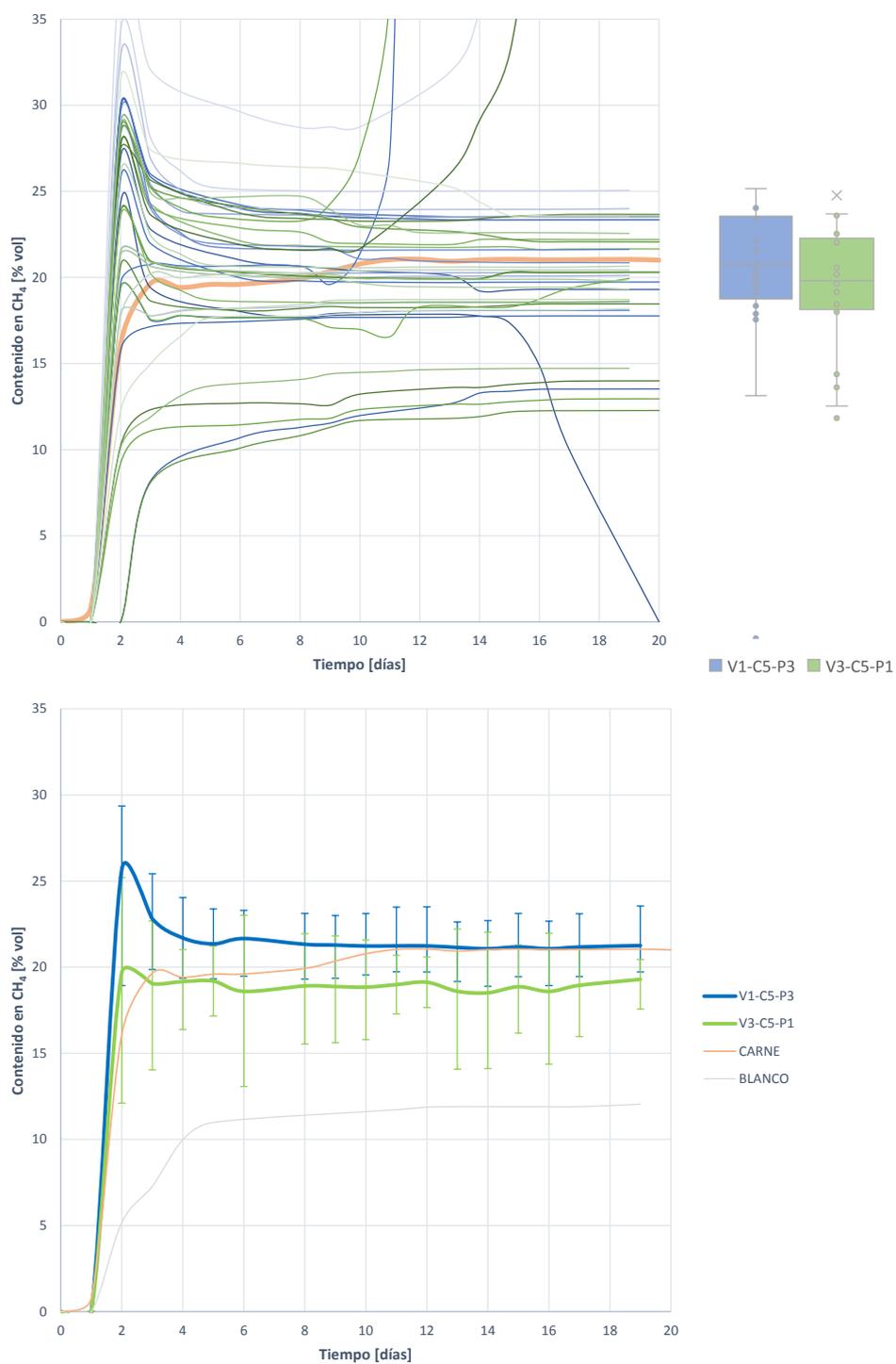


Figura 6.37: Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.4.4 Producción de hidrógeno

En la Figura 6.38 se presentan las curvas de generación de H_2 para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1, junto con los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio en la Tabla 6.47.

Tabla 6.47: Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

			σ	CV	ε
Producción bruta de hidrógeno	V1-C5-P3	0,566 ml_N	0,195	0,344	23,359 %
	V3-C5-P1	0,634 ml_N	0,167	0,264	20,120 %
	C	0,539 ml_N	0,266	0,493	36,425 %

Se observa que la velocidad de generación de hidrógeno es idéntica en las dos mezclas. Ambas alcanzan un máximo el mismo día, por lo que el desarrollo de las primeras fases ácidas es idéntico. Pero en la velocidad de eliminación de observa que:

- El H_2 de la mezcla V3-C5-P1 desaparece a un ritmo más lento que el de la mezcla con mayor contenido de P. Por ello **se confirma la acumulación más excesiva de AGVs en la mezcla con mayor adición de residuo V.**
- El H_2 permanece más tiempo en el caso de la mezcla V3-C5-P1, por lo que se confirma que, con mayor adición de residuo P la acumulación de AGVs se mantiene menos tiempo y es menos inhibitoria. De ahí la mayor generación de metano. **Queda así confirmada la reducción del efecto inhibitorio de los AGVs liberados por la mayor liberación de NA al añadir mayor cantidad de residuo P.**

Se realiza también un análisis ANOVA para determinar si, estadísticamente, existe diferencia entre las generaciones de hidrógeno para las mezclas estudiadas y la generación de hidrógeno para el residuo principal C. El efecto de mezcla si es notorio, no obstante no hay diferencia estadística entre la generación de hidrógeno de las diferentes mezclas.

6.2.4.5 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones que se extraen del análisis comparativo de la proporción de hidrógeno en el biogás para cada mezcla, son similares a las obtenidas con la generación de hidrógeno.

El contenido en hidrógeno del biogás para cualquiera de las mezclas es inferior al obtenido con la digestión del residuo principal C. Esto indica que el proceso se ha desarrollado con un efecto inhibitorio mayor en las mezclas que con el residuo por separado. La proporción de hidrógeno es superior en el caso de mayor adición de residuo V, sin embargo el proceso es más estable para la mezcla con mayor adición de P.

Existe una diferencia estadística entre la proporción de hidrógeno detectada en la digestión de mezclas y la digestión del residuo C. Sin embargo, el efecto de adición de más cantidad de V o de P no es estadísticamente notable en términos de proporción de hidrógeno en el biogás.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

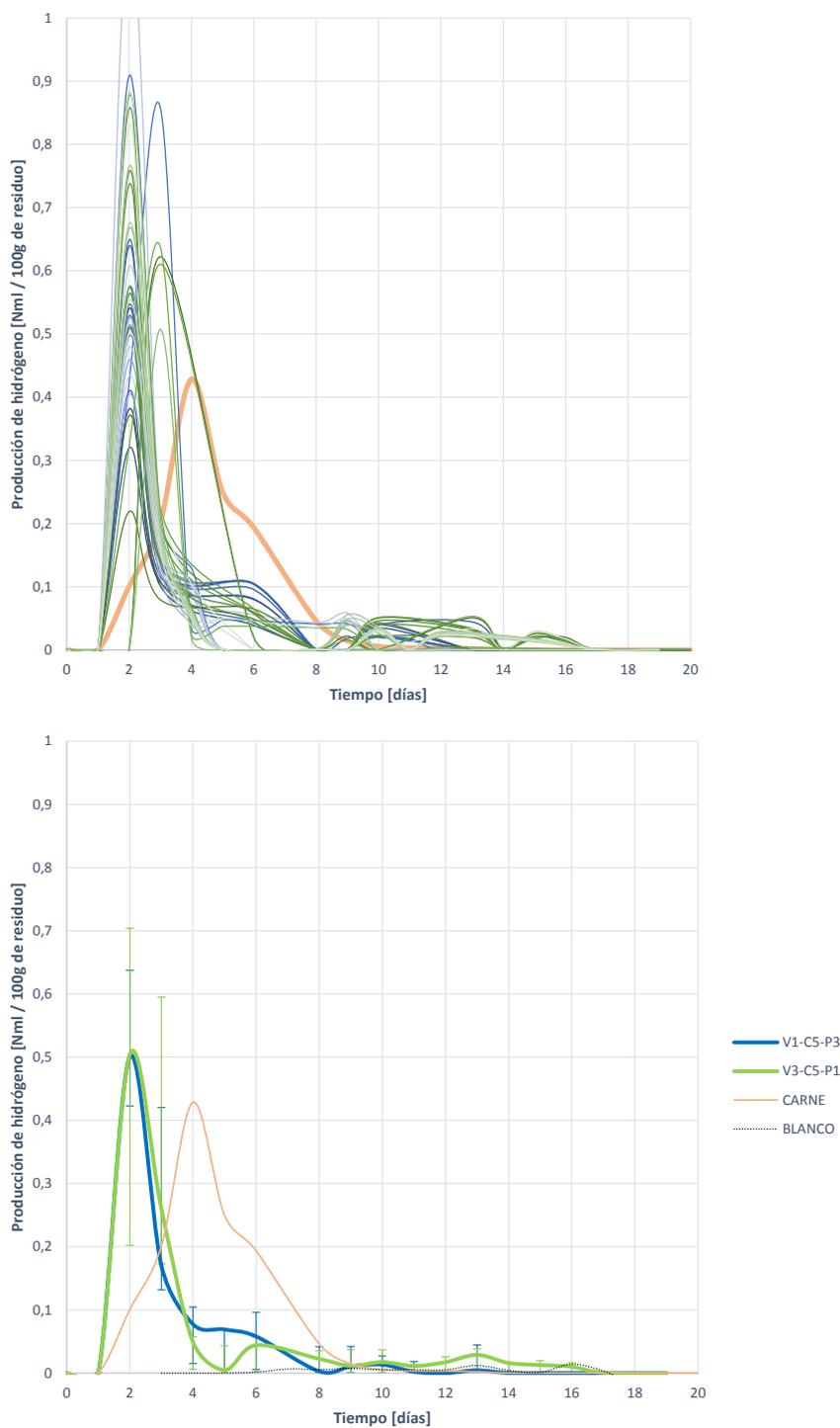


Figura 6.38: Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

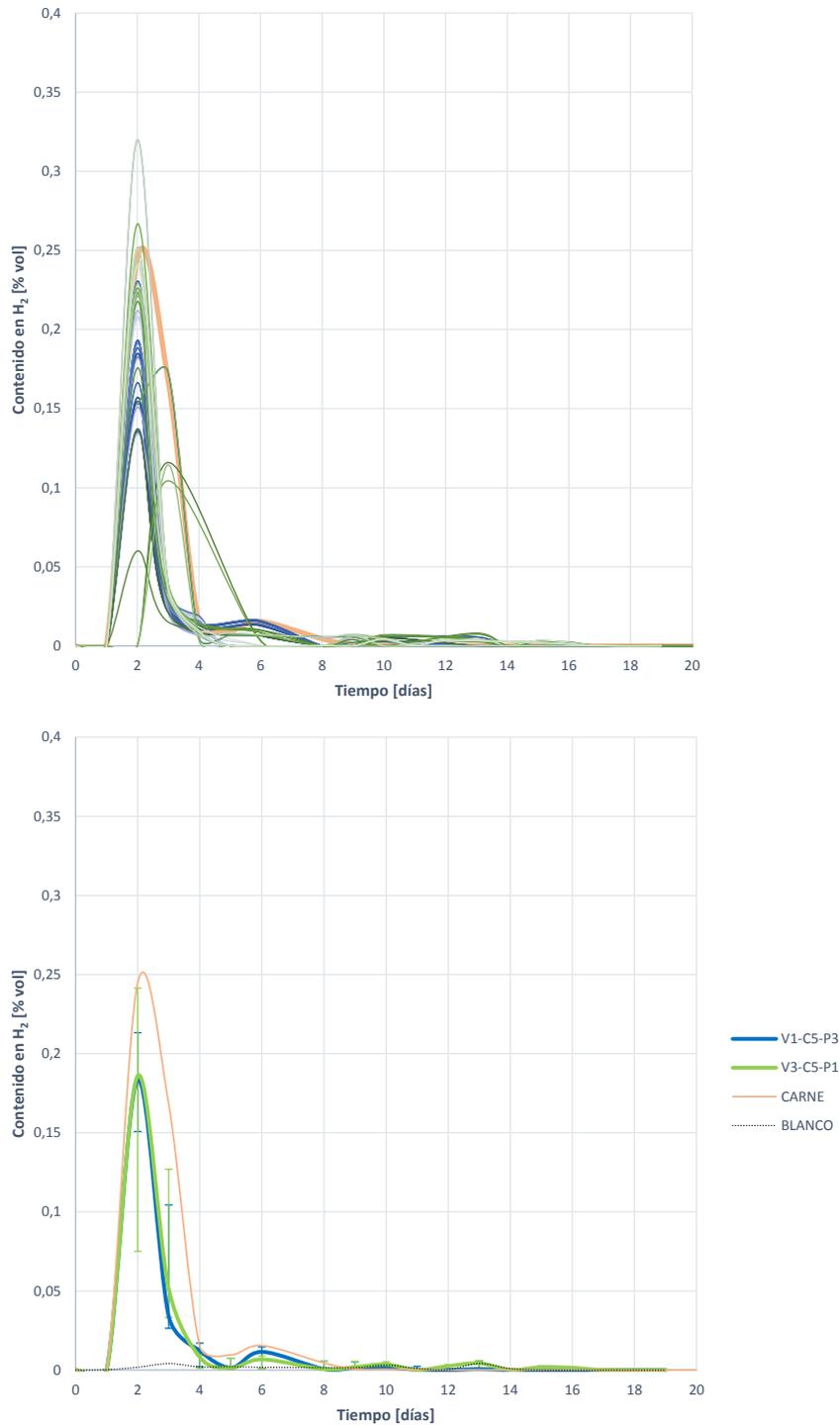


Figura 6.39: Comparativa entre las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Tabla 6.48: Comparativa de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1

Proporción de hidrógeno			σ	CV	ε
	V1-C5-P3	0,184 %	0,042	0,230	16,332 %
V3-C5-P1	0,202 %	0,063	0,315	25,339 %	
C	0,359 %	0,170	0,474	35,095 %	

6.2.4.6 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

De la comparación de los resultados de ajuste matemático, se extraen las conclusiones definitivas para la comparación del proceso de DA de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1. Los resultados se muestran en la Tabla 6.49.

Tabla 6.49: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de las mezclas V1-C5-P3 y V3-C5-P1. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).

			σ	ε
	Generación teórica de metano	V1-C5-P3	164,086 ml_N	45,643
V3-C5-P1		152,190 ml_N	47,280	24,176 %
C		249,386 ml_N	105,087	71,189 %
Constante de desintegración	V1-C5-P3	0,330 d^{-1}	0,060	14,015 %
	V3-C5-P1	0,283 d^{-1}	0,060	16,508 %
	C	0,133 d^{-1}	0,028	0,028 %
Generación máxima de metano	V1-C5-P3	171,150 ml_N	45,318	15,820 %
	V3-C5-P1	156,666 ml_N	46,988	22,417 %
	C	267,002 ml_N	104,452	65,298 %
Biodegradación del sustrato	V1-C5-P3	5,883 %	0,266	95,563 %
	V3-C5-P1	6,157 %	0,283	95,560 %
	C	3,527 %	0,402	0,272 %

En cuanto a la generación teórica de metano en función de la DQO eliminada, esta es mayor en el caso de la mezcla V1-C5-P3, es decir, con una adición mayor de P, además de ser menos dispersa, por lo que es de esperar un proceso más estable y con mayor proporción de metano, como así ocurre. No obstante las generaciones esperadas son similares. No obstante la generación esperada es menor que la del residuo C, por lo que **se corrobora la hipótesis de que, con las mezclas, se ha generado una inhibición más potente y no compensada, como ocurría en la DA del residuo C.**

Sobre la generación de metano máxima obtenida es superior en el caso de la mezcla V1-C5-P3, es decir, con una adición mayor de P. Ello vuelve a confirmar que el proceso es más estable y que el efecto de inhibición se ve más compensado y por tanto se obtiene mayor cantidad de metano.

La constante de desintegración es mucho mayor en ambas mezclas, siendo más rápida la desintegración de la mezcla con mayor contenido en P. Es decir, **una mayor adición de P acelera el proceso de hidrólisis y de desintegración de la MOP**, y por tanto se obtienen mayores cantidades de metano en menos tiempo.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

En términos de nivel de biodegradación de los sustratos. El efecto de mezcla ha sido muy positivo, se ha incrementado con respecto al residuo C, lo que corrobora el incremento de la velocidad de hidrólisis y desintegración. Además, por esta mayor desintegración, se produce una liberación excesiva de AGVs que confirma lo concluido en el desarrollo de los procesos de DA, especialmente en el caso de la mezcla V3-C5-P1. **El nivel de degradación al añadir mayor contenido de V es superior, y por tanto la liberación de AGVs más rápida y mayor, provocando acumulación e inhibición, con la ralentización de la metanogénesis antes que en el caso de la mezcla V1-C5-P3.**

6.2.5 Adición de grandes cantidades de otros residuos (V y C) al sustrato principal P

A continuación se pasa a estudiar el efecto de adición de distintas cantidades de residuos V y C a un sustrato principal P. Para ello se estudian las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5.

6.2.5.1 Mezcla V1-C3-P5

La mezcla de residuos V1-C3-P5 es aquella en la que, en 100 gramos de mezcla, se tienen 13 gramos de V, 33 gramos de C y 53 gramos de P. Por lo que se estudia como afecta la adición de una pequeña cantidad de V y una cantidad superior de C a la digestión del sustrato principal P.

La Tabla 6.50 muestra los resultados de caracterización de la mezcla V1-C3-P5, y del interior del digestor en el que se digieren 100 gramos de mezcla V1-C3-P5 junto con 300 ml de fango UASB antes y después de finalizar el proceso de digestión. Analizar estos resultados permite extraer una serie de conclusiones que, junto con el análisis de curvas, ayuda a comprender el proceso global de la DA.

Una vez han finalizado los 20 días de ensayo, la humedad se reduce un -3,302 %, los ST un -23,895 % y los SV experimentan una gran reducción del -63,171 %. Esta gran reducción de volátiles es un primer indicador de que la degradación de la MO contenida en los SV ha ocurrido, y por tanto la DA se ha producido.

La DQO es otro parámetro indicativo sobre la evolución del proceso. Inicialmente la DQO total se situaba en 184,53 *mg O₂/ml*, y transcurridos los 20 días de ensayo se reduce tan solo un -0,549 %. Esto indica que se ha eliminado parte de la DQO, por lo que se ha producido degradación anaerobia, pero en muy poca cantidad, por lo que probablemente se obtengan bajos contenidos en metano y un nivel de degradación muy reducido. La DQO soluble experimenta una reducción mayor del -55,280 %, por lo que se asume que la mayor parte de la degradación viene de la MO directamente accesible, y es de esperar que la hidrólisis no se haya desarrollado en profundidad, quedando gran parte de la MO sin digerir.

Atendiendo a los cambios en el contenido en nitrógeno, el NTK se incrementa un 3,908 %. mientras que el NO se reduce en un -20,362 % por la degradación de las proteínas, el NA aumenta un 99,032 %, fruto de la liberación del nitrógeno contenido en las proteínas, y el ya naturalmente presente que se degradan hacia el amonio. El nivel de NA final es superior al límite de efecto buffer o tampón (2 g/l), por lo que es de esperar una acumulación de NA, que probablemente cree ralentización de la metanogénesis, inhibición e incremento del pH.

En cuanto al pH, inicialmente se sitúa en valores neutros, pero al finalizar el ensayo se incrementa hasta un valor de 8,1, que probablemente indique que se ha producido acumulación de NA y su consecuente inhibición. La AT desciende un -30,325 %, por lo que la mezcla se vuelve más sensible a cambios de pH. Esto es indicativo de que se han producido a lo largo del proceso incrementos de pH, y la hipótesis de acumulación de NA cobra fuerza. La AI sufre un descenso notable del -43,375 %, indicando sensibilidad a cambios de pH por acumulación de AGVs y su posible acumulación, cuyo efecto se vería relativamente reducido por la acumulación de NA.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

Tabla 6.50: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V1-C3-P5, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Mezcla V1-C3-P5	Ppal. P		V1-C3-P5 + F	V1-C3-P5 + F		
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	65,76	77,50		87,21		84,33	
ST [% _{bh}]	34,24	22,50	→	12,68	↔	9,65	
SV [% _{bh}]	31,81	19,49		11,73		4,32	
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	22,26	1,30		6,01			
Proteínas (P) [% _{bh}]	13,69	18,60	→	3,84			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	1,35	0,25		0,74			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [<i>mg O₂/g - ml</i>]	431,62	239,30		184,53		183,52	
DQOf [<i>mg O₂/g - ml</i>]	30,18	35,69	→	36,36	↔	16,26	
Solubilidad [%]	6,99	14,91		19,70		8,86	
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [<i>mg N/g - ml</i>]	25,04	34,41		7,72		8,02	
NA [<i>mg N/g - ml</i>]	28,12	4,65	→	1,57	↔	3,12	
NO [<i>mg N/g - ml</i>]	22,23	29,76		6,15		4,90	
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	6,20	6,12		7,15		8,1	
AT [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	16,18	25,41	→	10,71	↔	7,43	
AP [<i>mg CaCO₃/g - ml</i>]	5,16	8,12		5,20		4,31	
AI [<i>mg CaCO₃/g -</i>]	11,02	17,26		5,51		3,12	
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	38,85	24,61		18,08			
H [% _{bs}]	8,85	8,08		8,95			
N [% _{bs}]	4,22	6,94	→	2,70			
S [% _{bs}]	0,35	0,59		0,22			
Ratio C/N	9,21	3,55		6,69			

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Con todo lo anterior se pasa a estudiar el proceso de degradación desde el punto de vista de generación de gas, metano, hidrógeno y la proporción de estos últimos en el biogás.

6.2.5.1.1 Producción de biogás

La Figura 6.40 y la Tabla 6.51 muestran las curvas de biodegradación obtenidas durante los ensayos BMP, y los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Tabla 6.51: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla VI-C3-P5

		σ	CV	ε
Generación bruta de biogás	808,104 ml_N	91,418	0,120	6,993 %

Como se observa, la generación de biogás comienza el día 1 en algunos casos, algo antes en determinados ensayos. La cantidad de biogás producida se incrementa rápidamente hasta estabilizarse en torno al día 4-5. A partir del día 9 sufre un ligero incremento, creciendo la cantidad de gas generada hasta el día 15-16, en el que se estabiliza en 808,104 ($\pm 6,993\%$) ml_N de biogás generados.

Dos de los ensayos resultan fallidos, pero como puede apreciarse, tanto en la Figura 6.40 como a través de los estadísticos descriptivos, la convergencia es bastante grande. De hecho, el análisis ANOVA realizado permite asumir igualdad de medias entre las curvas, por lo que se puede realizar un análisis a través de la curva media.

Comparando la generación de biogás obtenida, con la esperada en cuanto a la proporción de cada residuo, el resultado ha sido un -17,625 % inferior, por lo que no se puede asumir efecto sinérgico en la mezcla. Sin embargo si existe un incremento del 5,085 % en la generación de biogás si se compara con la del residuo P.

La velocidad de generación de biogás es más rápida que la esperada y que la obtenida para el residuo unitario P, por lo que, aunque no exista sinergia en cuanto a la mezcla de sustratos, si ha resultado positiva en términos de incremento de velocidad de proceso.

La parada en la generación de gas el día 5 con la reanudación posterior el día 9, puede atender a una inhibición reanudada o a una digestión en dos fases. Para ello es necesario acudir a un análisis del resto de variables del proceso, como la generación de metano o hidrógeno y su proporción.

6.2.5.1.2 Producción de metano

La Figura 6.41 y la Tabla 6.52 muestran las curvas de generación de metano obtenidas durante los ensayos BMP, y los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Tabla 6.52: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla VI-C3-P5

		σ	CV	ε
Generación bruta de metano	128,575 ml_N	20,453	0,159	12,691 %

La forma de las curvas es similar a la de las curvas obtenidas de producción de biogás. El metano comienza a generarse en todos los casos el día 1 (aunque el biogás aparece antes del día 1), creciendo

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

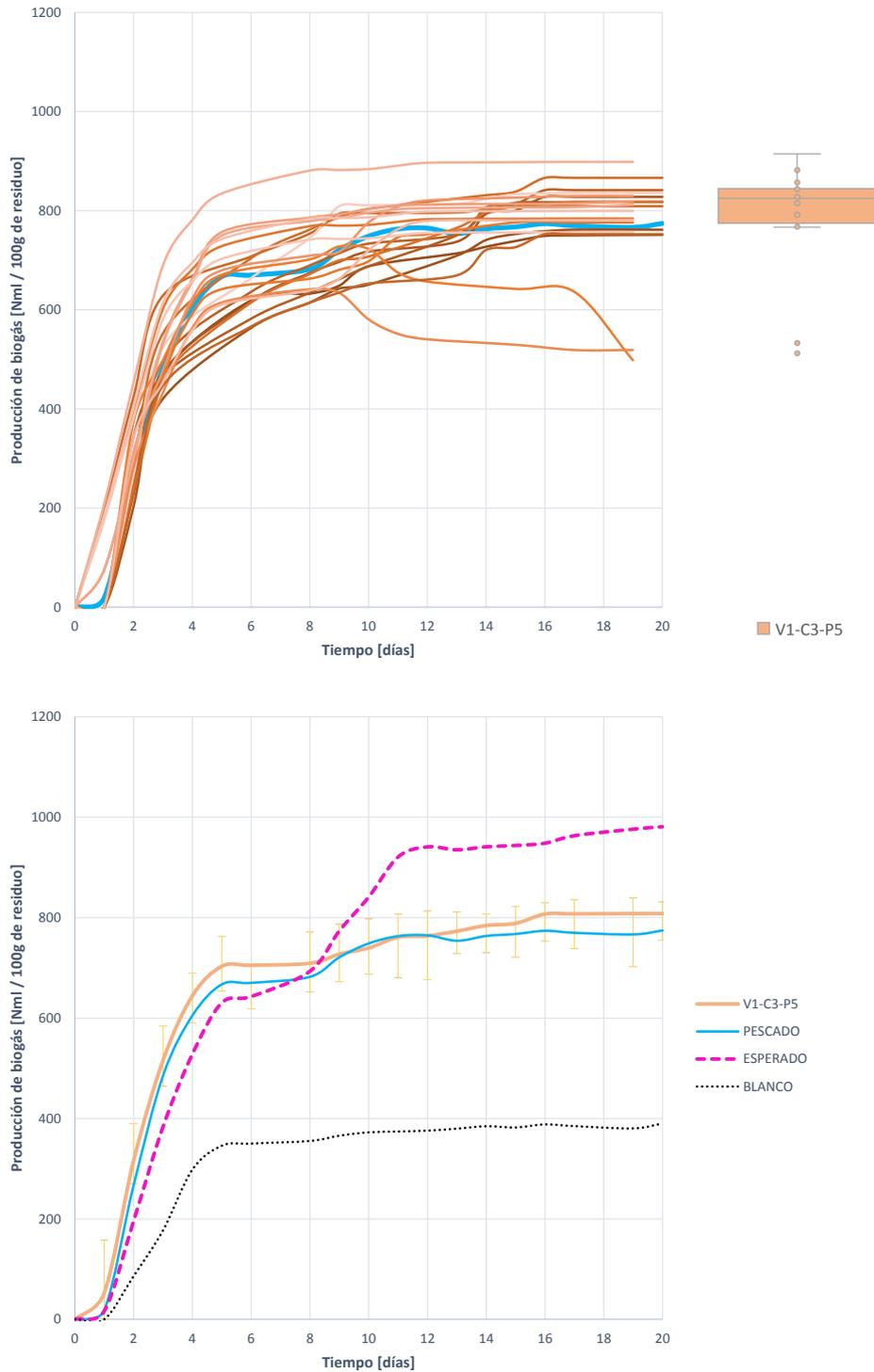


Figura 6.40: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

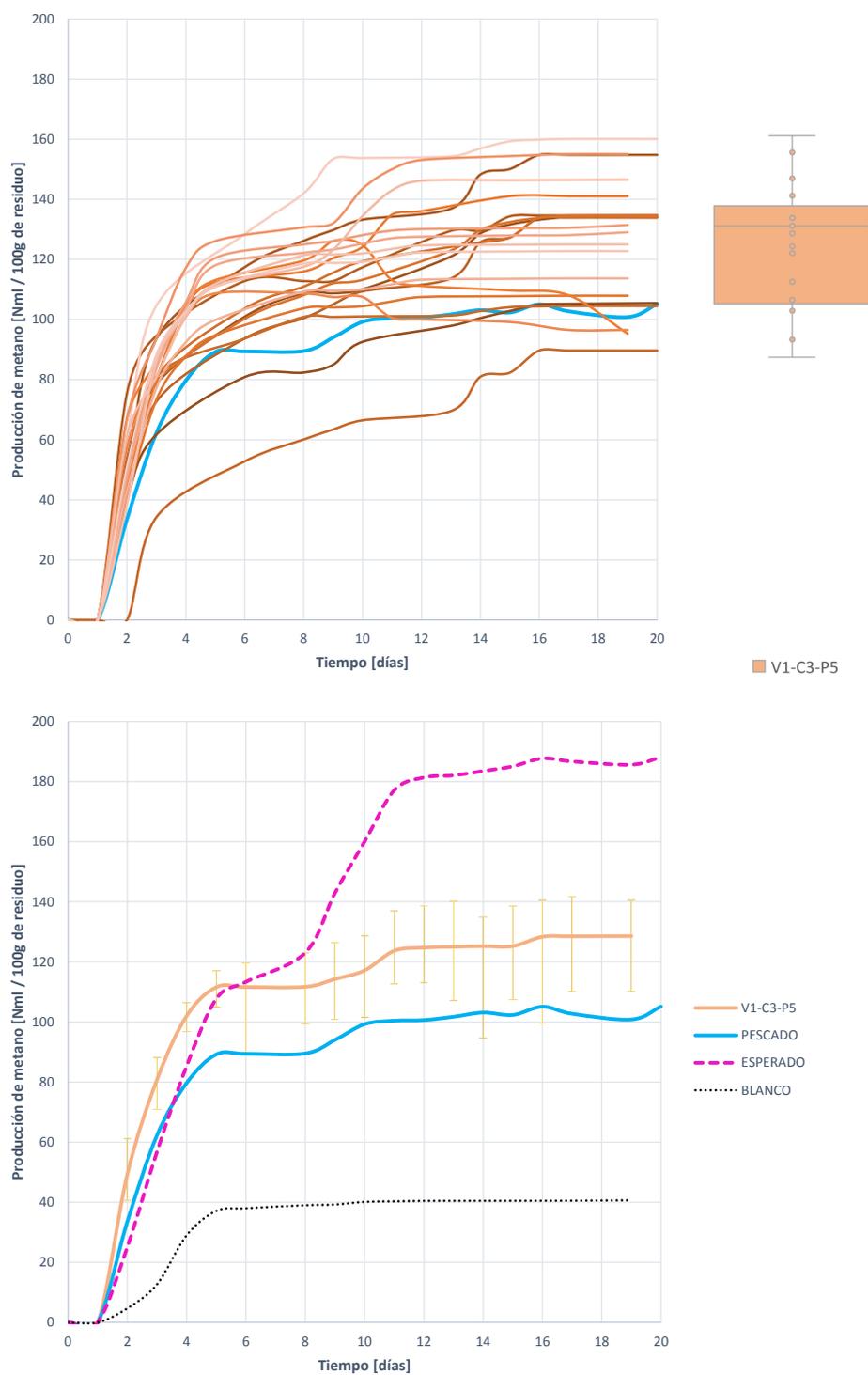


Figura 6.41: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

rápidamente hasta el día 3-5 en el que la generación de metano se detiene para reanudarse el día 8-9 y alcanzar una generación máxima de $128,575 (\pm 12,691 \%) ml_N$ de metano al digerir 100 gramos de mezcla V1-C3-P5.

Dos de los ensayos resultan fallidos, pero como puede apreciarse, tanto en la Figura 6.41 como a través de los estadísticos descriptivos, la convergencia es bastante grande. De hecho, el análisis ANOVA realizado permite aceptar la hipótesis nula de igualdad de medias entre las curvas, por lo que se puede realizar un análisis a través de la curva media.

Comparando la generación obtenida con la esperada, resulta un $-31,585 \%$ inferior, por lo que se asume que no existe sinergia, y que probablemente ha ocurrido algún tipo de inhibición. Con respecto a la generación de metano para el residuo P, el efecto de mezcla ha sido positivo al incrementarse un 24.83% . Sin embargo el efecto de mezcla no ha sido suficiente para detener la gran inhibición por NA que ocurre al digerir P, y que, de momento, parece que se mantiene en el caso de la mezcla V1-C3-P5.

La rapidez de la metanogénesis es muy grande en la primera parte de la curva, siendo superior a la esperada y a la del residuo P, por lo que si se puede asumir un incremento en la velocidad del proceso. Sin embargo, la primera ralentización de la metanogénesis se mantiene más tiempo y al reanudarse, la velocidad es inferior a la esperada.

Será necesario un estudio más detallado de la generación de H_2 e incluso de los cambios de pH para estudiar el tipo de inhibición o ralentización que se produce.

6.2.5.1.3 Contenido en metano del biogás generado

La Figura 6.42 muestra las curvas de desarrollo de la proporción de metano en el biogás y la Tabla 6.53 los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

Se observa que el metano se detecta el primer día y comienza un crecimiento muy rápido hasta el día 2. En ese momento decrece la proporción de metano en el biogás, para mantenerse constante a partir del día 3 en un contenido de metano en el biogás de $15,864 (\pm 11,5197 \%) \%$.

Esta ligera disminución del contenido en metano en el día 2 y la rápida estabilización vuelve a confirmar la hipótesis de que existe algún tipo de variación en el proceso, bien sea por una inhibición que se controla (como en el caso de la digestión de C) o por una digestión en dos fases (como durante la DA de V). Para confirmarlo será necesaria acudir a otro tipo de estudios, como la evolución del H_2 .

Tabla 6.53: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C3-P5

		σ	CV	ε
Proporción de metano	15,864 %	2,249	0,141	11,519 %

Al comparar el contenido en metano en el biogás generado por la digestión de la mezcla V1-C3-P5 con el contenido en metano del biogás generado por el residuo principal P, el efecto es positivo, al incrementarse en un $17,511 \%$. Sin embargo, con respecto al contenido en metano esperado, este es un $-13,656 \%$ inferior, por lo que no se puede asumir que exista sinergia en la mezcla de componentes.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

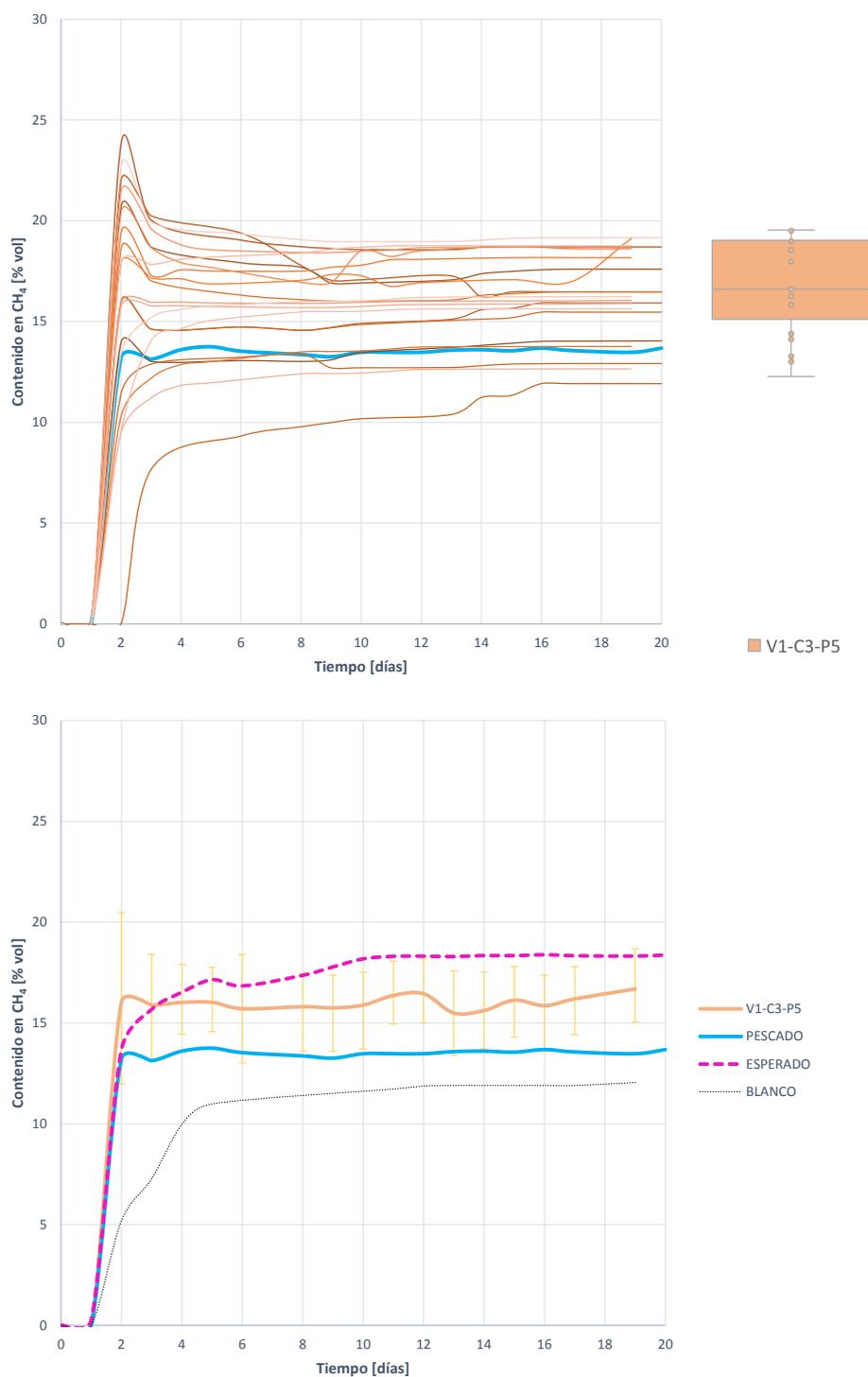


Figura 6.42: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

El contenido en metano sigue siendo muy inferior al 60 %, por lo que puede existir algún tipo de inhibición o un bajo nivel de degradación de la mezcla, que será estudiada en epígrafes posteriores.

La Tabla 6.53 muestra los estadísticos descriptivos obtenidos para la proporción de metano en el biogás. Se trata de una serie de datos convergente, y pese a que dos de los ensayos han resultado fallidos, se puede asumir que, estadísticamente, todas las curvas son iguales y pueden estudiarse a través de la curva media, representada en la Figura 6.42, de acuerdo a lo obtenido en el análisis ANOVA de las curvas.

6.2.5.1.4 Producción de hidrógeno

Las curvas de generación de hidrógeno resultantes de los ensayos BMP se representan en la Figura 6.43. Así mismo se aporta la curva de producción media, comparada con la generación media del sustrato principal P incluida la curva de generación de hidrógeno esperada. En la Tabla 6.54 se muestran los estadísticos descriptivos más relevantes para la generación de hidrógeno en el caso de estudio.

Tabla 6.54: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V1-C3-P5

	σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,613 ml_N	0,175	0,286 22,946 %

La producción de hidrógeno comienza el día 1, alcanzado un máximo el día 2 con valor de 0,613 ($\pm 22,946\%$) ml_N . A partir del segundo día, y hasta el día 3, comienza a desaparecer el hidrógeno, signo de que tanto la hidrólisis como las fases ácidas han ocurrido y se desarrolla la metanogénesis hidrogenotrófica.

El día 3, la eliminación de hidrógeno se ralentiza y se detiene el día 4 hasta el 8, en el que vuelve a acelerarse y desaparece por completo en torno al día 10. Esto es **signo de una inhibición en la metanogénesis hidrogenotrófica, que ocurre el día 3, y se intensifica el día 4**. Por las características del sustrato, y de los análisis llevados a cabo antes y después del ensayo BMP, se podría tratar de una inhibición por acumulación previa de AGVs (atendiendo a la disminución de la AI) que posteriormente se reanuda por el efecto buffer o tampón que ejerce el NA liberado durante la DA. No obstante la reanudación de la DA es demasiado lenta, al perdurar el H_2 hasta el día 11, por lo que se puede asumir que el exceso de NA provoca efecto buffer inicialmente para reducir la acidificación acumulada por la degradación del sustrato C, para acabar ralentizando enormemente el proceso. Para corroborarlo se debe acudir a un estudio más minucioso de la generación, junto con la evolución del pH.

La generación de hidrógeno, comparada con la del sustrato principal P, es mucho más rápida, en aparición y en reducción. Por lo que con respecto a la degradación del residuo P, el efecto de la mezcla es muy positivo en términos de desarrollo de la hidrólisis y el resto de reacciones. Incluso al compararse con la generación esperada, la curva es mucho más rápida, por tanto la velocidad del proceso es mayor de lo previsto.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

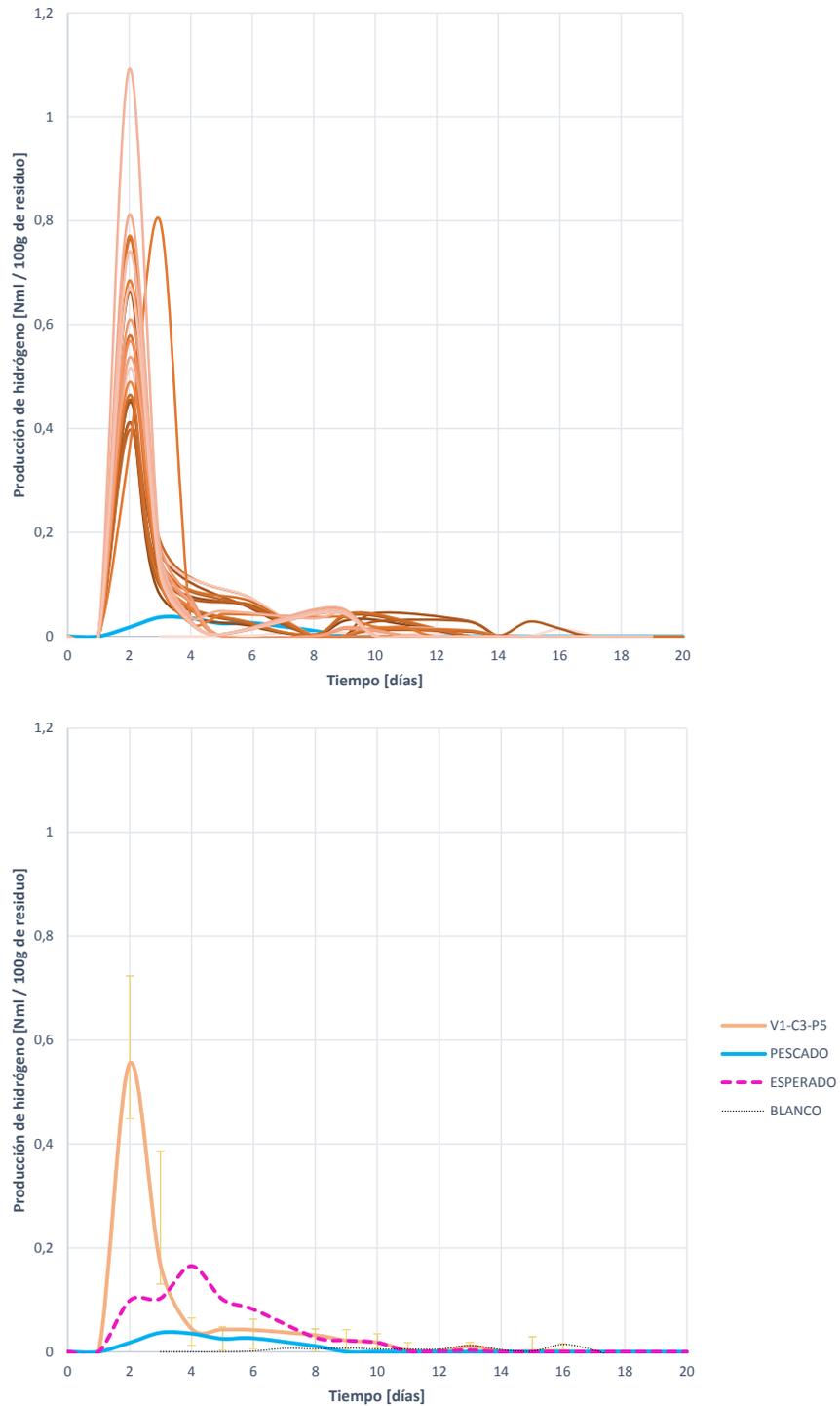


Figura 6.43: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.5.1.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado

En cuanto al contenido en hidrógeno del biogás generado durante la degradación de la mezcla V1-C3-P5, como se observa en la Figura 6.44, comienza a incrementarse desde el día 1, alcanzando el máximo el día 2, reduciéndose a partir de ahí a diferentes velocidades hasta que desaparece por completo el día 11.

La larga permanencia del contenido en hidrógeno denota una inhibición de la fase metanogénica que se prolonga a lo largo del tiempo. Para determinar el tipo de inhibición, deberá contrastarse con un análisis conjunto de la generación de cada gas y el desarrollo del pH.

Tabla 6.55: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V1-C3-P5

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,187 %	0,034	0,182	10,176 %

El contenido máximo de H_2 se da el día 2, con un valor de 0187 ($\pm 10,176\%$) %, como se muestra en la Tabla 6.55. Pese a la diferencia aparente entre curvas, el análisis ANOVA realizado permite asumir todas las curvas iguales a la curva media.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

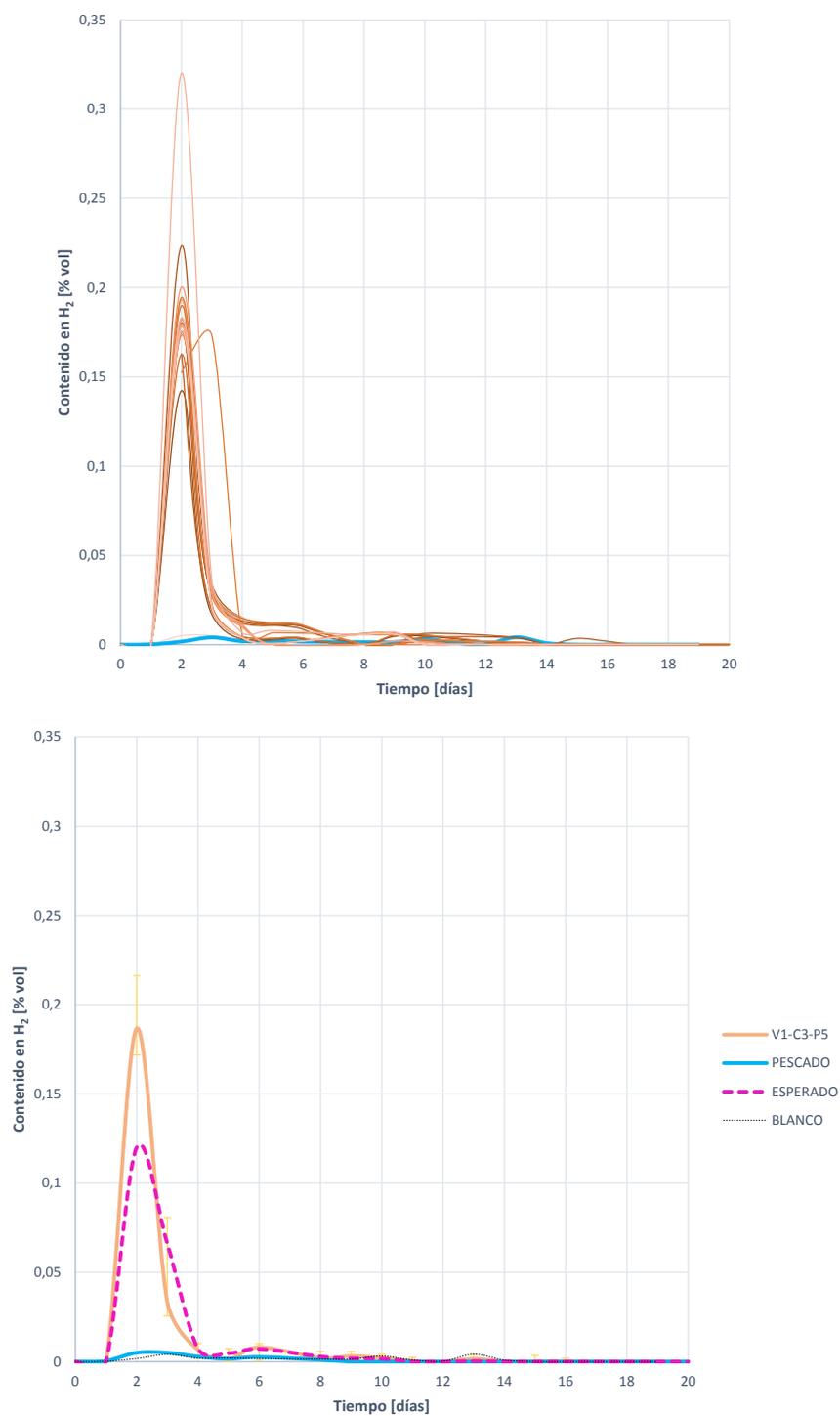


Figura 6.44: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V1-C3-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.5.1.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión de la mezcla V1-C3-P5

En la Figura 6.45 se representan las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, junto con la de desarrollo del pH. Con ellas se permite analizar en profundidad el desarrollo de la DA y de las posibles inhibiciones.

- Existe una primera fase de retardo en la que no se aprecia generación de metano e hidrógeno entre los días 0 y 1. No obstante si se presenta una ligera generación de biogás. Por ello se asume que la etapa de hidrólisis y desintegración ocurre en este periodo.
- A partir del día 1 comienza la generación de metano e hidrógeno. Entre los días 1 y 2 comienza una rápida generación de H_2 que coincide con un primer rápido incremento de la generación de metano y biogás. Además se produce una acidificación por efecto de la acidogénesis y metanogénesis.
- Concluido el día 3, el pH se recupera rápidamente, por lo que se puede descartar la acumulación de AGVs, al continuar incrementándose la generación de metano y de biogás, pero a un ritmo más lento la del metano.
- En los días posteriores, cuando el H_2 ha desaparecido casi por completo, el pH crece progresivamente, y coincide con una ralentización en la eliminación de H_2 y en la generación de metano.
- La eliminación de H_2 se ralentiza enormemente a partir del día 5, coincidiendo con el incremento progresivo del pH. Por ello se asume que se ralentiza la metanogénesis por efecto de una acumulación de NA que lleva asociado un incremento progresivo del pH.
- Finalmente el H_2 desaparece por completo el día 11, se produce un pequeño *remonte* en la generación de metano y biogás, coincidiendo con un periodo de pH constante, para posteriormente acabar estabilizándose.

Por todo ello se puede asumir que **existe una inhibición por acumulación de NA, propia de la degradación del sustrato P. Además, al añadirse una cantidad importante de residuo C, se propicia una acumulación de AGVs, que se ve neutralizada en parte por la acción del NA.** Es decir, **en este caso, la acumulación de AGVs, ha resultado positiva al neutralizar parcialmente la acumulación excesiva de NA**, permitiendo obtener valores más elevados que si se hubiese desarrollado por completo la acumulación de NA, como sucede en el caso P.

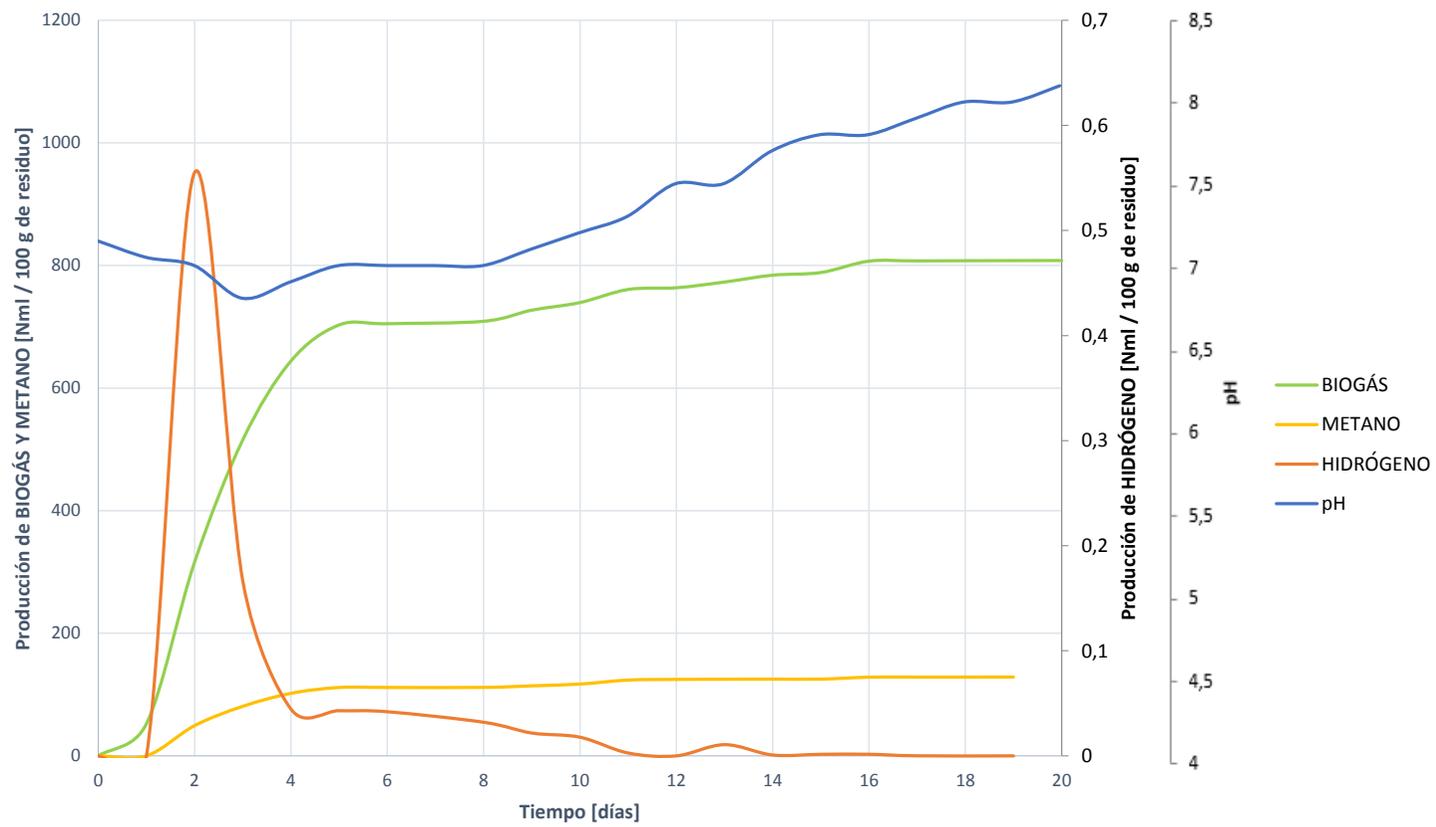


Figura 6.45: Evolución del proceso de digestión de la mezcla VI-C3-P5. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.5.1.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.56 permiten desarrollar una serie de conclusiones más concretas sobre el desarrollo del proceso de digestión.

Tabla 6.56: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V1-C3-P5 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V1-C3-P5	132,354 ml_N	33,559	16,752 %
	P	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V1-C3-P5	0,293 d^{-1}	0,069	18,456 %
	P	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V1-C3-P5	128,575 ml_N	33,357	15,563 %
	P	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V1-C3-P5	7,775 %	0,249	9,584 %
	P	15,219 %	1,824	10,430 %

La generación teórica de metano esperada se estima en 132,354 ($\pm 16,752$ %) ml_N de metano por cada 100 gramos de digestión de mezcla V1-C3-P5, quedando por debajo de la esperada para el residuo P. En el residuo P esto era indicador de una fuerte inhibición por acumulación de NA. En este caso existe inhibición de NA, pero en mucha menor medida por su similitud con la generación máxima obtenida de metano. Esta se sitúa en 128,575 ($\pm 15,563$ %) ml_N de metano por cada 100 gramos de mezcla V1-C3-P5 digeridos. Es ligeramente superior a la generación obtenida por el residuo P, aunque muy similar.

La constante de desintegración se sitúa en 0,293 ($\pm 18,456$ %) d^{-1} , siendo un 51 % superior a la del sustrato principal P. Por ello, se puede concluir que la hidrólisis y al desintegración es más rápida con la mezcla de residuos que con la digestión de cada residuo por separado, por lo que se corrobora la mejora en co-digestión de la hidrólisis y su velocidad.

La biodegradabilidad se estima en un 7,775 ($\pm 9,584$ %) %, decayendo con respecto a la del residuo P. Probablemente se deba a la degradación más rápida y más accesible de los otros sustratos añadidos. Esta baja biodegradabilidad ayuda a contener la liberación excesiva de NA, y por tanto a su acumulación e inhibición.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

6.2.5.2 Mezcla V3-C1-P5

La mezcla V3-C1-P5 es aquella en la que, en 100 gramos de mezcla, existen 33 gramos de V, 13 gramos de C y 53 gramos de P. Por lo que se estudia como afecta la adición de una pequeña cantidad de C y una cantidad superior de V a la digestión del sustrato principal P.

La Tabla 6.57 presenta los resultados de caracterización de la mezcla V3-C1-P5, y del contenido del digestor en el que se digieren 100 gramos de mezcla de residuos junto con el fango UASB antes y después de finalizar los ensayos BMP. Analizar estos resultados permite extraer conclusiones para comprender mejor el desarrollo de la DA, junto con el estudio de las curvas.

Tabla 6.57: Resultados de caracterización para los test BMP de la mezcla V3-C1-P5, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Mezcla V3-C1-P5	Ppal. P		V3-C1-P5 + F	V3-C1-P5 + F
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	75,80	77,50		87,93	85,21
ST [% _{bh}]	24,19	22,50	→	10,31	~
SV [% _{bh}]	21,91	19,49		9,15	4,13
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	9,32	1,30		2,66	
Proteínas (P) [% _{bh}]	11,94	18,60	→	3,36	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	3,12	0,25		1,21	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g – ml]	296,57	239,30		151,01	183,52
DQOf [mg O ₂ /g – ml]	35,26	35,69	→	37,62	~
Solubilidad [%]	11,88	14,91		24,91	8,86
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g – ml]	21,72	34,41		6,90	7,25
NA [mg N/g – ml]	11,94	4,65	→	1,50	~
NO [mg N/g – ml]	19,07	29,76		5,39	4,99
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	5,82	6,12		7,04	7,85
AT [mg CaCO ₃ /g – ml]	16,26	25,41	→	10,87	~
AP [mg CaCO ₃ /g – ml]	4,66	8,12		5,18	4,25
AI [mg CaCO ₃ /g –]	11,60	17,29		5,69	4,12
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	33,06	24,61		16,62	
H [% _{bs}]	7,92	8,08		8,73	
N [% _{bs}]	4,39	6,94	→	2,76	
S [% _{bs}]	0,35	0,59		0,23	
Ratio C/N	7,52	3,55		6,02	

Una vez han finalizado los 20 días de ensayo, la humedad se ha reducido un -5,037 %, los ST

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

un -12,803 % y los SV experimentan una gran reducción del -54,863 %. Estas reducciones son ligeramente más elevadas que las registradas para la mezcla V1-C3-P5, por lo que se puede entender que, en función de estos datos, el desarrollo de la DA parece que ha sido más completo.

En cuanto a los valores de DQO y sus cambios, transcurridos los 20 días de ensayo se reduce tan solo un -0,721 %. Esto indica que se ha eliminado parte de la DQO, por lo que se ha producido degradación anaerobia, pero en una cantidad muy pequeña. Probablemente se obtengan bajos contenidos en metano y un nivel de degradación reducido. La DQO soluble experimenta una reducción mayor del -69,404 %, por lo que se asume que la mayor parte de la degradación viene de la MO directamente accesible y ya solubilizada, quedando gran parte de la MO sin digerir en forma encapsulada o particulada.

Atendiendo a los cambios en el contenido en nitrógeno, el NTK se incrementa un 5,071 %, mientras que el NO se reduce en un -7,441 % por la degradación de las proteínas. El NA aumenta un 49,777 %, fruto de la liberación del nitrógeno contenido en las proteínas, y el ya naturalmente presente, que se degrada hacia el amonio. El nivel de NA final es ligeramente superior al límite de efecto buffer o tampón (2 g/l), por lo que es de esperar una acumulación de NA, pero no excesiva, que ralentizará el proceso de metanogénesis y provocará un aumento del pH en el reactor.

El pH inicialmente se sitúa en valores neutros, pero al finalizar el ensayo se incrementa hasta un valor de 7,85. Este incremento, unido al alto contenido en NA, probablemente indique que se ha producido acumulación de NA y su consecuente inhibición. En términos de alcalinidad, la AT desciende un -22,999 %, por lo que la mezcla se vuelve más sensible a cambios de pH. Esto es indicativo de que se han producido a lo largo del proceso incrementos de pH, y la hipótesis de acumulación de NA se refuerza. La AI sufre un descenso del -27,592 %, indicando sensibilidad a cambios de pH por acumulación de AGVs y su posible acumulación, lo cual es lógico ya que se añade una cantidad importante de residuo V, propenso a la liberación de AGVs. La alcalinidad debida a bicarbonatos se reduce un -17,953 %.

Con todo lo anterior se pasa a estudiar el proceso de degradación desde el punto de vista de generación de biogas, metano, hidrógeno y la proporción de estos dos últimos en el primero.

6.2.5.2.1 Producción de biogás

La Figura 6.46 y la Tabla 6.58 representan todas las curvas de biodegradación o generación de biogás obtenidas durante los ensayos BMP, y los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Tabla 6.58: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de biogás por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5

		σ	CV	ε
Generación bruta de biogás	818,400 ml _N	409,935	0,494	30,073 %

Como puede apreciarse, la generación de biogás comienza el día 1, siendo nula desde el día 0 al 1, por lo que se asume que la etapa de hidrólisis y al desintegración ocurre en las primeras 24 horas. La producción comienza incrementándose rápidamente hasta el día 5, en el que se ralentiza

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

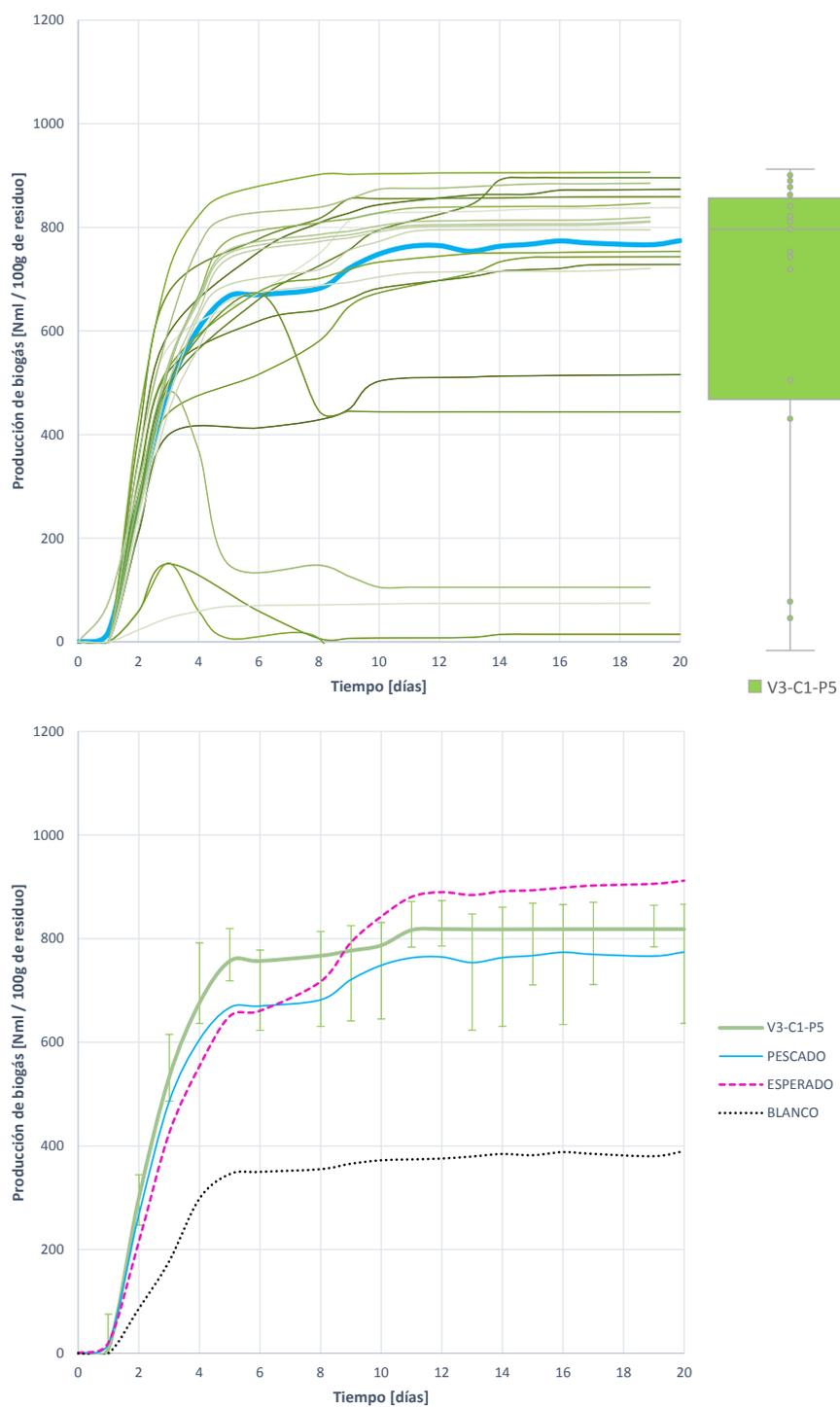


Figura 6.46: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

enormemente. El día 9 se reanuda ligeramente para estabilizarse el día 10 en una generación de 818,400 ($\pm 30,073\%$) ml_N de biogás generados por 100 gramos de mezcla de residuos.

Cuatro de los ensayos resultan fallidos y la dispersión entre las curvas es ligeramente superior a la obtenida en otros ensayos, como se aprecia tanto en la Figura 6.46 como a través de los estadísticos descriptivos. Sin embargo, el análisis ANOVA realizado permite asumir igualdad de medias entre las curvas, por lo que, estadísticamente se pueden asumir equivalentes y se puede realizar un análisis a través de la curva media.

Al comparar la generación de biogás obtenida para la digestión de la mezcla V3-C1-P5, con la esperada, esta es un -10,262 % inferior respecto a la esperada. Por ello no puede asumirse que exista un efecto sinérgico en la mezcla de residuos. Sin embargo, el efecto de adición de V y C a P resulta positivo, ya que se produce un incremento del 6,424 % con respecto a la generación unitaria de P.

La velocidad de generación de biogás es más rápida que la esperada y que la obtenida para el residuo unitario P, por lo que, aunque no exista sinergia en cuanto a la mezcla de sustratos, sí resulta positiva la mezcla en términos de velocidad de degradación o hidrólisis. No obstante resulta necesario recurrir a un análisis más exhaustivo de las curvas y al ajuste matemático para determinar con precisión la constante de desintegración de la cinética de reacción.

La parada en la generación de gas el día 5 con la reanudación posterior el día 9, puede entenderse como una inhibición que acaba solventándose, por ejemplo por acumulación de AGVs o NA, o por una digestión en dos fases, por ejemplo. Una vez más resulta necesario acudir al estudio de la generación de metano e hidrógeno para comprender el proceso.

6.2.5.2.2 Producción de metano

La Figura 6.47 y la Tabla 6.59 muestran las curvas de generación de metano resultantes de los ensayos BMP, y los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Tabla 6.59: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de metano por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5

		σ	CV	ε
Generación bruta de metano	162,773 ml_N	8,608	0,483	34,151 %

La forma de las curvas es similar a la de las curvas de biodegradabilidad obtenidas. El metano comienza a generarse el día 1, al igual que el biogás, creciendo rápidamente hasta el día 4-5 en el que la generación de metano se detiene para reanudarse el día 7-8 y alcanzar una generación máxima de 162,773 ($\pm 34,141\%$) ml_N de metano el día 11.

La dispersión de las curvas es importante, sin embargo, el análisis ANOVA realizado, permite aceptar la hipótesis nula de igualdad de medias entre las curvas, por lo que se puede realizar un análisis a través de la curva media de generación de metano.

Comparando la generación obtenida con la esperada, resulta un -17,765 % inferior, por lo que se asume que no existe sinergia en términos de producción de metano con la mezcla de residuos, y que probablemente ha ocurrido algún tipo de inhibición. Comparando con la producción de metano para el residuo P, el efecto de mezcla ha sido positivo al incrementarse enormemente en un 58,032 %.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

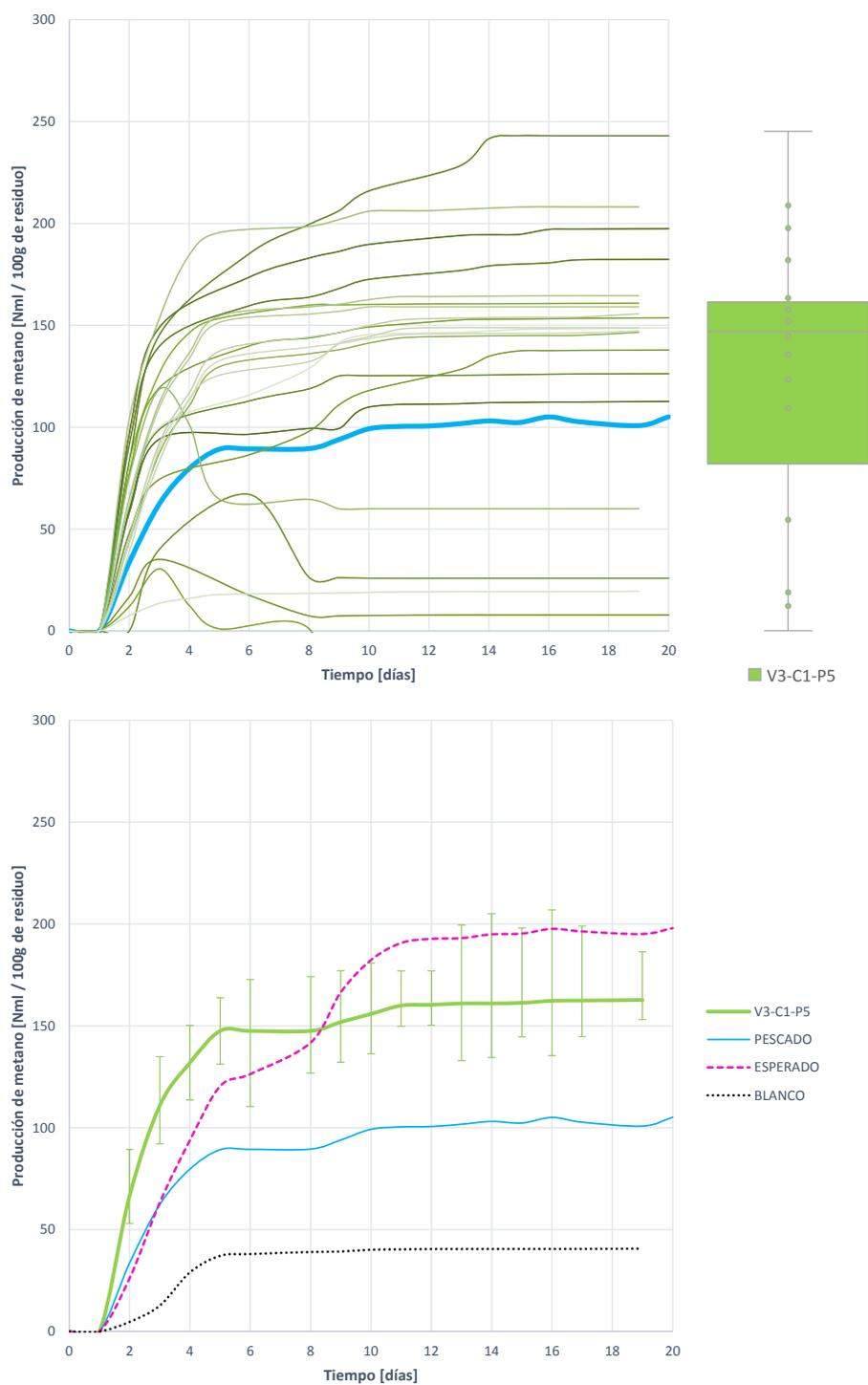


Figura 6.47: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

La rapidez de la metanogénesis es muy grande en la primera parte de la curva, siendo muy superior a la esperada y a la del residuo P, por lo que si se puede asumir un incremento en la velocidad del proceso.

Será necesario un estudio más detallado de la generación de H_2 e incluso de los cambios de pH para estudiar el tipo de inhibición o ralentización que se produce.

6.2.5.2.3 Contenido en metano del biogás generado

La Figura 6.48 muestra las curvas de desarrollo de la proporción de metano en el biogás y la Tabla 6.60 los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

Se observa que el metano se detecta el primer día y comienza un crecimiento muy rápido hasta el día 2. En ese momento decrece la proporción de metano en el biogás, para mantenerse constante a partir del día 3 en un contenido de metano en el biogás de 15,864 ($\pm 11,5197\%$) %.

Esta ligera disminución del contenido en metano en el día 2 y la estabilización vuelve a confirmar la hipótesis de que existe algún tipo de variación en el proceso, bien sea por una inhibición que se controla (como en el caso de la digestión de C) o por una digestión en dos fases (como durante la DA de V). Para confirmarlo será necesaria acudir a otro tipo de estudios, como la evolución del H_2 .

Tabla 6.60: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C1-P5

		σ	CV	ε
Proporción de metano	21,033 %	12,569	0,598	34,271 %

Al comparar el contenido en metano en el biogás generado por la digestión de la mezcla V3-C1-P5 con el contenido en metano del biogás generado por el residuo principal P, el efecto es positivo, al incrementarse en un 55,580 %. Al compararlo con el contenido en metano esperado, estos coinciden, por lo que no se puede considerar que exista sinergia, pero si que el resultado es positivo.

La velocidad de crecimiento de la proporción de metano es superior a la esperada y a la del residuo P. Incluso se estabiliza antes, por lo que se puede entender que la velocidad de la metanogénesis es rápida, y que la hidrólisis se ha desarrollado de una manera más eficiente.

El contenido en metano sigue siendo muy inferior al 60 %, por ello debe existir algún tipo de inhibición o un bajo nivel de degradación de la mezcla, que será estudiada en epígrafes posteriores.

La Tabla 6.60 muestra los estadísticos descriptivos obtenidos para la proporción de metano en el biogás. Se trata de una serie de datos convergente, y pese a que dos de los ensayos han resultado fallidos, se puede asumir que, estadísticamente, todas las curvas son iguales y pueden estudiarse a través de la curva media, representada en la Figura 6.42, de acuerdo a lo obtenido en el análisis ANOVA de las curvas.

6.2.5.2.4 Producción de hidrógeno

Las curvas de generación de hidrógeno resultantes de los ensayos BMP se representan en la Figura 6.49. Así mismo se presenta la curva de producción media, comparada con la generación media del sustrato principal P, incluyendo la curva de generación de hidrógeno esperada. En la Tabla 6.61 se

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

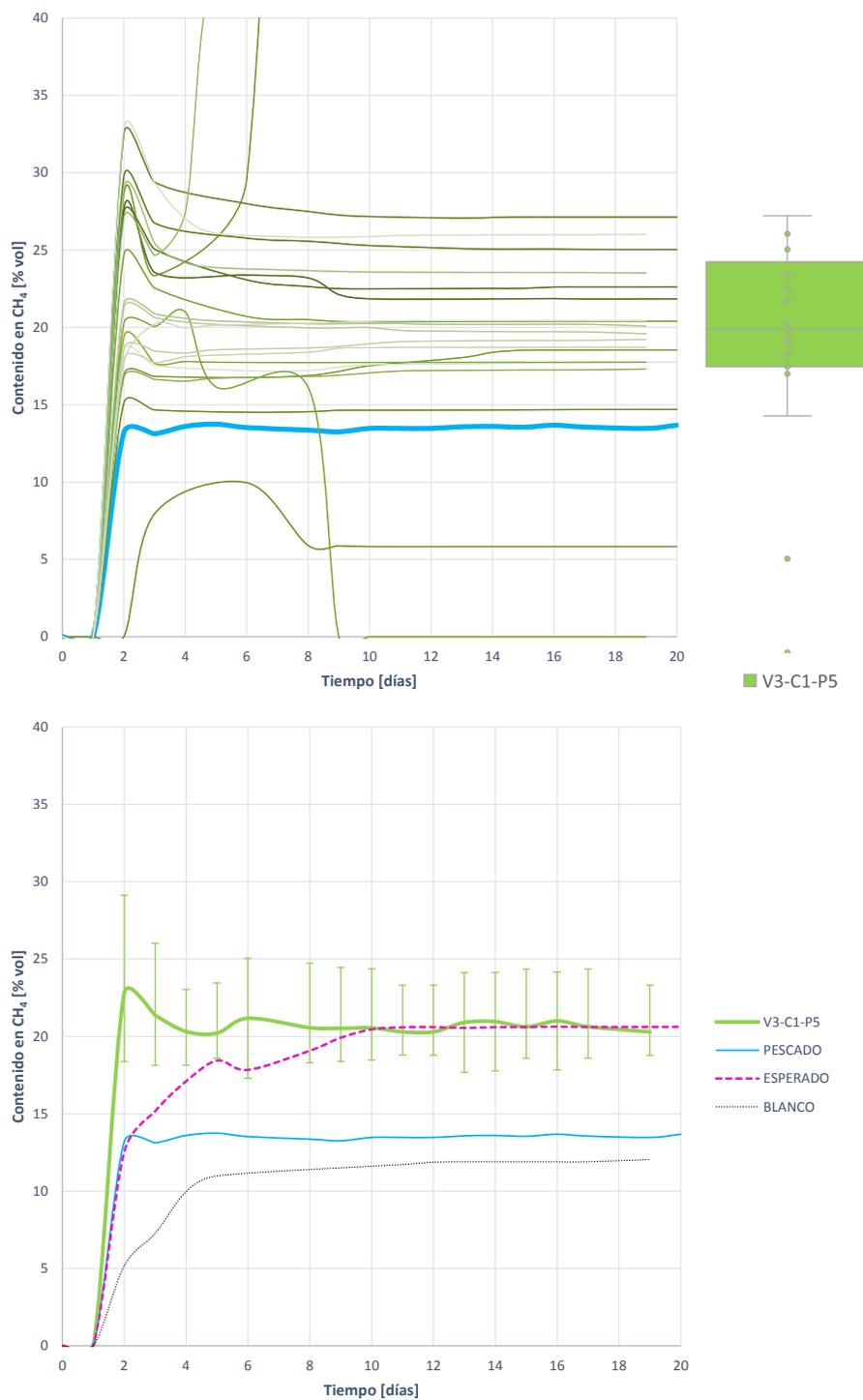


Figura 6.48: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

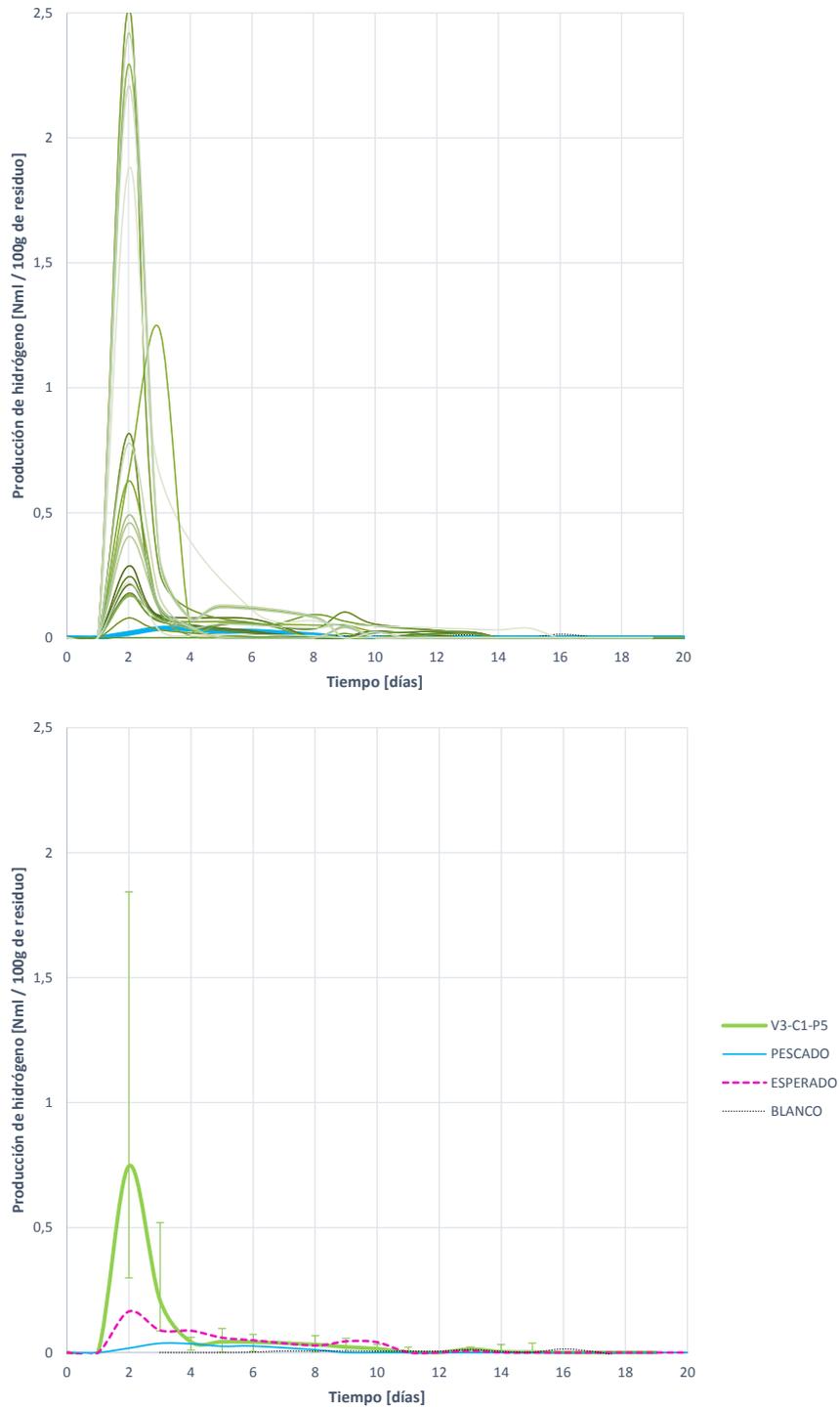


Figura 6.49: Curvas de generación de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

presentan los estadísticos descriptivos más relevantes para la generación de hidrógeno en el caso de estudio.

Tabla 6.61: Estadísticos descriptivos para la generación bruta de hidrógeno por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5

		σ	CV	ε
Generación bruta de hidrógeno	0,777 ml_N	0,869	1,117	88,804 %

La producción de hidrógeno comienza el día 1, alcanzado su máximo el día 2 con valor de 0,777 ($\pm 88,804\%$) ml_N . A partir del segundo día, y hasta el día 3, comienza a desaparecer el hidrógeno, signo de que tanto la hidrólisis como las fases ácidas han ocurrido y se desarrolla la metanogénesis hidrogenotrófica.

El día 3 cambia la velocidad de eliminación de hidrógeno se ralentiza el día 4 hasta el día 11, en el que vuelve desaparece por completo. Esto es **signo de una inhibición en la metanogénesis hidrogenotrófica, que ocurre el día 3, y se recrudece el día 4**. Por las características del sustrato, y de los análisis llevados a cabo antes y después del ensayo BMP, se podría tratar de una inhibición por acumulación previa de AGVs (atendiendo a la disminución de la AI) que posteriormente se reanuda por el efecto buffer o tampón que ejerce el NA liberado durante la DA. No obstante la reanudación de la DA es demasiado lenta, al perdurar el H_2 hasta el día 11, por lo que se puede asumir que el exceso de NA provoca efecto buffer inicialmente para reducir la acidificación acumulada por la degradación del sustrato C, para acabar ralentizando enormemente el proceso. Para corroborarlo se debe acudir a un estudio más minucioso de la generación, junto con la evolución del pH.

La generación de hidrógeno, comparada con la del sustrato principal P, es mucho más rápida, en aparición y en reducción. Por lo que con respecto a la degradación del residuo P, el efecto de la mezcla es muy positivo en términos de desarrollo de la hidrólisis y el resto de reacciones. Incluso al compararse con la generación esperada, la curva es mucho más rápida, por tanto la velocidad del proceso, es mayor de lo previsto.

6.2.5.2.5 Contenido en hidrógeno del biogás generado

En cuanto al contenido en hidrógeno del biogás generado durante la degradación de la mezcla V3-C1-P5, como se observa en la Figura 6.50, comienza a incrementarse desde el día 1, alcanzando el máximo el día 2, reduciéndose a partir de entonces a diferentes velocidades hasta que desaparece por completo el día 11.

La larga permanencia del contenido en hidrógeno denota una inhibición de la fase metanogénica que se prolonga a lo largo del tiempo. Para determinar el tipo de inhibición, deberá contrastarse con un análisis conjunto de la generación de cada gas intermedio o final y el desarrollo del pH.

Tabla 6.62: Estadísticos descriptivos para la proporción de hidrógeno en el biogás generado por la digestión de 100 gramos de mezcla V3-C1-P5

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	0,383 %	0,393	1,028	90,681 %

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

El contenido máximo de H_2 se da el día 2, con un valor de 0,383 ($\pm 90,681$ %) %, como se muestra en la Tabla 6.62 . Pese a la diferencia aparente entre curvas, el análisis ANOVA realizado permite asumir la igualdad entre curvas, estudiándose a través de la curva media.

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

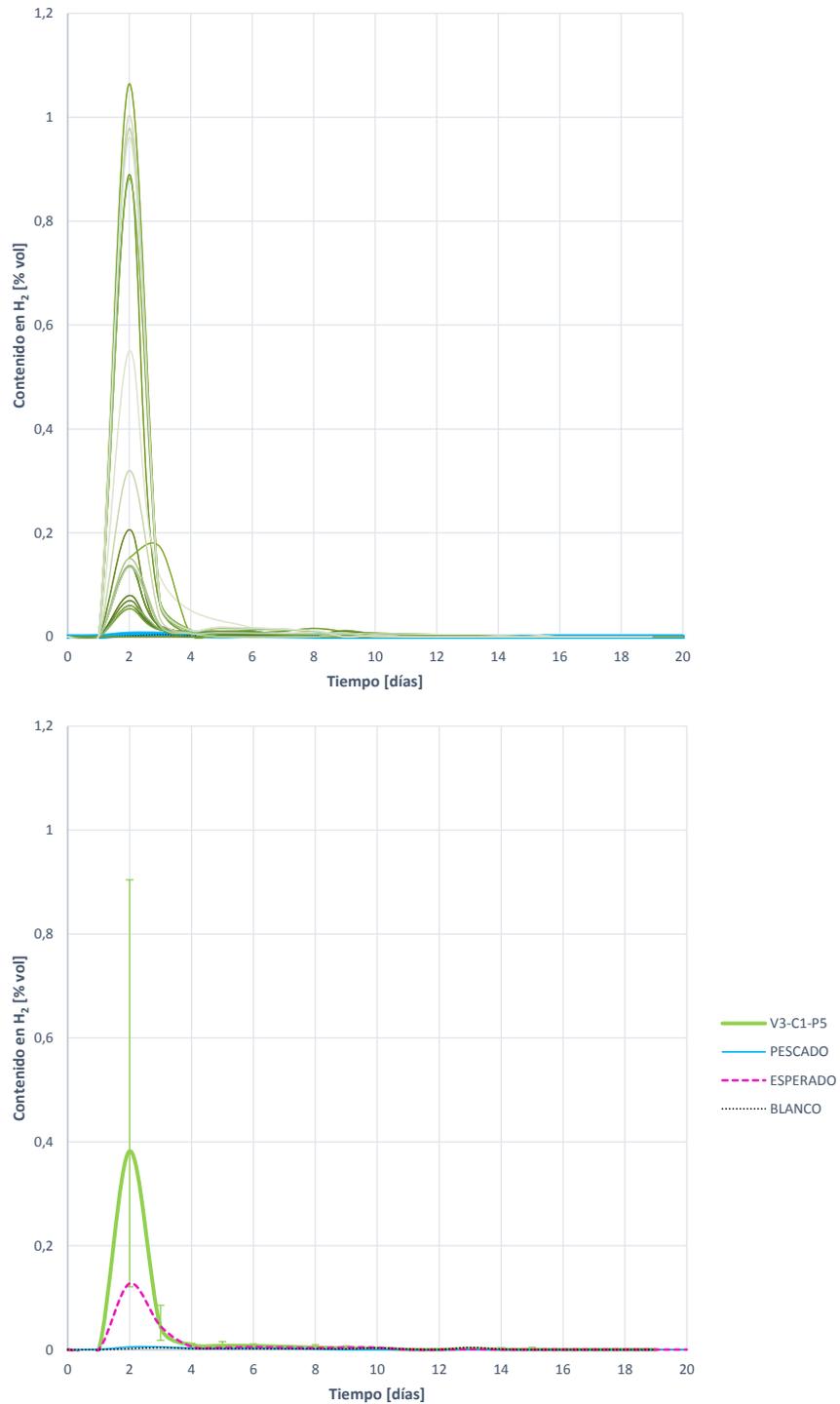


Figura 6.50: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de la mezcla V3-C1-P5

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.5.2.6 Evaluación de la evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C1-P5

En la Figura 6.51 se representan las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, junto con la de evolución del pH. Con ellas se procede a analizar en profundidad el desarrollo de la DA y de las posibles inhibiciones que ocurren.

- Existe una primera fase de retardo o *lag* en la que no se aprecia generación de biogás, metano o hidrógeno entre los días 0 y 1. Por ello se asume que la etapa de hidrólisis y desintegración ocurren en este periodo.
- A partir del día 1 comienza la generación de los tres gases metano e hidrógeno. Entre los días 1 y 2 comienza una rápida generación de H_2 que coincide con un primer incremento de la generación de metano y biogás. Además se produce una acidificación por efecto de la acidogénesis y acetogénesis
- Concluido el día 3, el pH se recupera progresivamente, por lo que se puede descartar la acumulación excesiva de AGVs, aunque esta se produce según indican los resultados de variación de AI. Continúan incrementándose la generación de metano y de biogás, pero a un ritmo más lento la del metano, debido precisamente a esta acumulación de AGVs.
- En los días posteriores, cuando el H_2 ha desaparecido casi por completo, el pH crece progresivamente, y coincide con una ralentización en la eliminación de H_2 y en la generación de metano.
- La eliminación de H_2 se ralentiza enormemente a partir del día 4-5, coincidiendo con el incremento progresivo del pH. Por ello se asume que se ralentiza la metanogénesis por efecto de una acumulación de NA que lleva asociado un incremento progresivo del pH. Esta acumulación de NA queda probada por los altos valores de NA obtenidos en la caracterización del digestor antes y después de ser digerido.
- Finalmente el H_2 desaparece por completo el día 11, coincidiendo con la estabilización en la generación de metano y biogás, por lo que se asume que concluye el proceso de DA.

Por todo ello se puede concluir que **existe una inhibición por acumulación de NA, propia de la degradación del sustrato P. Además, al añadirse una cantidad importante de residuo V, se propicia una acumulación de AGVs, que se ve neutralizada en parte por la acción del NA. Es decir, en este caso, la acumulación de AGVS, ha resultado positiva al neutralizar parcialmente durante un tiempo la acumulación excesiva de NA, permitiendo obtener valores más elevados que si se hubiese desarrollado por completo la acumulación de NA, como sucede en el caso P.**

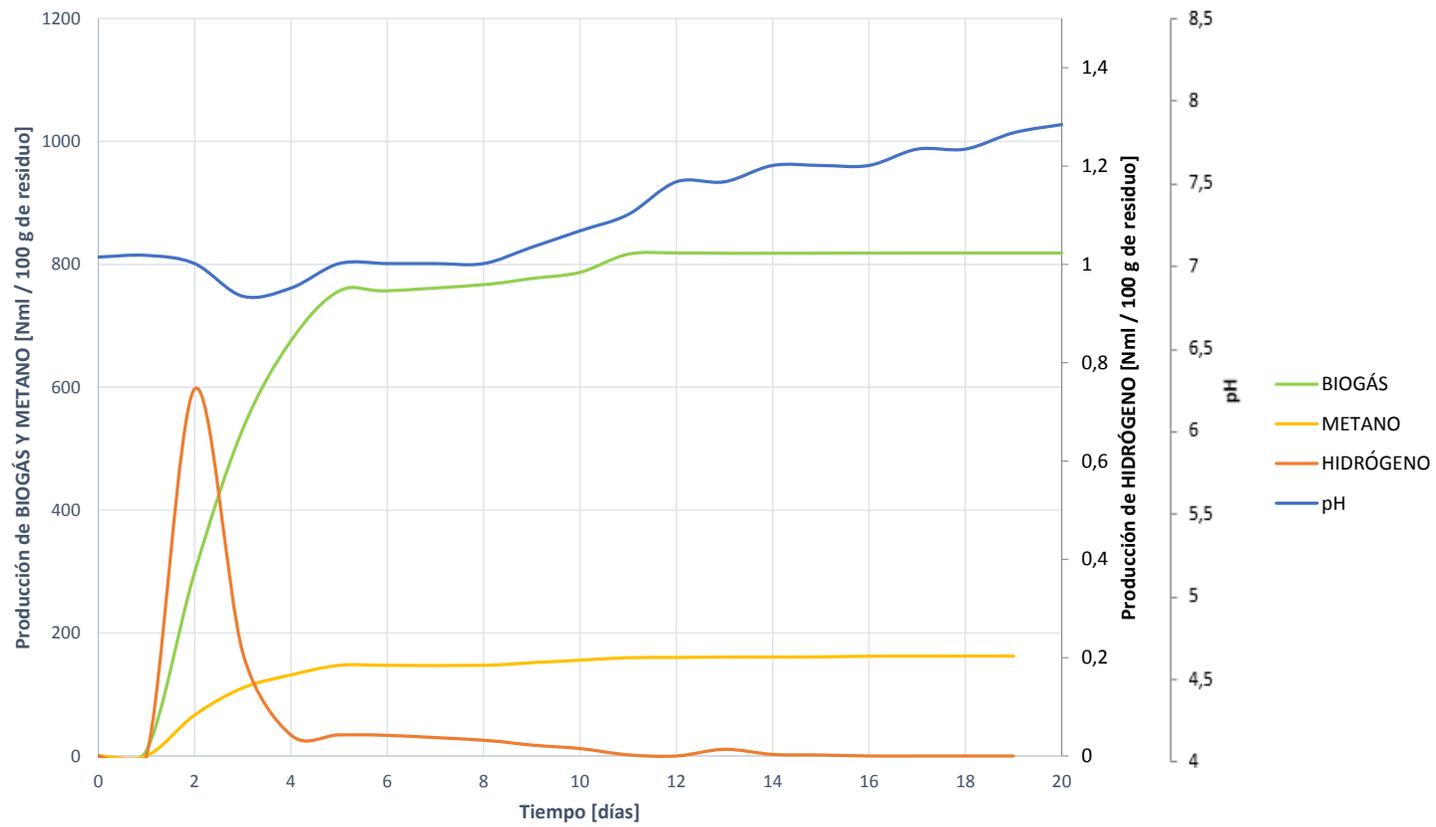


Figura 6.51: Evolución del proceso de digestión de la mezcla V3-C1-P5. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

6.2.5.2.7 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.63 permiten desarrollar una serie de conclusiones más concretas sobre el desarrollo del proceso de digestión.

Tabla 6.63: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de la mezcla V3-C1-P5 (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V1-C3-P5	135,182 ml_N	65,533	37,432 %
	P	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V1-C3-P5	0,326 d^{-1}	0,118	26,330 %
	P	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V1-C3-P5	162,773 ml_N	64,834	30,878 %
	P	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V1-C3-P5	11,160 %	0,706	95,738 %
	P	15,219 %	1,824	10,430 %

La generación teórica de metano esperada se estima en 135,182 ($\pm 37,432$ %) ml_N de metano por cada 100 gramos de digestión de mezcla V3-C1-P5, quedando por debajo de la esperada para el residuo P. En el residuo P esto era indicador de una fuerte inhibición por acumulación de NA. En el presente caso existe inhibición de NA, pero en mucha menor medida por su similitud con la generación máxima obtenida de metano. Esta se sitúa en 162,773 ($\pm 30,878$ %) ml_N de metano por cada 100 gramos de mezcla V3-C1-P5 digeridos. Es superior a la generación obtenida por el residuo P.

La constante de desintegración se sitúa en 0,326 ($\pm 26,330$ %) d^{-1} , siendo un 68,041 % superior a la del sustrato principal P. Por ello, se puede asumir que la hidrólisis y la desintegración es más rápida con la mezcla de residuos que con la digestión de cada residuo por separado. Se corrobora la mejora en co-digestión de la hidrólisis y su velocidad.

La biodegradabilidad se estima en un 11,160 ($\pm 10,430$ %) %, decayendo con respecto a la del residuo P. Probablemente se deba a la degradación más rápida y más accesible de los otros sustratos añadidos. Esta baja biodegradabilidad ayuda a contener la liberación excesiva de NA, y por tanto a su acumulación e inhibición.

6.2.6 Comparativa entre las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

En los epígrafes anteriores se ha desarrollado un profundo análisis del proceso de degradación de mezclas de residuos en las que el sustrato principal es el residuo P. A lo largo de la presente sección se presenta una comparativa entre los dos casos estudiados, con el fin de poner en común su proceso de degradación y determinar los efectos de las distintas adiciones.

Para ello se sigue una distribución similar a la del resto de secciones, presentando las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, la proporción que representan estos últimos en el biogás,

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

y los resultados del análisis matemático para comparar generaciones teóricas esperadas, máximas obtenidas, constantes de desintegración y nivel de degradación del sustrato inicial.

6.2.6.1 Producción de biogás

La Figura 6.52 muestra todas las curvas de producción de biogás obtenidas durante los ensayos, y la Tabla 6.64 los estadísticos descriptivos más relevantes.

Tabla 6.64: Comparativa de producciones brutas de biogás para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

			σ	CV	ε
Producción bruta de biogás	V1-C3-P5	808,104 ml_N	91,418	0,120	6,993 %
	V3-C1-P5	818,400 ml_N	404,935	0,494	30,073 %
	P	769,239 ml_N	279,144	0,420	24,722 %

Aunque el inóculo es el mismo, y el sustrato principal se encuentra en igual cantidad, pueden existir diferencias en el desarrollo del proceso por el hecho de añadir los diferentes sustratos en concentraciones diferentes. Como se ha estudiado en el Capítulo 5, el efecto del fango es nulo, por lo que cualquier variación en el proceso se debe a cambios en el sustrato.

Las curvas se asemejan bastante en forma. La generación de biogás comienza antes en el caso de los ensayos de la mezcla V1-C3-P5, aunque la pendiente de crecimiento es parecida. La primera estabilización ocurre el mismo día, sin embargo la cantidad de gas generado es inferior en el caso de la mezcla V1-C3-P5. La mezcla que contiene mayor cantidad de residuo V acaba estabilizando la generación antes que la mezcla con mayor cantidad de residuo C. Lo cual es lógico teniendo en cuenta que la degradación del sustrato C es mucho más lenta y la estabilización ocurre prácticamente al final del proceso.

La primera estabilización, que ocurre el día 5 y se prolonga hasta el día 10, se debe en ambos casos a la acumulación de NA. No obstante, una vez superada el incremento en el biogás es mayor en el caso de la mezcla V1-C3-P5. Esto se debe a que la acumulación de AGVs es mayor por la naturaleza grasa del sustrato y por ello, aunque en computo sean iguales, la evolución final es mayor.

Se puede determinar por tanto que ambas mezclas acaban generando la misma cantidad de biogás, no obstante una mayor adición de residuo V acelera el proceso, alcanzando los niveles finales de biogás antes. El desarrollo del proceso al añadir una mayor cantidad de residuo C es más lento, aunque tiene un potencial de generación mayor.

Comparada con la generación de biogás para el residuo P unitario, la adición de otras mezclas resulta beneficiosa, al incrementarse la cantidad de biogás generado y producirse a mayor velocidad.

En cuanto a la variabilidad entre las curvas, se estudia mediante los diagramas de cajas y a través del análisis del CV. Como se puede observar, la variabilidad entre curvas es mayor en el caso de la mezcla V3-C1-P5, por lo que se entiende que el proceso es ligeramente más estable si se añade una cantidad mayor de sustrato C. Esto puede ser indicativo de que el efecto inhibitor del NA es menor y se reducido en mayor medida con la adición de sustrato C. Es decir, se tiene un mayor control de la inhibición con una adición mayor de C. No obstante para ello es necesario acudir al estudio de la generación de metano e hidrógeno.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

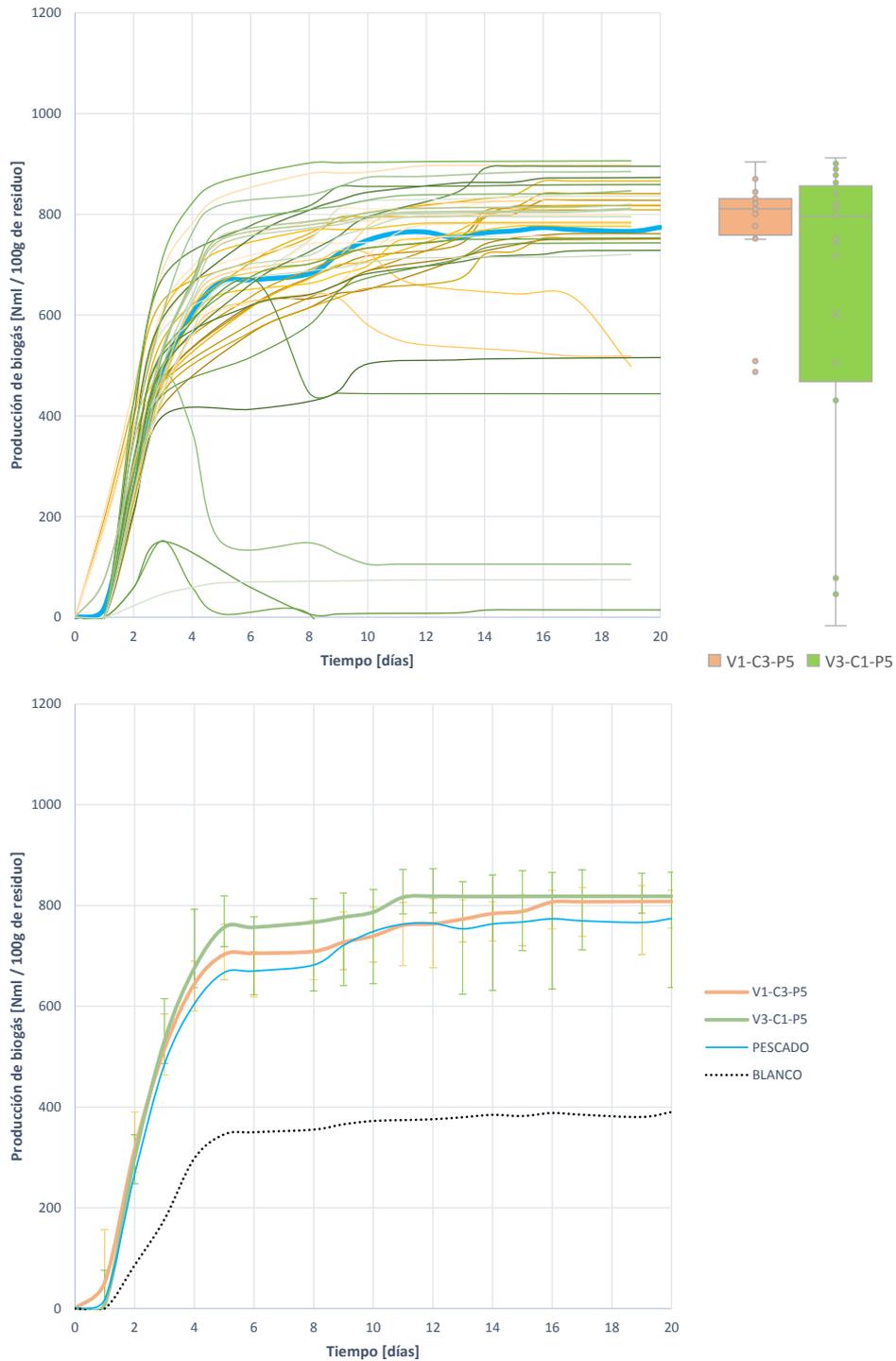


Figura 6.52: Comparativa entre las curvas de producción de biogás para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Para finalizar se estudia si las curvas de biodegradabilidad de las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5 se pueden asumir diferentes estadísticamente, es decir, si estadísticamente la adición de una cantidad distinta de residuo C y V afecta y provoca cambios significativos. Según lo extraído del análisis ANOVA realizado, se puede determinar que, estadísticamente, las curvas de las mezclas son diferentes entre sí y diferentes respecto a la del residuo P. Por ello se asume que el efecto de la adición de diferentes sustratos a un residuo inicial P es notable y debe estudiarse.

6.2.6.2 Producción de metano

La Figura 6.53 muestra una comparativa de las generaciones de metano para las dos mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5, y la Tabla 6.65 los estadísticos descriptivos más relevantes para el análisis y comparativa.

La generación de metano es un indicador más fiable que la producción de biogás al tratarse de el resultado final de la DA. Por ello de él se extraerán la mayor parte de las conclusiones.

Tabla 6.65: Comparativa de producciones brutas de metano para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

			σ	CV	ε
Producción bruta de metano	V1-C3-P5	128,575 ml_N	20,453	0,159	12,691 %
	V3-C1-P5	162,773 ml_N	8,608	0,483	34,151 %
	P	102,741 ml_N	36,248	0,405	67,911 %

La forma de las curvas es bastante similar. Ambas comienzan la generación de metano el día 1. Esta generación es creciente hasta el día 5, en la que se ralentiza. Se reanuda el día 8 para el caso de la mezcla V3-C1-P5 y el día 9 para el caso de la mezcla V1-C3-P5, para estabilizarse a partir del día 11.

Dado que la evolución del proceso es similar, las mayores diferencias entre curvas se dan:

- En términos de nivel de generación: Al ser más elevada la de la mezcla con mayor cantidad de residuo V.
- En rapidez del desarrollo de la metanogénesis: Como se observa en la primera parte de la curva, la velocidad de metanogénesis es, en cualquier caso superior a la esperada y a la de la DA del residuo P. En el caso en el que se añade mayor cantidad de residuo V es más rápida aún. lo cual es lógico al ser el residuo V más rápidamente degradable por su naturaleza de residuo rico en CH.
- En estabilidad del proceso: La variabilidad entre todas las curvas aporta información de la estabilidad del proceso. Atendiendo al CV y a los diagramas de cajas representados, es claramente más estable en generación de metano la mezcla V1-C3-P5 que la mezcla V3-C1-P5.

Es decir, **una adición mayor de residuo C favorece la estabilidad del proceso. Sin embargo la generación de metano es inferior, y la velocidad de la metanogénesis también.** Esto puede explicarse a través del análisis de composición y caracterización de los sustratos antes y después de la digestión:

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

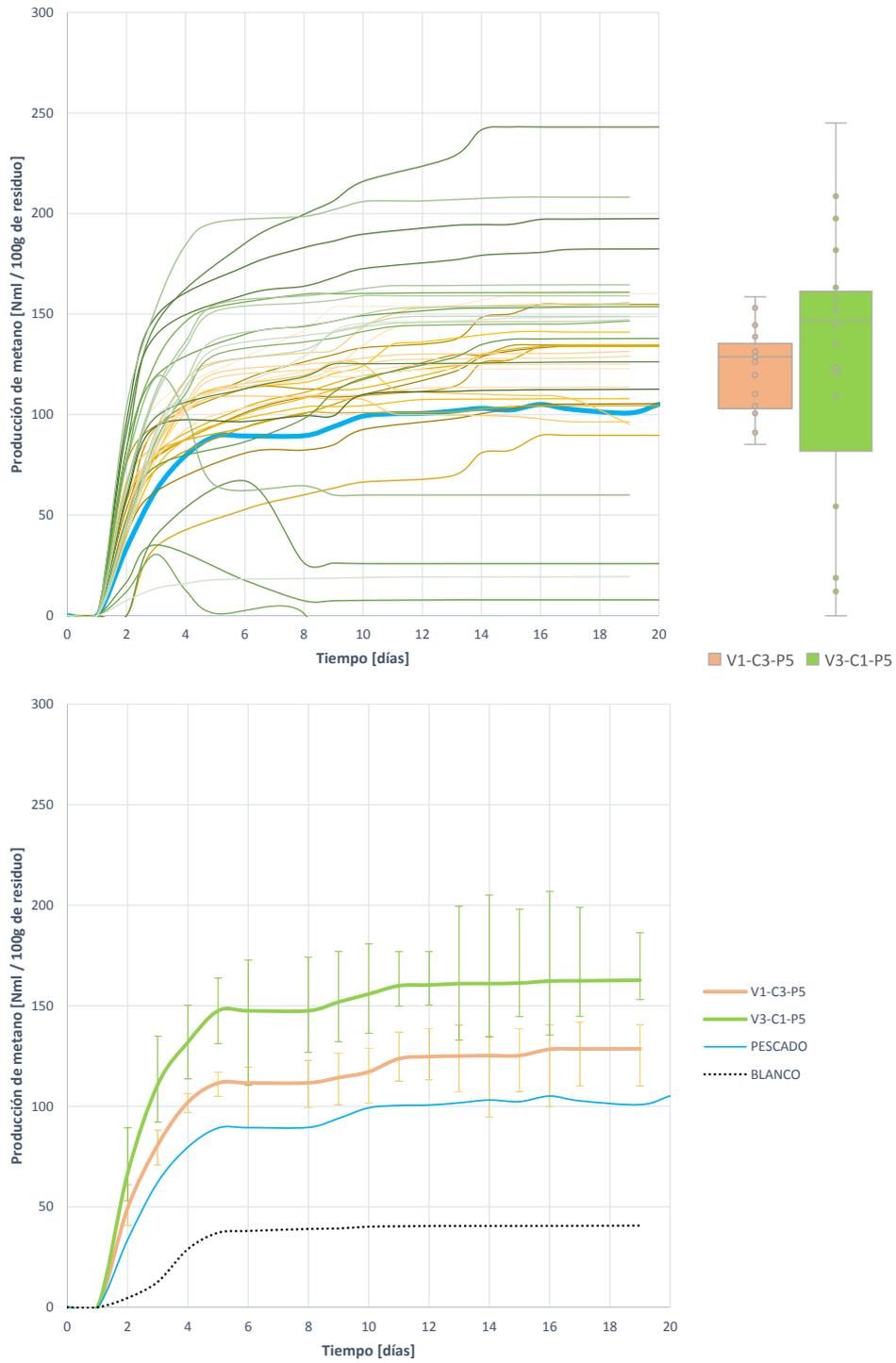


Figura 6.53: Comparativa entre las curvas de producción de metano para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

- La mezcla con mayor contenido en residuo V libera menos NA, por lo que el efecto de inhibición la acumulación de NA es menor. Además libera menor cantidad de AGVs, según se extrae de la variación de AI. Por lo que el efecto neto de inhibición es menor, y por tanto la generación de metano es superior.
- La mezcla con mayor contenido en residuo C libera una mayor cantidad de NA, por el alto contenido en proteínas y una mayor cantidad de AGVs por el mayor contenido en grasas. De hecho, el residuo C, por su naturaleza grasa, es el más lentamente desagradable, por lo que la liberación de AGVs es más lenta que la liberación de NA. Esto significa que el proceso es más lento, y por ello el efecto inhibitorio es mayor, de ahí la menor generación. Sin embargo, la mayor liberación de AGVs neutraliza progresivamente y en mayor medida los efectos de inhibición del NA, de ahí la mayor estabilidad del proceso.

No obstante, pese a este análisis se lleva a cabo un estudio estadístico para determinar si, estadísticamente, existe influencia del tipo de mezcla en la generación de metano. El análisis ANOVA realizado determina que las curvas de generación de metano para el residuo P y la de las mezclas pueden asumirse estadísticamente diferentes, es decir, **el efecto de la adición de otros residuos es notable**. Sin embargo, al comparar las diferentes mezclas, no existe diferencia estadística entre ellas, aunque la diferencia de valor medio es muy significativa.

6.2.6.3 Proporción de metano en el biogás

En la Figura 6.54 se muestra la evolución del contenido en metano para cada residuo al desarrollarse la DA. Esto se completa con la Tabla 6.66 en la que se aportan los valores finales junto con los estadísticos descriptivos necesarios para su análisis.

Tabla 6.66: Comparativa de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

			σ	CV	ε
Proporción de metano	V1-C3-P5	15,864 %	2,249	0,141	11,519 %
	V3-C1-P5	21,033 %	12,569	0,598	34,271 %
	P	13,679 %	7,906	0,577	130,209 %

La combinación que mayor proporción de metano presenta es la mezcla V3-C1-P5, es decir, aquella en la que la adición del sustrato V es mayor que la de C.

En cuanto a la evolución en los primeros días, esta es muy similar, siendo ligeramente más rápida en el caso de la mezcla con mayor contenido en V, como era de esperar por su naturaleza de residuo rico en carbohidratos. Ambas curvas alcanzan un máximo el mismo día, siendo más elevado el de la mezcla V3-C1-P5.

Ambas curvas sufren una reducción entre los días 3-4, que se debe a la inhibición causada por la liberación de NA, que posteriormente se controla con la neutralización de los AGVs. El descenso es mayor en el caso de la mezcla V3-C1-P5, por la menor liberación de AGVs, como se ha comentado en el análisis previo.

Tal y como era de esperar, la variabilidad de las curvas es mayor en el caso de la mezcla con

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

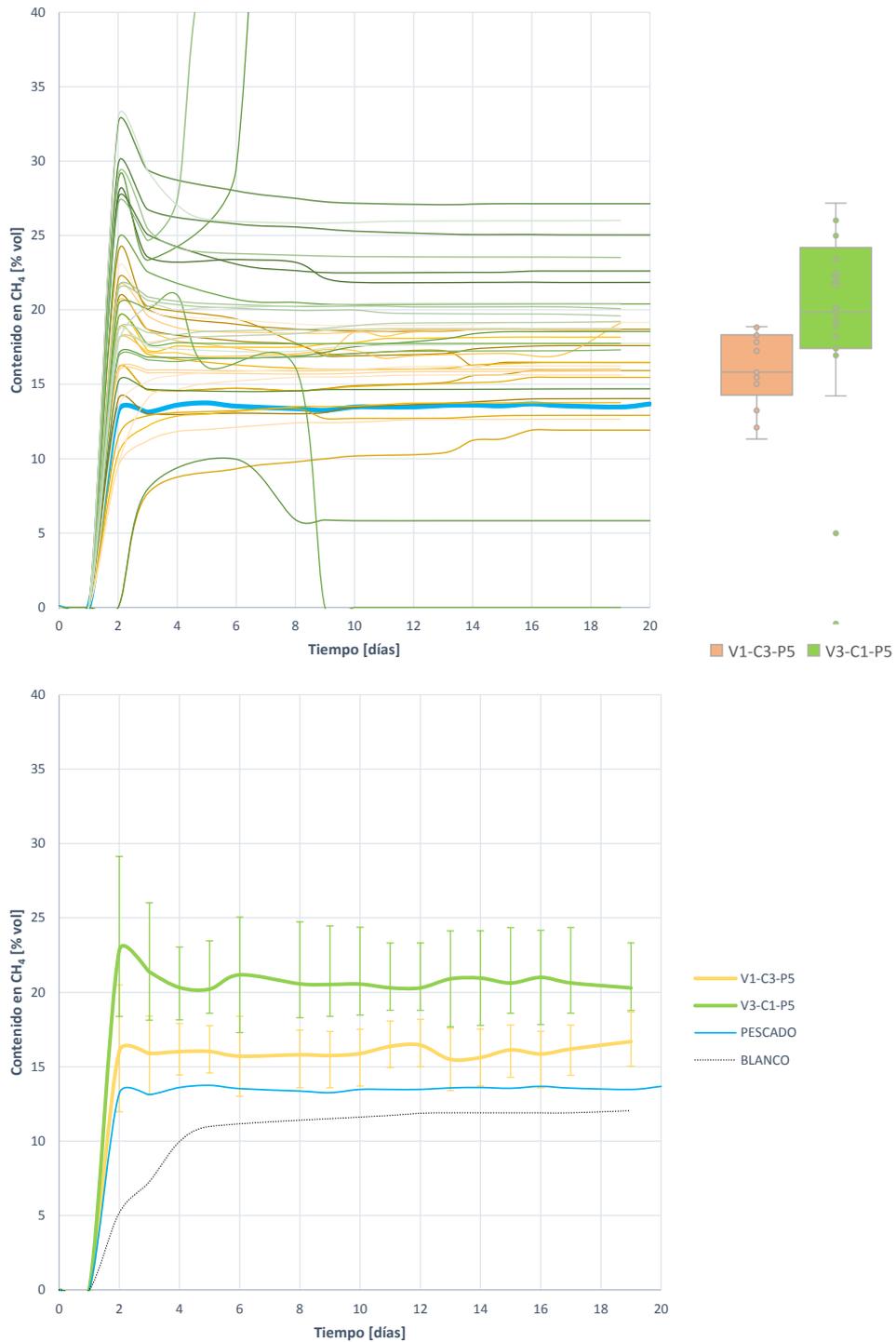


Figura 6.54: Comparativa entre las curvas de proporción de metano en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

mayor contenido en V, al igual que ocurría en la generación de metano. No obstante el valor de la proporción de CH_4 es mucho mayor.

Estadísticamente, el efecto de la adición de otros residuos al sustrato principal P es notorio en términos de proporción de metano, según lo deducido del análisis ANOVA realizado. Por lo que se entiende que la adición de otros sustratos crea una variación en las curvas.

Al analizar la variación de las curvas de mezcla entre ellas, se observa que, **estadísticamente**, pueden considerarse diferentes. por lo que **se asume que la adición de un sustrato u otro en diferente cantidad influye en la proporción de metano en el biogás**. Siendo el caso que más porcentaje de metano produce, la mezcla V3-C1-P5.

6.2.6.4 Producción de hidrógeno

En la Figura 6.55 y en la Tabla 6.67 se muestran las curvas de generación de hidrógeno para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5, junto con los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

Tabla 6.67: Comparativa de producciones brutas de hidrógeno para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

		σ	CV	ε	
Producción bruta de hidrógeno	V1-C3-P5	0,613 ml_N	0,175	0,286	22,96 %
	V3-C1-P5	0,777 ml_N	0,869	1,117	88,804 %
	P	0,032 ml_N	0,043	1,333	99,985 %

Se observa que la velocidad de generación de hidrógeno es idéntica en ambos casos, así como la velocidad de eliminación. La única diferencia entre curvas es el valor de la generación máxima, que es superior en el caso de la mezcla con mayor contenido en V. De ahí su también mayor contenido en metano, aunque la generación de biogás sea la misma.

Ambas curvas sufren una parada en la eliminación de H_2 el día 4, manteniendo presencia de H_2 hasta el día 11. Sin embargo se aprecia una ligera diferencia entre las curvas ya que se mantiene mayor cantidad de hidrógeno en el caso de la mezcla V3-C1-P5. Esto es signo de que los efectos de contrarrestar la inhibición por acumulación de NA son mayores en el caso de la mezcla V1-C3-P5, y aunque la generación de metano sea menor, la estabilidad del proceso es superior.

Al realizar un análisis ANOVA entre mezcla y con respecto al residuo P, se demuestra que las curvas de generación de hidrógeno para las mezclas se pueden considerar diferentes a la del residuo P, por lo que el efecto de adición de otros sustratos es estadísticamente notorio. Sin embargo no existe diferencia estadística entre las mezclas, por lo que añadir más cantidad de V o C, en términos estadísticos, no provoca ninguna diferencia entre los experimentos.

6.2.6.5 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones que se extraen del análisis del contenido en H_2 del biogás generado en la digestión de las mezclas.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

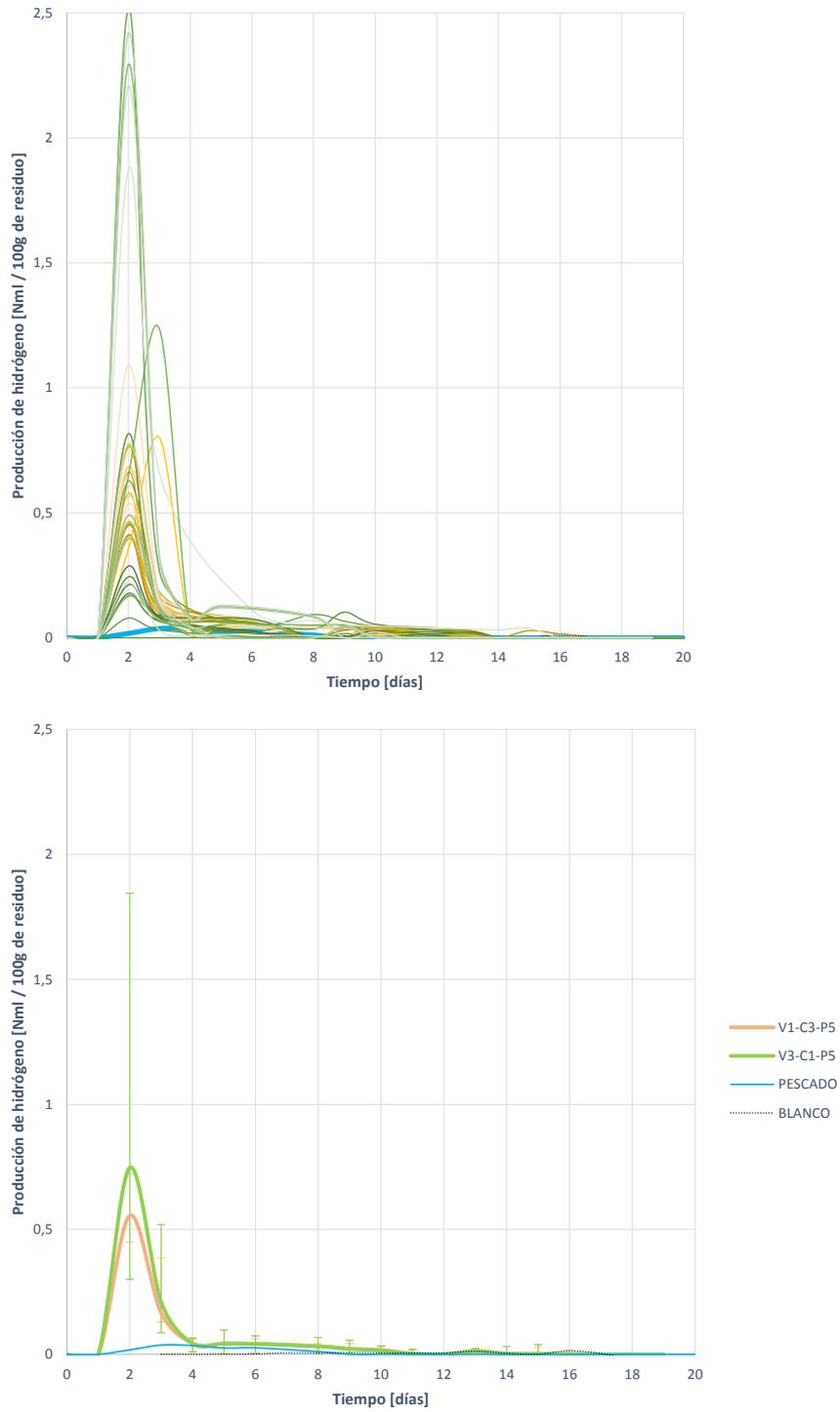


Figura 6.55: Comparativa entre las curvas de producción de hidrógeno para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Como se observa en la Figura 6.56, el contenido en hidrógeno es mayor para el caso de mezcla con más cantidad de residuo V. Sin embargo es proceso es más estable para la mezcla con mayor cantidad de residuo C añadido, según se extrae de la Tabla 6.68.

Tabla 6.68: Comparativa de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

Proporción de hidrógeno			σ	CV	ε
	V1-C3-P5	0,187 %	0,034	0,182	10,176 %
V3-C1-P5	0,383 %	0,393	1,028	90,681 %	
P	0,006 %	0,008	1,373	112,548 %	

Estadísticamente existe diferencia entre el contenido en hidrógeno entre las mezclas y el sustrato P. Sin embargo, el efecto de adición de más cantidad de residuo V o de residuo C no es estadísticamente notable ni produce variaciones, pese a ser el valor medio mayor en el caso de la mezcla V3-C1-P5.

6.2.6.6 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

De la comparación de los resultados de ajuste matemático se extraen las conclusiones definitivas de la comparación entre el proceso de DA de las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5. Todos los resultados se muestran en la Tabla 6.69.

Tabla 6.69: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación de las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V1-C3-P5	132,354 ml_N	33,559	16,752 %
	V3-C1-P5	135,182 ml_N	65,533	37,432 %
	P	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V1-C3-P5	0,293 d^{-1}	0,069	18,456 %
	V3-C1-P5	0,326 d^{-1}	0,118	26,330 %
	P	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V1-C3-P5	128,575 ml_N	33,357	15,563 %
	V3-C1-P5	162,773 ml_N	64,834	30,878 %
	P	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V1-C3-P5	7,775 %	0,249	95,511 %
	V3-C1-P5	11,160 %	0,706	95,738 %
	P	15,219 %	1,824	10,430 %

En cuanto a la generación teórica esperada de metano según la degradación del residuo, aquella de la que se espera una mayor producción es de la mezcla V3-C1-P5, es decir, de la mezcla con mayor adición de residuo V que residuo C. No obstante las generaciones esperadas son muy similares, hecho que se corrobora con el análisis de varianza de las curvas de generación de metano, que estadísticamente no se aprecian diferencias entre ellas.

6. ENSAYOS DE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE MEZCLAS DE RESIDUOS

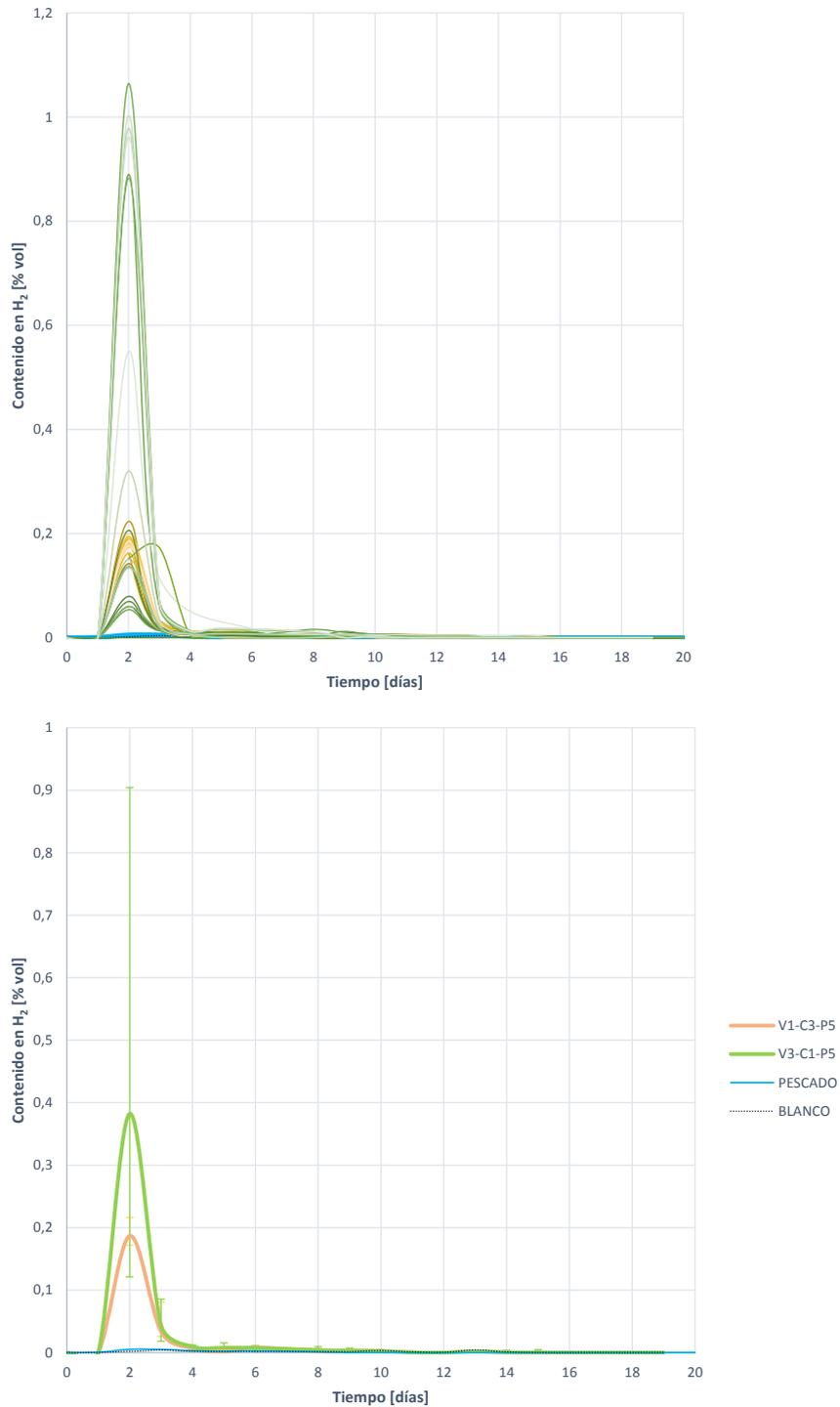


Figura 6.56: Comparativa entre las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado para las mezclas V1-C3-P5 y V3-C1-P5

6.2 Efecto de la adición de grandes cantidades de otros residuos a un sustrato principal

Así mismo, una mayor adición de residuo V que de residuo C provoca una mayor velocidad de desintegración, y por tanto hace el proceso más estable y la hidrólisis más eficiente. Esto se comprueba con el nivel de biodegradación del residuo, que es muy superior en el caso de la mezcla V3-C1-P5. Por ello se asume que, con una adición de V mayor se consigue, no solo una mayor velocidad de proceso, sino una degradación e hidrólisis más profunda e intensa. No obstante, los niveles de biodegradación siguen siendo bajos.

En cuanto a la generación de metano máxima obtenida, es mucho mayor en el caso de la mezcla V3-C1-P5. Lo que **confirma que una mayor adición de residuo V proporciona mayores niveles de metano**. Sin embargo, si se compara la diferencia entre la generación máxima obtenida de metano, con la generación teórica esperada de metano, la diferencia es mayor en el caso de la mezcla V3-C1-P5. Es decir, pese a obtener más cantidad de metano, la dispersión de los resultados es mayor. Por ello **se vuelve a corroborar que una mayor adición de V al sustrato P proporciona mayores cantidades de metano, pero la estabilidad del proceso es menor que con una adición mayor de C**.

6.3 Conclusiones de este capítulo

6.3.1 Sobre la digestión anaerobia de mezclas de residuos en igual proporción (V3-C3-P3)

- En cuanto a la generación de gases y su proporción en el biogás:
 - Durante la digestión de la mezcla V3-C3-P3 se produce una cantidad de biogás similar a la esperada, ligeramente superior a la del residuo V, superior a la del residuo P, e inferior a la de C.
 - La generación de metano es superior a la esperada, por lo que se produce un efecto sinérgico en términos de generación de metano.
 - El enriquecimiento en metano de dicho gas es superior al esperado, por lo que se asume un efecto sinérgico en la proporción de metano. No obstante sigue siendo bajo, lo que denota una inhibición o mala degradación del sustrato.
 - La producción de hidrógeno es más rápida que en cualquiera de los tres residuos unitarios V, C y P, sin embargo se produce un estancamiento en la eliminación, que indica la presencia de una inhibición entre los días 3 y 8, que acaba solucionándose.
- Durante la digestión se produce una inhibición por acidificación y acumulación de AGVs que ralentiza las metanogénesis entre los días 3 y 8. La inhibición no es total por el efecto buffer del NA, que provoca resistencia ante cambios drásticos de pH. A partir del día 8 la metanogénesis acetoclásta se acelera, finalizando de manera correcta la DA el día 12.
- Atendiendo a los resultados del análisis matemático:
 - Queda probada la inhibición al ser ligeramente superior la generación teórica de metano que la generación máxima obtenida.
 - El nivel de biodegradación de la muestra es muy bajo, por lo que, en parte, los bajos niveles de metano se deben a esto.
 - La velocidad de desintegración e hidrólisis ha mejorado enormemente con la mezcla de residuos en proporciones iguales.

6.3.2 Sobre la adición de grandes cantidades de otros sustratos (C y P) a un sustrato principal V - MEZCLAS V5-C1-P3 y V5-C3-P1

- En cuanto a la generación de gases y su proporción en el biogás:
 - La generación de biogás es superior en la mezcla con mayor contenido de C que de P. Resulta también más rápida la generación de biogás para la mezcla V5-C3-P1. En cualquiera de los casos, al generación de gas es inferior a la esperada y a la del sustrato V, al desaparecer el fenómeno de digestión en dos etapas por efecto de inhibiciones.
 - La generación de metano es superior en la mezcla con mayor contenido de C que de P (V5-C3-P1). La velocidad de metanogénesis y la estabilidad del proceso también se ve incrementada.
 - El enriquecimiento en metano de dicho gas es similar en cualquiera de la mezclas. Siempre se mantiene inferior a la proporción de metano en el biogás generado por el sustrato principal, pero es ligeramente superior en el caso de mezclas con mayores adiciones de C (V5-C3-P1).
 - La producción de hidrógeno es, en término medio, mayor en el caso de la mezcla V5-C1-P3, ya que en el caso de la mezcla V5-C3-P1 se sobreestimula la hidrólisis y se libera un exceso de componentes ácidos. Sin embargo la velocidad de eliminación de H_2 y transformación en CH_4 es menor en la mezcla V5-C1-P3 aún generando más hidrógeno, por lo que se entiende que el efecto de inhibición de la mezcla V5-C1-P3 es superior al de la otra mezcla.
- Durante la digestión de las mezclas se producen una serie de inhibiciones y amortiguaciones en el proceso, en función del sustrato de entrada:
 - Durante la digestión de la mezcla V5-C1-P3 se produce una liberación excesiva de NA, provocando una fuerte inhibición y ralentización de la metanogénesis, que impide el desarrollo de la digestión en dos fases.
 - Durante la digestión de la mezcla V5-C3-P1 se produce una sobreestimulación de la hidrólisis, generando una acumulación excesiva de elementos ácidos, generando inhibición de la metanogénesis. Así mismo se libera NA proveniente de la degradación de proteínas, que amortigua la acidificación por efecto buffer.
- Atendiendo a los resultados del análisis matemático:
 - Quedan probadas las inhibiciones al ser superior la generación teórica de metano que la generación máxima obtenida.
 - El nivel de biodegradación de la muestra es superior al del sustrato principal V, produciéndose mayores acumulaciones de AGVs o liberaciones de NA que llevan a inhibición.
 - La velocidad de desintegración e hidrólisis ha mejorado enormemente con la mezcla de residuos, siendo mucho más rápida y profunda la hidrólisis en el caso en el que se añada mayor cantidad del residuo C que de residuo P, provocando una sobreestimulación inicial con la consiguiente acidificación.

6.3.3 Sobre la adición de grandes cantidades de otros sustratos (V y P) a un sustrato principal C - MEZCLAS V1-C5-P3 y V3-C5-P1

- En cuanto a la generación de gases y su proporción en el biogás:
 - La generación de biogás es similar en cualquiera de las dos mezclas. Siendo más rápida la generación en el caso de añadir más cantidad de residuo P (V1-C5-P3) que de residuo V, en el que el desarrollo es mucho más lento. En cualquier caso, la generación es inferior a la esperada, y a la del sustrato principal.
 - La generación de metano es superior en el caso de mezclar el sustrato V con mayor cantidad de residuo P (V1-C5-P3), haciendo el desarrollo más rápido y más estable. En cualquiera de los casos de mezcla, la generación de metano queda por debajo de la esperada y de la del sustrato inicial.
 - El enriquecimiento en metano de dicho gas es superior en el caso de mezclar el sustrato V con mayor cantidad de residuo P (V1-C5-P3). Comparado con la proporción de metano en el biogás generado por el residuo V, la mezcla V1-C5-P3 es similar, mientras que la proporción de la mezcla V3-C5-P1, queda por debajo.
 - La producción de hidrógeno es en término medio igual en cualquiera de las mezclas, aunque la velocidad de eliminación y transformación en metano es menor en el caso de la mezcla V3-C5-P1, permaneciendo en mayor cantidad en el reactor.
- Durante la digestión de las mezclas se producen una serie de inhibiciones y amortiguaciones en el proceso, en función del sustrato de entrada.
 - Durante la digestión de la mezcla V1-C5-P3 se produce una liberación grande de AGVs y excesiva de NA, que acaba provocando una neutralización completa de la acidificación y finalmente inhibición por acumulación de NA.
 - Durante la digestión de la mezcla V3-C5-P1 se produce una liberación excesiva de AGVs y ligera de NA, que comienza contrarrestando el efecto de acidificación, pero no es suficiente para ejercer el efecto buffer completo.
- Atendiendo a los resultados del análisis matemático:
 - Con las mezclas de residuos se generan inhibiciones más potentes y no compensadas, que en el caso del sustrato inicial.
 - El nivel de biodegradación de la muestra es muy bajo, por lo que, en parte, los bajos niveles de metano se deben a esto, además de a la inhibición.
 - La velocidad de desintegración e hidrólisis ha mejorado enormemente con la mezcla de residuos, siendo mucho más rápida y profunda la hidrólisis en el caso en el que se añade mayor cantidad del residuo P que de residuo V.

6.3.4 Sobre la adición de grandes cantidades de otros sustratos (V y C) a un sustrato principal P - MEZCLAS V1-C3-P5 y V3-C1-P5

- En cuanto a la generación de gases y su proporción en el biogás:
 - La generación de biogás es similar en cualquiera de las dos mezclas. Siendo más rápida la generación en el caso de añadir más cantidad de residuo V (V3-C1-P5) que de residuo C. En cualquier caso es superior a la del sustrato principal, pero inferior a la esperada.
 - La generación de metano es superior a la del sustrato principal, pero inferior a la esperada. Es mayor la generación en el caso de añadir más cantidad de residuo V (V3-C1-P5) que de residuo C. La estabilidad del proceso se incrementa con la adición de mayor cantidad de residuo C (V1-C3-P5).
 - El enriquecimiento en metano de dicho gas es superior al del residuo P, pero en cualquier caso inferior al esperado. La proporción es mayor con una adición más grande de residuo V, pero más estable con una mayor adición de C.
 - La producción de hidrógeno es en término medio mayor en el caso de la mezcla (V3-C1-P5), aunque no existen diferencias en el desarrollo del H_2 según el tipo de mezcla.
- Durante la digestión se produce una liberación excesiva de NA, que es más acusada en el caso de la mezcla con mayor cantidad de residuo C. Así mismo se produce una liberación de AGVs, que es mayor y más progresiva en el caso de la mezcla V1-C3-P5.
 - La liberación de NA y AGVs es mayor en el caso de una adición mayor de C, por lo que los valores de metano son inferiores.
 - Al ser la liberación de AGVs mayor y más progresiva en el caso de la mezcla V1-C3-P5, la estabilidad del proceso es mayor por la neutralización.
- Atendiendo a los resultados del análisis matemático:
 - Queda probada la inhibición al ser ligeramente superior la generación teórica de metano que la generación máxima obtenida.
 - El nivel de biodegradación de la muestra es muy bajo, por lo que, en parte, los bajos niveles de metano se deben a esto.
 - La velocidad de desintegración e hidrólisis ha mejorado enormemente con la mezcla de residuos, siendo mucho más rápida y profunda la hidrólisis en el caso en el que se añade mayor cantidad del residuo V que de residuo C.

- Tratamiento: Modo de trabajar ciertas materias para su transformación
- Pretratamiento: La palabra *pretratamiento* no está en el Diccionario.

RAE

CHAPTER

7

Influencia de PRETRATAMIENTOS de los sustratos en la degradación anaerobia

A lo largo del presente capítulo se desarrolla el último de los objetivos principales de la tesis, descritos en el Capítulo 3. Trata sobre la influencia que tienen de diversos pretratamientos en el desarrollo del proceso de degradación anaerobia de los sustratos.

El objetivo de los pretratamientos es adecuar la materia particulada, haciendo que sea más accesible por los microorganismos y se acelere el proceso de desintegración+hidrólisis, desencadenando de una manera más rápida y efectiva la digestión posterior.

Se realizarán diferentes pretratamientos a los residuos para:

- *Determinar si existe alguna variación en cuanto al proceso de digestión al pretratar los sustratos, desde el punto de vista de:*
 - *Incrementos en la generación de biogás y metano.*
 - *Incremento de la velocidad de hidrólisis u otras fases del proceso.*
 - *Digestión más completa de toda la materia orgánica disponible para digestión.*
- *En caso de que existan variaciones, se averiguará el parámetro de influencia, causante de los cambios en la digestión, por ejemplo incremento en la solubilización, rotura de las mem-*

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

branas externas de la materia particulada o aumento de la superficie accesible para los microorganismos, entre otros.

Se seleccionan pretratamientos fácilmente accesibles dentro del área de estudio: Los ya citados grandes parques alimentarios de venta al por mayor, de manera que el impacto de adquisición o adaptación de equipos sea mínima o nula. En concreto se someterán los sustratos a:

- Congelación (lenta).
- Ultracongelación (rápida).
- Liofilización.

Estos pretratamientos se aplicarán a los tres sustratos principales, V, C y P, y a aquella combinación de residuos en la que se ha producido un mejor desarrollo del proceso, la mezcla V3-C3-P3.

7.1 Pretratamientos en el residuo V

7.1.1 Pretratamiento mediante CONGELACIÓN del residuo V (Vc)

7.1.1.1 Cambios en la caracterización del sustrato V tras el pretratamiento de congelación - Vc

Una vez se ha sometido el residuo V a congelación, se pasa a caracterizarlo con el fin de determinar si se han producido cambios en su composición que puedan favorecer alguna variación en la degradación.

En la Tabla 7.1 se muestran dichos resultados. Además también se muestran los resultados de caracterización de la mezcla interior del reactor antes de ser digerida y tras finalizar los ensayos BMP que permiten determinar el desarrollo del proceso anaerobio según la evolución de los parámetros.

Como se observa al comparar los resultados de caracterización del sustrato V (sin pretratar) y el sustrato Vc (pretratado mediante congelación), no existen diferencias composicionales aparentes, salvo en términos de solubilidad y alcalinidad. La solubilidad se ve incrementada en un 32,918 %, por lo que existe mayor cantidad de MO directamente disponible para los microorganismos y es de esperar una mayor conversión y generación de metano, con mayor enriquecimiento del biogás. Por ello **se puede asumir que una de las vías de acción del pretratamiento de congelación sobre el residuo V es la mejora en la solubilidad.**

En términos de alcalinidad, al pretratar el sustrato se ve reducida en un -53,516 % tanto la AI como la AT. Es decir, el sustrato se vuelve más vulnerable a cambios de pH y por tanto a la liberación de AGVs que se produce al degradarse el sustrato V. En el caso del tratamiento de Vc es de esperar que afecte en mayor medida.

En cuanto a los resultados de la caracterización antes y después de los ensayos BMP, se observa que el proceso se ha desarrollado correctamente al reducirse ST y SV y gran cantidad de DQO especialmente la soluble. El NA liberado alcanza valores por debajo del límite de acumulación (2 g/l), por lo que no se encuentra en concentración suficiente para provocar inhibición, sino que actuará como buffer ante una posible acidificación. En cuanto a la alcalinidad, esta se reduce en cualquier caso, siendo destacable una reducción del -64,139 % en la AI, que indica que se ha producido una liberación de AGVs. Sin embargo, los valores de pH indican que esta no ha sido tan elevada como para provocar acidificación y la consiguiente inhibición.

7.1.1.2 Cambios en la estructura externa del sustrato V tras el pretratamiento de congelación - Vc

Para comprobar si el pretratamiento por congelación provoca algún cambio en la estructura del sustrato V, se han realizado una serie de micrografías SEM, que se muestran en la Figura 7.1.

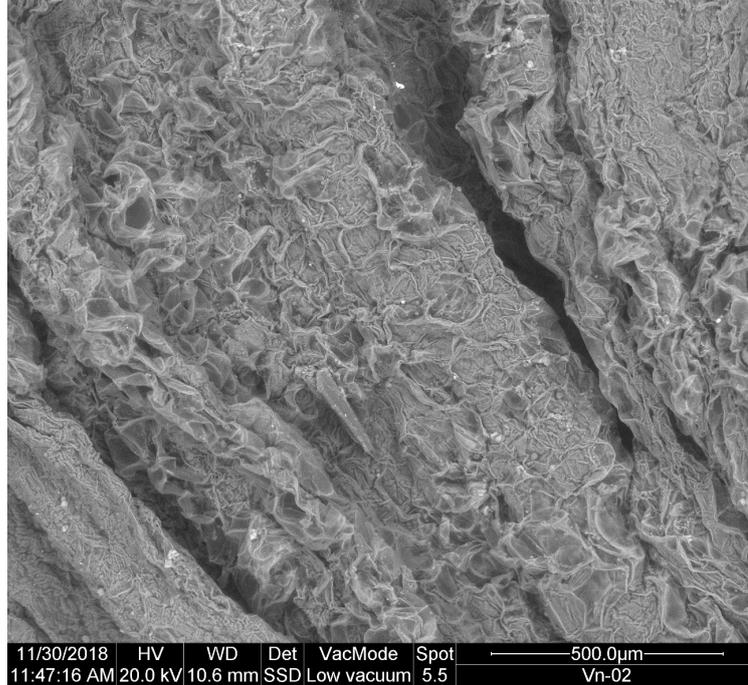
Como se observa, existe una gran diferencia entre la estructura externa del sustrato V sin pretratar, y el sustrato Vc una vez congelado. Se observa una clara ruptura de las membranas externas con un incremento notable de la porosidad, de manera que existe mayor superficie disponible para la acción de las enzimas hidrolíticas, y por tanto se hace más accesible la DQO. Por ello **se asume que**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Tabla 7.1: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Vc, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final
	Pretratado	Ppal		Vc+ F		Vc+ F
	Vc	V				
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	87,60	87,90		92,61		89,54
ST [% _{bh}]	12,40	12,10	→	7,40	↔	5,12
SV [% _{bh}]	11,26	10,91		6,51		3,05
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	0,68	0,48		0,53		
Proteínas (P) [% _{bh}]	1,92	1,52	→	0,88		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	8,70	8,90		2,61		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	175,26	173,64		121,02		113,87
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	56,11	41,83	→	47,12	↔	11,02
Solubilidad [%]	32,02	24,09		34,80		9,67
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [mg N/g - ml]	2,56	2,46		2,14		2,32
NA [mg N/g - ml]	0,02	0,03	→	0,87	↔	1,14
NO [mg N/g - ml]	2,53	2,43		1,26		1,12
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	4,73	4,96		6,77		7,01
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	2,71	5,83		7,45	↔	119,62
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	-	-	→	4,02		3,98
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	2,71	5,83		1,23		8,56
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	36,25	34,52		17,42		
H [% _{bs}]	6,75	6,43		8,41		
N [% _{bs}]	1,77	1,69	→	2,11		
S [% _{bs}]	0,10	0,09		0,16		
Ratio C/N	20,43	20,43		8,25		

Estado natural



Pretratamiento por CONGELACIÓN

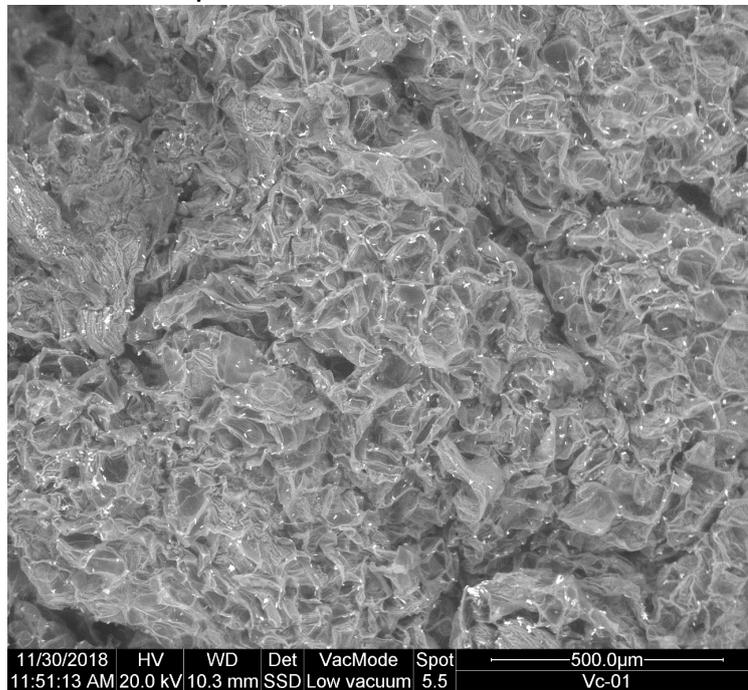


Figura 7.1: Micrografías SEM del sustrato V antes y después de ser pretratado por congelación (Vc)

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

otra de las vías de acción del pretratamiento de congelación sobre el sustrato V es la ruptura de membranas exteriores, incrementando la porosidad y superficie disponible para el acceso de los microorganismos.

Una vez se han estudiado los cambios producidos por el pretratamiento de congelación en el sustrato V, se pasa a estudiar la evolución de los parámetros de control (generación de biogás, metano e hidrógeno, proporción de estos dos últimos en el biogás, y evolución conjunta de los gases). Para una mayor facilidad del análisis, todos los resultados obtenidos para el sustrato pretratado Vc se muestran comparados con el sustrato V sin pretratar.

7.1.1.3 Producción de biogás

Las Figuras 7.2 muestran las curvas de generación de biogás obtenidas al tratar el sustrato Vc, comparadas con la curva media de generación del residuo V sin pretratar. En la Tabla 7.2 se presentan los resultados numéricos junto con los estadísticos descriptivos más relevantes para su comparación.

Como se observa, la generación de biogás es muchísimo más rápida con el sustrato Vc que con el sustrato V, por lo que el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo en términos de velocidad de proceso. No obstante una sobreestimulación del proceso puede provocar una liberación excesiva de AGVs que cause acidificación, aunque según lo estudiado en la caracterización de la mezcla en los digestores, esto no es probable.

En términos cuantitativos, el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo, al incrementarse en un 20,20 %, alcanzando un valor de generación medio de $1097,469 (\pm 6,094 \%) ml_N$. Así mismo, términos de estabilidad se aprecia una mejora al ser menor el CV entre las curvas de generación de gas.

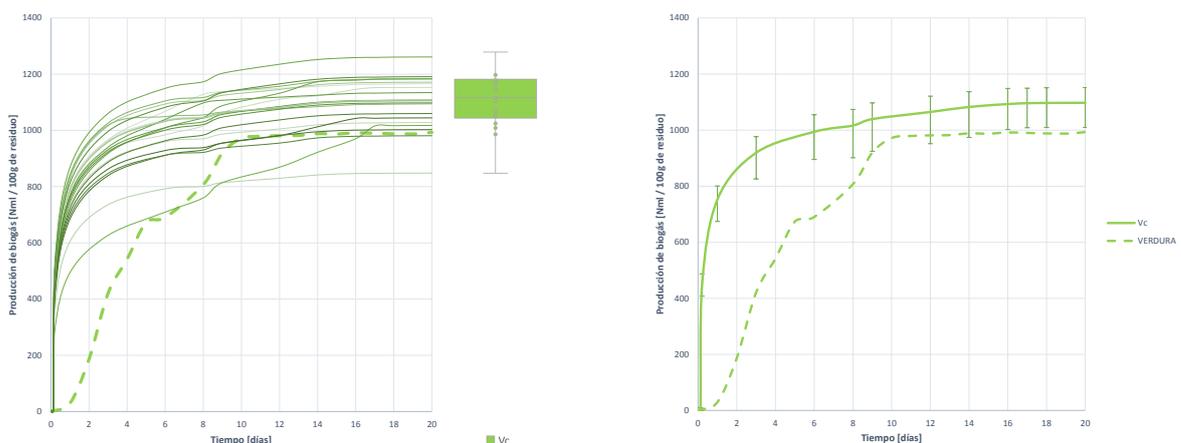


Figura 7.2: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación

Tabla 7.2: Producción bruta de biogás para el sustrato Vc

		σ	CV	ε	
Producción bruta de biogás	Vc	1097,469 ml_N	90,913	0,082	6,094 %
	V	913,282 ml_N	222,904	0,244	14,436 %

7.1.1.4 Producción de metano

En términos de producción de metano, los efectos del tratamiento son aún más efectivos. Como se aprecia en la Figura 7.3, no solo se consigue un incremento enorme de la velocidad del proceso, sino también un gran crecimiento en la cantidad total de metano generado.

La cantidad media total de metano generado con 100 gramos de sustrato Vc, es de 651,319 ($\pm 7,790\%$) ml_N , es decir, un 125,370 % superior al metano generado por el residuo V sin pretratar. Además, no solo se gana en términos de generación, sino también en estabilidad de proceso, al ser la variabilidad y dispersión entre curvas mucho menor con el sustrato Vc que con el sustrato V sin pretratar, según se extrae a través de un análisis visual de las curvas y analíticamente con el CV.

Por ello se asume que el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo en términos de aceleración de la metanogénesis, aprovechamiento de esta y estabilidad.

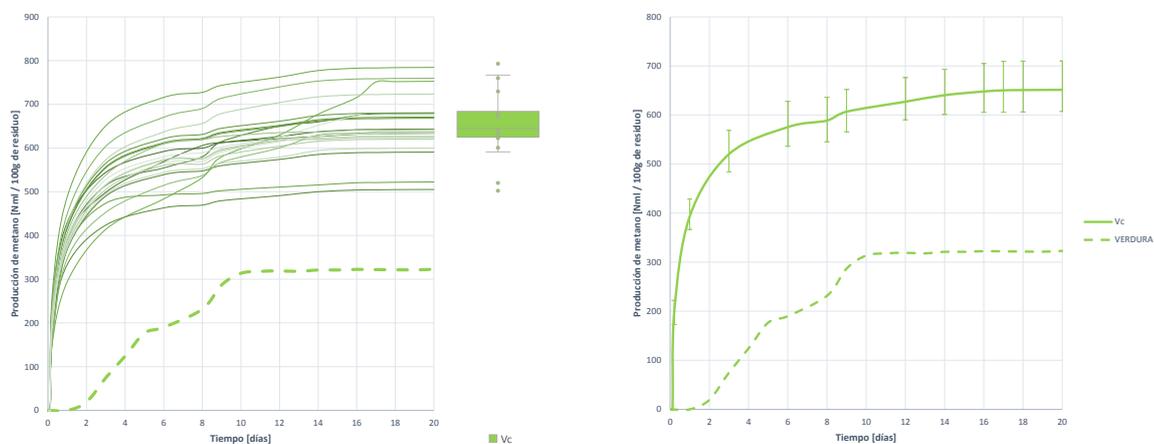


Figura 7.3: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación

Tabla 7.3: Producción bruta de metano para el sustrato Vc

		σ	CV	ε	
Producción bruta de metano	Vc	651,319 ml_N	68,979	0,105	7,790 %
	V	289,333 ml_N	94,723	0,327	21,421 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.1.1.5 Proporción de metano en el biogás

Analizando la proporción de metano en el biogás, es decir, el enriquecimiento en metano, se vuelve a concluir que el efecto del pretratamiento es muy positivo.

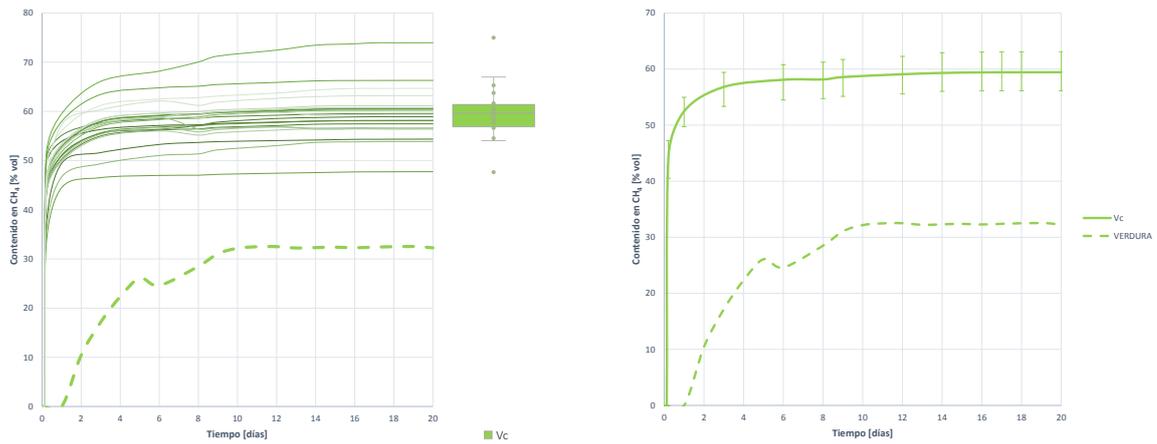


Figura 7.4: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación

Tal y como se observa en la Figura 7.4, se detecta metano en el biogás prácticamente desde el inicio de la digestión, lo que es indicativo de una buena velocidad de hidrólisis y de una mejor accesibilidad del sustrato a los microorganismos. Como se extrae de la Tabla 7.4, la proporción de metano media en el biogás es de $59,438 (\pm 5,838 \%) \%_{CH_4}$, lo que supone un incremento del 85,743 % con respecto a la proporción de metano media registrada en el sustrato V sin pretratar.

Tabla 7.4: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Vc

		σ	CV	ε	
Proporción de metano	Vc	59,438 %	5,165	0,086	5,838 %
	V	32,252 %	7,906	0,245	12,051 %

El valor, muy cercano al 60 %, indica que el proceso se ha desarrollado de una manera profunda y estable. De hecho la mejora del pretratamiento no viene solo asociada a un incremento del porcentaje de metano, sino también a la estabilidad de la generación, que como se incrementa enormemente con respecto a la registrada en los ensayos del residuo V sin pretratar.

La forma de las curvas, alcanzando una estabilización muy pronto, indica que el proceso se ha desarrollado con gran rapidez. Para corroborar que el proceso se ha desarrollado de manera rápida y por completo, y que no existe ningún tipo de inhibición derivada del incremento de velocidad y sobreestimulación de la hidrólisis, se pasa a estudiar la generación y evolución de H_2 generado.

7.1.1.6 Producción de hidrógeno

Las curvas de evolución de H_2 representadas en la Figura 7.5, muestran que el H_2 se genera a gran velocidad, alcanzado un máximo muy superior al detectado con el sustrato V sin pretratar, y antes del día 1. El H_2 comienza a desaparecer a una velocidad muy elevada, sin permanecer. Por ello se entiende que la alta velocidad del proceso no provoca ninguna inhibición por liberación excesiva y acumulación de AGVs, sino que el proceso se desarrolla de manera rápida y correcta.

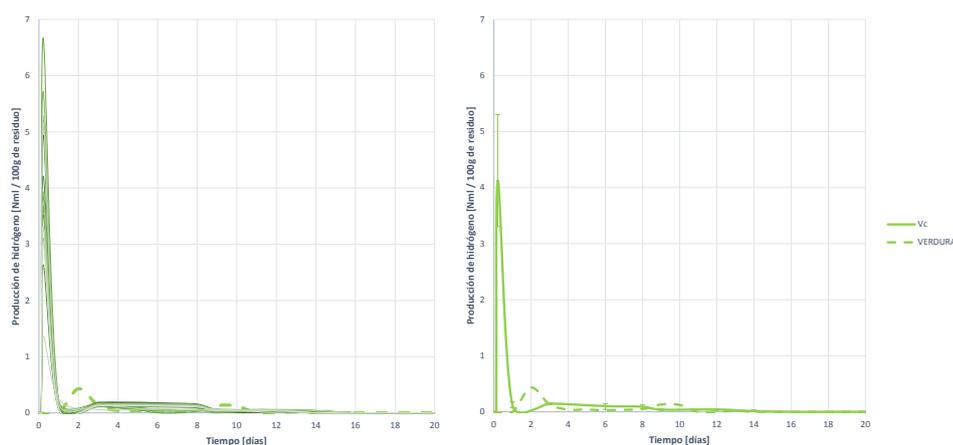


Figura 7.5: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación

Tabla 7.5: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Vc

		σ	CV	ε	
Producción bruta de hidrógeno	Vc	4,066 ml_N	1,204	0,296	23,177 %
	V	0,456 y 0,200 ml_N	0,298 y 0,200	0,655 y 1,000	57,583 y 90,609 %

Se observa que desaparece por completo el fenómeno de digestión en dos fases que ocurre con el sustrato V sin pretratar, al aparecer un único pico de hidrógeno. Por ello se asume que el pretratamiento ha resultado beneficioso y ha facilitado la solubilidad, al no tener que digerir en dos etapas los microorganismos, primero la fase soluble y posteriormente la DQO menos accesible.

7.1.1.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

De las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás, representadas en la Figura 7.6, se extraen las mismas conclusiones que las desarrolladas tras el análisis de la producción de hidrógeno.

Comienza a detectarse una gran cantidad de hidrógeno en un tiempo muy temprano, y en gran cantidad. Lo que indica, no solo que la velocidad del proceso es elevada, sino que la hidrólisis es profunda, al detectarse gran cantidad de H_2 .

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

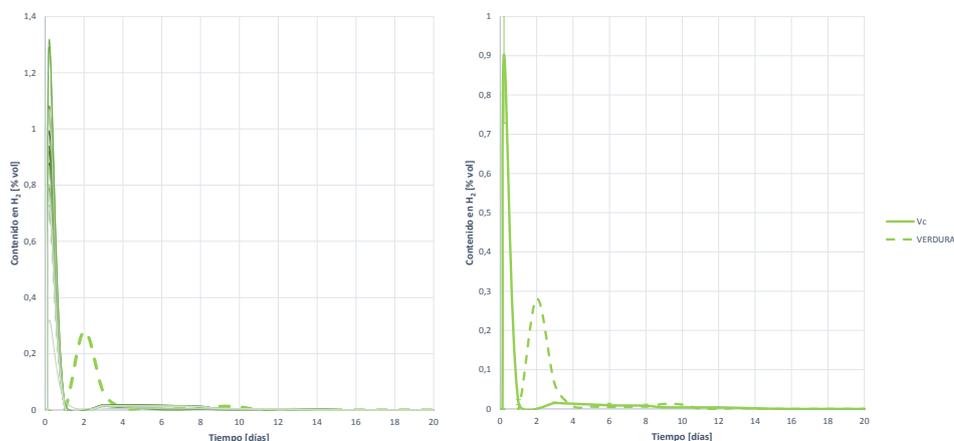


Figura 7.6: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vc pretratado mediante congelación

Tabla 7.6: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Vc

		σ	CV	ε	
Proporción de hidrógeno	Vc	0,903 %	0,233	0,258	20,291 %
	V	0,265 y 0,017 %	0,128 y 0,019	0,484 y 1,124	42,311 y 92,375 %

La velocidad de eliminación del H_2 también es rápida, y el hidrógeno no permanece, por lo que no existe inhibición y la metanogénesis hidrogenotrófica se desarrolla sin problemas.

7.1.1.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Vc

Para comprender el desarrollo del proceso de DA, y comprobar las hipótesis de la no existencia de inhibición, se pasa a estudiar la evolución conjunta de las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, junto con la evolución del pH, mostradas en la Figura 7.7.

Se observa que la generación, tanto de metano como de biogás e hidrógeno comienza a gran velocidad desde el primer momento.

La generación de hidrógeno y su eliminación coincide con la fase de mayor pendiente en las curvas de generación de biogás y metano. Por ello se entiende que durante los primeros días se produce la metanogénesis hidrogenotrófica.

Una vez ha desaparecido por completo el H_2 , aunque permanece una muy pequeña cantidad, la generación, tanto de gas como de metano se frenan, pero en ningún momento se detienen, esto indica que se siguen generando otros gases, y la metanogénesis no se detiene, por lo que se produce por vía acetoclasta, y por tanto se entiende que no existe inhibición por acumulación de AGVs. En tal caso se apreciaría un incremento en la generación de gas, pero los niveles de metano se mantendrían constantes.

La evolución del pH corrobora todo lo deducido. Se produce una ligera acidificación durante los primeros días, fruto de la generación natural de AGVs, y coincidente con la presencia de H_2 . Una vez se ha transformado todo el H_2 en CH_4 , se recupera progresivamente la ligera acidificación, por lo que no existe acumulación de AGVs, pese a la sobreestimulación de la hidrólisis.

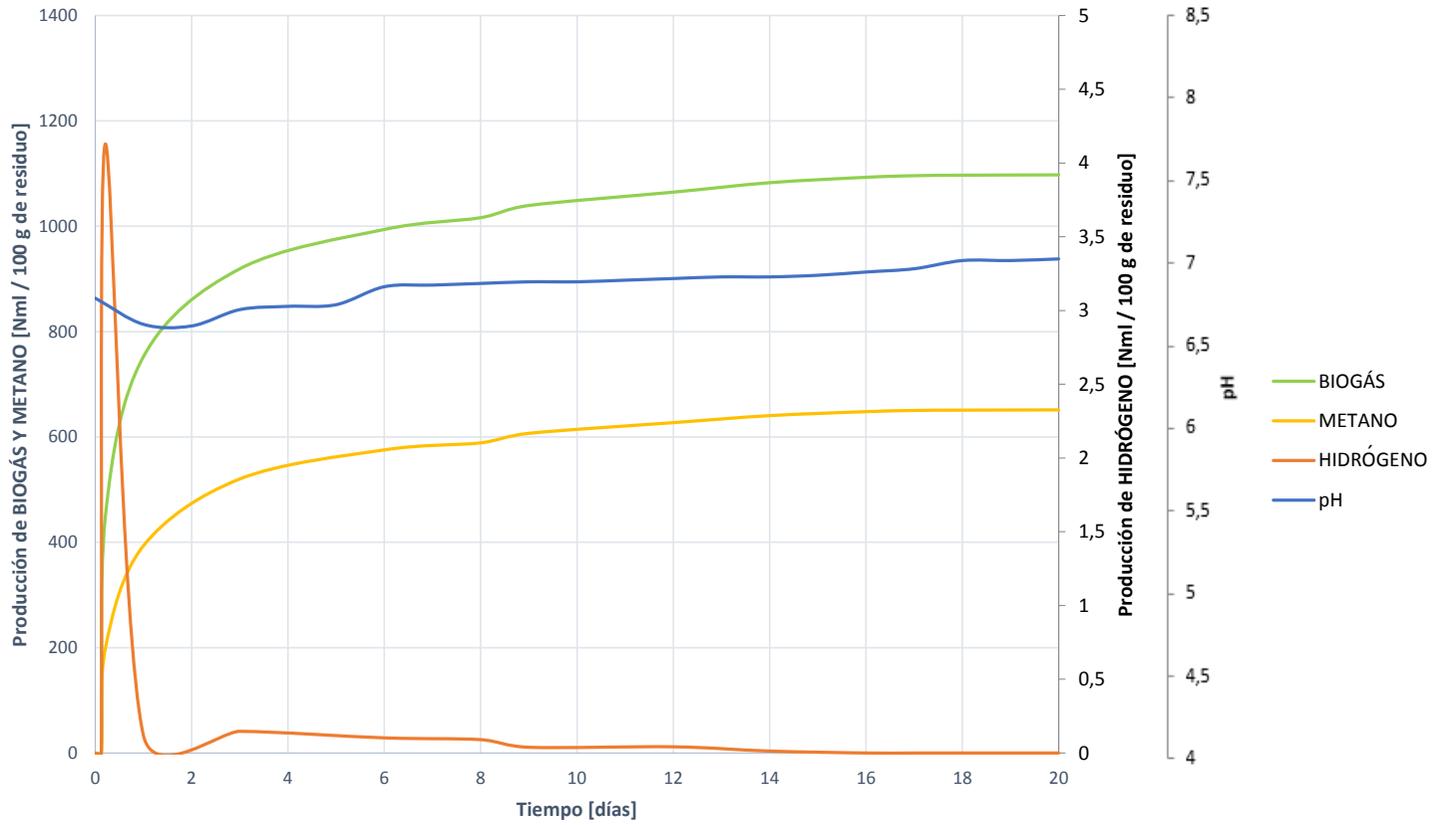


Figura 7.7: Evolución del proceso de digestión del sustrato Vc pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.1.1.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.7: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Vc.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	Vc	639,253 ml_N	58,469	12,966 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	Vc	0,813 d^{-1}	0,209	18,423 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	Vc	651,319 ml_N	57,590	19,422 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	Vc	21,565 %	2,850	95,988 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %

La generación, tanto máxima obtenida, como teórica esperada, son muy superiores al digerir el sustrato Vc congelado, que sin pretratar. En concreto ambas generaciones se incrementan en 118,318 % y 101,646 %. Esto indica que el proceso se ha desarrollado con mayor profundidad, y que la metanogénesis se ha desarrollado con mayor nivel, motivada por una mejor accesibilidad al sustrato, y por una mejora en la solubilidad.

La constante de desintegración sufre un gran incremento del 306,500 %, lo que claramente indica que la hidrólisis se acelera y se estimula gracias a las mejoras introducidas con el pretratamiento.

Las mejoras en los niveles de metano y en la estabilidad del proceso se deben a un incremento del nivel de degradación del sustrato, el cual se degrada un 34,403 % más al pretratar por congelación el sustrato V.

Por todo ello se concluye que el **pretratamiento por congelación del sustrato V resulta beneficioso al incrementar la solubilidad del sustrato, y provocar una ruptura de membranas externas que incrementan enormemente la superficie disponible para la accesibilidad de los microorganismos. Con ello se consigue facilitar, acelerar y estimular la hidrólisis, generando mucho más metano y en mayor proporción, mediante un proceso más estable, que en el caso de no pretratar el sustrato.**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.1.2 Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo V (Vu)

7.1.2.1 Cambios en la caracterización del sustrato V tras el pretratamiento de ultracongelación - Vu

Una vez sometido el sustrato V a ultracongelación, se caracteriza para determinar si existen cambios en la composición que puedan afectar a la degradación anaerobia del sustrato pretratado Vu. Dichos resultados se muestran en la Tabla 7.8, en la que se recogen los resultados de la caracterización del sustrato Vu comparados con los obtenidos para el sustrato V sin pretratar. También se aportan los datos de caracterización de la mezcla interior del reactor antes y tras finalizar los ensayos BMP, para determinar posible cambios en la degradación anaerobia.

Tabla 7.8: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Vu, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Pretratado Vu	Ppal V		Vu+ F	Vu+ F		
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	87,50	87,90		92,60		84,51	
ST [% _{bh}]	12,50	12,10	→	7,40	↔	5,92	
SV [% _{bh}]	11,09	10,91		6,46		3,28	
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	0,51	0,48		0,48			
Proteínas (P) [% _{bh}]	1,62	1,52	→	0,80			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	8,90	8,90		2,64			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	171,24	173,64		119,04		113,61	
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	41,00	41,83	→	38,06	↔	13,52	
Solubilidad [%]	23,94	24,09		31,97		11,90	
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [mg N/g - ml]	2,47	2,46		2,12		2,28	
NA [mg N/g - ml]	0,03	0,03	→	0,87	↔	1,09	
NO [mg N/g - ml]	2,44	2,43		1,25		1,19	
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	4,95	4,96		6,83		6,97	
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	4,02	5,83		7,65		8,4	
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	-	-	→	3,91	↔	6,95	
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	4,02	5,83		3,74		1,95	
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	33,83	34,52		16,85			
H [% _{bs}]	6,30	6,43		3,25			
N [% _{bs}]	1,66	1,69	→	2,08			
S [% _{bs}]	0,09	0,09		0,15			
Ratio C/N	20,43	20,43		8,10			

Comparando las caracterizaciones del sustrato V sin tratar y el Vu (pretratado) no se aprecian diferencias composicionales, a excepción de cambios en la alcalinidad. Al someter a ultracongelación el sustrato V, la alcalinidad, tanto AI como AT se reducen un -31,046 %, haciendo entonces al sustrato más sensible a variaciones bruscas de pH provocadas por acumulación de ácidos. Se deberá de controlar entonces que no se produce una liberación excesiva de AGVs durante las primeras fases del proceso que puedan acarrear acidificación con la consiguiente inhibición del proceso.

En este caso, no se aprecian cambios en la solubilidad del sustrato al pretratarlo. Esto es entendible ya que, al ser la congelación rápida, no puede producirse un *escape* de la DQO, convirtiéndose en soluble. **No puede entonces considerarse que el pretratamiento por ultracongelación provoque cambios en la solubilidad del sustrato.**

En cuanto al desarrollo del proceso, se observa que este ocurre con normalidad. Se produce una reducción de ST y SV, con una eliminación importante de DQO, especialmente de la soluble. Así mismo se produce una ligera liberación de NA, quedando por debajo del límite de inhibición, por lo que es de esperar que, en caso de acidificación, actúe como tampón. En cuanto a la alcalinidad, especialmente la AI se ve reducida, lo que indica que se ha producido una liberación de AGVs importante. No obstante no parece que haya sido lo suficientemente importante como para generar inhibición, ya que el valor del pH inicial y final se mantiene prácticamente constante, siendo superior al final del proceso.

7.1.2.2 Cambios en la estructura externa del sustrato V tras el pretratamiento de ultracongelación - Vu

Para determinar si el pretratamiento de ultracongelación provoca cambios en la estructura externa del sustrato, se han realizado una serie de micrografías SEM, que se muestran en la Figura 7.8.

Al comparar la estructura del sustrato V sin pretratar y sometido a ultracongelación (Vu) se aprecian cambios en la estructura, pero no tan acusados como en el caso de la congelación lenta. Se observa que las paredes exteriores tiene un aspecto más rígido o cristalizado, con apariencia más frágil y delgada. Además se aprecia un ligero incremento de los poros y su tamaño, sin ser excesivo el cambio.

Se puede asumir entonces que **el pretratamiento por ultracongelación del sustrato V provoca una fragilización de las membranas externas, y un mínimo incremento de la porosidad, haciendo que exista mayor superficie disponible para la acción de los microorganismos.** En cualquier caso no es comparable al efecto de la congelación lenta.

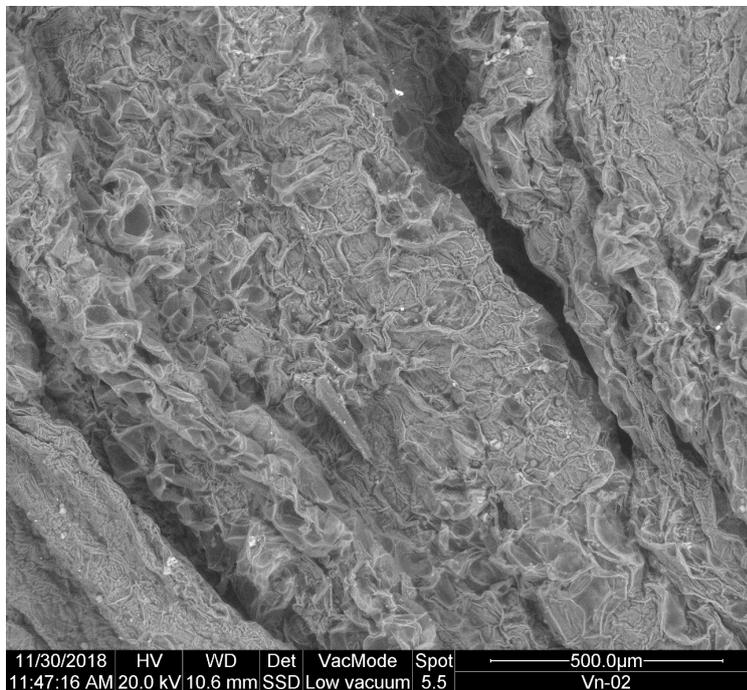
7.1.2.3 Producción de biogás

En la Figura 7.9 se representan todas las curvas de producción de biogás obtenidas con los ensayos BMP, y en la Tabla 7.9 los valores cuantitativos de la producción y los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Al comparar la generación de biogás del sustrato Vu con la del sustrato V sin tratar se puede determinar que el efecto del pretratamiento ha sido positivo en términos de generación de gas, al

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Estado natural



Pretratamiento por ULTRACONGELACIÓN

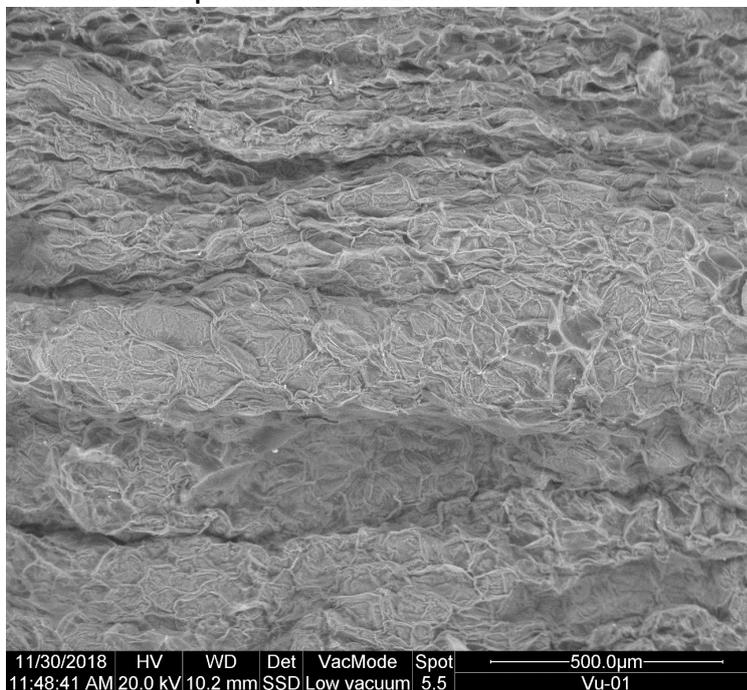


Figura 7.8: Micrografías SEM del sustrato V antes y después de ser pretratado por ultracongelación (Vu)

7.1 Pretratamientos en el residuo V

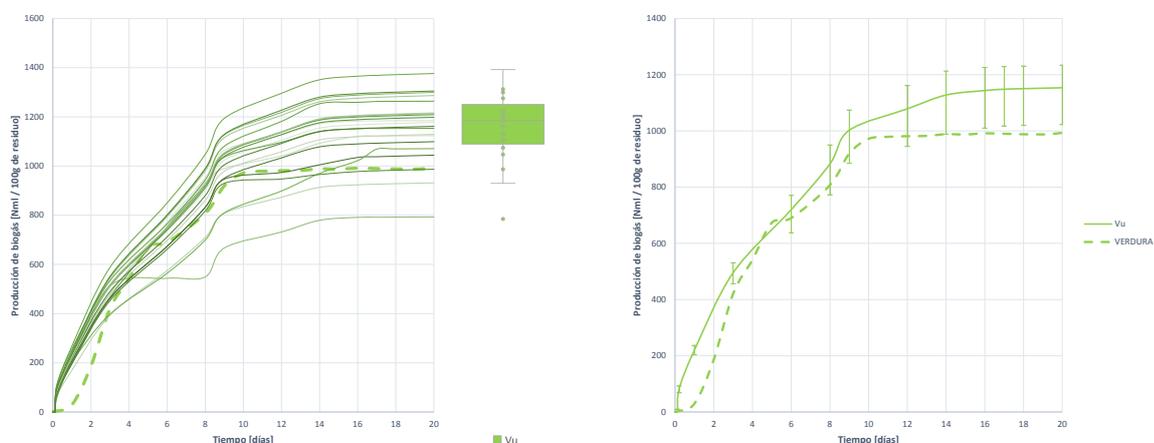


Figura 7.9: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.9: Producción bruta de biogás para el sustrato Vu

		σ	CV	ε	
Producción bruta de biogás	Vu	1153,493 ml_N	135,690	0,117	8,667 %
	V	913,282 ml_N	222,904	0,244	14,436 %

incrementar en un 26,341 % la generación de gas con respecto a la obtenida por V sin tratar. Concretamente se obtienen 1153,49 ($\pm 8,667$) ml_N por cada 100 gramos de residuo V sometidos a ultracongelación.

En términos de velocidad de generación de gas se aprecia un ligero incremento, pero no es comparable a la ganancia de velocidad conseguida con Vc. La mejora en la velocidad se determinará posteriormente con el cálculo de la constante de desintegración.

El pretratamiento también ha resultado beneficioso en estabilidad en la generación, como se aprecia visualmente a través de las curvas de generación y estadísticamente con la comparación del CV.

7.1.2.4 Producción de metano

Como se aprecia en la Figura 7.10, en la que se muestran las curvas de generación de metano con el sustrato Vu, y comparada con la generación del sustrato V sin pretratar, el efecto del pretratamiento ha sido positivo, en términos de nivel de generación y de velocidad de proceso.

Tabla 7.10: Producción bruta de metano para el sustrato Vu

		σ	CV	ε	
Producción bruta de metano	Vu	690,123 ml_N	114,251	0,165	12,220 %
	V	289,333 ml_N	94,723	0,327	21,421 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

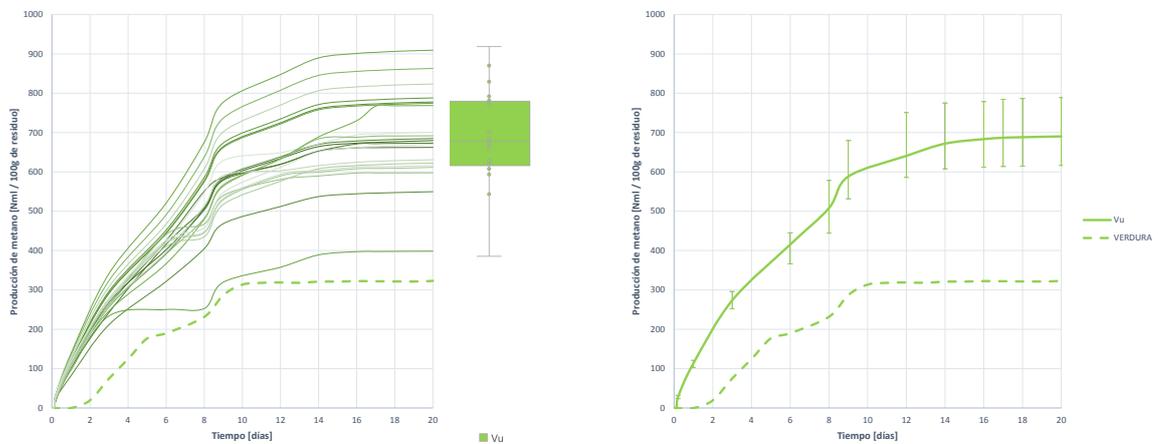


Figura 7.10: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación

Al pretratar el sustrato V mediante ultracongelación se consigue alcanzar una generación media de CH_4 de $690,123 (\pm 12,220) ml_N$, lo que supone un incremento del $138,797\%$ con respecto a la generación de metano de V. Así mismo se observa que las curvas crecen más rápido. Incluso se puede asumir que la metanogénesis se desarrolla con más profundidad al continuar creciendo la generación hasta el día 16, mientras que con la digestión de V sin tratar se estabilizaba el día 10.

En términos de estabilidad es también efectivo el pretratamiento de ultracongelación, al ser las curvas más convergentes, como se demuestra con el valor de CV, que es más reducido.

7.1.2.5 Proporción de metano en el biogás

En la Figura 7.11 se muestran las curvas de proporción de metano en el biogás generado al digerir el sustrato V pretratado por ultracongelación (Vu). Como se observa, desde el primer momento se detecta metano en gran cantidad, lo que indica que se ha mejorado el nivel de la metanogénesis, fundamentalmente motivado por el mejor acceso de los microorganismos al sustrato.

Tabla 7.11: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Vu

		σ	CV	ε	
Proporción de metano	Vu	59,715 %	6,194	0,103	8,369 %
	V	32,252 %	7,906	0,245	12,051 %

Con respecto al enriquecimiento en metano del biogás producido por V, el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo. La proporción de metano en el biogás se incrementa un $86,612\%$ con respecto a la digestión de V sin pretratar, alcanzando una proporción media de $59,715 (\pm 8,369) \%_{CH_4}$.

La forma de las curvas, en la que rápidamente se alcanza una estabilidad, indica que el proceso se ha desarrollado rápidamente sin inhibición. Esto, unido al valor cercano al 60% (indicativo de

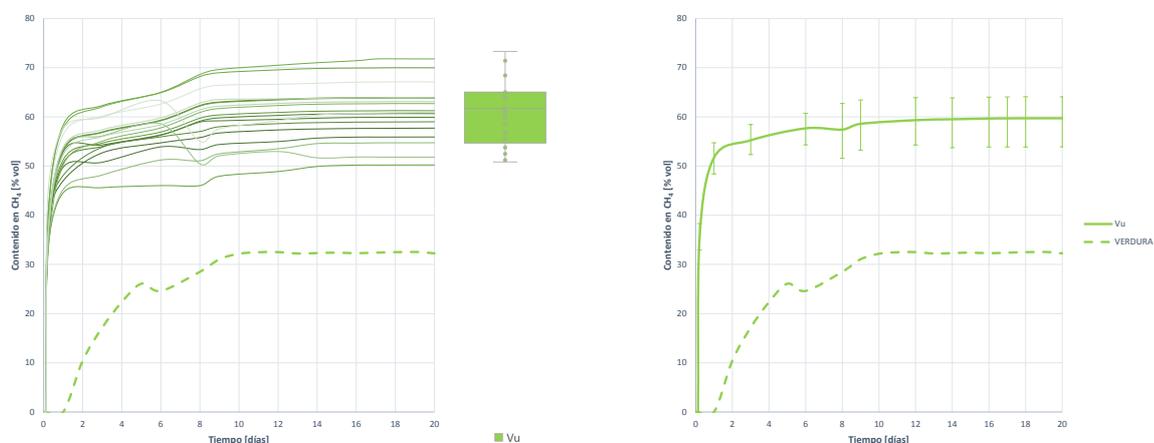


Figura 7.11: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación

estabilidad) y a que no es probable que se produzca una acidificación por acumulación de AGVs según los valores iniciales y finales de pH, descartan la posibilidad de inhibición. No obstante se procede a estudiar la evolución del H_2 durante el proceso para descartarlo con total fiabilidad.

7.1.2.6 Producción de hidrógeno

En la Figura 7.12 se presentan las curvas de evolución de H_2 durante el proceso de degradación del sustrato Vu. Se observa que rápidamente comienza la generación de hidrógeno, alcanzando un máximo en los primeros momentos de digestión, y comenzando a desaparecer a un ritmo elevado a partir de entonces.

El hidrógeno permanece un tiempo en el reactor, pero en cantidades muy pequeñas, por lo que se produce una ligera ralentización de la metanogénesis hidrogenotrófica, pero prácticamente despreciable. Se puede considerar entonces descartada la inhibición por acidificación, aunque existe una mínima ralentización. No obstante se debe estudiar la evolución de la proporción de H_2 en el biogás y realizar un análisis conjunto de todas las curvas.

Tabla 7.12: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Vu

		σ	CV	ϵ	
Producción bruta de hidrógeno	Vu	0,6272 ml_N	0,315	0,503	43,656 %
	V	0,456 y 0,200 ml_N	0,298 y 0,200	0,655 y 1,000	57,583 y 90,609 %

7.1.2.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las curvas de contenido en hidrógeno del biogás generado (Figura 7.13) arrojan las mismas conclusiones que las curvas de generación de hidrógeno. Este se detecta en los primeros momentos de

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

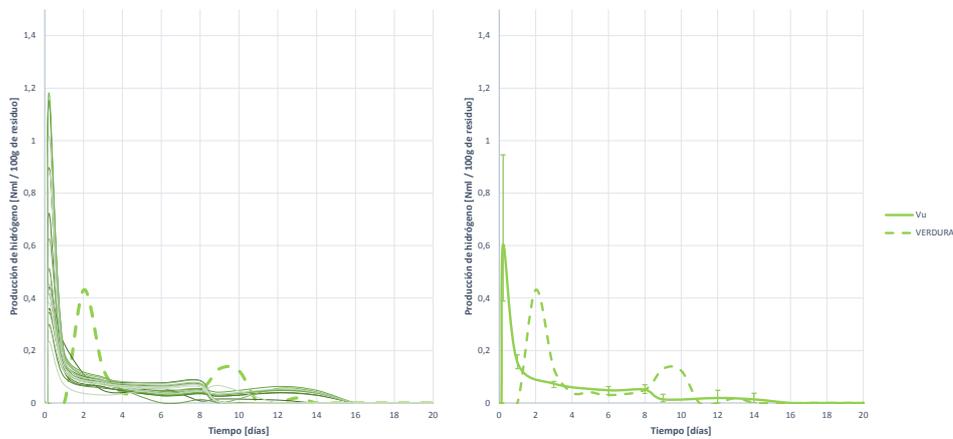


Figura 7.12: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación

la digestión, y desaparece a una velocidad muy elevada para prácticamente no detectarse en los días posteriores.

Por ello se puede concluir que no existe inhibición por acidificación, en todo caso una ligera ralentización pero despreciable.

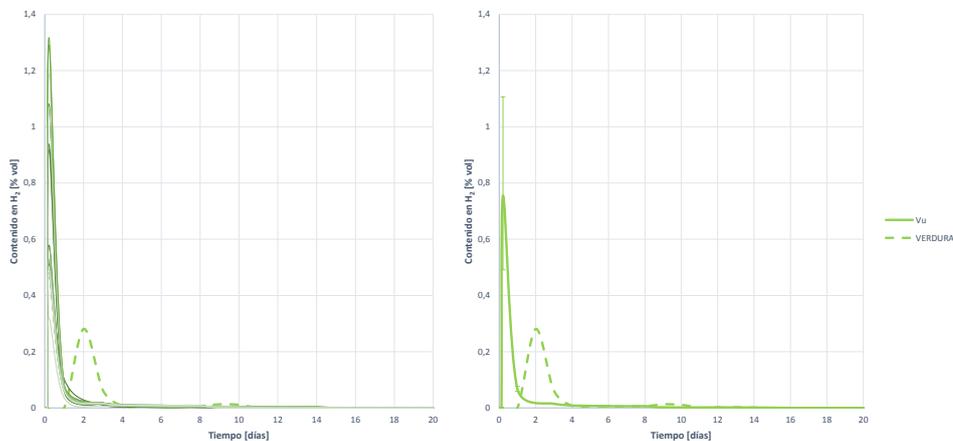


Figura 7.13: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación

7.1.2.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Vu

Al analizar en conjunto las curvas de generación de metano, biogás e hidrógeno, con la evolución del pH, se puede entender definitivamente el desarrollo del proceso.

Tabla 7.13: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Vu

Proporción de hidrógeno			σ	CV	ε
	Vu	0,755 %	0,327	0,434	39,911 %
V	0,265 y 0,017 %	0,128 y 0,019	0,484 y 1,124	42,311 y 92,375 %	

Se observa claramente como el H_2 aparece en los primeros momentos de la digestión, y coincide con la zona de mayor pendiente en la generación de biogás y metano. El H_2 comienza a desaparecer y se mantiene la alta velocidad de generación de biogás y metano. La eliminación de H_2 se ralentiza, y así lo hace también la producción de biogás y metano. Se entiende entonces que en este momento ocurre una ralentización de la metanogénesis hidrogenotrófica, y al no cesar la producción de metano, este sigue ocurriendo por vía acetoclasta. Una vez desaparece todo el hidrógeno se produce un pico en la generación de metano y gas, para terminar estabilizándose.

La evolución del pH corrobora lo deducido, ya que mientras el H_2 permanece se mantienen unos niveles de pH más bajos. Una vez desaparece el H_2 se incrementa el pH. Se entiende entonces que **se produce una ligera acumulación de AGVs, que ralentizan la metanogénesis hidrogenotrófica, pero no llegan a acumularse ya que la metanogénesis acetoclasta ocurre con normalidad. Una vez se completa la metanogénesis, y por tanto desaparecen los AGVs, se recupera el pH y el proceso concluye con normalidad.** Esta es una de las razones, además de la menor accesibilidad y solubilidad, que hacen que el proceso sea más lento que en el caso de la degradación del residuo pretratado por congelación lenta.

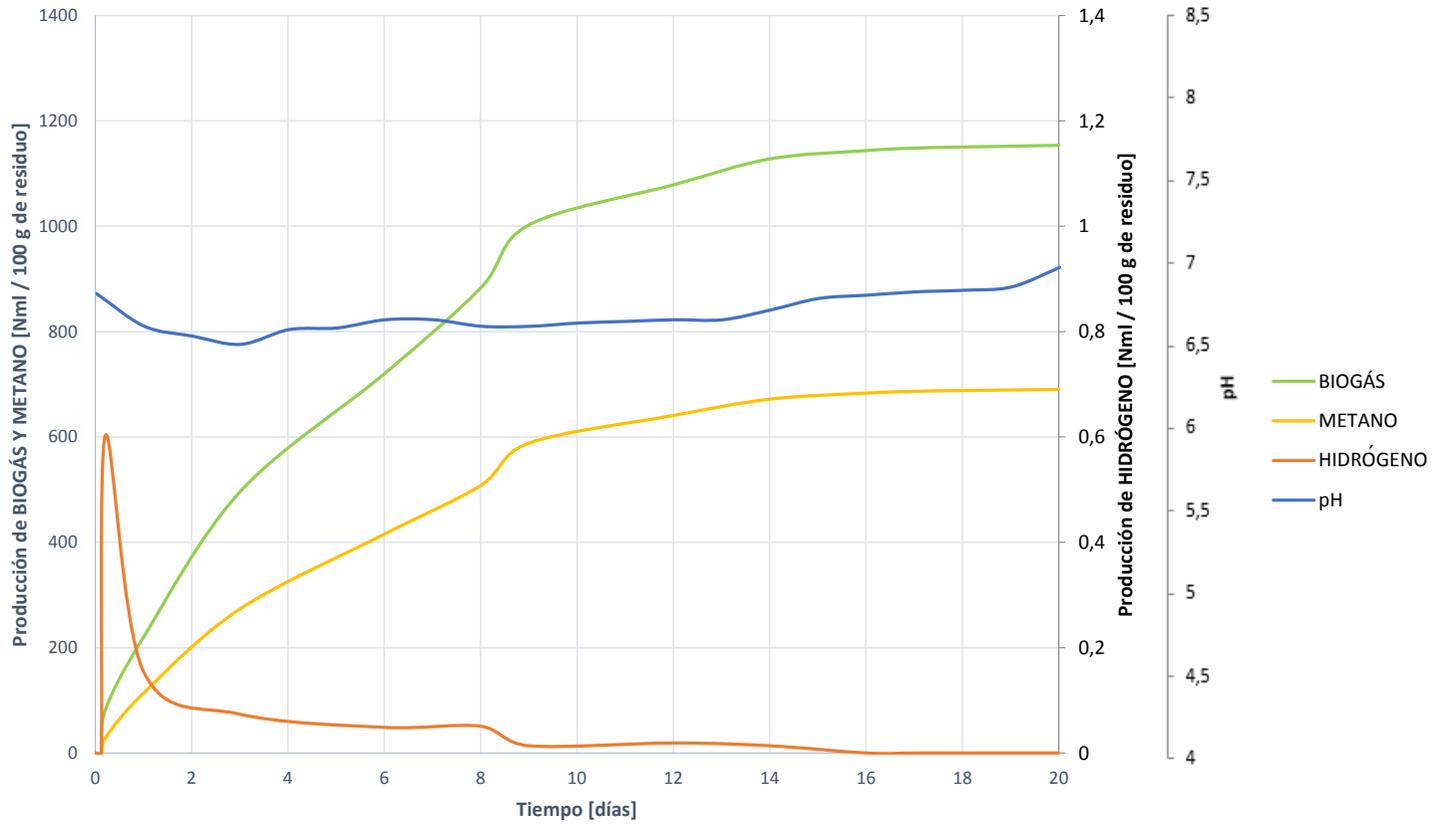


Figura 7.14: Evolución del proceso de digestión del sustrato Vu pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.1.2.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.14: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Vu.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	Vu	674,222 ml_N	88,176	16,826 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	Vu	0,285 d^{-1}	0,209	53,236 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	Vu	690,123 ml_N	87,1412	16,393 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	Vu	19,856 %	1,460	96,117 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %

La generación de metano, tanto máxima obtenida como teórica esperada, son superiores en el caso del pretratamiento del sustrato V mediante ultracongelación que si este se digiere en estado natural. En concreto de produce un incremento del 130,260 % y 101,646 % respectivamente. Esto indica que el proceso se ha desarrollado con mayor profundidad, fundamentalmente motivado por la pequeña mejora en la accesibilidad al sustrato.

La constante de desintegración se ve incrementada un 42,500 %, lo que indican que la hidrólisis se acelera y se estimula gracias a las mejoras introducidas con el pretratamiento. En cualquier caso la mejora es inferior a la obtenida con Vc.

El nivel de degradación del sustrato también se ve incrementado, lo que corrobora los altos niveles de metano obtenidos y el enriquecimiento del biogás.

Por ello se concluye que **el pretratamiento por ultracongelación de Vu resulta beneficioso al provocar un incremento en la generación de biogás y el enriquecimiento de este en metano, fundamentado en una aceleración de la hidrólisis y del proceso de desintegración. Esto está motivado por una mejora en la accesibilidad al sustrato, al fragilizarse las membranas exteriores.**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.1.3 Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo V (VI)

7.1.3.1 Cambios en la caracterización del sustrato V tras el pretratamiento de liofilización - VI

En la Tabla 7.15 se presentan los resultados de caracterización del sustrato V sin tratar y VI pretratado por liofilización. Así mismo se muestran los resultados de caracterización de la mezcla interior del digestor antes y tras finalizar el ensayo BMP, para determinar si, composicionalmente, se ha producido algún tipo de cambio que afecte al proceso.

Tabla 7.15: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato VI, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Pretratado VI	Ppal V		VI+ F	VI+ F		
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	1,05	87,90		70,14		69,52	
ST [% _{bh}]	9,92	12,10	→	6,77	↔	5,81	
SV [% _{bh}]	8,97	10,91		5,94		3,48	
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	0,44	0,48		0,39			
Proteínas (P) [% _{bh}]	1,07	1,52	→	0,77			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	7,81	8,90		2,35			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	135,26	173,64		110,05		105,99	
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	64,12	41,83	→	39,02	↔	14,51	
Solubilidad [%]	47,40	24,09		35,46		13,69	
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [mg N/g - ml]	2,02	2,46		2,02		2,27	
NA [mg N/g - ml]	0,02	0,03	→	1,16	↔	1,44	
NO [mg N/g - ml]	2,00	2,43		0,85		0,83	
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	4,95	4,96		6,81		6,84	
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	4,15	5,83	→	7,54	↔	8,4	
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	-	-		3,85		6,85	
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	4,15	5,83		3,69		2,05	
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	33,37	34,52		16,74			
H [% _{bs}]	6,21	6,43		8,30			
N [% _{bs}]	1,63	1,69	→	2,07			
S [% _{bs}]	0,08	0,09		0,15			
Ratio C/N	20,43	20,43		8,08			

Comparando las caracterizaciones de V y VI, se aprecia que con el pretratamiento de liofilización

se han producido cambios importantes en el contenido en humedad, la alcalinidad y la solubilidad del sustrato.

El cambio más notorio se da en la drástica reducción de la humedad, la cual se ha reducido un -98,805 % al someter a V a liofilización. Por su parte la solubilidad se incrementa un 96,762 %. Por tanto es de esperar que el proceso se desarrolle a una velocidad lenta por el bajo contenido en humedad, pero una vez bien mezclado el sustrato con el fango UASB, se produzca un gran incremento en la generación de metano por el incremento de la solubilidad. Se puede asumir entonces que **una de las vías de acción del pretratamiento es la mejora de la solubilidad, aunque no es de esperar una alta velocidad de hidrólisis por la reducción de la humedad.**

Por su parte, la alcalinidad tanto AI como AT, se reduce un -28,816 % haciendo el sustrato pretratado menos resistente a cambios de pH por acumulación de AGVs, por lo que será un factor determinante en el desarrollo del proceso.

7.1.3.2 Cambios en la estructura externa del sustrato V tras el pretratamiento de liofilización - VI

Tal y como se aprecia en la Imagen 7.15, el pretratamiento de liofilización provoca grandes cambios en la estructura externa del sustrato. Este se vuelve mucho más poroso, y las paredes delgadas. Por ello se puede asumir que **otra de las vías de acción del pretratamiento es el incremento de la porosidad, reducción del grosor de paredes y aumento de la superficie disponible para los microorganismos.**

7.1.3.3 Producción de biogás

Una vez sometido a digestión anaerobia el sustrato VI, se obtienen las curvas de generación de biogás mostradas en la Figura 7.16. Se aprecia que el pretratamiento produce un pequeño incremento en la generación de biogás del 14,621 %, alcanzando una generación media de 1046,492 ($\pm 8,564$) ml_N por cada 100 gramos de residuo V sometidos a liofilización.

Tabla 7.16: Producción bruta de biogás para el sustrato VI

		σ	CV	ε	
Producción bruta de biogás	VI	1046,492 ml_N	131,253	0,125	8,564 %
	V	913,282 ml_N	222,904	0,244	14,436 %

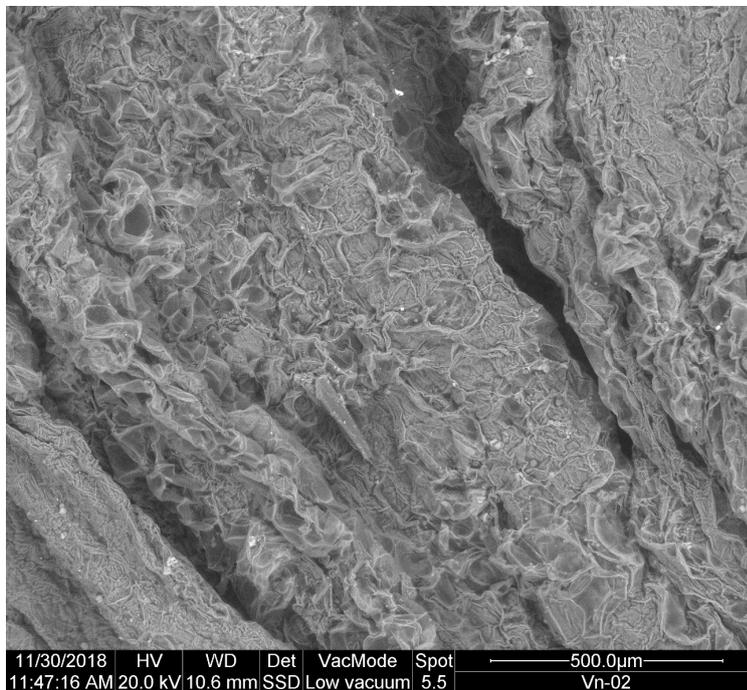
En términos de velocidad de proceso, no se aprecia una mejora, como era de esperar dada la baja humedad remanente tras el pretratamiento. Sin embargo si se produce un incremento en la estabilidad de la generación, al ser las curvas más convergentes según demuestran las gráficas y los estadísticos descriptivos de la Tabla 7.16.

7.1.3.4 Producción de metano

La Figura 7.17 muestra todas las curvas de generación de metano obtenidas en los ensayos BMP, y la Tabla 7.17 los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Estado natural



Pretratamiento por LIOFILIZACIÓN

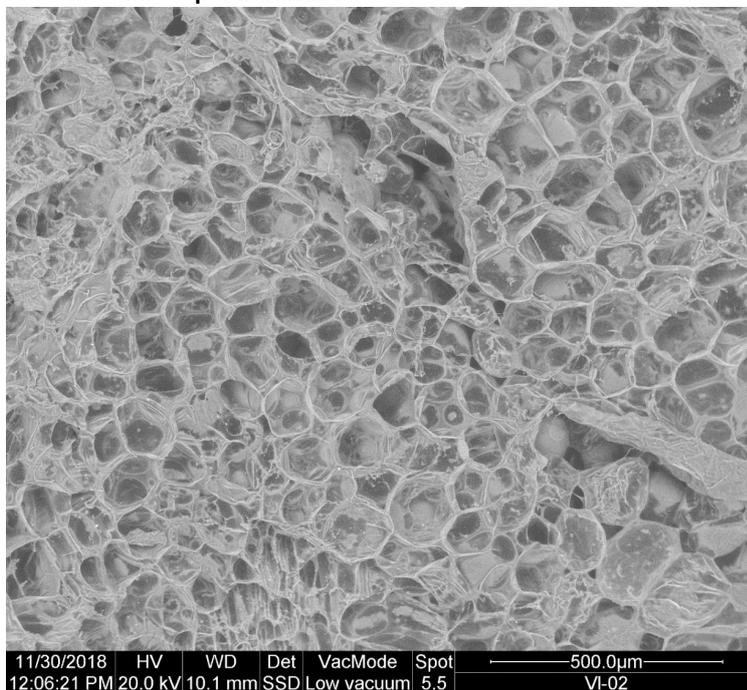


Figura 7.15: Micrografías SEM del sustrato V antes y después de ser pretratado por liofilización (VI)

7.1 Pretratamientos en el residuo V

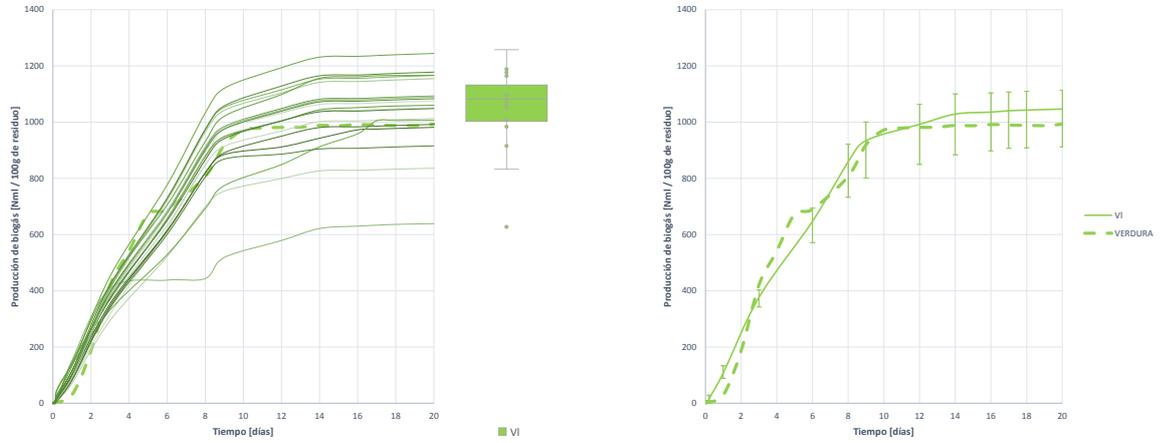


Figura 7.16: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización

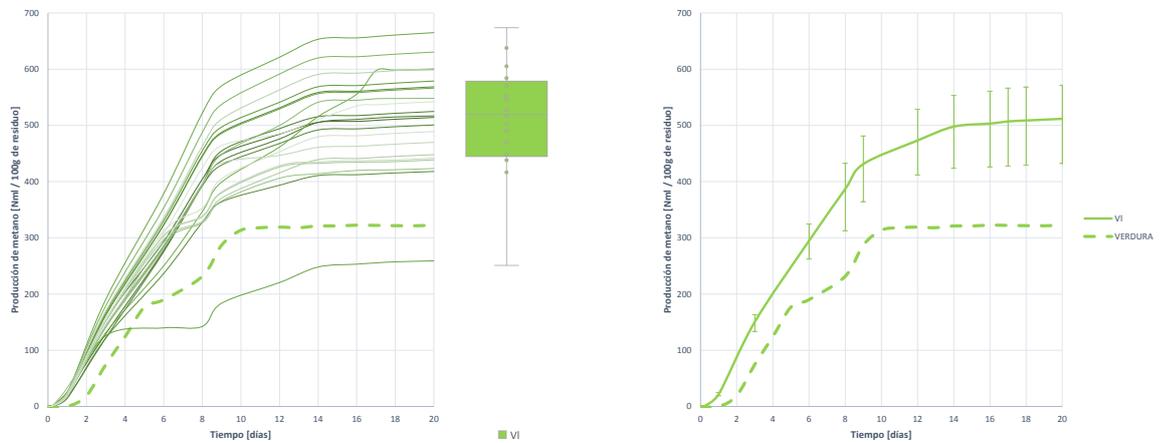


Figura 7.17: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.17: Producción bruta de metano para el sustrato VI

			σ	CV	ε
Producción bruta de metano	VI	511,657 ml_N	90,442	0,176	13,333 %
	V	289,333 ml_N	94,723	0,327	21,421 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Se aprecia que el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo en términos de generación de metano, al incrementarse en un 77,044 % alcanzado una generación media de $511,657 (\pm 13,333)ml_N$ con 100 gramos de sustrato V pretratado mediante liofilización.

Así mismo se observa un incremento notable en la velocidad de generación de metano, pese a no apreciarse en la producción de biogás, y en la estabilidad del proceso. Por tanto será de esperar un rápido crecimiento de la proporción de metano en el biogás.

7.1.3.5 Proporción de metano en el biogás

En la Figura 7.18 se muestran las curvas de evolución de la proporción de metano en el biogás al digerir 100 gramos de sustrato V sometido a liofilización. Como se observa, desde el primer momento comienza a detectarse metano en gran cantidad, lo que indica que se ha mejorado el nivel, estabilidad y desarrollo de la metanogénesis, fundamentalmente motivado por la mejora en la solubilidad y el mejor acceso de los microorganismos al sustrato.

El efecto del pretratamiento ha sido muy positivo, al incrementar en un 52,378 % la cantidad de metano presente en el biogás, alcanzando un valor medio de $48,761 (\pm 8,359) \%_{CH_4}$.

La forma de las curvas indica que el proceso se ha desarrollado de manera rápida, aunque no con la misma velocidad que en los otros dos pretratamientos (Vc y Vu). Puede asumirse que el proceso se desarrolla sin inhibición, al incrementarse rápidamente el contenido en metano sin existir cambios excesivos de pH entre los valores iniciales y finales. No obstante se hace necesario el estudio del desarrollo del H_2 para comprobarlo.

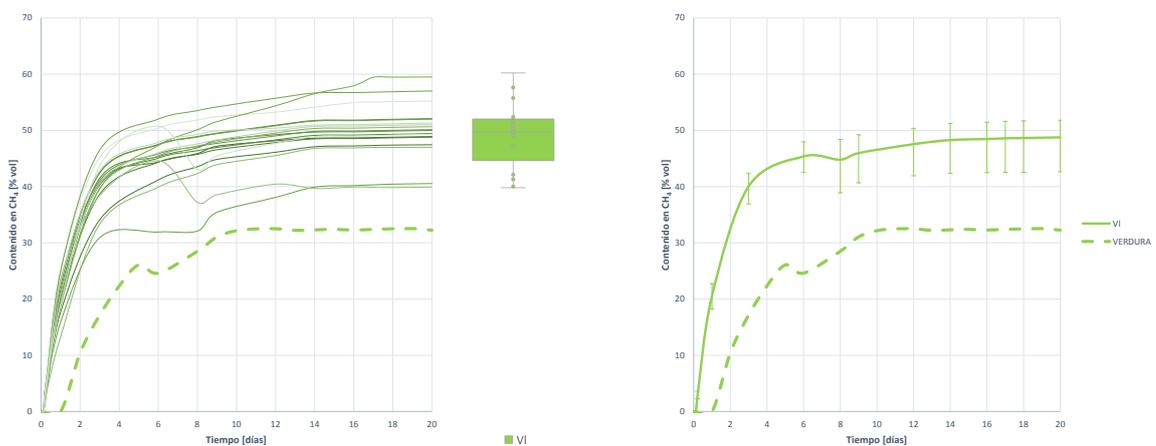


Figura 7.18: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.18: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato VI

			σ	CV	ε
Proporción de metano	VI	48,761 %	5,433	0,111	8,359 %
	V	32,252 %	7,906	0,245	12,051 %

7.1.3.6 Producción de hidrógeno

Las curvas de producción de H_2 se muestran en la Tabla 7.19. Se observa que el hidrógeno comienza a crecer lentamente hasta alcanzar un máximo el día 6 y comenzar a desaparecer a una velocidad elevada a partir de entonces.

Se aprecia que la velocidad de generación de hidrógeno es mucho más lenta que la de eliminación. Esto corrobora que la hidrólisis ocurre a una velocidad muy lenta, tal y como era de esperar por el bajo contenido en humedad. Pese a ser lenta, la hidrólisis es profunda, motivada por la acción del pretratamiento en accesibilidad y solubilidad, y por ello se obtienen altos valores de generación de H_2

Una vez alcanzado el máximo de producción de H_2 se elimina a una velocidad adecuada, sin volver a detectarse más H_2 , por lo que se entiende que, al no permanecer en el reactor, no existe ni inhibición ni ralentización de la metanogénesis de ningún tipo.

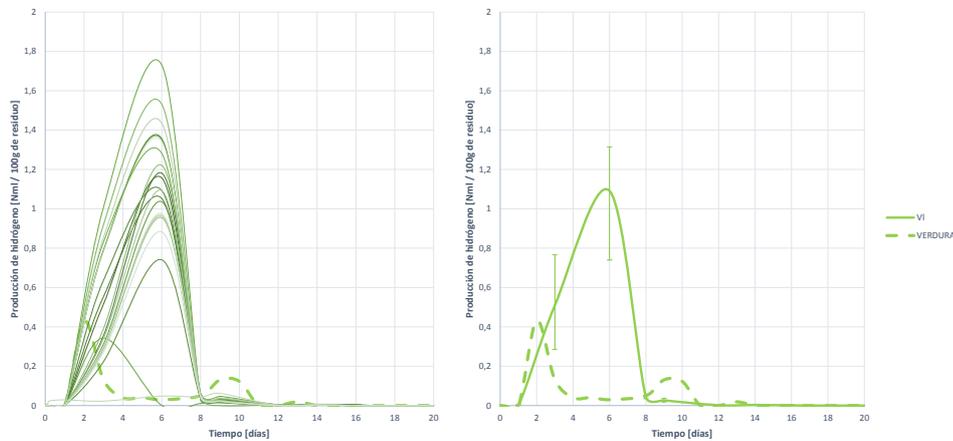


Figura 7.19: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.19: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato VI

		σ	CV	ε	
Producción bruta de hidrógeno	VI	1,085 ml_N	0,376	0,346	24,188 %
	V	0,456 y 0,200 ml_N	0,298 y 0,200	0,655 y 1,000	57,583 y 90,609 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.1.3.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás arrojan las mismas conclusiones que las de generación. Comienza a detectarse hidrógeno el día 1 y crece lentamente hasta alcanzar un máximo varios días después. Posteriormente se elimina a una velocidad rápida para no volver a detectarse presencia de H_2 .

Por ello se asume que la hidrólisis ocurre a baja velocidad, al ser lenta la evolución del H_2 , pero una vez alcanzado el máximo la metanogénesis ocurre a gran velocidad, y sin inhibición al no permanecer H_2 a lo largo del tiempo.

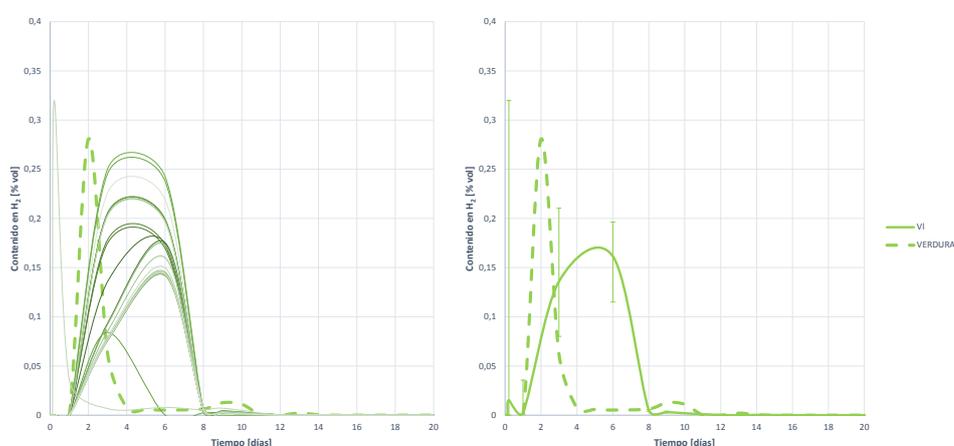


Figura 7.20: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato VI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.20: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato VI

		σ	CV	ε	
Proporción de hidrógeno	VI	0,183 %	0,050	0,274	20,487 %
	V	0,265 y 0,017 %	0,128 y 0,019	0,484 y 1,124	42,311 y 92,375 %

7.1.3.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato VI

El análisis conjunto de las curvas de generación de hidrógeno, metano, biogás y evolución de pH, permite determinar el profundidad el desarrollo de la DA del sustrato VI.

Se observa que el hidrógeno comienza a formarse muy lentamente, como así lo hacen el biogás y el metano. El ritmo de generación de biogás y metano se mantiene constante mientras se genera hidrógeno y se reduce, por lo que, en un primer momento se produce una metanogénesis acetoclasta intensa, que, aún vez generado el H_2 se complementan. Precisamente por esta metanogénesis acetoclasta intensa no se produce acumulación de AGVs en las primeras fases del proceso.

Una vez desaparece por completo el H_2 la generación de metano se ralentiza, pero sin llegar a

detenerse, por lo que sigue ocurriendo la metanogénesis acetoclasta. En cuanto la generación de biogás y metano se detiene, el pH comienza a incrementarse, desapareciendo cualquier rastro de acidificación.

Por ello se concluye que el efecto del pretratamiento de liofilización ralentiza la hidrólisis. Por esa lentitud, la generación de AGVs se compensa perfectamente con su eliminación, no provocando acidificación. Una vez se complementa con la metanogénesis hidrogenotrófica desaparece cualquier posibilidad de acidificación y se mantiene un alto contenido y generación de metano, haciendo el proceso estable y duradero.

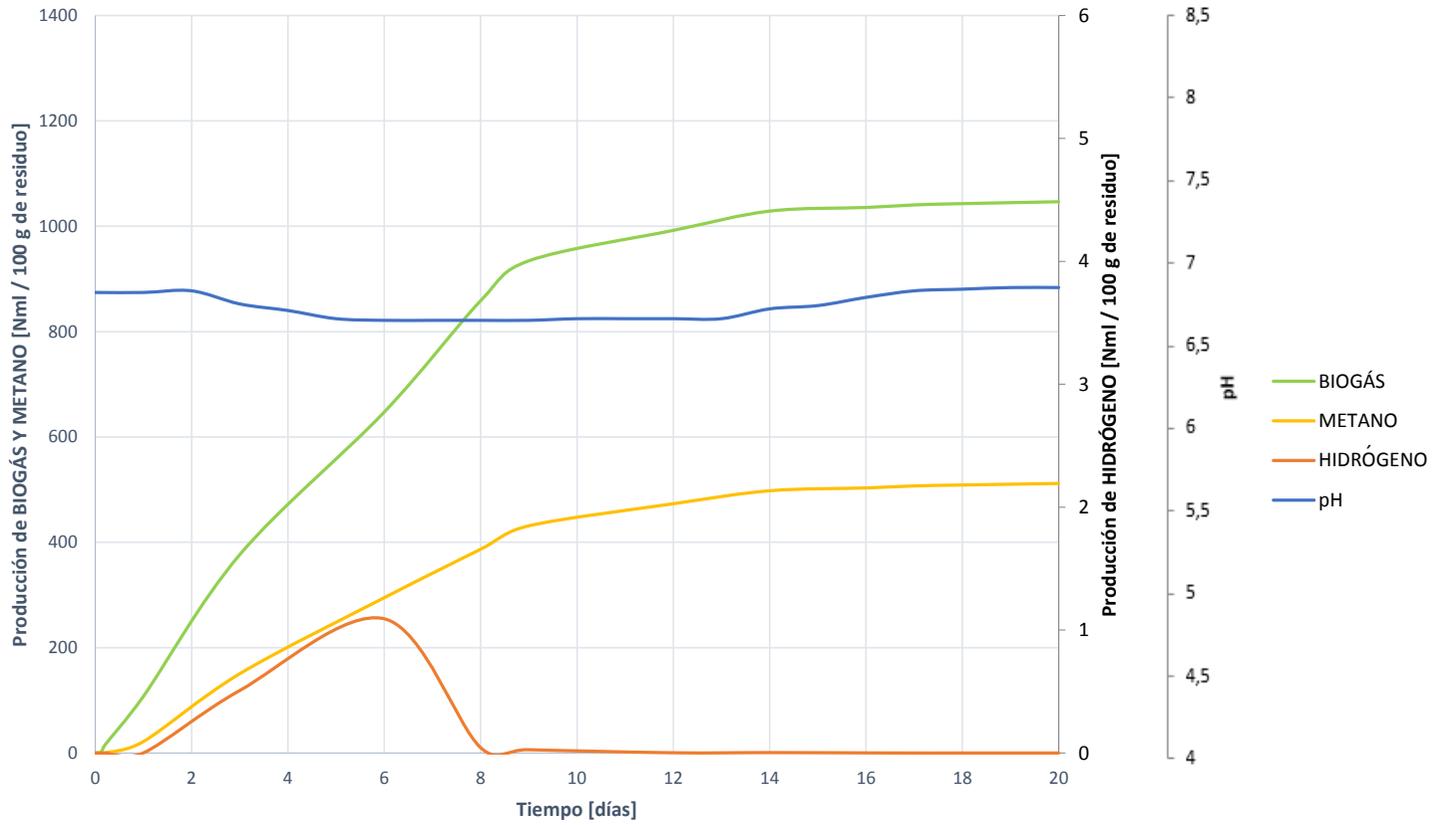


Figura 7.21: Evolución del proceso de digestión del sustrato VI pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.1.3.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.21: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato VI. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	VI	523,287 ml_N	44,287	18,811 %
	V	292,808 ml_N	91,809	22,260 %
Constante de desintegración	VI	0,129 d^{-1}	0,231	50,389 %
	V	0,200 d^{-1}	0,044	17,920 %
Generación máxima de metano	VI	576,720 ml_N	42,515	19,108 %
	V	323,000 ml_N	90,961	16,786 %
Biodegradación del sustrato	VI	20,907 %	3,444	96,685 %
	V	16,045 %	1,677	7,422 %

La generación de metano teórica esperada y máxima obtenida son, en cualquier caso, superiores a las determinadas para el sustrato V sin pretratar. En concreto existe un incremento del 78,713 % y 78,551 %. Esto indica que, pese a lentitud, el proceso se ha desarrollado en profundidad, con mayor niveles de degradación, motivados por las mejoras introducidas al liofilizar (mejora en la solubilidad, incremento en la superficie disponible para los microorganismos y su accesibilidad).

La constante de desintegración es un -35,500 % inferior, lo que vuelve a demostrar que al liofilizar el sustrato V se ralentiza la hidrólisis. No obstante, como la solubilidad sufre un incremento importante, la estabilidad y desarrollo del proceso están asegurados y ocurren con normalidad.

El nivel de degradación del sustrato se incrementa en un 30,302 %, lo que corrobora los altos niveles de metano obtenidos, pese a ser la hidrólisis más lenta.

Por ello se concluye que **el pretratamiento por liofilización del sustrato V resulta beneficioso al incrementar la solubilidad del sustrato y provocar un incremento enorme en la porosidad. No obstante se reduce drásticamente la humedad y ello conlleva una ralentización grande de la hidrólisis. El incremento de la solubilidad y accesibilidad del sustrato, unido a la lenta hidrólisis genera una sinergia, compensado la liberación de AGVs, eliminándose a un ritmo correcto que asegura que no se acumulan. Con ello se consigue generar mayor contenido en metano y que el biogás esté más enriquecido en metano, que en el caso de no pretratarlo.**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.2 Pretratamientos en el residuo C

7.2.1 Pretratamiento mediante CONGELACIÓN del residuo C (Cc)

7.2.1.1 Cambios en la caracterización del sustrato C tras el pretratamiento de congelación - Cc

Una vez el sustrato C ha sido pretratado mediante congelación, y pasa a denominarse Cc, este se caracteriza para determinar si, composicionalmente, existen cambios al realizar el pretratamiento que puedan tener influencia en la DA. Estos resultados se muestran en la Tabla 7.22.

Tabla 7.22: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Cc, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Pretratado Cc	Ppal C		Cc+ F	Cc+ F
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	37,10	38,20		80,54	77,25
ST [% _{bh}]	62,90	61,80	→	20,14	↔
SV [% _{bh}]	61,23	60,32		19,52	11,12
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	65,2	64,51		6,25	
Proteínas (P) [% _{bh}]	11	11,21	→	1,44	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,11	0,10		4,71	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	844,54	842,15		287,41	116,87
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	38,76	16,74	→	37,51	↔
Solubilidad [%]	4,58	1,99		13,05	9,43
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g - ml]	18,82	18,91		6,20	6,25
NA [mg N/g - ml]	0,96	0,96	→	1,10	↔
NO [mg N/g - ml]	17,86	17,93		5,09	4,71
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	7,05	6,84		7,31	6,64
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	5,83	5,46		7,97	9,52
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	2,83	2,44	→	4,52	↔
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,00	3,02		3,45	1,36
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	66,97	63,79		25,13	
H [% _{bs}]	11,58	11,03		9,65	
N [% _{bs}]	0,90	0,86	→	1,89	
S [% _{bs}]	0,05	0,05		0,15	
Ratio C/N	74,17	74,17		13,29	

Se observa que, una vez caracterizado el sustrato no se aprecian diferencias evidentes en la composición del residuo, a excepción de un incremento en la solubilidad y en la alcalinidad.

La solubilidad, al congelar el sustrato C, se ve incrementada un 130,150 %, por lo que se puede determinar que **una de las vías de acción del pretratamiento de congelación sobre el sustrato C es el incremento de la solubilidad, haciendo que la DQO esté más directamente accesible a los microorganismos, y facilitando la hidrólisis.**

En cuanto a la alcalinidad, esta se ve incrementada, en el caso de la AT y AP, con el pretratamiento. Sin embargo en el caso de la AI, la que más interesa en la digestión del sustrato C por la acidificación y bajada brusca de pH que se produce al degradarlo, no se ve modificada.

Sobre los valores de la caracterización antes y después de la digestión, se observa que el proceso se ha desarrollado de manera correcta pues se reducen tanto los sólidos como la DQO, especialmente la soluble.

Se debe destacar la liberación de NA procedente de la degradación de las proteínas, que por su concentración actúa como buffer, y el descenso de la AI, que indica que se han liberado AGVs y AGCL durante la degradación. No obstante la AT se ve incrementada, por lo que la resistencia global del conjunto a cambios bruscos de pH es mayor, de forma que, probablemente, los efectos inhibitorios por acidificación no sean representativos.

7.2.1.2 Cambios en la estructura externa del sustrato C tras el pretratamiento de congelación - Cc

Otra de las vías de acción de los pretratamientos termofísicos o termomecánicos, es el cambio de estructura externa de los sustratos. En el caso de los sustratos V y P, para determinar si existen cambios en la estructura externa, se han realizado micrografías SEM para comparar la superficie antes y después del pretratamiento. Por la naturaleza grasa del sustrato C esto no ha podido realizarse, ya que con el simple haz de barrido del microscopio SEM, el componente graso se fundía, cambiando por completo al estructura sin posibilidad de visualizar cambios.

Por ello no ha podido determinarse si se produce algún efecto en la superficie del sustrato al someterlo a congelación.

7.2.1.3 Producción de biogás

Las curvas de generación de biogás obtenidas durante los ensayos BMP de degradación del sustrato Cc se muestran en la Figura 7.22 y se comparan con las curvas obtenidas para el sustrato C sin pretratar. Además se aportan en la Tabla 7.23 los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Como se observa, el efecto del pretratamiento ha sido positivo en términos de la generación de biogás. La velocidad del proceso se ha incrementado ligeramente, eliminando los cambios de pendiente y haciendo el proceso más uniforme y estable.

En cuanto al nivel de generación, el efecto también ha sido positivo, al incrementarse en un 10,527 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

la generación de biogás, obteniendo una media de 1478,859 ($\pm 10,106\%$) ml_N de biogás generados.

De igual forma, en términos de estabilidad también ha resultado positivo, al ser las curvas más convergentes según el análisis del CV entre ellas.

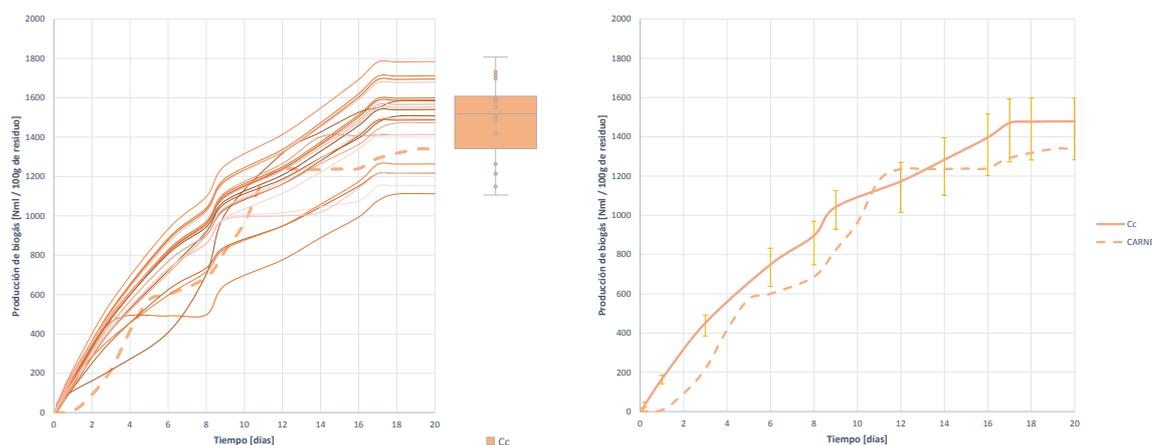


Figura 7.22: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación

Tabla 7.23: Producción bruta de biogás para el sustrato Cc

		σ	CV	ϵ	
Producción bruta de biogás	Cc	1478,859 ml_N	190,197	0,128	10,106 %
	C	1337,585 ml_N	499,593	0,373	21,040 %

7.2.1.4 Producción de metano

La generación de metano para cada ensayo BMP realizado se muestra en la Figura 7.23.

Al comparar la generación de CC con la generación de metano de C se observa que el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo en términos de generación y de rapidez. Se observa que la pendiente inicial de las curvas es más pronunciada para el sustrato pretratado, por lo que se entiende que la hidrólisis ha sido más completa y rápida, fomentada por el incremento de la solubilidad de la DQO registrado con la congelación.

En cuanto al nivel de generación, esta se ha incrementado un 120,541 % al registrarse una generación media de 859,235 ($\pm 17,846\%$) ml_N de metano con 100 gramos de sustrato V pretratado (Vc).

En términos de estabilidad, también se ha visto favorecido el proceso al detectarse menor dispersión entre las curvas. La generación de metano con Cc concluye el día 17, mientras que en el caso de C el día 11. De esta forma se consigue aprovechar más la digestión de la DQO, y aunque el proceso tarde

más tiempo, la digestión es más profunda. Esto vuelve a ser indicativo de que el pretratamiento ha beneficiado al liberación de parte de la DQO y de la MO, que pasa a estar más disponible para ser digerida, y el proceso puede abarcar un nivel de degradación de materia orgánica mayor.

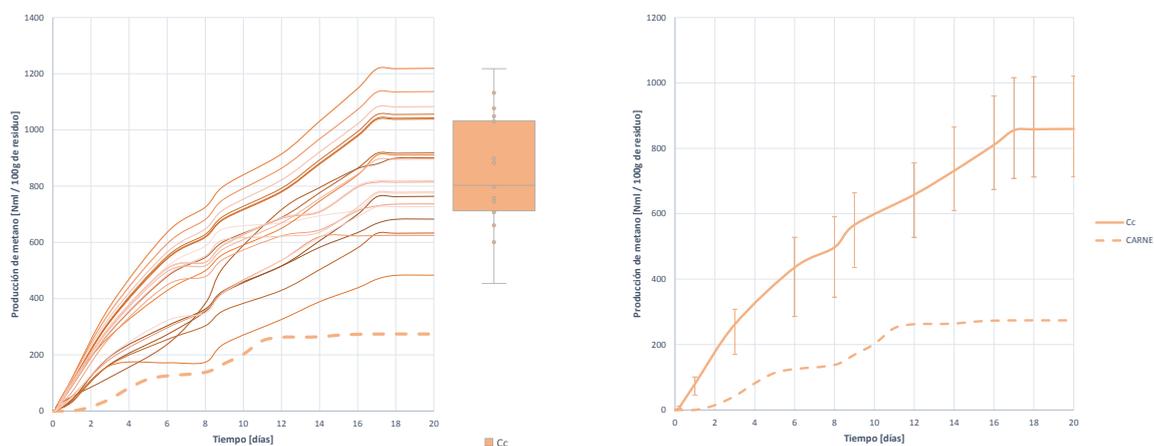


Figura 7.23: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación

Tabla 7.24: Producción bruta de metano para el sustrato Cc

		σ	CV	ε	
Producción bruta de metano	Cc	859,235 ml_N	188,046	0,218	17,846 %
	C	232,317 ml_N	118,031	0,508	33,312 %

7.2.1.5 Proporción de metano en el biogás

La proporción de metano en el biogás, se representa en la Figura 7.24. Como se observa, empieza a detectarse metano en el biogás desde el comienzo del proceso, y este se incrementa a una velocidad muy elevada. Con las mejoras introducidas por el pretratamiento se consigue un incremento en el enriquecimiento en metano del biogás del 132,196 %, alcanzando una proporción media de 57,850 ($\pm 12,993$ %) $\%_{CH_4}$.

Dado que el biogás se incrementa ligeramente, y la generación de metano enormemente, el enriquecimiento es mucho mayor, por lo que, aunque no se genere más gas, este presenta un contenido en metano muy superior. Además, estos altos contenidos indican que el proceso ha ganado en estabilidad, aprovechando la conversión de productos intermedios en metano, que en el caso de no pretratar el sustrato no ocurrían.

En el caso del sustrato C, aparecía una inhibición, posteriormente recuperada, por acumulación de AGVs en el reactor. Para comprobar si se sigue manteniendo con el pretratamiento del sustrato, se pasa a estudiar la evolución del H_2 en el biogás.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

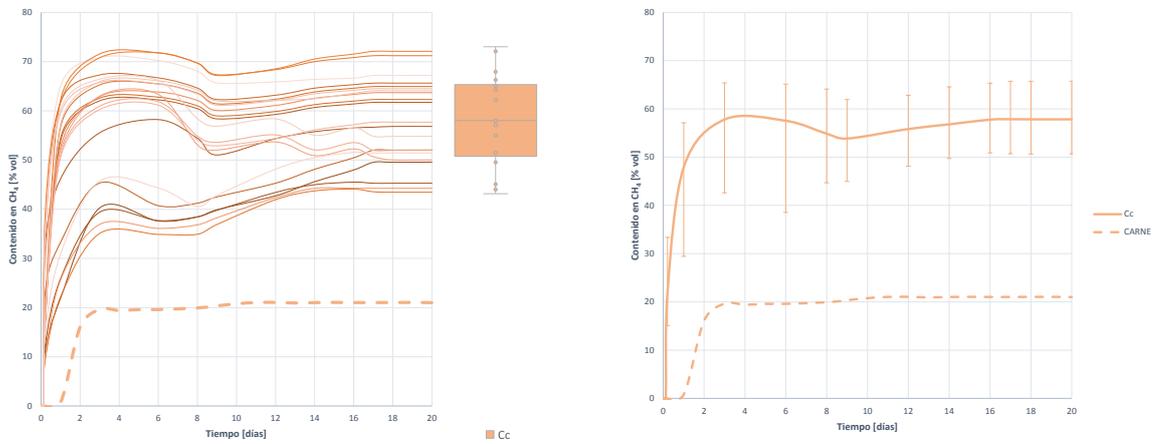


Figura 7.24: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación

Tabla 7.25: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Cc

		σ	CV	ε	
Proporción de metano	CC	57,850 %	8,751	0,151	12,993 %
	C	21,021 %	6,555	0,311	15,305 %

7.2.1.6 Producción de hidrógeno

Las curvas de generación de hidrógeno se representan en la Figura 7.25. En ellas se observa que se genera una cantidad de hidrógeno mayor, y en un tiempo menor. Esto indica, por un lado, que el nivel de digestión ha sido más profundo y completo, generando mayor cantidad de H_2 que posteriormente se transformará en biogás. Y por otro lado, que la velocidad del proceso es mayor también, lo que corrobora que las curvas de generación de metano tengan una pendiente más pronunciada, y confirma que el pretratamiento ha mejorado la velocidad de hidrólisis y el proceso en sí.

En cuanto a su evolución, esta es bastante uniforme, apareciendo y eliminándose a una velocidad similar. Durante los últimos días se detecta una pequeña cantidad de hidrógeno en el reactor, pero despreciable. Por lo que, según la evolución del H_2 no puede considerarse que exista inhibición por acumulación de AGVs.

Tabla 7.26: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Cc

		σ	CV	ε	
Producción bruta de hidrógeno	Cc	2,310 ml_N	1,641	0,710	65,542 %
	C	0,539 ml_N	0,266	0,493	36,425 %

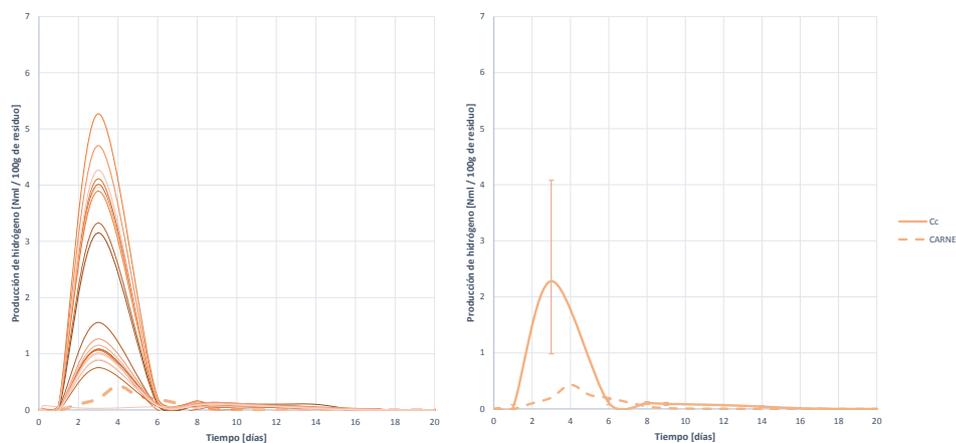


Figura 7.25: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación

7.2.1.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

De las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás se extraen las mismas conclusiones que de las curvas de generación de hidrógeno. Comienza a detectarse hidrógeno en el biogás antes que en el caso de no pretratar el sustrato, y la proporción es mayor. Por lo que se asume que la hidrólisis ha sido más rápida y su alcance y eficacia más extenso.

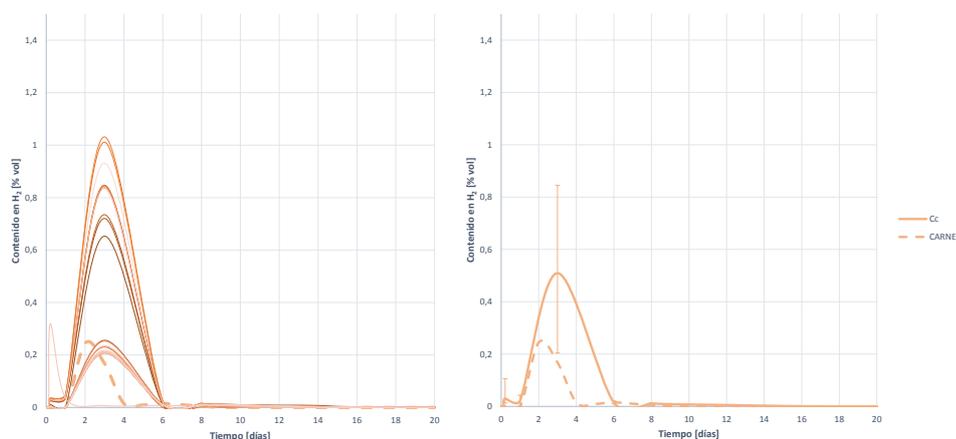


Figura 7.26: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cc pretratado mediante congelación

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Tabla 7.27: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Cc

		σ	CV	ε	
Proporción de hidrógeno	Cc	0,524 %	0,324	0,619	58,260 %
	C	0,359 %	0,170	0,474	35,095 %

7.2.1.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Cc

Al estudiar en conjunto las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, junto con la evolución del pH, se pueden tomar las conclusiones definitivas acerca del desarrollo del proceso.

Se observa que el biogás y metano comienzan a generarse a una velocidad constante, como así lo hace el hidrógeno. Una vez desaparece el hidrógeno, la metanogénesis continua, al seguir incrementándose el contenido en metano. Esto significa que, en un primer momento se produce metano por las vías hidrogenotrófica y acetoclasta, y que, una vez desaparece el hidrógeno, continua la conversión por vía acetoclasta. El biogás sigue aumentando, por lo que se siguen acumulando gases en el interior del reactor que posteriormente se transforman en metano.

Atendiendo a la evolución del pH, este comienza a descender mientras el hidrógeno se genera, y se mantiene relativamente constante en valores ácidos, sin llegar a inhibir el proceso. Es decir, se generan ácidos, como así lo indica el pH y la reducción de AI, pero no llegan a acumularse por dos razones:

- La metanogénesis acetoclasta se mantiene hasta el final del proceso, no permitiendo la acumulación de AGVs.
- El NA liberado actúa como compensación del efecto de los AGVs, apareciendo pero evitando que inhiban el proceso.

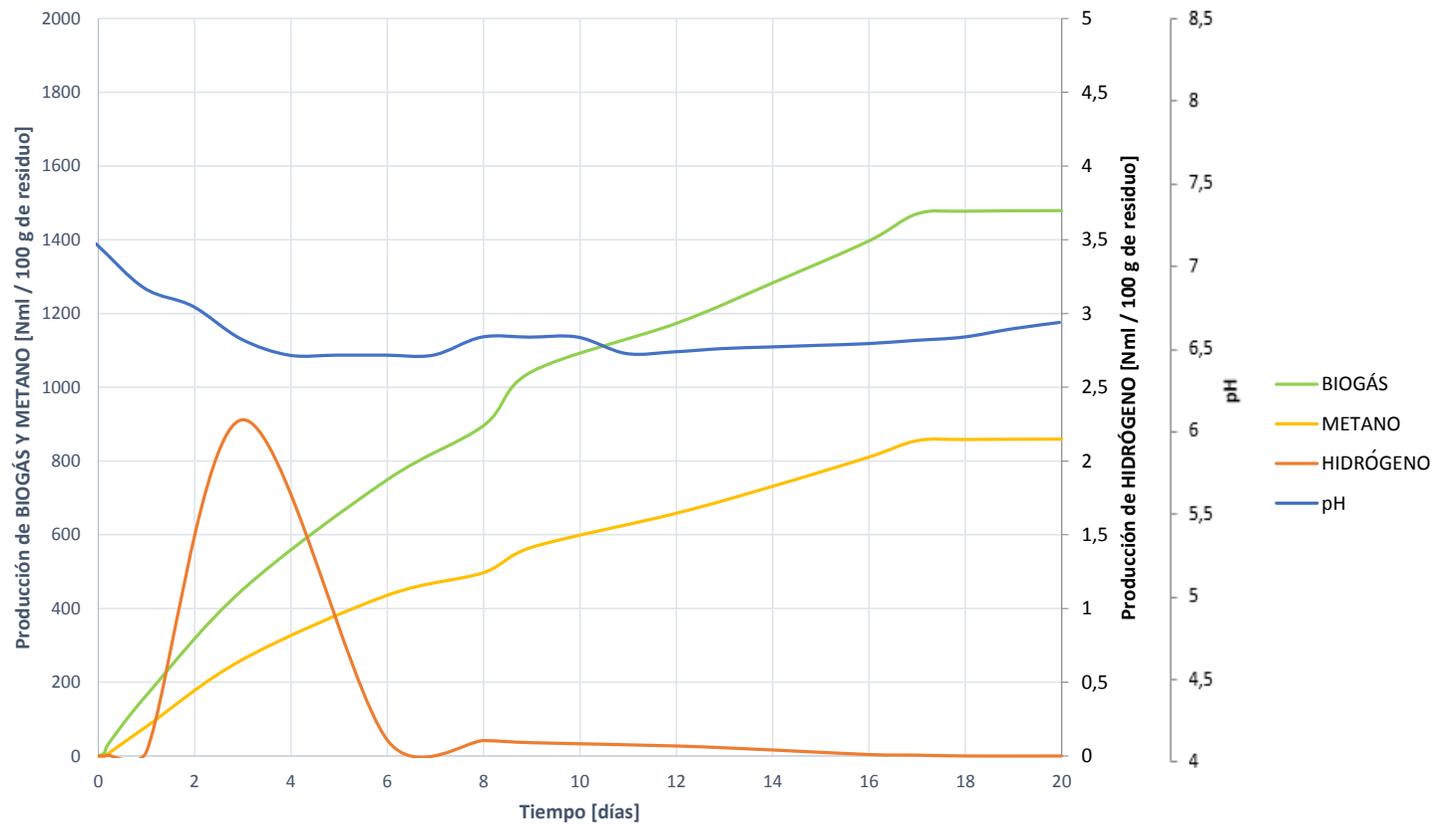


Figura 7.27: Evolución del proceso de digestión del sustrato Cc pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.2.1.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.28: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Cc.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).

			σ	ε
Generación teórica de metano	Cc	894,884 ml_N	314,0888	24,724 %
	C	249,386 ml_N	105,087	71,189 %
Constante de desintegración	Cc	0,187 d^{-1}	0,031	27,481 %
	C	0,133 d^{-1}	0,027	0,028 %
Generación máxima de metano	Cc	899,235 ml_N	312,641	26,094 %
	C	267,002 ml_N	104,452	65,298 %
Biodegradación del sustrato	Cc	11,289 %	0,925	96,840 %
	C	3,527 %	0,402	0,272 %

En cuanto a las generaciones de metano, tanto la teórica esperada como la máxima obtenida, son muy superiores a las registradas para el sustrato C sin pretratar, por lo que se entiende que el efecto de la congelación ha sido muy positivo en cuanto a generación de biogás. No solo se espera mayor generación según lo degradado de DQO, sino que la obtenida es muy superior, por lo que el proceso ha ocurrido según lo previsto, con una eficacia y estabilidad mayor.

La constante de desintegración también se ve aumentada, concretamente un 40,601 %, de manera que la hidrólisis se ve favorecida en velocidad y alcance.

Esto también se refleja en el nivel de degradación del sustrato, que se incrementa un 220,073 %. Lo que vuelve a comprobar la eficacia del pretratamiento en accesibilidad de los microorganismos al sustrato, que son capaces de degradarlo en mayor medida.

7.2.2 Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo C (Cu)

7.2.2.1 Cambios en la caracterización del sustrato C tras el pretratamiento de ultracongelación - Cu

Para determinar si el pretratamiento por ultracongelación del sustrato C provoca algún cambio en la composición, se realizan unos ensayos de caracterización al sustrato antes y después de ser pretratado, los cuales se muestran en la Tabla 7.29.

Tabla 7.29: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Cu, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Pretratado	Ppal		Cu+ F	Cu+ F
	Cu	C			
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	37,30	38,20		80,25	77,25
ST [% _{bh}]	62,70	61,80	→	19,85	↔ 15,89
SV [% _{bh}]	60,23	60,32		18,54	12,15
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	64,52	64,51		16,62	
Proteínas (P) [% _{bh}]	12,55	11,21	→	3,14	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,10	0,10		0,42	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	840,21	842,15		287,12	116,87
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	18,64	16,74	→	36,95	↔ 12,01
Solubilidad [%]	2,21	1,99		12,87	10,27
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g - ml]	18,85	18,91		6,21	6,26
NA [mg N/g - ml]	0,97	0,96	→	1,11	↔ 1,21
NO [mg N/g - ml]	17,88	17,93		5,10	5,05
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	6,59	6,84		7,32	6,81
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	6,08	5,46		8,08	8,12
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,05	2,44	→	4,59	↔ 6,85
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,02	3,02		3,49	1,27
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	62,51	63,79		25,13	
H [% _{bs}]	10,81	11,03		9,65	
N [% _{bs}]	0,84	0,86	→	1,89	
S [% _{bs}]	0,05	0,05		0,16	
Ratio C/N	74,17	74,17		13,29	

Como se observa, no existen diferencias relevantes en la composición del sustrato C, antes y después de ser sometido a ultracongelación. Sí se aprecia un ligero cambio en la solubilidad, que se ve

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

incrementada un 11,055 %, por lo que puede asumirse que una de las vías de acción de dicho pretratamiento es un ligero incremento de la solubilidad.

También se aprecian cambios en la alcalinidad, haciéndose esta mayor (tanto la AT como la AP), sin producirse cambios en la AI.

Además, se ha caracterizado la mezcla interna de los digestores, antes y al finalizar los ensayos BMP, para determinar si existe alguna diferencia composicional que pueda aportar información acerca del desarrollo del proceso. Estos resultados se muestran también en la Tabla 7.29.

Se observa que el contenido en sólidos y DQO se reduce, lo que indica un buen desarrollo del proceso. Es reseñable el incremento en el NA al finalizar la digestión. Sin embargo este se presenta en pequeña concentración, por lo que es de esperar que actúe como compensador de acidificaciones o cambios de pH y no se acumule. Así mismo se producen cambios en la alcalinidad, disminuyendo la AI, indicativo de que se ha producido una liberación importante de elementos ácidos, como así lo demuestra el cambio de pH entre el inicio y el final de la digestión.

7.2.2.2 Cambios en la estructura externa del sustrato C tras el pretratamiento de ultracongelación - Cu

Al igual que sucede con el resto de casos de pretratamiento en el residuo C, no ha podido determinarse por la naturaleza del sustrato si se produce algún efecto en la superficie del sustrato al someterlo a ultracongelación.

7.2.2.3 Producción de biogás

El efecto del pretratamiento sobre Cu, en términos de generación de biogás es discutible, ya que no se aprecian mejoras en la generación de gas, aunque si en velocidad del proceso y en alineación de la curva.

Como se aprecia en la Figura 7.28 la velocidad del proceso es ligeramente mayor, sin embargo el nivel de generación es un poco inferior, en concreto un -6,999 % inferior. Pese a ello, la estabilidad del proceso es superior, según demuestran los estadísticos descriptivos de la Tabla ??

Tabla 7.30: Producción bruta de biogás para el sustrato Cu

		σ	CV	ε	
Producción bruta de biogás	Cu	1244,3429 ml_N	147,397	0,118	9,482 %
	C	1337,585 ml_N	499,593	0,373	21,040 %

7.2.2.4 Producción de metano

El efecto del pretratamiento en la generación de metano si es mucho más notable. Como se aprecia en la Figura 7.29, solo la cantidad de metano generado con Cu es superior que con Cc, sino que este se produce a una velocidad mayor.

7.2 Pretratamientos en el residuo C

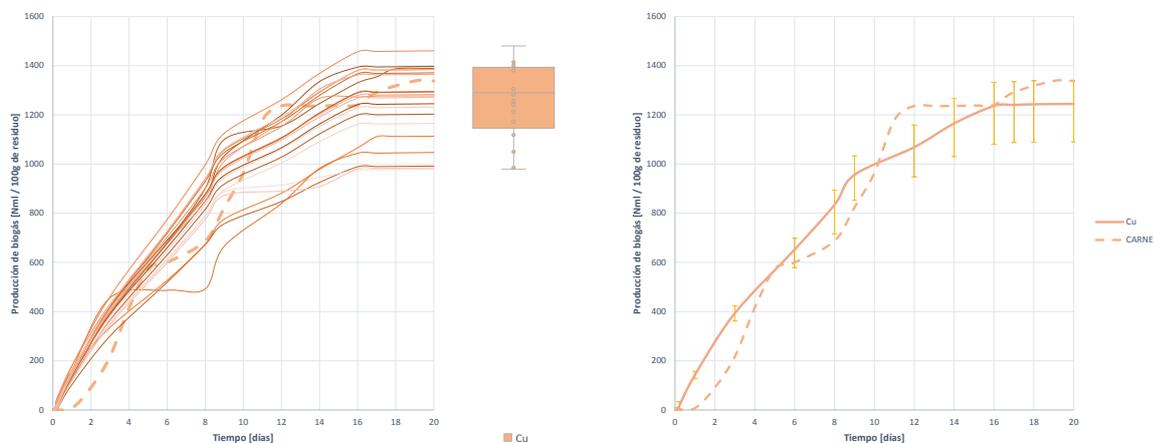


Figura 7.28: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación

La cantidad de metano generada es un 104,098 % superior al pretratar el residuo, alcanzado una generación media de 473,508 ($\pm 12,305$ %) ml_N de metano.

La estabilidad del proceso también es mayor, al ser el CV entre curvas inferior y poder asumirse que estas convergen con mayor precisión. Esto puede deberse a la evolución de las curvas. Mientras que en el caso de C la generación de metano se detiene el día 11, en el caso de Cu esta es más rápida y se detiene el día 16, por ello se aprovecha mejor las posibilidades de reducción de DQO y el proceso se presenta como más eficiente.

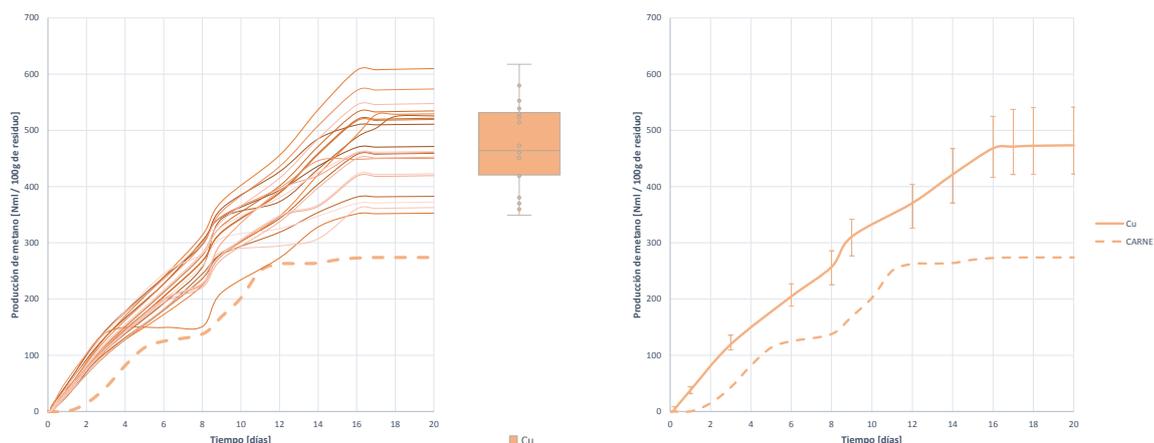


Figura 7.29: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Tabla 7.31: Producción bruta de metano para el sustrato Cu

		σ	CV	ε	
Producción bruta de metano	Cu	473,508 ml_N	71,340	0,150	12,305 %
	C	232,317 ml_N	118,031	0,508	33,312 %

7.2.2.5 Proporción de metano en el biogás

Al generarse una cantidad de biogás similar pretratando el sustrato y sin pretratarlo, pero la cantidad de metano es muy superior con el pretratamiento, es de esperar que el enriquecimiento en metano sea muy superior.

Como se observa en la Figura 7.30 comienza a detectarse metano desde el primer momento de la digestión, y este crece continua y progresivamente, hasta alcanzar una proporción media de 38,044 ($\pm 6,504$ %) $\%_{CH_4}$, la cual es un 81,168 % superior a la detectada en el caso de la digestión de C sin pretratar.

Este incremento en el enriquecimiento en metano indica que el proceso ha sido más rápido y también que la hidrólisis ha sido más eficiente, transformado gran cantidad de los elementos intermedios en metano, por lo que es de esperar un buen nivel de degradación de sustrato y una generación de metano teórica muy superior que al compararla con la del sustrato sin pretratar.

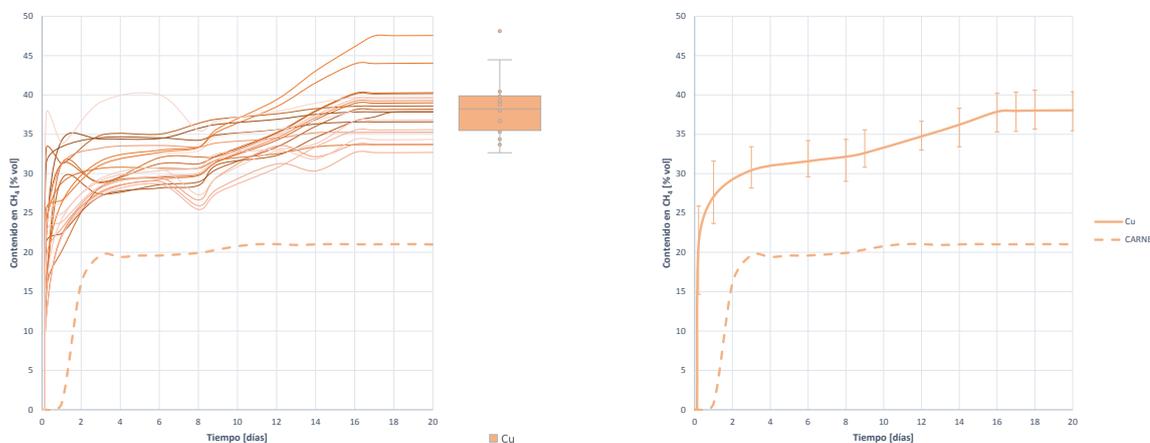


Figura 7.30: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.32: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Cu

		σ	CV	ε	
Proporción de metano	Cu	38,044 %	3,471	0,091	6,504 %
	C	21,021 %	6,555	0,311	15,305 %

7.2.2.6 Producción de hidrógeno

La evolución de la generación de H_2 aporta información acerca del desarrollo de la digestión. Los datos obtenidos (Figura 7.31) son similares a los registrados con el pretratamiento de congelación (Cc), es decir, se produce mayor cantidad de hidrógeno y en menos tiempo, sin permanecer en el reactor, por lo que se descarta que existan inhibiciones.

No obstante el hidrógeno generado es inferior al registrado con Cc, por lo que entiende que el pretratamiento Cu ha mejorado las condiciones de la hidrólisis, pero son inferiores a las obtenidas con Cc.

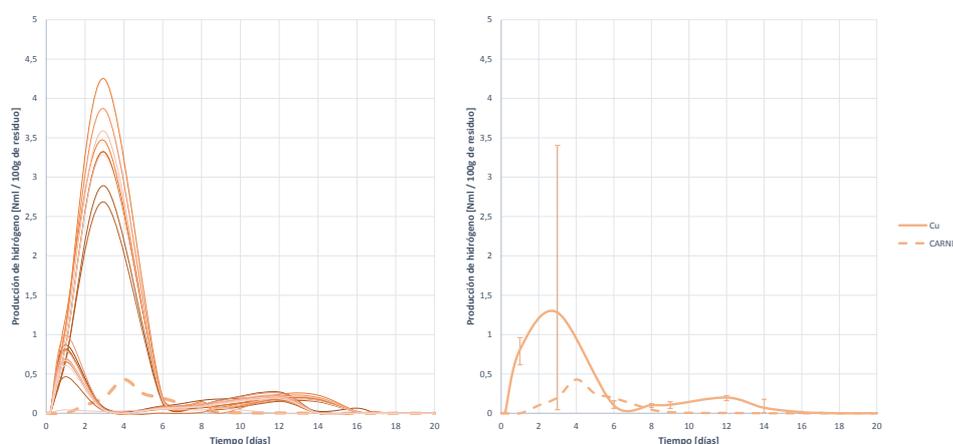


Figura 7.31: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.33: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Cu

			σ	CV	ε
Producción bruta de hidrógeno	Cu	1,846 ml_N	1,426	0,772	72,394 %
	C	0,539 ml_N	0,266	0,493	36,425 %

7.2.2.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

Lo mismo que se ha concluido con el análisis de la producción de hidrógeno puede extraerse al analizar la proporción de H_2 en el biogás resultado de la degradación de Cu. Comienza a detectarse hidrógeno en el biogás antes que en el caso de no pretratar, y en mayor proporción. Además no permanece por lo que se descarta cualquier inhibición del proceso.

7.2.2.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Cu

El análisis conjunto de las curvas de generación de biogás metano e hidrógeno es análogo al desarrollado en el caso de la digestión de Cc, siendo ligeramente diferente la evolución del pH.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

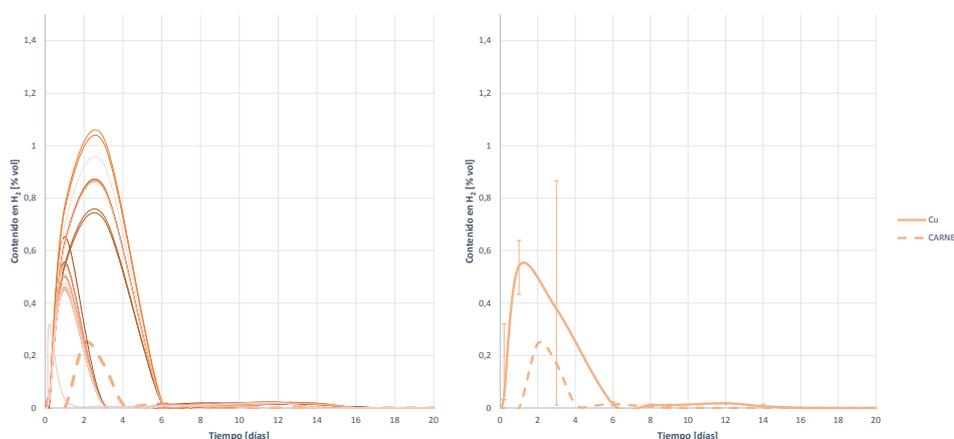


Figura 7.32: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.34: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Cu

		σ	CV	ε
Proporción de hidrógeno	Cu	0,649 %	0,212	28,709 %
	C	0,359 %	0,170	35,095 %

El biogás y metano comienzan a generarse a una velocidad constante, al igual que el hidrógeno. Una vez desaparece este último, la metanogénesis continúa por vía acetoclasta, evitando que se acumulen en exceso productos ácidos.

Atendiendo a la curva de evolución del pH, este comienza a descender mientras se genera H_2 , y se mantiene constante en valores ácidos mientras desaparece. Una vez se va completando la metanogénesis acetoclasta, el nivel de pH va creciendo progresivamente, por lo que se deduce que en ningún momento existe inhibición por acidificación al no detenerse la generación de metano y biogás, y recuperarse los niveles de pH.

Se entiende que el efecto de los pretratamientos para Cc y Cu son similares, sin embargo en el caso de Cc se libera mayor cantidad de DQO al ser más profundo el pretratamiento. En el caso de Cu, se libera menor cantidad de DQO, lo que hace que el proceso sea más ligero, acumulando menos AGVs, y aprovechando mejor el efecto buffer del NA, lo que aporta mayor estabilidad. No obstante las generaciones son menores ya que el alcance del pretratamiento es menor.

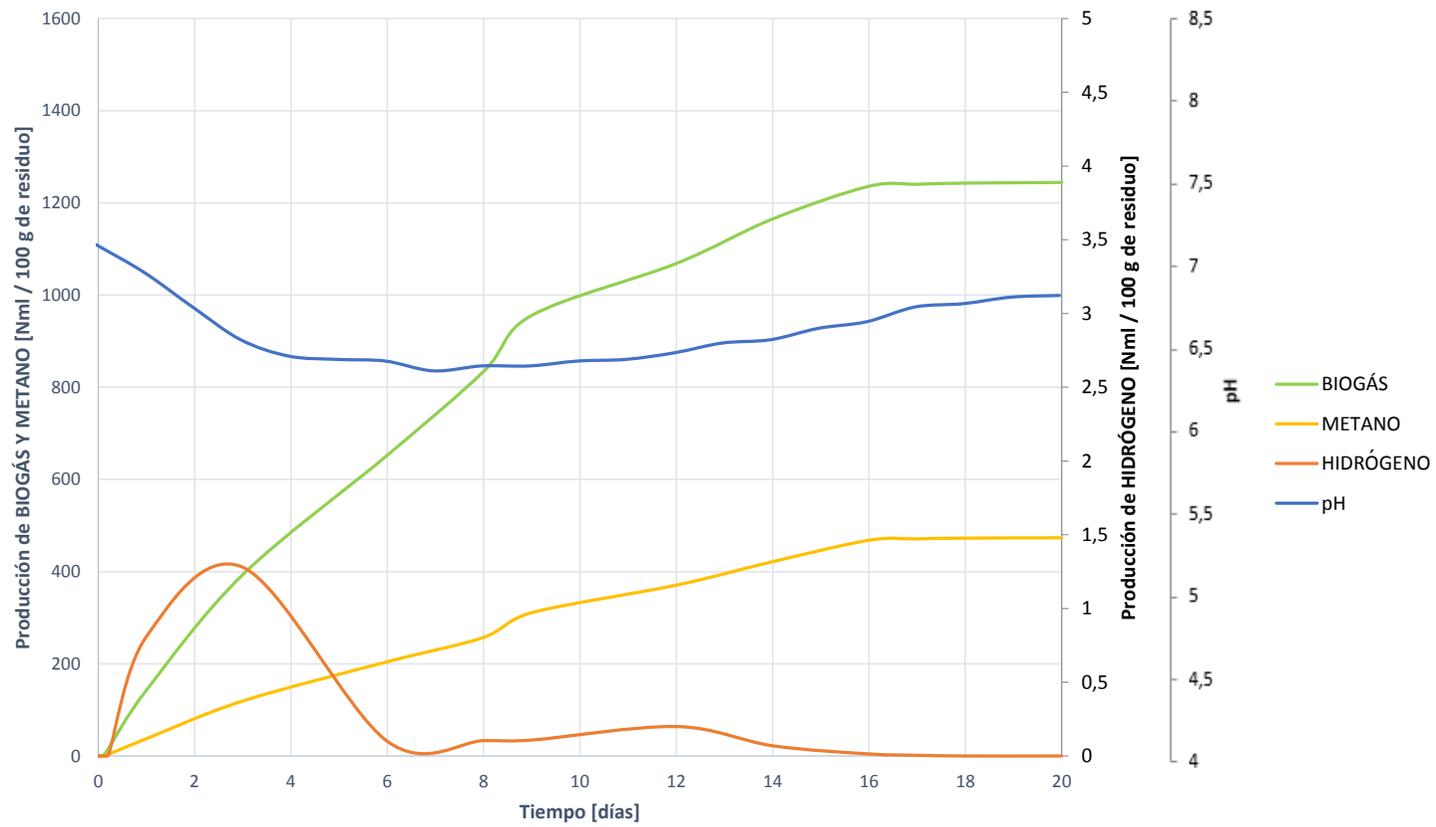


Figura 7.33: Evolución del proceso de digestión del sustrato Cu pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.2.2.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.35: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Cu. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).

			σ	ε
Generación teórica de metano	Cu	463,132 ml_N	125,372	16,888 %
	C	249,386 ml_N	105,087	71,189 %
Constante de desintegración	Cu	0,138 d^{-1}	0,043	17,919 %
	C	0,133 d^{-1}	0,027	0,028 %
Generación máxima de metano	Cu	474,504 ml_N	124,608	16,603 %
	C	267,002 ml_N	104,452	65,298 %
Biodegradación del sustrato	Cu	5,704 %	0,478	95,766 %
	C	3,527 %	0,402	0,272 %

Las generaciones de metano teórica esperada según la degradación de la DQO, y máxima obtenida en el caso de sustrato Cu, son muy superiores a las registradas con el sustrato C sin pretratar, aunque el nivel no llega a los valores registrados con Cc. Aún así se puede concluir que el proceso de pretratamiento ha sido muy efectivo. De hecho la generación máxima obtenida es superior a la teórica esperada, por lo que la estabilidad del proceso ha sido mayor y por tanto se han conseguido valores que aprovechan la sinergia del pretratamiento y el desarrollo del proceso.

La constante de desintegración se ve ligeramente incrementada, en un 3,760 %, lo que indica que el proceso es ligeramente más rápido al pretratar el sustrato, y se entiende que está más accesible para los microorganismos y por tanto se genera más metano.

Así mismo, el nivel de degradación del sustrato se incrementa en un 61.723 %, por lo que se vuelve a concluir que, con el pretratamiento se consigue una mejor accesibilidad de los microorganismos al sustrato, y este se degrada en mayor medida.

7.2.3 Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo C (CI)

7.2.3.1 Cambios en la caracterización del sustrato C tras el pretratamiento de liofilización - CI

La Tabla 7.36 muestra los resultados de caracterización del sustrato C sin pretratar y CI pretratado mediante liofilización, así como los resultados de caracterización de la mezcla interior del digester al digerir CI, al comienzo y al finalizar los ensayos BMP.

Tabla 7.36: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato CI, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Pretratado	Ppal		CI+ F	CI+ F
	CI	C			
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	0,30	38,20		70,75	70,14
ST [% _{bh}]	62,98	61,80	→	19,95	↔ 16,87
SV [% _{bh}]	59,67	60,32		18,59	16,25
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	66,32	64,51		15,92	
Proteínas (P) [% _{bh}]	13,22	11,21	→	3,75	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,17	0,10		0,53	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	844,51	842,15		277,45	273,63
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	22,65	16,74	→	31,45	↔ 12,01
Solubilidad [%]	2,68	1,99		11,33	4,39
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g - ml]	18,95	18,91		6,25	6,38
NA [mg N/g - ml]	0,99	0,96	→	1,11	↔ 1,32
NO [mg N/g - ml]	17,95	17,93		5,13	5,06
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	7,02	6,84		7,28	6,82
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	6,00	5,46		8,05	7,43
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	2,98	2,44	→	4,60	↔ 5,95
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,02	3,02		3,45	1,48
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	61,66	63,79		23,81	
H [% _{bs}]	10,66	11,03		9,42	
N [% _{bs}]	0,83	0,86	→	1,87	
S [% _{bs}]	0,05	0,05		0,15	
Ratio C/N	74,17	74,17		12,73	

Al comparar la caracterización de los sustratos C y CI se puede observar que el pretratamiento de liofilización provoca una reducción drástica de la humedad, reduciendo casi por completo la pre-

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

sencia de esta. Además se registra un aumento del 34,673 % en la solubilidad si se pretrata mediante liofilización, y una mejora en la alcalinidad tanto total como parcial, manteniéndose iguales las AI de los sustratos C y CI.

Por ello es de esperar que la degradación de CI sea más lenta que la del sustrato C, por el menor contenido en humedad, pero se aprovecha más la producción de metano al existir mayor cantidad de DQO directamente accesible para los microorganismos, al incrementarse la solubilidad y la DQO soluble.

En cuanto al desarrollo del proceso, se observa que entre las caracterizaciones de las mezclas (VI+F)inicial y (VI+F)final se produce una reducción del contenido en sólidos y de la DQO, signos del buen desarrollo de la DA. Así mismo se produce un aumento del NA, quedando finalmente este en una concentración suficiente para ejercer efecto tampón o buffer, y se produce una disminución de la AI, lo que indica que se han liberado AGVs y otros compuestos ácidos durante la degradación.

7.2.3.2 Cambios en la estructura externa del sustrato C tras el pretratamiento de liofilización - CI

Al igual que sucede con el resto de casos de pretratamiento en el residuo C, no ha podido determinarse por la naturaleza del sustrato si se produce algún efecto en la superficie del sustrato al someterlo a liofilización.

7.2.3.3 Producción de biogás

Las curvas de generación de biogás al digerir el sustrato CI se muestran en la Figura 7.34, en la que se comparan con la curva de degradación del sustrato C sin pretratar.

Se observa que la generación de biogás para CI es muy similar, tanto en velocidad como en nivel de generación. De hecho con el pretratamiento se consigue un incremento de tan solo el 0,685 % con respecto a C, lo que puede considerarse despreciable.

La diferencia más notable es en la forma de las curvas, que se vuelve más uniforme, y con ello se consigue ganar en estabilidad de proceso, según se deduce del análisis de los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 7.34.

Tabla 7.37: Producción bruta de biogás para el sustrato CI

		σ	CV	ε	
Producción bruta de biogás	CI	1347,169 ml_N	173,856	0,129	9,913 %
	C	1337,585 ml_N	499,593	0,373	21,040 %

7.2.3.4 Producción de metano

El efecto del pretratamiento es mucho más notable en el caso de la generación de metano. Según se observa al comparar las curvas de generación de metano del sustrato pretratado CI y sin pretratar C de la Figura 7.35, la generación de metano es superior, y la velocidad inicial del proceso varía.

7.2 Pretratamientos en el residuo C

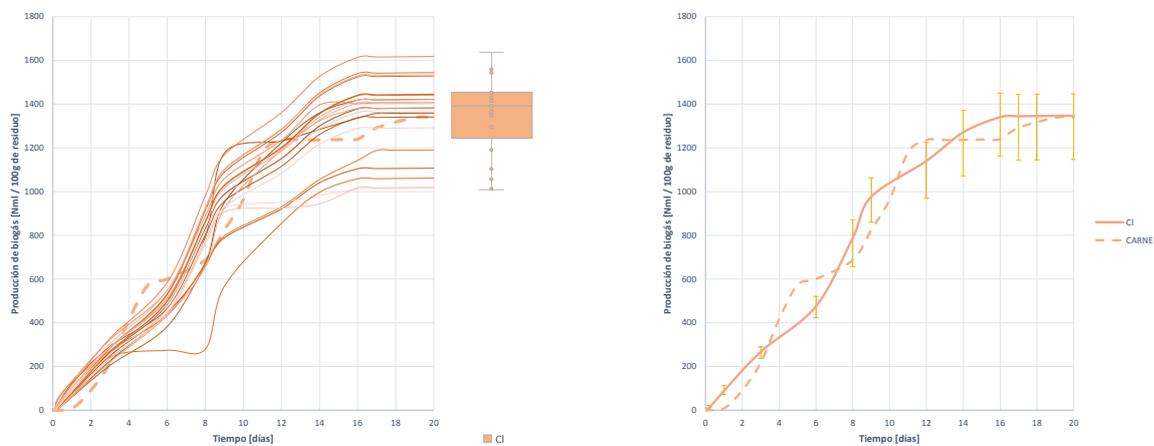


Figura 7.34: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización

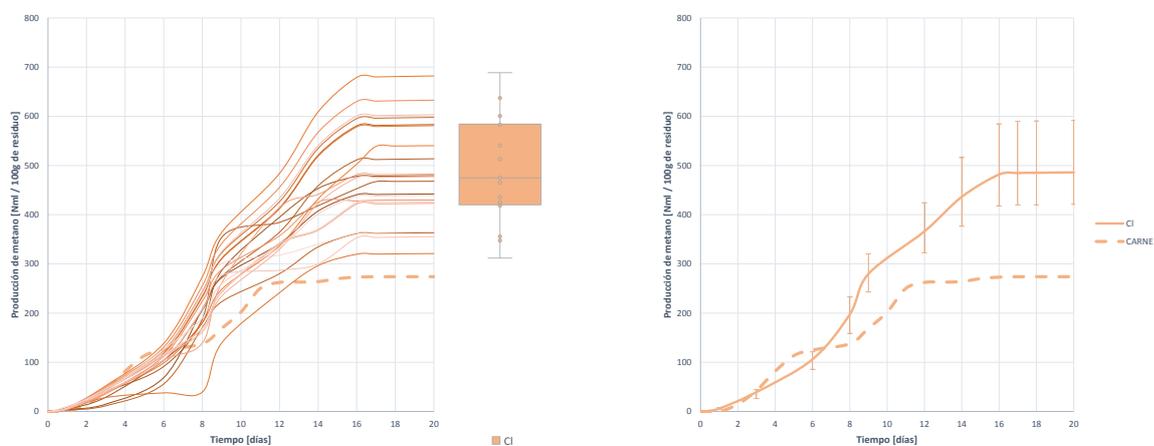


Figura 7.35: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.38: Producción bruta de metano para el sustrato CI

		σ	CV	ε	
Producción bruta de metano	CI	486,092 ml_N	99,430	0,204	16,576 %
	C	232,317 ml_N	118,031	0,508	33,312 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

El metano comienza a generarse a una velocidad más lenta en el caso del sustrato CI, lo cuál es de esperar el ser un sustrato con menor contenido en humedad. Sin embargo, pese a ello, se alcanzan unos niveles de metano un 109,522 % superiores, registrándose una generación media de 486,092 ($\pm 16,576$ %) ml_N .

La velocidad más lenta inicial no es problema para alcanzar mayor cantidad de metano ya que, en el caso de C la digestión se detiene el día 11, mientras que con CI, la generación de metano se mantiene hasta el día 14-15. Esto indica que el sustrato estaba más disponible, o se ha facilitado su acceso a los microorganismos, y que por tanto se ha aprovechado en mayor medida las posibilidades de digestión.

De hecho, la estabilidad del proceso también se ve incrementada, como se deduce de los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 7.38. Lo que vuelve a corroborar una vez más que el efecto del pretratamiento es positivo en términos de degradación de sustrato.

7.2.3.5 Proporción de metano en el biogás

Al no existir variación en la generación de biogás y ser superior la cantidad de metano producida, el enriquecimiento en metano del biogás será mucho mayor. Así ocurre, como se observa en la Figura 7.36.

El metano comienza a detectarse en el biogás prácticamente desde el inicio, y aunque el enriquecimiento crece a una velocidad inferior, se acaban alcanzado proporciones superiores en un 71,060 % a las registradas para el residuo C sin pretratar. Esto supone que la proporción media de metano detectada en el biogás es de 35,922 ($\pm 10,267$ %) $\%_{CH_4}$.

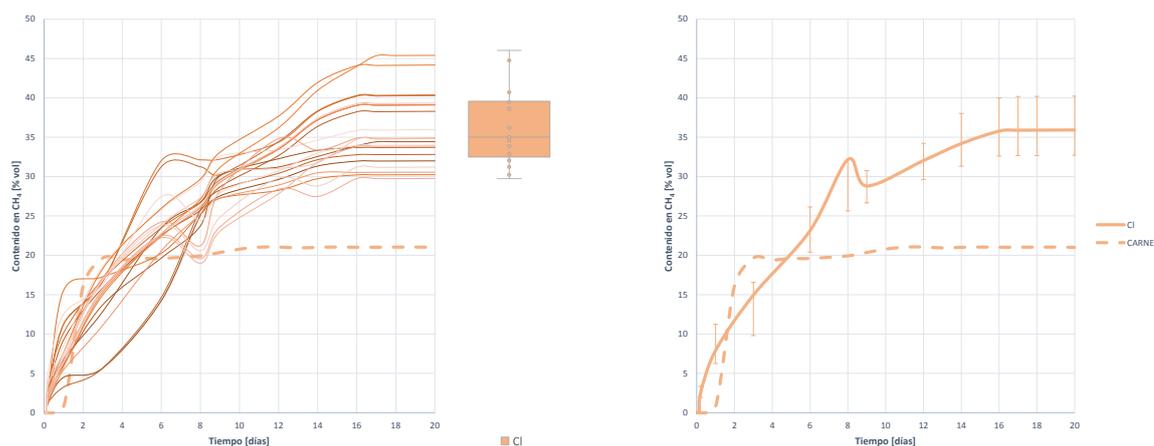


Figura 7.36: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización

Este incremento de proporción de metano vuelve a indicar que se ha producido una mejora en el proceso, haciéndolo más eficaz y con mayor alcance.

Tabla 7.39: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato CI

			σ	CV	ε
Proporción de metano	CI	35,922 %	4,458	0,124	10,267 %
	C	21,021 %	6,555	0,311	15,305 %

7.2.3.6 Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno durante la degradación del sustrato CI puede ayudar a determinar como se comporta y desarrolla el proceso de DA.

Se observa en la Figura 7.37 que la generación de hidrógeno es mucho más lenta en el caso de la degradación de CI que en la degradación de C. Esto era de esperar ya que la velocidad del proceso de producción de metano es inferior a la obtenida con el sustrato sin pretratar, debido al bajo contenido en humedad. Una vez alcanzado el máximo de hidrógeno, este se reduce a una velocidad lenta, con cambios de pendiente, lo que indica que se elimina en un primer momento lentamente y posteriormente a mayor velocidad.

Esto puede deberse a algún tipo de ralentización o inhibición, que debe corroborarse con el estudio conjunto de las gráficas.

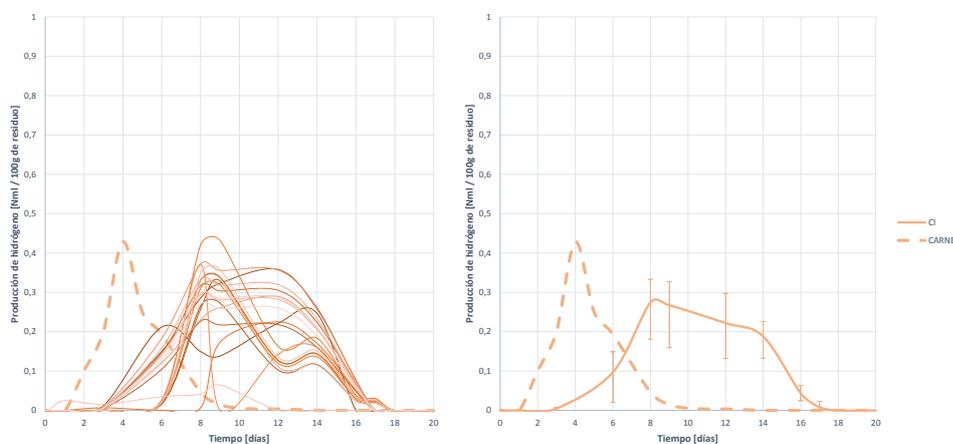


Figura 7.37: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.40: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato CI

			σ	CV	ε
Producción bruta de hidrógeno	CI	0,304 ml_N	0,074	0,245	17,254 %
	C	0,539 ml_N	0,266	0,493	36,425 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

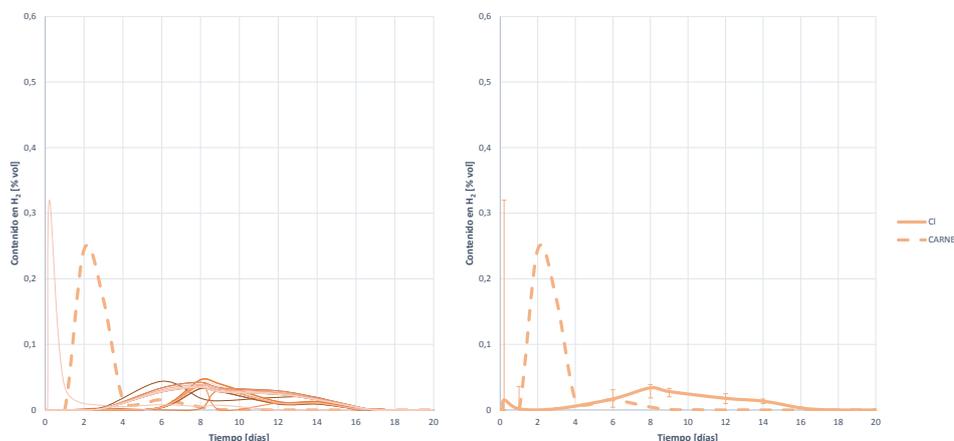


Figura 7.38: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato CI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.41: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato CI

		σ	CV	ε	
Proporción de hidrógeno	CI	0,051 %	0,061	1,201	49,828 %
	C	0,359 %	0,170	0,474	35,095 %

7.2.3.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones que se obtienen del análisis de la evolución del contenido en H_2 son similares a las deducidas con el análisis de las curvas de generación. El hidrógeno se detecta en un tiempo mayor, lo que indica la ralentización de la metanogénesis, y permanece el contenido en hidrógeno un cierto tiempo hasta desaparecer en los últimos días del proceso.

7.2.3.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato CI

Con la evaluación conjunta de las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, se puede deducir el desarrollo de la DA, y unido a la evolución del pH, identificar la naturaleza de los cambios de pendientes en las generaciones.

Se observa que las generaciones de metano, biogás e hidrógeno tiene una evolución bastante diferente a las vistas previamente. El biogás y metano comienzan a crecer a un ritmo determinado, y en cuanto comienza el crecimiento de hidrógeno, se ralentiza la producción de biogás y metano. En cuanto a la producción de H_2 , esta se acelera y también lo hacen las producciones de biogás y metano. En cuanto el H_2 comienza a desaparecer también cambian las pendientes de producción de gases.

Es decir, existe una consecuencia entre las curvas de hidrógeno y las de metano y biogás. Inicialmente se produce gas, y metano proveniente de la transformación de AGVs y otros ácidos, hasta

que el hidrógeno comienza a desaparecer y se combinan las metanogénesis acetoclastas e hidrogenotróficas.

La evolución del pH indica que, inicialmente, se produce una acidificación por acumulación de AGVs, que son los únicos compuestos que se forman y se transforman en metano. Una vez comienza a formarse el H_2 se estabiliza el pH, lo que indica que no se genera más exceso de AGVs, y poco a poco se recupera, hasta que, al final de la reacción se incrementa el pH a la vez que desaparece el H_2 y parte de los AGVs generados, para transformarse finalmente en metano.

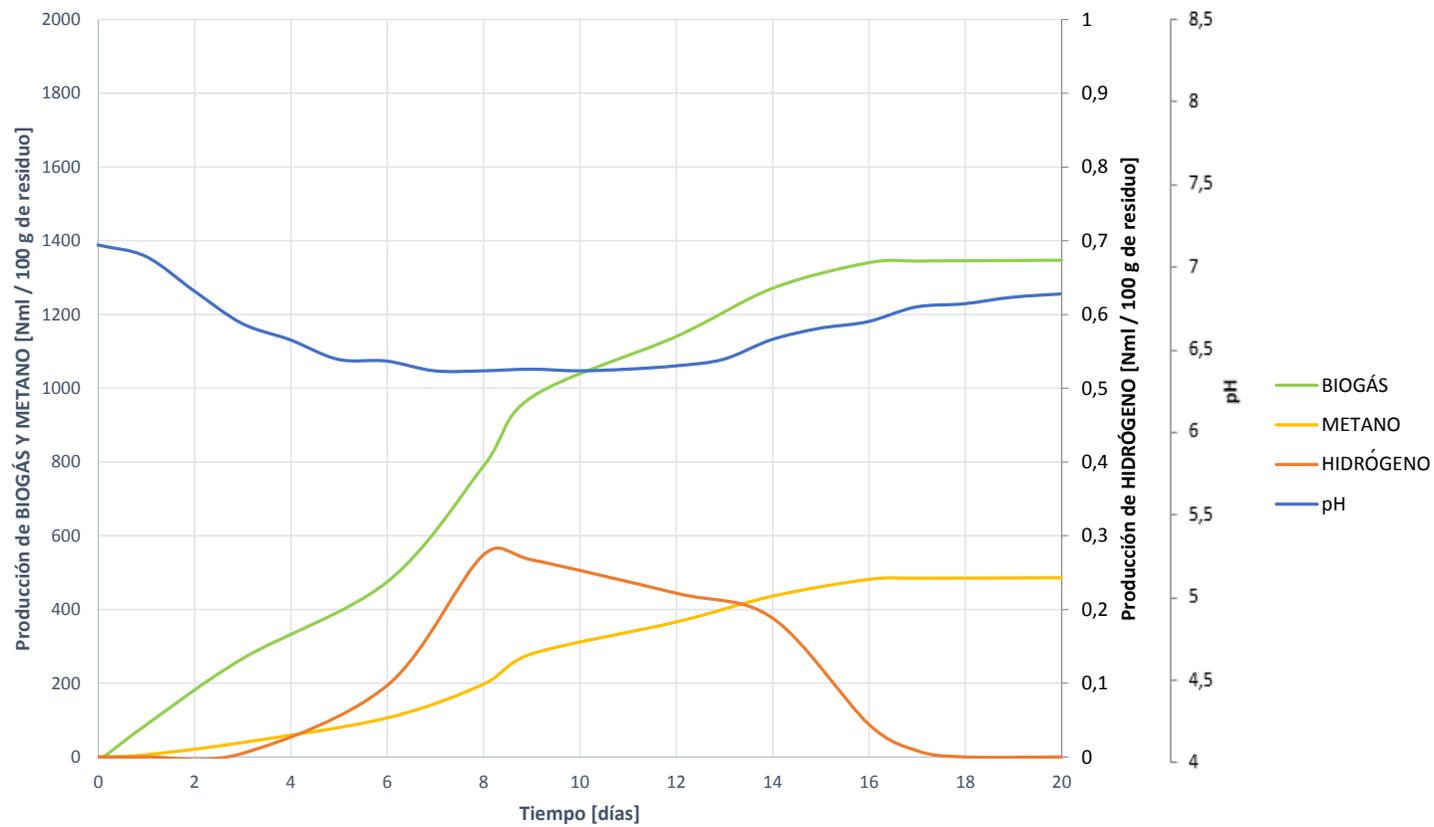


Figura 7.39: Evolución del proceso de digestión del sustrato VI pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.2.3.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.42: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato CI.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación).

		σ	ε
Generación teórica de metano	CI	473,205 ml_N	143,757
	C	249,386 ml_N	105,087
Constante de desintegración	CI	0,107 d^{-1}	0,010
	C	0,133 d^{-1}	0,027
Generación máxima de metano	CI	486,092 ml_N	142,971
	C	267,002 ml_N	104,452
Biodegradación del sustrato	CI	5,973 %	0,575
	C	3,527 %	0,402

Según se deduce del análisis de las generaciones de metano teóricas esperadas, y máximas obtenidas, estas son muy superiores a las registradas con el sustrato sin pretratar, por lo que asume que el efecto del pretratamiento es muy positivo. De hecho la generación máxima obtenida es superior a la teórica esperada, lo que confirma que se ha aprovechado mucho más la disponibilidad del sustrato.

La constante de desintegración se ve reducida en un -19,548 %, lo que vuelve a confirmar que el desarrollo del proceso es más lento.

Además el nivel de degradación es superior, por lo que, pese a ser más lento, la mejor accesibilidad al sustrato permite incrementar la cantidad de DQO digerida, y consecuentemente la cantidad de metano generada.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.3 Pretratamientos en el residuo P

7.3.1 Pretratamiento mediante CONGELACIÓN del residuo P (Pc)

7.3.1.1 Cambios en la caracterización del sustrato P tras el pretratamiento de congelación - Pc

En la Tabla 7.43 se muestran los resultados de caracterización del sustrato P (sin pretratar), y Pc al pretratarlo mediante congelación lenta. Además, se muestran también los resultados de la caracterización del interior de los reactores, antes y después de ser digeridos, para determinar si, composicionalmente existe algún cambio fruto de variaciones de proceso.

Tabla 7.43: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Pc, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Pretratado Pc	Ppal P		Pc+ F	Pc + F		
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	77,41	77,50		89,09		80,46	
ST [% _{bh}]	22,48	22,50	→	9,85	↔	6,52	
SV [% _{bh}]	19,40	19,49		8,56		4,32	
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	1,26	1,30		0,66			
Proteínas (P) [% _{bh}]	17,30	18,60	→	4,73			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,23	0,25		0,42			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	238,12	239,30		135,55		113,87	
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	36,54	35,69	→	36,85	↔	10,58	
Solubilidad [%]	15,34	14,91		27,18		9,29	
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [mg N/g - ml]	33,96	34,42		9,99		11,25	
NA [mg N/g - ml]	4,63	4,65	→	2,02	↔	6,54	
NO [mg N/g - ml]	29,33	29,76		7,97		4,71	
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	5,97	6,12		7,04		8,22	
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	23,12	25,41		5,52	↔	9,54	
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	6,41	8,12	→	6,73		1,98	
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	16,71	17,26		12,25		11,52	
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	25,84	24,61		14,85			
H [% _{bs}]	8,48	8,08		8,81			
N [% _{bs}]	7,28	6,94	→	3,51			
S [% _{bs}]	0,62	0,59		0,27			
Ratio C/N	3,54	3,55		4,23			

Como se observa, el pretratamiento no genera ningún tipo de cambio en la composición del sustrato, a excepción de la solubilidad y alcalinidad. Se observa que **la solubilidad se ve incrementada un 2,884 %, un incremento muy ligero, por lo que no será una de las vías principales de acción del pretratamiento.**

En cuanto a la alcalinidad, tras someter el residuo P a congelación, esta se ve reducida, haciendo el proceso más sensible a cambios de pH, por lo que se ha de controlar con el fin de evitar inhibición por estas causas.

Atendiendo a la composición de la mezcla interior del reactor antes y después de digerir, se observa que el proceso ocurre de manera correcta, al existir una reducción de ST y SV, así como de DQO tanto la total como la soluble. Lo más reseñable es la variación del contenido en nitrógeno. Al finalizar el proceso, se observa que el nivel de NA ha crecido excesivamente, alcanzando los 6,54 mg por cada ml de mezcla, muy por encima del límite de efecto buffer, por lo que es de esperar que el NA se acumule provocando inhibición. Esto es muy probable que ocurra, atendiendo al gran incremento que sufre el pH alcanzado un valor de 8,22.

7.3.1.2 Cambios en la estructura externa del sustrato P tras el pretratamiento de congelación - Pc

Las micrografías SEM realizadas al sustrato P sin pretratar, y al sustrato Pc pretratado por congelación, muestran que existe un gran efecto en la estructura externa del sustrato al someterlo a congelación.

Se aprecia claramente una ruptura de las membranas externas, haciendo el sustrato más accesible para los microorganismos, y un gran incremento de la porosidad, que aumenta la superficie disponible.

Por ello se concluye que **el pretratamiento de congelación sobre el residuo P actúa mediante cambios en la estructura externa, debilitando membranas y aumentando enormemente la porosidad. También se produce un ligero incremento de la solubilidad, pero la vía fundamental de acción son los cambios físicos en la membrana exterior.**

Una vez determinados los cambios producidos por el pretratamiento en el sustrato, tanto en composición como estructura, se pasa a estudiar el desarrollo del proceso de degradación mediante el estudio de los parámetros de control utilizados en el resto de análisis.

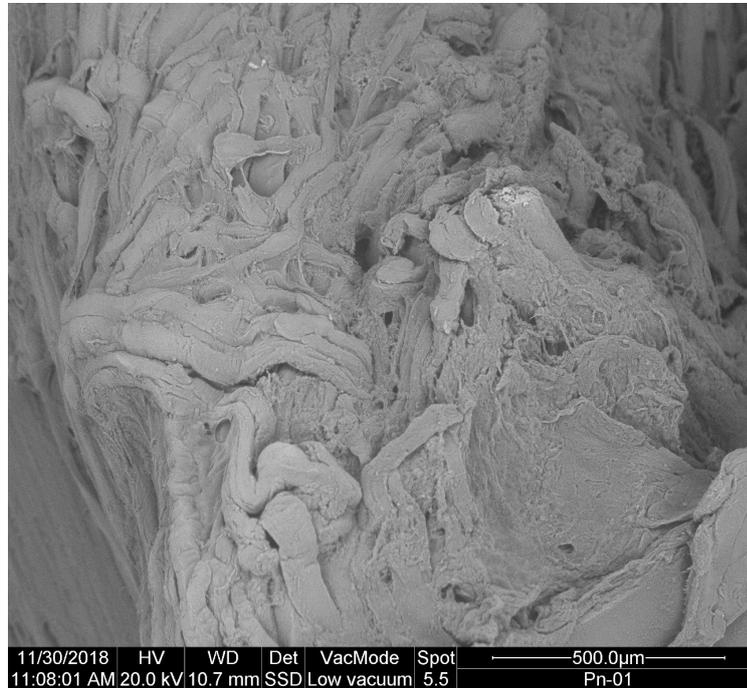
7.3.1.3 Producción de biogás

La Figura 7.41 muestra todas las curvas de generación de biogás obtenidas al ensayar el sustrato Pc, comparadas con la generación de biogás obtenida para el sustrato P sin pretratar. En la Tabla 7.44 aparecen los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Como se observa, el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo en términos de velocidad de proceso, y en nivel de generación al incrementarse un 16,554 % la generación con respecto a P, alcanzando una producción media de 896,306 ($\pm 9,957$ %) ml_N con 100 gramos de sustrato Pc.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Estado natural



Pretratamiento por CONGELACIÓN

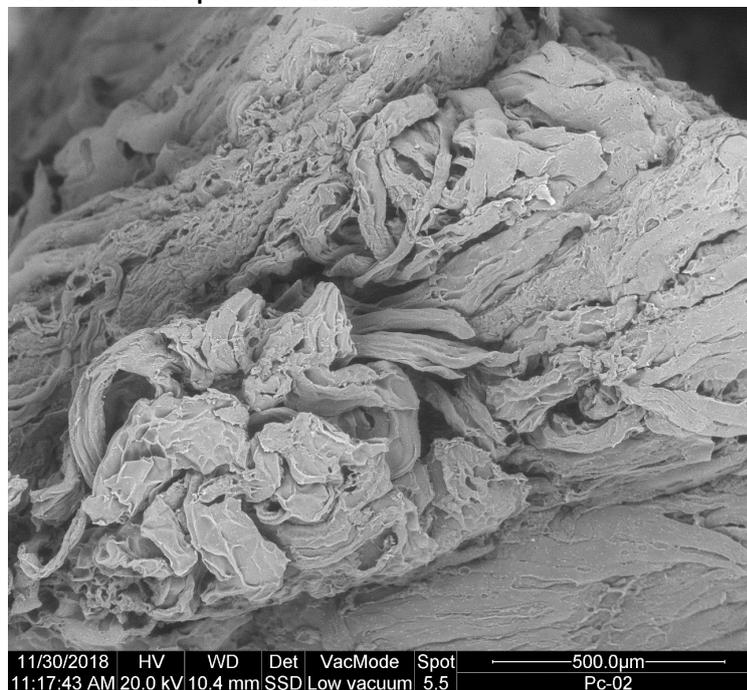


Figura 7.40: Micrografías SEM del sustrato P antes y después de ser pretratado por congelación (Pc)

En términos de estabilidad, el efecto del pretratamiento también ha sido positivo, al ser las curvas más convergentes según se deduce del CV.

Por último, cabe mencionar que la generación de biogás crece a un ritmo muy elevado los primeros días para después ralentizarse enormemente. Esto puede deberse a dos causas, o bien la digestión del sustrato ha sido completa, o por el contrario se produce algún tipo de freno o inhibición en la digestión. Para ello se procede a estudiar el resto de variables de control, que permitirán deducir el comportamiento del proceso.

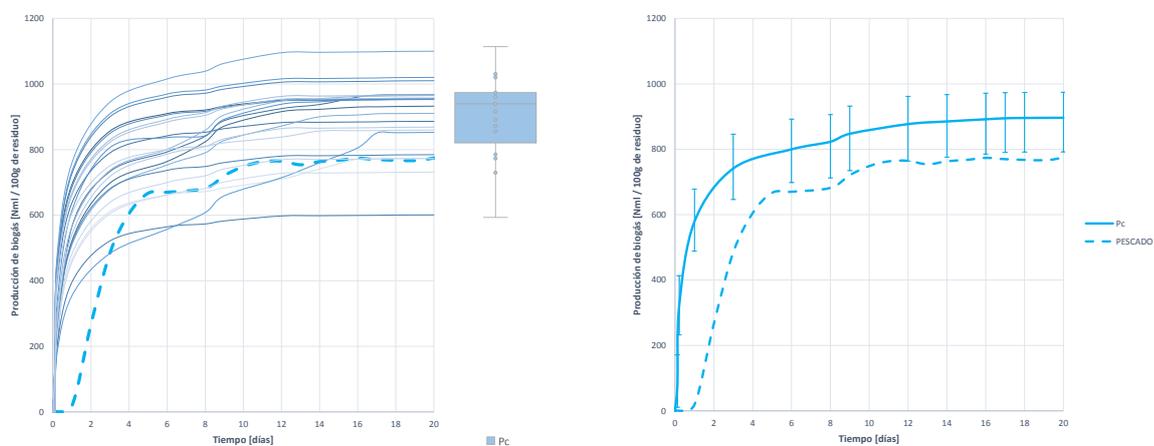


Figura 7.41: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación

Tabla 7.44: Producción bruta de biogás para el sustrato Pc

Producción bruta de biogás				
		σ	CV	ε
Pc	896,306 ml_N	114,314	0,127	9,957 %
P	769,239 ml_N	279,144	0,420	24,722 %

7.3.1.4 Producción de metano

Según se extrae de la Figura 7.42 en la que se representan todas las curvas de generación de metano, el efecto del pretratamiento resulta muy positivo en términos de velocidad, y especialmente en generación, al incrementarse esta en un 237,735 % con respecto al metano generado por el sustrato P sin pretratar, alcanzándose una generación media de 347,890 ($\pm 16,463$ %) ml_N .

Así mismo, en términos de estabilidad también resulta positivo el efecto del pretratamiento, siendo las curvas más convergentes en la fase final de generación.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

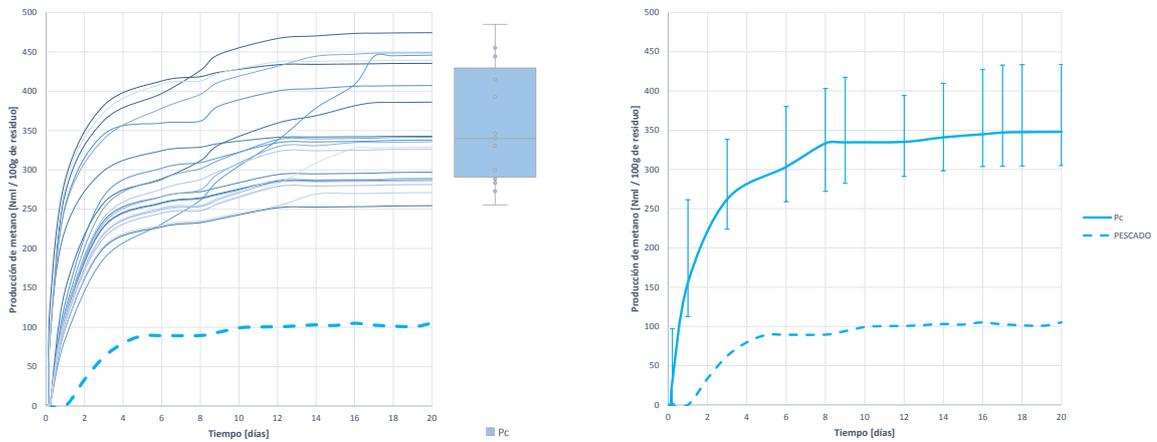


Figura 7.42: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación

Tabla 7.45: Producción bruta de metano para el sustrato Pc

Producción bruta de metano				
		σ	CV	ε
Pc	347,890 ml_N	68,498	0,196	16,463 %
P	102,741 ml_N	36,248	0,405	67,911 %

7.3.1.5 Proporción de metano en el biogás

La proporción de metano en el biogás es otro indicador de la estabilidad del proceso, ya que valores altos indican un buen desarrollo de la metanogénesis.

En la Figura 7.43 se muestran todas las curvas de proporción de metano detectado en el biogás a lo largo del proceso de ensayo BMP. Se observa que rápidamente se detecta metano, alcanzando una proporción media de 39,514 ($\pm 20,379$ %) $\%_{CH_4}$. Esto supone un incremento del 192,701 % con respecto a la proporción de metano en el biogás resultado de la digestión de P sin pretratar.

Tabla 7.46: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Pc

Proporción de metano				
		σ	CV	ε
Pc	39,514 %	9,727	0,246	20,379 %
P	13,679 %	7,906	0,577	130,209 %

El valor de la proporción de metano se ha incrementado, aunque queda por debajo del 60 %, lo que indica que, o bien ocurre alguna inhibición en el proceso, o este no se desarrolla completamente al no degradarse correctamente el sustrato. Esto puede estudiarse a través de la evolución del H_2 en el proceso.

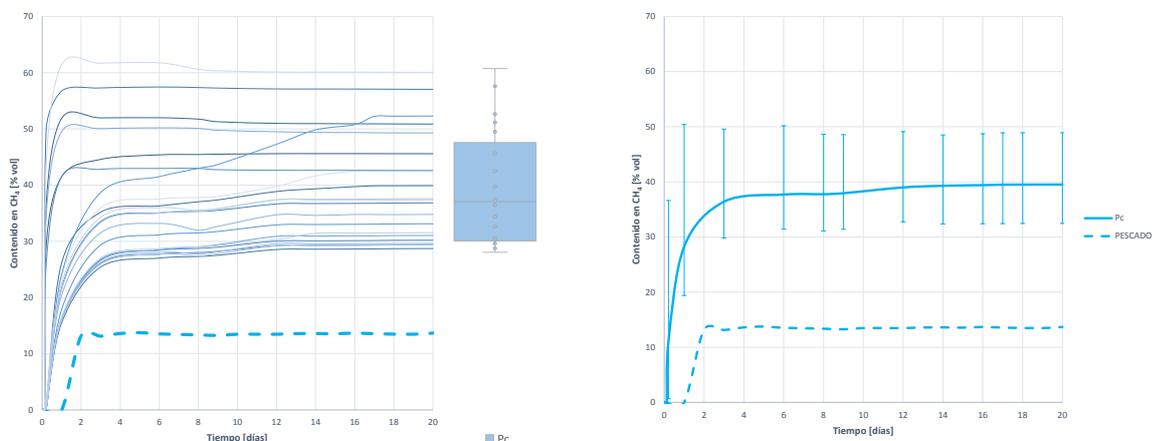


Figura 7.43: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación

7.3.1.6 Producción de hidrógeno

Las curvas de generación de hidrógeno que se muestran en la Figura 7.44 muestran que, pese a la variabilidad de las curvas, el hidrógeno se genera a gran velocidad, alcanza un máximo entre los días 1 y 2, y comienza a descender a una velocidad más moderada, permaneciendo en el reactor, con una velocidad de eliminación cada vez más lenta, hasta el día 17-18.

Esta larga permanencia del H_2 y la progresiva ralentización de su inhibición indican una fuerte ralentización de la metanogénesis hidrogenotrófica. Probablemente, atendiendo a los cambios en la composición, se deba a una generación excesiva y acumulación de NA.

En cualquier caso, el H_2 se genera en mayor cantidad y antes, lo que indica que la hidrólisis ha ocurrido a mayor velocidad, y con mayor alcance. Se asume que el pretratamiento ha sido muy positivo en términos de desarrollo del proceso.

Tabla 7.47: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Pc

Producción bruta de hidrógeno				
		σ	CV	ε
Pc	0,713 ml_N	0,300	0,421	33,406 %
P	0,032 ml_N	0,043	1,333	99,985 %

7.3.1.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

De las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás (Figura 7.45) se extraen las mismas conclusiones que del análisis de las curvas de generación de hidrógeno. Se observa que se detecta hidrógeno en los primeros momentos, y en gran cantidad, para permanecer en el reactor durante un largo periodo, lo que es indicativo de una fuerte inhibición.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

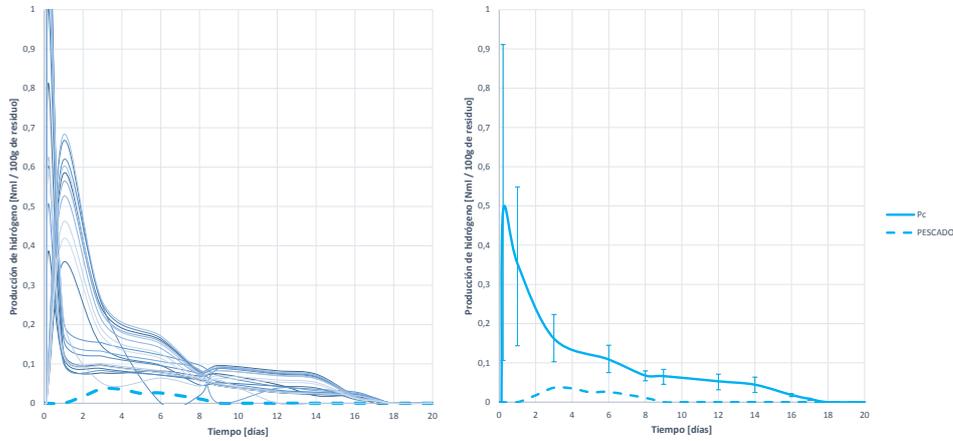


Figura 7.44: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación

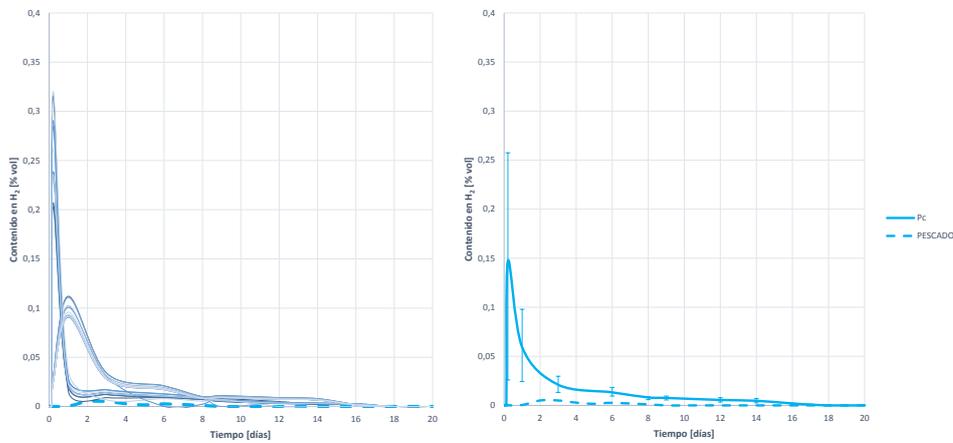


Figura 7.45: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pc pretratado mediante congelación

Tabla 7.48: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Pc

Proporción de hidrógeno				σ	CV	ε
Pc	0,181 %	0,086	0,477	43,829 %		
P	0,006 %	0,008	1,373	112,548 %		

7.3.1.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Pc

Para comprender el desarrollo de la DA se presentan en conjunto las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, junto con la evolución del biogás (Figura 7.46).

Se observa que la generación de biogás, metano e hidrógeno comienza a gran velocidad desde el primer momento. Una vez que el H_2 alcanza su máximo, las generaciones de biogás y metano se ralentizan ligeramente, ralentizándose aún más conforme la eliminación del H_2 se va deteniendo. Esto es un claro indicativo de que se produce algún tipo de inhibición de la metanogénesis hidrogenotrófica, ocurriendo esta en pequeña medida. De hecho, a partir del día 8, la reducción de H_2 es muy lenta, y la generación de metano prácticamente nula. Mientras tanto el biogás continúa aumentando, aunque a un ritmo bajo, lo que indica que se producen elementos intermedios, pero no metano, siendo signo de inhibición.

Atendiendo a la evolución del pH, se produce una ligera acidificación coincidiendo con la aparición de H_2 , lo cual es lógico dentro del desarrollo anaerobio. Sin embargo, a medida que se ralentiza la eliminación de H_2 , aumenta progresivamente el pH. Esto, unido a los altos niveles de NA detectados al final del ensayo, indican que existe una acumulación excesiva de NA, que lleva a inhibición. Este NA proviene de la gran cantidad de proteínas del sustrato, y que al pretratarlo se facilita su liberación.

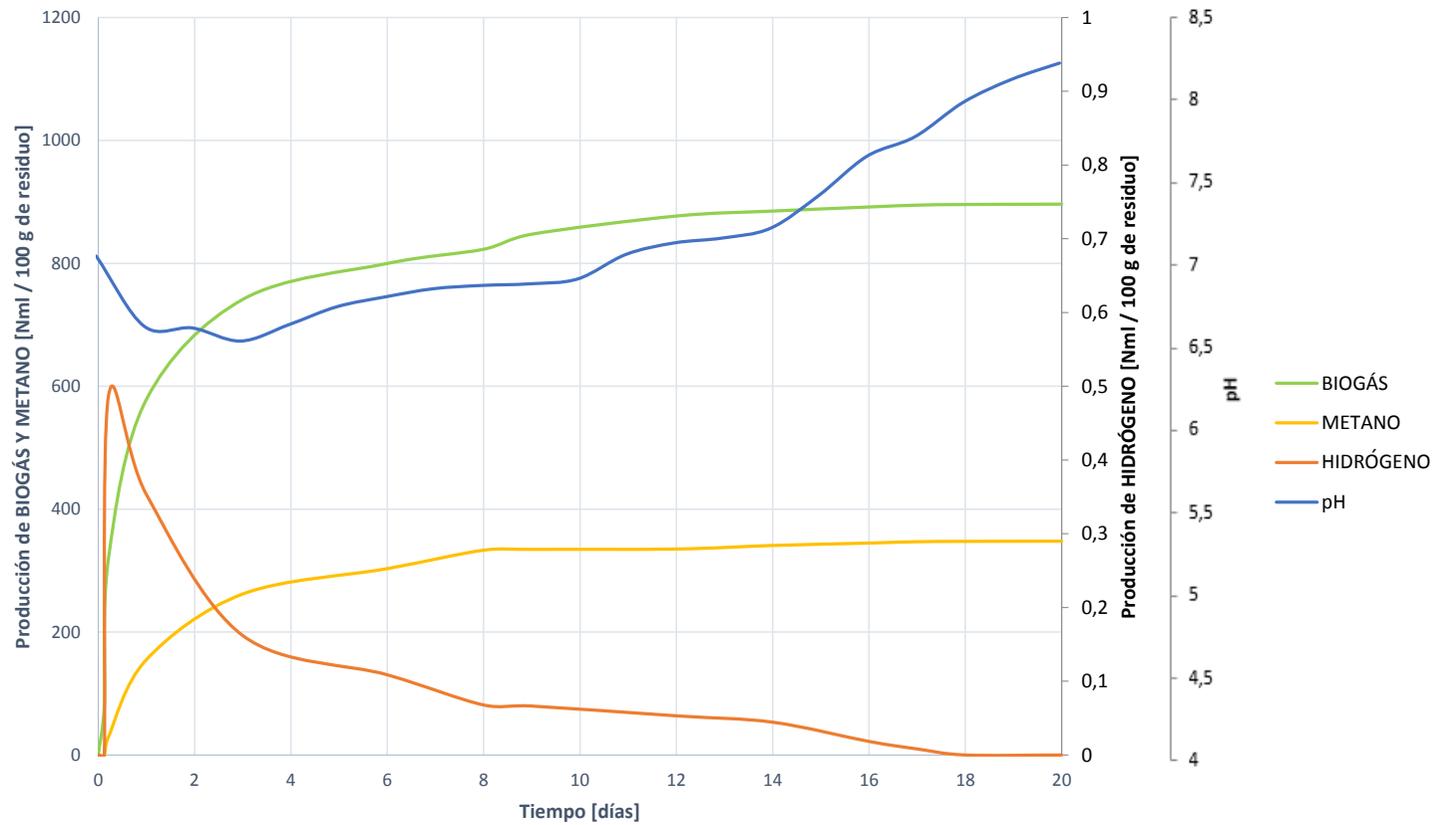


Figura 7.46: Evolución del proceso de digestión del sustrato Pc pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.3.1.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.49: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Pc. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

		σ	ε
Generación teórica de metano	Pc	348,660 ml_N	102,302
	P	347,742 ml_N	26,346
Constante de desintegración	Pc	0,470 d^{-1}	0,043
	P	0,194 d^{-1}	0,054
Generación máxima de metano	Pc	347,890 ml_N	101,790
	P	105,147 ml_N	130,246
Biodegradación del sustrato	Pc	17,795 %	1,389
	P	15,219 %	1,824

La generación teórica de metano, en función del nivel de degradación de la DQO es muy similar. Sin embargo, la generación máxima obtenida de metano es un 230,860 % superior al pretratar el sustrato. Esto indica que el pretratamiento ha conseguido mejorar el aprovechamiento de la metanogénesis, y aunque exista inhibición, el desarrollo de la DA es mucho más eficiente y profundo, ganando en estabilidad y desarrollo del proceso.

Con el análisis de la constante de desintegración, se corrobora lo anterior. La constante se incrementa en un 142,268 %, haciendo el proceso más rápido, y la hidrólisis más veloz. Por ello se entiende que se aprovecha más el proceso completo y es de entender la gran evolución en la generación de metano obtenida.

El nivel de degradación del sustrato también se incrementa un 16,926 %, lo que vuelve a indicar, una vez más, que el pretratamiento hace más eficiente el desarrollo del proceso, alcanzado un nivel mayor de degradación del sustrato al hacerlo más accesible.

Por todo ello se concluye que **el pretratamiento por congelación del sustrato Pc resulta beneficioso al incrementar la superficie disponible en el sustrato y debilitar las membranas externas e incrementar la solubilidad. Se consiguen con ello mayores generaciones de metano, con mayor estabilidad y presentes en mayor proporción dentro del biogás, haciendo el proceso más estable, pese a seguir ocurriendo la inhibición por acumulación de NA.**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.3.2 Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo P (Pu)

Una vez sometido el sustrato P a ultracongelación rápida, se pasa a caracterizarlo para comprobar si existen variaciones en su composición fruto del pretratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 7.50, junto con los resultados de la caracterización de la mezcla interior de los digestores, antes y después de los ensayos BMP.

7.3.2.1 Cambios en la caracterización del sustrato P tras el pretratamiento de ultracongelación - Pu

Tabla 7.50: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato Pu, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Pretratado Pu	Ppal P		Pu+ F	Pu+ F		
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	77,20	77,50		90,02		80,56	
ST [% _{bh}]	22,80	22,50	→	9,98	↔	7,98	
SV [% _{bh}]	19,73	19,49		8,61		5,46	
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	1,64	1,30		0,77			
Proteínas (P) [% _{bh}]	18,10	18,60	→	4,93			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,29	0,25		0,51			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	238,50	239,30		135,86		132,74	
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	35,71	35,69	→	36,95	↔	9,95	
Solubilidad [%]	14,97	14,91		27,19		7,51	
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [mg N/g - ml]	35,62	34,42		10,40		10,65	
NA [mg N/g - ml]	4,31	4,65	→	1,95	↔	5,54	
NO [mg N/g - ml]	31,31	29,76		8,45		5,11	
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	6,02	6,12		7,09		8,14	
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	22,78	25,41		12,33		11,01	
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	7,52	8,12	→	5,78	↔	8,55	
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	15,26	17,26		6,55		2,46	
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	24,11	24,61		14,45			
H [% _{bs}]	7,91	8,08		8,73			
N [% _{bs}]	6,80	6,94	→	3,65			
S [% _{bs}]	0,57	0,59		0,28			
Ratio C/N	3,54	3,55		3,95			

Atendiendo a la caracterización de los sustratos sin pretratar (P) y pretratados por ultracongelación (Pu) no se observan diferencias en la composición, a excepción de en la alcalinidad.

La DQO soluble no se ve incrementada en gran cantidad. De hecho, la solubilidad tan solo se incrementa en 0,402 %, por lo que no se puede concluir que el pretratamiento de ultracongelación tenga un efecto notable en la solubilidad del sustrato.

Sin embargo si se aprecia una variación de alcalinidad, que se reduce, de manera que al pretratar el sustrato este se hace más vulnerable a cambios de pH por acumulación de AGVs o bicarbonatos. Por ello debe ser un parámetro a controlar en el proceso.

En cuanto a los cambios en la composición de las mezclas en el digestor, antes del ensayo BMP y tras finalizar, se observa que se ha reducido los contenidos de ST, SV y DQO, lo que indica un desarrollo correcto de la DA. Sin embargo, es notable el incremento del NA al finalizar la digestión, quedando por encima del límite de efecto buffer, por lo que es de esperar que la cantidad de NA detectada sea fruto de una acumulación, y probablemente haya causado inhibición.

Para corroborarlo se pasa a estudiar el desarrollo y la evolución de los parámetros de control.

7.3.2.2 Cambios en la estructura externa del sustrato P tras el pretratamiento de ultracongelación - Pu

Analizando las micrografías SEM realizadas al sustrato P antes y tras someterse a congelación rápida (Figura 7.47 permiten detectar ciertos cambios en la estructura del sustrato. Tras tratarlo, el aspecto externo se vuelve más *crystalizado* y frágil. Además se observa un ligero aumento de la porosidad, aunque no comparable con el efecto del pretratamiento por congelación lenta.

Por ello se concluye que uno de los efectos del pretratamiento por ultracongelación sobre el sustrato P es la fragilización de la estructura externa y un ligero incremento de la porosidad, de tal manera que este se vuelve más accesible por los microorganismos.

7.3.2.3 Producción de biogás

La producción de biogás al pretratar el residuo se ve favorecida en términos de velocidad, según se aprecia en la Figura 7.48, en la que se representan todas las curvas de generación de biogás obtenidas en los ensayos BMP.

En términos de nivel de generación, el efecto es positivo, al incrementarse un 11,005 % con respecto al biogás generado por el sustrato sin pretratar, generándose $853,630 (\pm 6,343 \%) \text{ ml}_N$ de biogás de media.

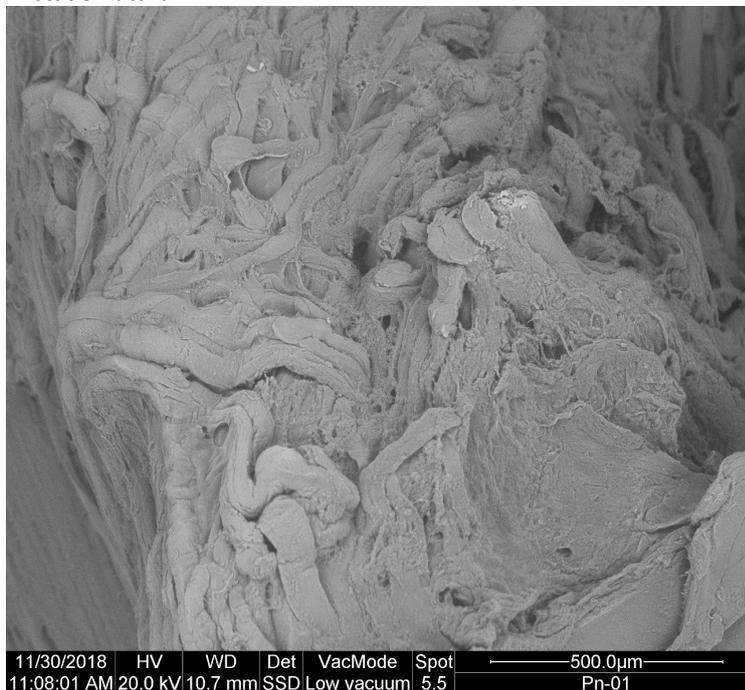
En términos de estabilidad el efecto es también positivo, al ser el CV entre curvas mucho más reducido al degradar el sustrato Pu que en el caso de digerir el sustrato P.

7.3.2.4 Producción de metano

El efecto del pretratamiento es aún más notable en el caso de la generación de metano.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Estado natural



Pretratamiento por ULTRACONGELACIÓN

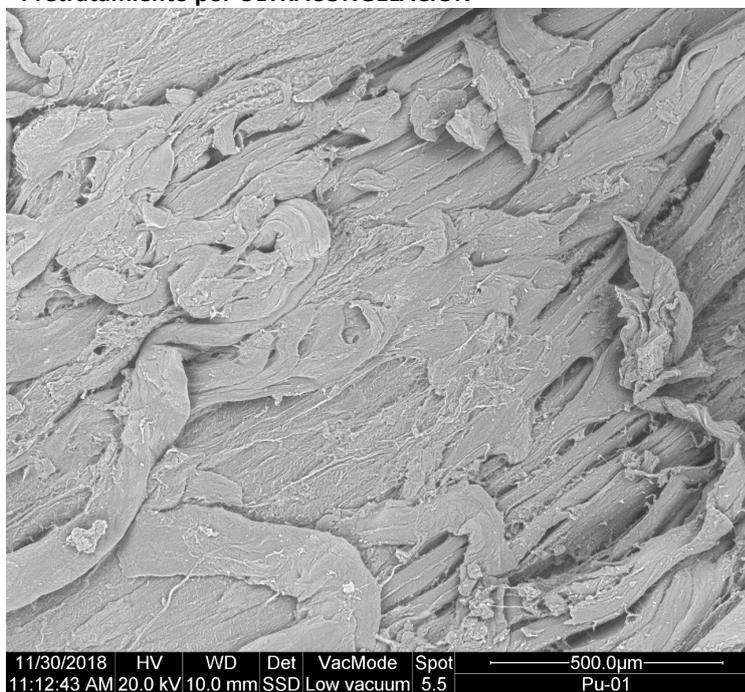


Figura 7.47: Micrografías SEM del sustrato P antes y después de ser pretratado por ultracongelación (Pu)

7.3 Pretratamientos en el residuo P

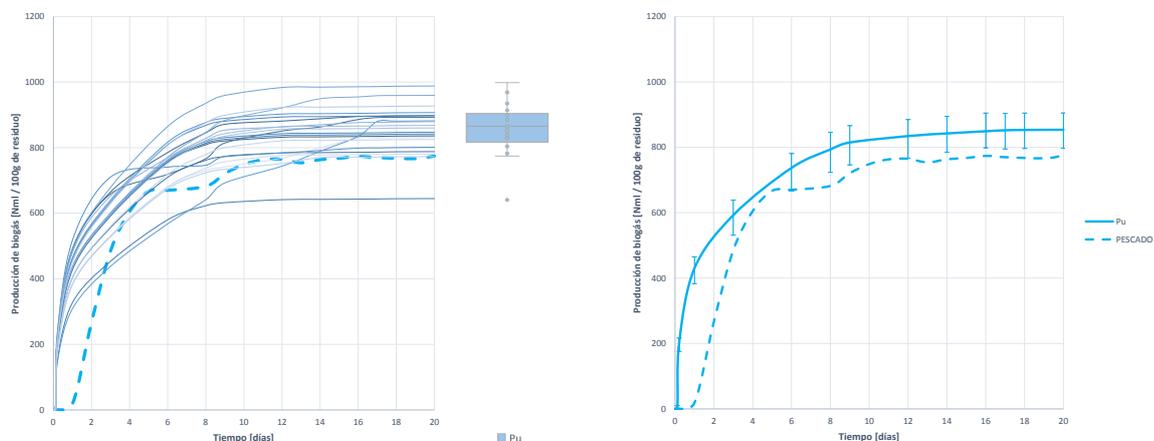


Figura 7.48: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.51: Producción bruta de biogás para el sustrato Pu

Producción bruta de biogás				
		σ	CV	ε
Pu	853,630 ml_N	73,832	0,086	6,343 %
P	769,239 ml_N	279,144	0,420	24,722 %

Como se observa en la Figura 7.49, la generación no solo es más rápida, sino también mucho mayor. De hecho se incrementa en un 282,135 % con respecto a la generación de P, obteniéndose de media 393,599 ($\pm 8,766$ %) ml_N de metano.

Al incrementarse ligeramente el biogás, pero enormemente el metano, se entiende que el proceso se ha desarrollado de una manera mucho más eficiente, y es de esperar por tanto mayor estabilidad y proporción de metano en el biogás. De hecho, en términos de estabilidad, el pretratamiento también tiene efectos positivos, como se observa al verse reducido el CV entre curvas.

Tabla 7.52: Producción bruta de metano para el sustrato Pu

Producción bruta de metano				
		σ	CV	ε
Pu	393,599 ml_N	48,087	0,122	8,766 %
P	102,741 ml_N	36,248	0,405	67,911 %

7.3.2.5 Proporción de metano en el biogás

La evolución de la proporción de metano en el biogás se muestra en la Figura 7.50, y en la Tabla 7.53, que muestra los estadísticos descriptivos más relevantes para su estudio.

Una vez más se observa que el efecto del pretratamiento es muy positivo, al detectarse metano en un tiempo mucho menor si se pretrata el sustrato, y el enriquecimiento se incrementa un 241,736 %. La proporción media de metano en el biogás es de 46,138 ($\pm 6,699$ %) $\%_{CH_4}$.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

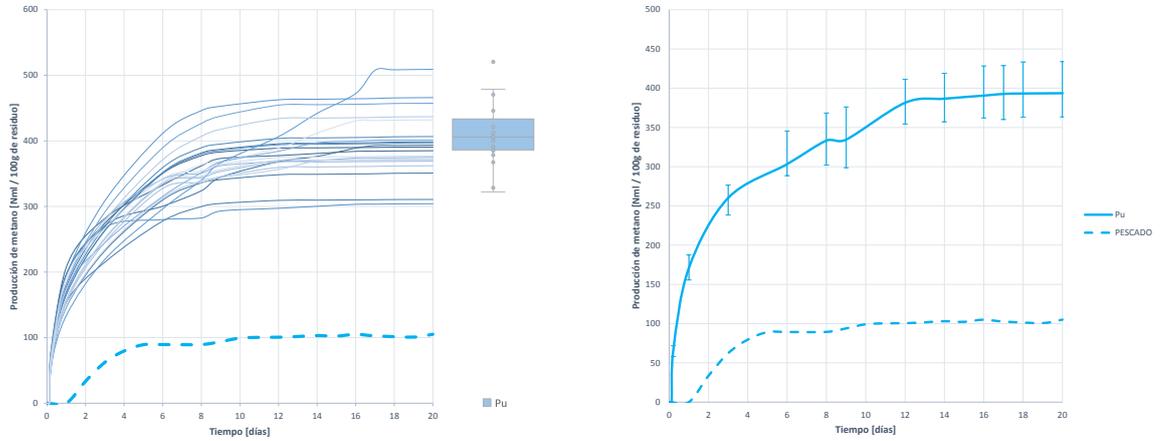


Figura 7.49: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación

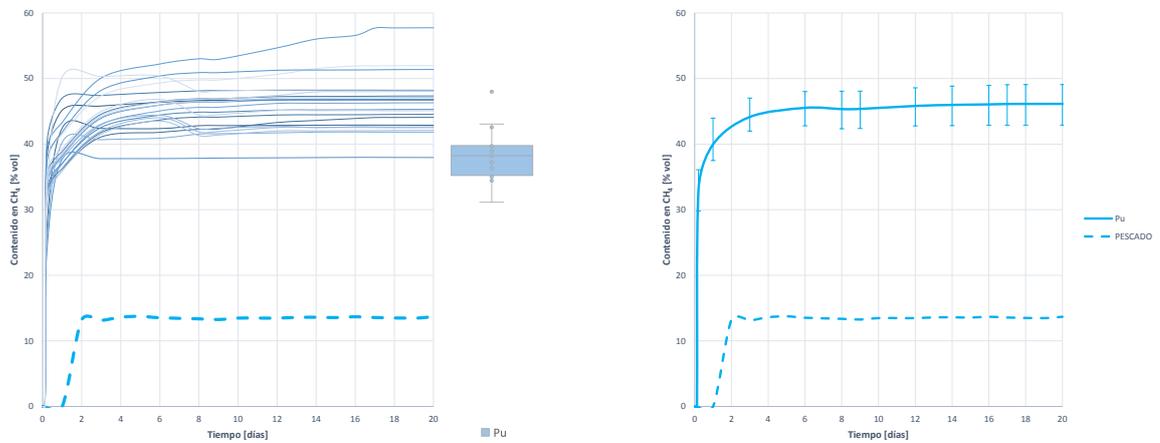


Figura 7.50: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.53: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato Pu

Proporción de metano			σ	CV	ε
	Pu	46,138 %	4,232	0,091	6,699 %
P	13,679 %	7,906	0,577	130,209 %	

7.3.2.6 Producción de hidrógeno

Para terminar de completar el estudio del proceso de pasa a estudiar la evolución del H_2 en el biogás, y para ello se muestran las curvas de generación de hidrógeno obtenidas en los ensayos BMP en la Figura 7.51.

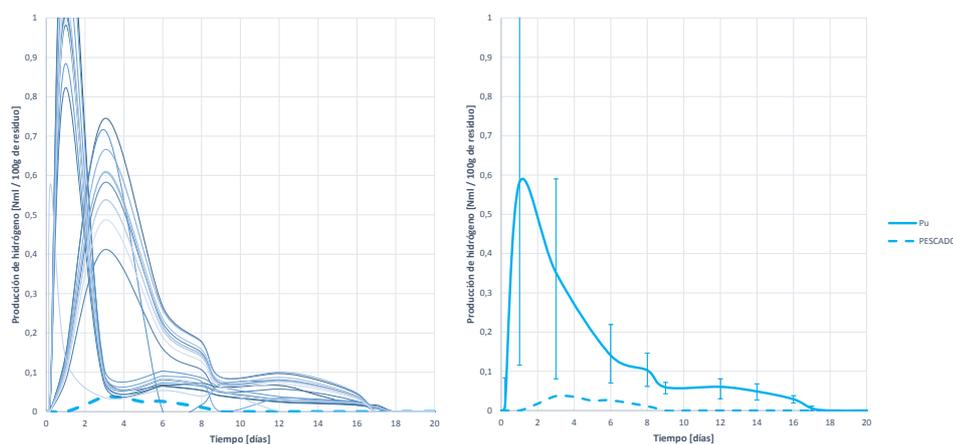


Figura 7.51: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación

Se observa que el hidrógeno se genera a gran velocidad, alcanzado un máximo muy superior al del caso del sustrato P sin pretratar, y en menos tiempo. Por lo que se entiende que el desarrollo del proceso ha sido rápido y efectivo, y se entienden con ello los mayores contenidos en metano, muy superiores a los obtenidos con P.

Sin embargo, la velocidad de eliminación del H_2 es muy lenta, y se ralentiza progresivamente, existiendo hidrógeno en el reactor hasta los días 17-18. Esto, unido a la variabilidad entre las curvas, es indicativo de que existe una inhibición de la metanogénesis, y por tanto el H_2 no se transforma en metano o lo hace a una velocidad muy baja.

Según el alto contenido en NA detectado en la caracterización de la mezcla del reactor tras el ensayo BMP, se concluye que esta inhibición puede estar causada por la acumulación de NA.

Tabla 7.54: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato Pu

Producción bruta de hidrógeno				
		σ	CV	ε
Pu	0,812 ml_N	0,276	0,339	28,862 %
P	0,032 ml_N	0,043	1,333	99,985 %

7.3.2.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás arrojan las mismas conclusiones que las extraídas de las curvas de generación. Este se detecta en el inicio del proceso, y alcanza valores altos,

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

para progresivamente ir reduciéndose lentamente, a un ritmo cada vez menor, según pasa el tiempo. Se prueba así que existe una inhibición del desarrollo del proceso.

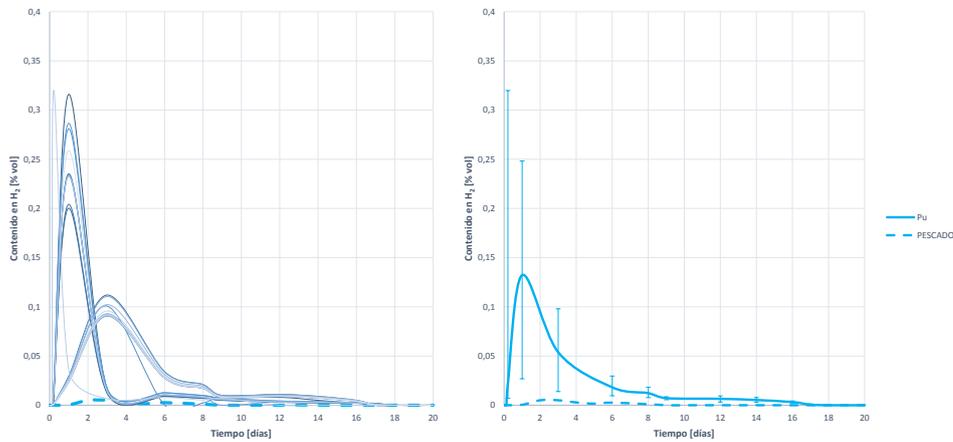


Figura 7.52: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.55: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato Pu

Proporción de hidrógeno		σ	CV	ε
Pu	0,180 %	0,085	0,474	43,417 %
P	0,006 %	0,008	1,373	112,548 %

7.3.2.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato Pu

Al analizar en conjunto las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno junto con el desarrollo del pH, se puede comprender en profundidad el desarrollo de la DA y confirmar las hipótesis de inhibición por acumulación de NA.

El hidrógeno aparece durante los primeros días, y va unido a una rápida generación de biogás y metano. Cuando este comienza a eliminarse a una velocidad cada vez más lenta, se ralentizan las producciones de biogás y metano. De hecho, a partir del día 7, la velocidad de eliminación de hidrógeno es muy lenta y la generación de metano se encuentra prácticamente parada, por lo que se entiende que, conforme avanza el proceso, se produce una inhibición cada vez mayor, que comienza desde el inicio de la eliminación del hidrógeno.

Las ralentizaciones en la generación de gas y metano, y en la eliminación de hidrógeno, van asociadas a un incremento progresivo del pH. Esto, unido a los altos niveles de NA confirman que durante el proceso se produce una liberación excesiva de NA que acaba acumulándose y provocando inhibición.

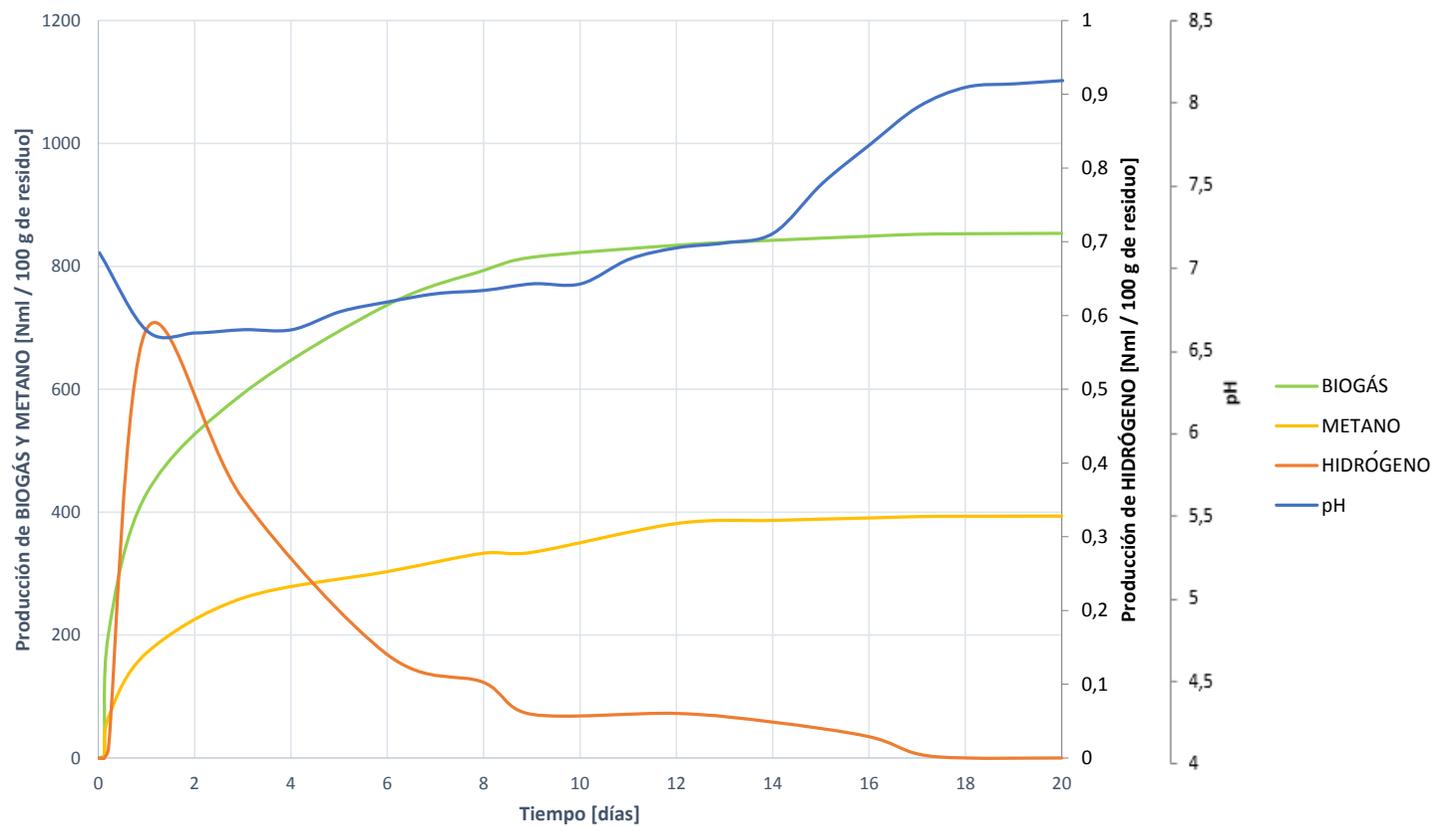


Figura 7.53: Evolución del proceso de digestión del sustrato Pu pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.3.2.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.56: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato Puu.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	Pu	386,610 ml_N	98,915	13,674 %
	P	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	Pu	0,324 d^{-1}	0,043	47,732 %
	P	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	Pu	393,599 ml_N	98,375	13,487 %
	P	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	Pu	16,598 %	1,336	95,669 %
	P	15,219 %	1,824	10,430 %

Tanto la generación teórica de metano en función de los niveles de eliminación de DQO, como la generación máxima obtenida en los ensayos, son superiores a los valores obtenidos para la degradación del sustrato P sin pretratar. Es especialmente reseñable el gran incremento del 274,332 % en la generación máxima obtenida, frente al pequeño incremento del 11,17 % en la teórica, por lo que se entiende que el efecto del pretratamiento ha sido positivo en eliminación de DQO, pero más aún en el desarrollo del proceso, haciendo que este sea más eficaz y estable.

La constante de desintegración se ve aumentada en un 67,010 %, por lo que el pretratamiento, al hacer más accesible el sustrato, ha conseguido que la hidrólisis sea más veloz, y así el proceso ocurre con mayor eficacia y rendimiento.

En cuanto al nivel de degradación del sustrato, este mejora un 1,379 % con el pretratamiento.

Por todo ello se concluye que **la ultracongelación del sustrato P provoca una mejora en la accesibilidad al sustrato por los microorganismos, y ello se refleja en una superior generación de metano, un mayor enriquecimiento del biogás, y un aumento de la velocidad de hidrólisis del proceso que, pese a que se mantiene la inhibición por acumulación de NA, consigue grandes mejoras y una mayor robustez en el desarrollo del proceso de DA al pretratar el sustrato.**

7.3.3 Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo P (PI)

7.3.3.1 Cambios en la caracterización del sustrato P tras el pretratamiento de liofilización - PI

Para determinar los cambios composicionales que se producen en el sustrato P al someter este a liofilización, junto con los cambios en la caracterización de la mezcla del digestor antes y después del ensayo BMP, se realizan los ensayos de caracterización correspondientes que se muestran en la Tabla 7.57.

Tabla 7.57: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato PI, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Pretratado	Ppal		PI+ F	PI+ F
	PI	P			
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	0,75	77,50		70,84	69,58
ST [% _{bh}]	20,58	22,50	→	9,42	↔ 7,52
SV [% _{bh}]	18,66	19,49		8,36	6,12
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	1,10	1,30		1,11	
Proteínas (P) [% _{bh}]	13,01	18,60	→	3,01	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	0,24	0,25		0,94	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	240,23	239,30		136,31	133,037
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	35,62	35,69	→	36,69	↔ 19,98
Solubilidad [%]	14,82	14,91		26,91	14,90
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g - ml]	34,85	34,42		10,21	10,55
NA [mg N/g - ml]	4,41	4,65	→	1,94	↔ 3,64
NO [mg N/g - ml]	30,43	29,76		8,26	6,91
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	5,99	6,12		7,09	8,12
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	22,44	25,41		12,24	↔ 10,39
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	7,12	8,12	→	5,71	↔ 6,55
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	15,32	17,26		6,53	3,84
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	23,79	24,61		14,34	
H [% _{bs}]	7,81	8,08		8,68	
N [% _{bs}]	6,70	6,94	→	3,35	
S [% _{bs}]	0,57	0,59		0,27	
Ratio C/N	3,54	3,55		4,27	

Como se observa, al liofilizar el sustrato P se produce un gran descenso en el contenido en humedad

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

y una pequeña caída de la alcalinidad. La solubilidad no se ve afectada, por lo que el pretratamiento de liofilización no provoca cambios en el efecto de solubilización, y las mejoras en el proceso de deberán a otros factores.

Al reducirse la humedad, el proceso se desarrollará de una forma mucho más lenta. Y al reducirse también la alcalinidad, hace que PI sea más sensible a cambios bruscos de pH, por lo que dos factores que deben controlarse y observarse son las variaciones de pH y la velocidad del proceso.

En cuanto a los cambios que experimenta el digestato al ser digerido, se observa una correcta reducción del contenido en sólidos y DQO, lo que indica un correcto desarrollo del proceso.

Es destacable el incremento del NA, por encima de los valores de efecto buffer, pero siendo inferior al detectado con los pretratamientos de congelación y ultracongelación. Es de esperar que el NA se acumule, posiblemente provocando inhibición, pero dado que aparece en menor cantidad, esta inhibición será mucho menos dañina.

7.3.3.2 Cambios en la estructura externa del sustrato P tras el pretratamiento de liofilización - PI

Al comparar las micrografías tomadas a los sustratos sin tratar (P) y liofilizados (PI) se observan importantes cambios en su estructura. De hecho, el sustrato se vuelve mucho más poroso y frágil al liofilizarlos, por lo que el pretratamiento actuará facilitando el acceso de los microorganismos al interior del sustrato y aumentando la superficie disponible para su adherencia.

7.3.3.3 Producción de biogás

Las curvas de generación de biogás obtenidas con los ensayos BMP, se muestran en la Figura 7.55, y en la Tabla 7.58 los estadísticos descriptivos más relevantes para su análisis.

Se observa que el pretratamiento de P ha provocado que el biogás se genere a un ritmo inferior al del sustrato P. Sin embargo este se estabiliza más tarde, y por tanto se acaban alcanzado niveles similares de biogás. Con el pretratamiento se produce un pequeño incremento del 4,545 % en la generación de biogás. La estabilización de la generación se produce el día 12 en lugar del 7, por lo que la inhibición actúa más lentamente o más tarde.

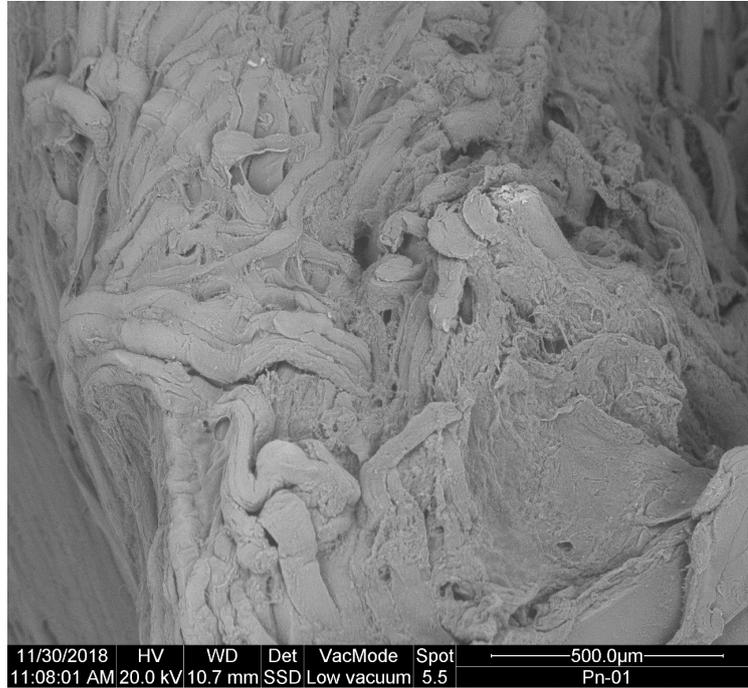
Tabla 7.58: Producción bruta de biogás para el sustrato PI

Producción bruta de biogás			σ	CV	ε
	PI	803,966 ml_N	122,939	0,153	9,954 %
P	769,239 ml_N	279,144	0,420	24,722 %	

7.3.3.4 Producción de metano

El efecto del pretratamiento en la generación de metano es muy positivo en términos de cantidad generada, aunque no se experimentan cambios en la velocidad del proceso.

Estado natural



Pretratamiento por LIOFILIZACIÓN

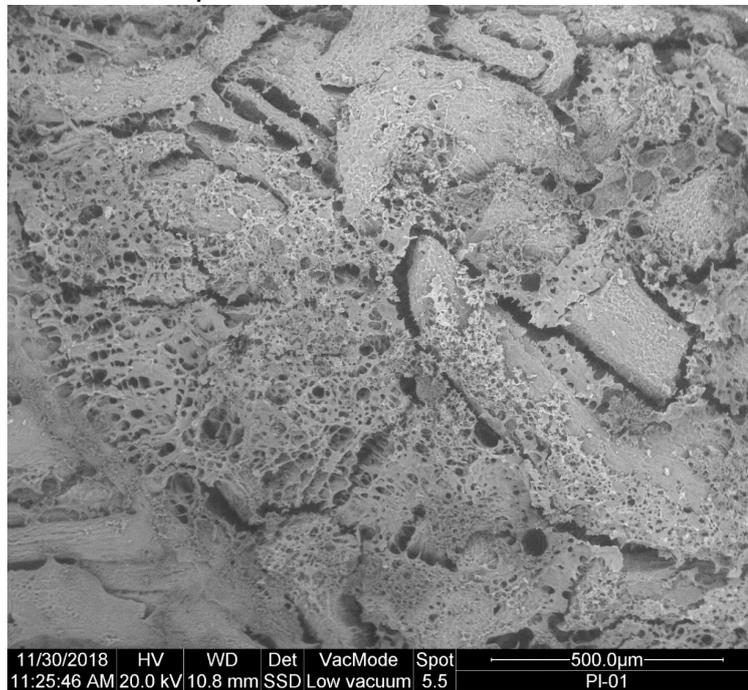


Figura 7.54: Micrografías SEM del sustrato P antes y después de ser pretratado por liofilización (PI)

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

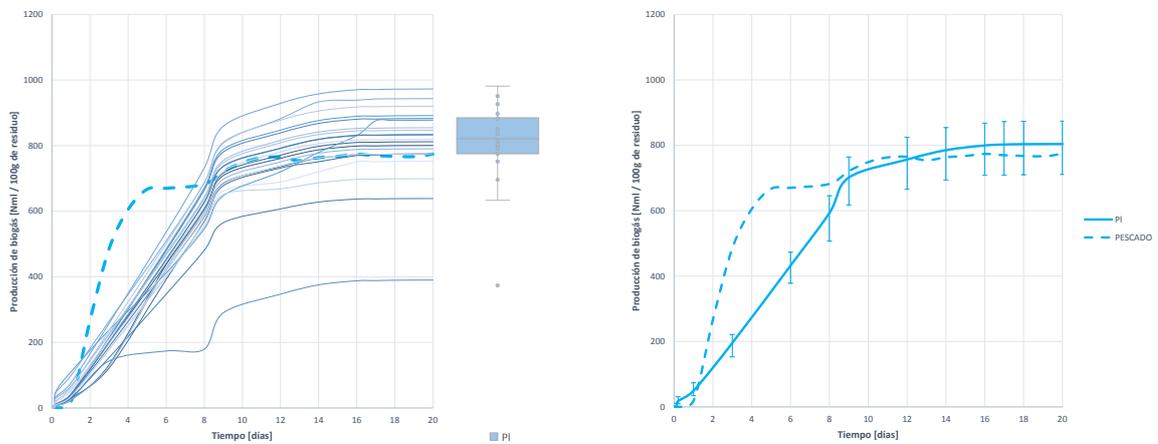


Figura 7.55: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización

Se observa en la Figura 7.56, que el metano comienza a generarse a un ritmo equivalente al que lo hace el sustrato sin pretatar. No obstante, el crecimiento, en vez de cesar el día 4, concluye el día 16, de manera que se produce un incremento en la generación del 179,610 %, alcanzándose una generación media de 287,998 ($\pm 13,612$ %) ml_N .

El hecho de que la generación de metano no concluya hasta el día 16 indica que, o bien se ha eliminado la inhibición por acumulación de NA, o esta no afecta.

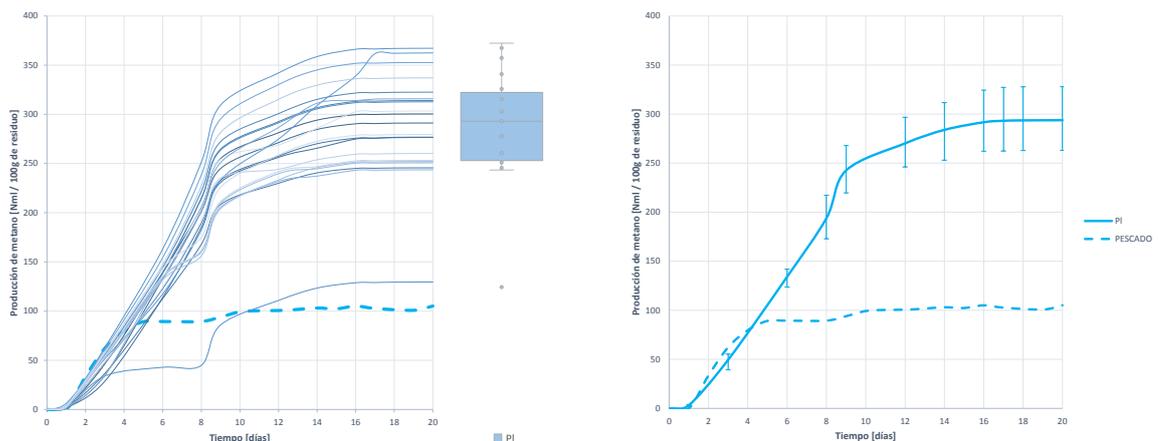


Figura 7.56: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.59: Producción bruta de metano para el sustrato PI

Producción bruta de metano				
		σ	CV	ε
PI	287,998 ml_N	52,859	0,183	13,612 %
P	102,741 ml_N	36,248	0,405	67,911 %

7.3.3.5 Proporción de metano en el biogás

La proporción de metano en el biogás también se ve beneficiada con el pretratamiento. Esta crece a un ritmo ligeramente más elevado que sin pretratar el residuo, pero la proporción media es un 165,114 % superior, llegando a una proporción media de 35,790 ($\pm 7,266$ %) $\%_{CH_4}$.

El valor superior indica, una vez más, que, o bien se ha eliminado la inhibición por acumulación de NA, o esta no tiene un efecto tan acusado como en el resto de casos. Para determinarlo se hace necesario estudiar el desarrollo del H_2 .

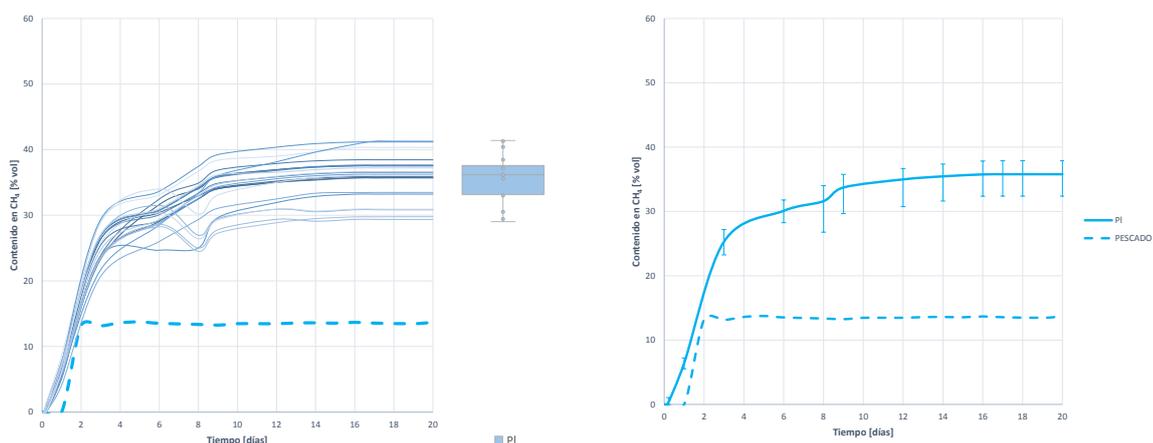


Figura 7.57: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.60: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato PI

Proporción de metano				
		σ	CV	ε
PI	35,790 %	3,450	0,096	7,266 %
P	13,679 %	7,906	0,577	130,209 %

7.3.3.6 Producción de hidrógeno

Tal y como se extrae del análisis de las curvas de generación de H_2 al tratar el sustrato PI (representadas en la Figura 7.58), este comienza a generarse a un ritmo muy lento, como era de esperar por la baja humedad del sustrato. Alcanza un máximo el día 9, y se reduce progresivamente, y permaneciendo en el reactor hasta el día 17.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

La lentitud en la generación de H_2 indica que la hidrólisis del proceso es lenta, fundamentado por la baja humedad. La permanencia del H_2 , con los cambios de velocidad en su eliminación es indicativo de una lenta transformación en metano, motivada por algún tipo de ralentización.

Es probable que esta ralentización se deba a alguna clase de inhibición como la acumulación de NA característica de la degradación del sustrato P.

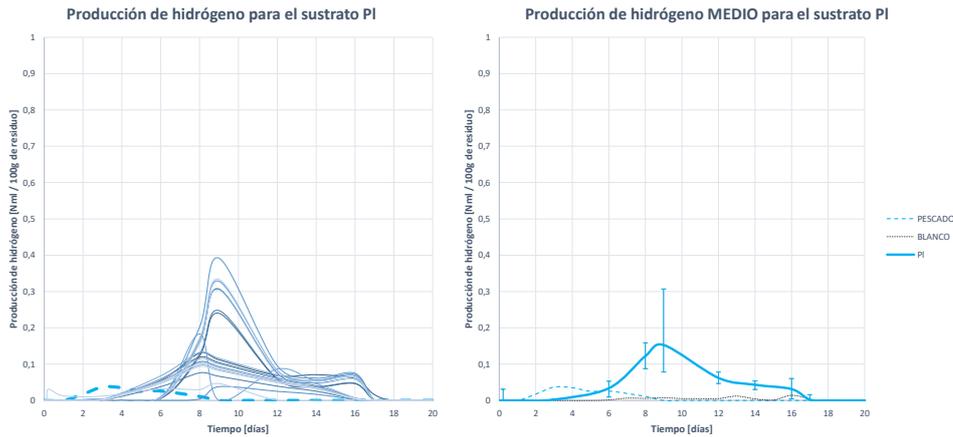


Figura 7.58: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización

Tabla 7.61: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato PI

Producción bruta de hidrógeno			σ	CV	ϵ
	PI	0,180 ml_N	0,109	0,605	53,400 %
P	0,032 ml_N	0,043	1,333	99,985 %	

7.3.3.7 Proporción de hidrógeno en el biogás

Del análisis de las curvas de proporción de hidrógeno en el biogás, se obtienen las mismas conclusiones que de las curvas de generación. Se detecta hidrógeno en el biogás en un momento más tardío al pretratar el sustrato, aunque aparece en mayor concentración. Este permanece hasta el día 17 en el reactor, indicando que existe algún tipo de inhibición o ralentización del proceso.

Tabla 7.62: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato PI

Proporción de hidrógeno			σ	CV	ϵ
	PI	0,041 %	0,065	1,562	68,483 %
P	0,006 %	0,008	1,373	112,548 %	

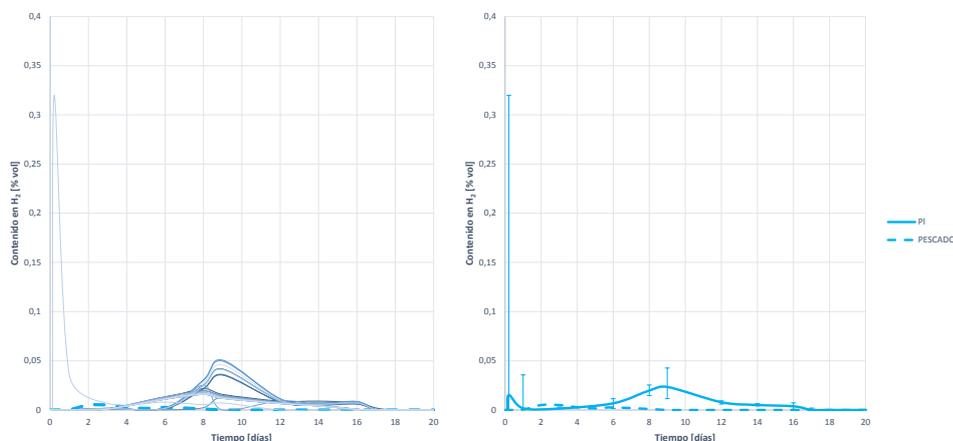


Figura 7.59: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato PI pretratado mediante liofilización

7.3.3.8 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato PI

Con la evaluación conjunta de las curvas de biogás, metano e hidrógeno, y la evolución del pH, se puede determinar si existe algún tipo de inhibición, y como se desarrolla la DA.

Se observa que la generación de hidrógeno es muy lenta, comenzando una vez ha arrancado la generación de biogás y metano. Una vez el H_2 alcanza un máximo, comienza a eliminarse y se ralentiza la generación, tanto de gas como de metano, lo que es inidcativo de que existe algún tipo de inhibición.

La eliminación de hidrógeno, junto con la ralentización en la generación de metano y biogás, van asociadas a un incremento progresivo del pH.

Este incremento del pH, junto con los resultados de caracterización del digestato en los que se detectan altos contenidos en NA, denotan que el proceso se ve marcado por una generación excesiva de NA y acumulación, que comienza a afectar a partir del día 9, provocando la ralentización del proceso de metanogénesis.

Aunque sigue dándose la inhibición por acumulación de NA, el efecto de la liofilización al ralentizar el proceso ha sido bueno, ya que también se retrasa el inicio de la inhibición.

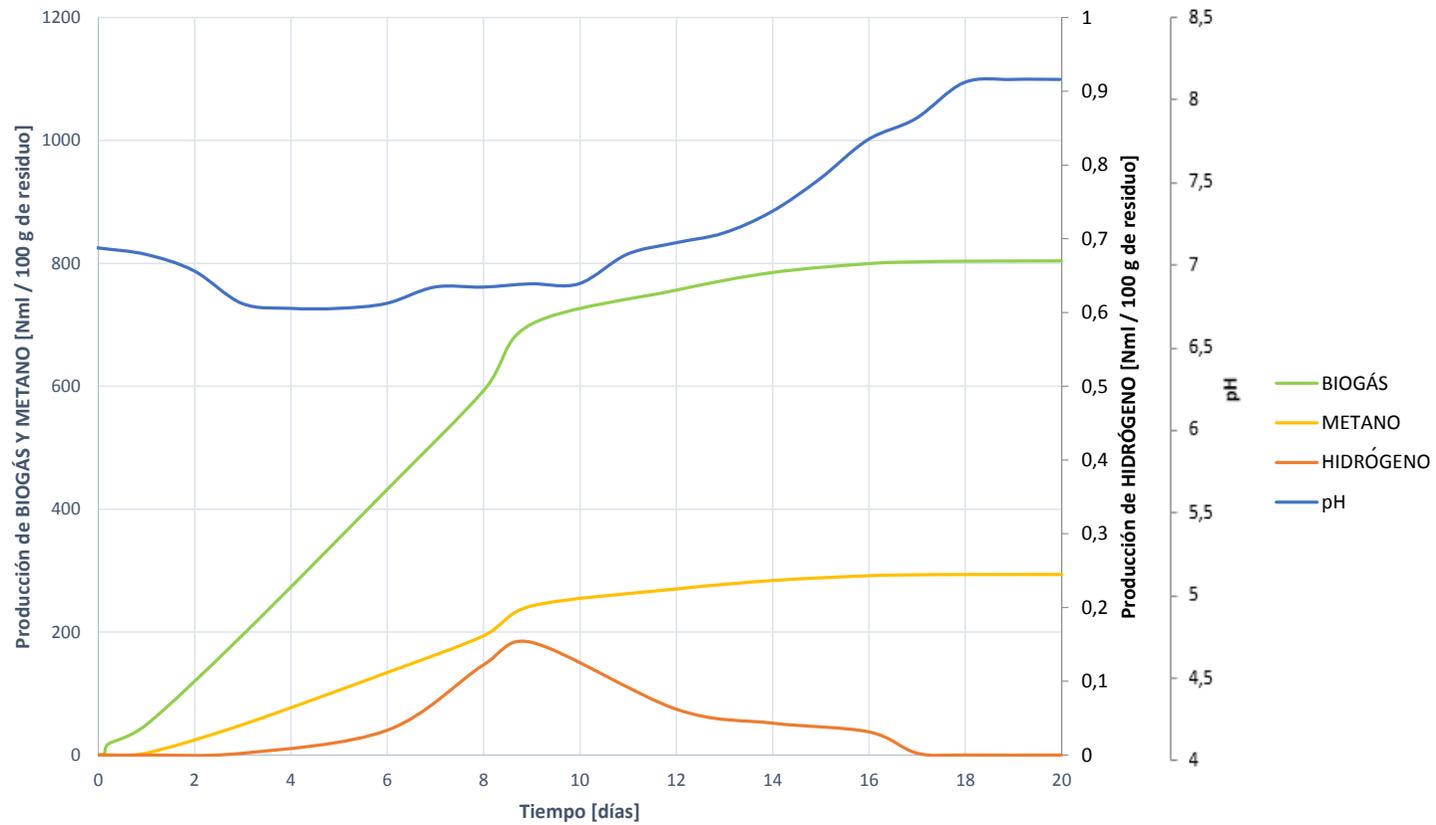


Figura 7.60: Evolución del proceso de digestión del sustrato PI pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.3.3.9 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.63: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato PI. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	PI	282,110 ml_N	82 195	18 469 %
	P	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	PI	0,149 d^{-1}	0,043	24,322 %
	P	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	PI	293,753 ml_N	81,694	17,786 %
	P	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	PI	15 647 %	1 102	95 661 %
	P	15,219 %	1,824	10,430 %

La generación teórica esperada de metano en función de la eliminación de DQO es inferior con el sustrato PI pretratado por liofilización. Ello indica que, en principio, la baja humedad del sustrato y su lenta degradación provocarían menores generaciones de metano. Sin embargo, la generación máxima obtenida al pretratar el sustrato PI es superior a la del sustrato no tratado. De esta forma se concluye que el efecto del pretratamiento es sinérgico, al aprovecharse la ralentización primaria del proceso, en beneficio de retrasar también la inhibición por acumulación de NA.

La constante de desintegración se ve reducida en un -23,196 %, al ralentizarse el proceso por la humedad perdida en el pretratamiento.

El nivel de degradación del sustrato es prácticamente idéntico, por lo que, pese a degradarse lo mismo, se ha generado más metano con el pretratamiento, y se vuelve a confirmar la positividad del tratamiento por liofilización en el caso de la digestión de P.

Por todo ello se concluye que, el pretratamiento por liofilización actúa sobre el sustrato P incrementando la superficie disponible y la accesibilidad de los microorganismos, pero ralentizando la degradación al perder la totalidad de la humedad. El desarrollo del proceso tiene una velocidad similar a la del sustrato no pretratado, aunque siendo ligeramente inferior la constante de desintegración. No obstante, esta ralentización del proceso es beneficiosa, al ocurrir más tarde la inhibición por acumulación de NA, y por tanto aprovecharse en mayor medida los días previos de generación pura de metano sin inhibición.

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

Una vez se han estudiado los efectos de pretratar los sustratos iniciales V, C y P, se pasa a cumplir con el último de los objetivos: *Analizar el efecto de los pretratamientos sobre la mezcla de residuos que haya resultado en una mayor estabilidad del proceso y niveles de producción. En este caso se trata de la mezcla V3-C3-P3.*

7.4.1 Pretratamiento mediante CONGELACIÓN de la mezcla de residuos V3-C3-P3 (V3-C3-P3c)

7.4.1.1 Cambios en la caracterización del sustrato V3-C3-P3 tras el pretratamiento de congelación - V3-C3-P3c

La muestra V3-C3-P3 se caracteriza en estado natural (V3-C3-P3) y tras ser sometida a congelación (V3-C3-P3c). Además se caracterizan también las mezclas iniciales del interior de los digestores antes y al finalizar los ensayos BMP. Con ello se consigue determinar si el pretratamiento ha tenido algún efecto en la composición del sustrato, y como se ha desarrollado el proceso de digestión. Los resultados se muestran en la Tabla 7.64.

Se observa que, al pretratar la mezcla V3-C3-P3 no se registran grandes cambios en la composición, a excepción de la solubilidad y cambios en la alcalinidad.

La solubilidad se ve incrementada en un 130,492 %, por lo que se puede entender que **una de las vías de acción del pretratamiento es la mejora en la solubilización.**

Por su parte, la alcalinidad se ve reducida al pretratar, tanto la AP, como la AI y la AT, por lo que el pretratamiento provoca cambios en el sustrato que lo hacen más vulnerable a cambios drásticos de pH. Esto puede deberse a que se crean cambios en la estructura externa del sustrato y lo hacen más accesible a los microorganismos. Por tanto se vuelve más vulnerable a agentes y cambios externos.

7.4.1.2 Producción de biogás

En términos de generación de biogás el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo, tanto en nivel de generación como en rapidez y estabilidad del proceso.

Las curvas de producción de biogás representadas en la Figura 7.61, muestran como, al pretratar la mezcla V3-C3-P3 por congelación, la rapidez en la producción de gas se incrementa enormemente. A partir del día 4 se ralentiza, pero al contrario de lo que sucede con la mezcla sin pretratar, la generación continua. Es decir, no solo se produce biogás más rápido, sino que se genera en más cantidad, por lo que se entiende que se aprovecha más el potencial de digestión.

En términos de cantidad generada, se ha producido un incremento del 35,550 % al pretratar la mezcla, alcanzando una media de 1369,057 ($\pm 8,031$ %) ml_N de biogás producidos. Además, la estabilidad también se ve incrementada según se deduce de los estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 7.65.

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

Tabla 7.64: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V3-C3-P3c, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final	
	Pretratado	Ppal		V3-C3-P3c	V3-C3-P3c		
	V3-C3-P3c	V3-C3-P3		+ F		+ F	
Parámetros físicos							
Hum [% _{bh}]	67,40	67,86		87,60			72,25
ST [% _{bh}]	32,6	32,13	→	12,40	↔		6,55
SV [% _{bh}]	30,63	30,24		11,29			4,29
Análisis Macronutricional (LPCH)							
Lípidos (L) [% _{bh}]	22,38	22,09		5,91			
Proteínas (P) [% _{bh}]	10,07	10,44	→	3,02			
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	3,07	3,08		1,19			
Análisis de contenido orgánico DQO							
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	419,30	408,363		180,46			163,01
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	43,80	31,42	→	35,77	↔		9,87
Solubilidad [%]	17,31	7,51		19,82			6,05
Análisis de contenido en Nitrógeno							
NTK [mg N/g - ml]	18,45	18,59		6,10			6,27
NA [mg N/g - ml]	1,87	1,88	→	1,33	↔		1,45
NO [mg N/g - ml]	16,58	16,71		4,76			4,82
Análisis de pH y Alcalinidad							
pH	5,91	5,97		7,06			7,15
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	10,55	12,23		9,3	↔		9,19
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,08	3,52	→	4,69			6,12
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	7,47	8,71		4,61			3,07
Análisis elemental							
C [% _{bs}]	43,02	40,97		19,08			
H [% _{bs}]	8,94	8,52		8,98			
N [% _{bs}]	3,32	3,16	→	2,51			
S [% _{bs}]	0,25	0,25		0,19			
Ratio C/N	12,95	12,96		7,60			

Tabla 7.65: Producción bruta de biogás para el sustrato V3-C3-P3c

Producción bruta de biogás			σ	CV	ε
			V3-C3-P3c	1369,057 ml _N	139,326
V3-C3-P3	1010,05 ml _N	197,781	0,196	10,935 %	

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

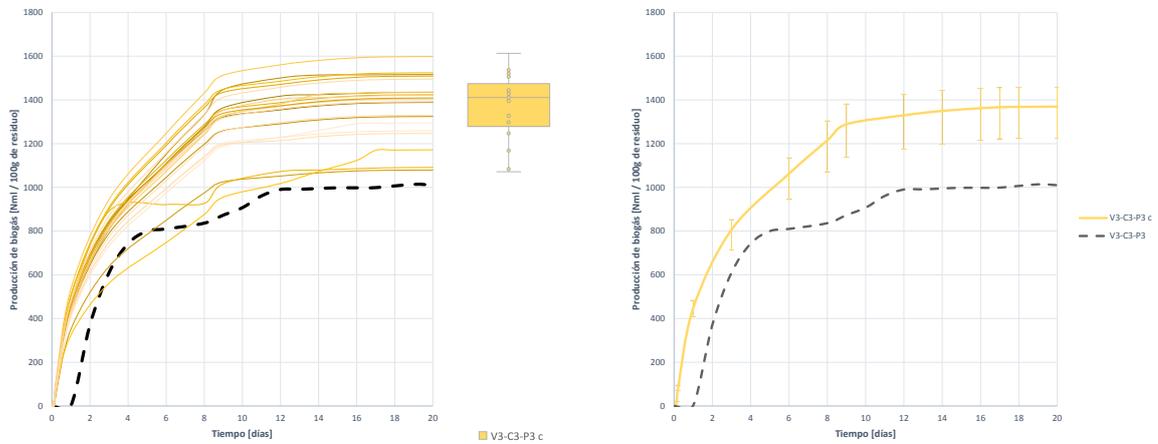


Figura 7.61: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación

7.4.1.3 Producción de metano

El efecto del pretratamiento de congelación es aún más notable en la producción de metano. Se observa en la Figura 7.62 que el CH_4 se genera a una velocidad mucho más elevada y con mayor alcance, al no ralentizarse la generación. Al comparar la curva de generación del sustrato V3-C3-P3 sin pretratar y pretratada se observa que, mientras que la generación para V3-C3-P3 se paraliza el día 4, para la muestra congelada continua. Por ello no solo se genera más rápido el metano, sino que se aprovecha todo el potencial del sustrato, por lo que se entiende que el pretratamiento ha sido efectivo y ha mejorado al accesibilidad y eficiencia de los microorganismos.

La generación de metano se incrementa en un 244,193 %, alcanzado una generación media de 908,671 ($\pm 11,445$ %) ml_N de metano generados. Además, la estabilidad del proceso también se ve incrementada, según se deduce del análisis de los estadísticos descriptivos (Tabla 7.66).

Tabla 7.66: Producción bruta de metano para el sustrato V3-C3-P3c

Producción bruta de metano					
			σ	CV	ε
V3-C3-P3c	908,671 ml_N		135,749	0,149	11,445 %
V3-C3-P3	246,000 ml_N		66,266	0,251	18.066 %

7.4.1.4 Proporción de metano en el biogás

Al incrementarse la cantidad de gas generado y aumentar aún más la cantidad de metano, es de esperar que el enriquecimiento en metano del biogás sea superior en el caso de pretratar la mezcla V3-C3-P3.

Al estudiar las gráficas de proporción de metano en el biogás para la digestión de la mezcla V3-C3-P3c (Figura 7.63), se observa que comienza a detectarse metano en el biogás desde el inicio del

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

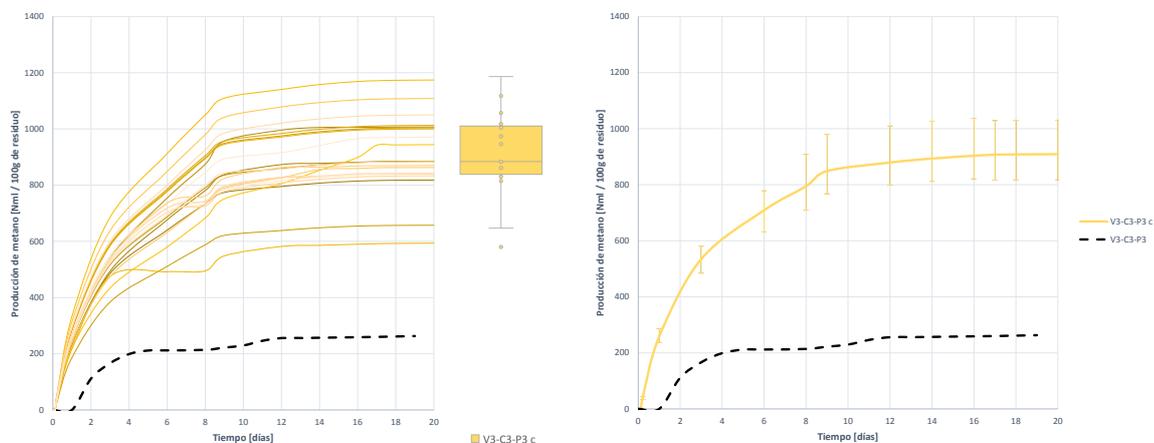


Figura 7.62: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación

ensayo, y la proporción aumenta progresivamente hasta estabilizarse en una proporción media de $66,275 (\pm 8,085 \%) \%_{CH_4}$, lo que supone un incremento del 200,049 %.

La rápida estabilización en la proporción de metano indica que el proceso se ha desarrollado a una velocidad alta, por lo que el pretratamiento ha resultado efectivo en términos de accesibilidad del sustrato. Así mismo, los altos niveles de proporción indican que el proceso se ha desarrollado de manera eficaz, al aprovechar todo el potencial de la metanogénesis, transformando gran parte de los elementos intermedios del biogás en metano. Por ello la eficiencia del proceso es mayor.

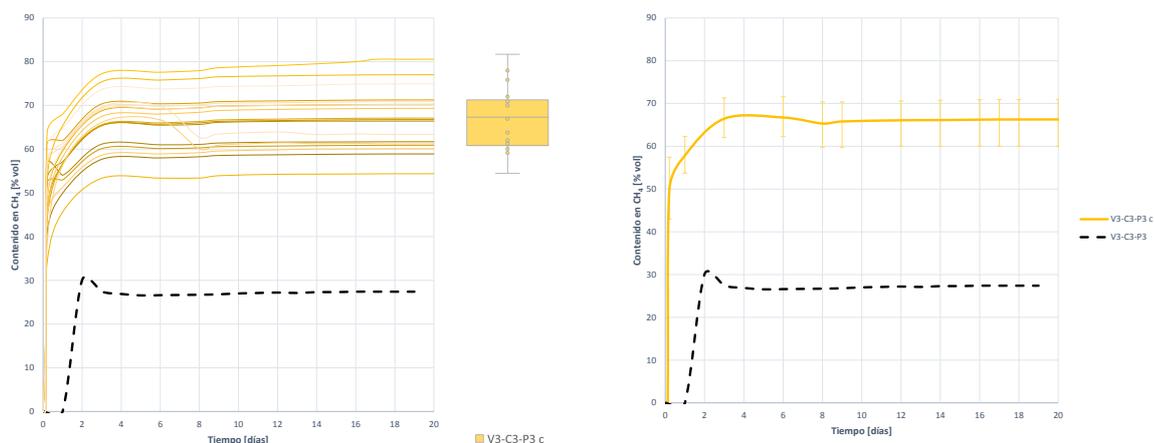


Figura 7.63: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

Tabla 7.67: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3c

Proporción de metano			σ	CV	ε
	V3-C3-P3c	66,275 %	6,646	0,100	8,085 %
V3-C3-P3	27,400 %	3,981	0,145	12,927 %	

7.4.1.5 Producción de hidrógeno

La evolución del H_2 generado aporta información acerca del desarrollo del proceso. Se observa en las gráficas 7.64 que el hidrógeno comienza a generarse mucho antes que en el caso de la digestión del sustrato en estado natural, lo que indica que el proceso es más rápido. Además, el hidrógeno se reduce a una velocidad adecuada, no permaneciendo en el reactor, por lo que no existen evidencias de inhibiciones o ralentizaciones en el proceso.

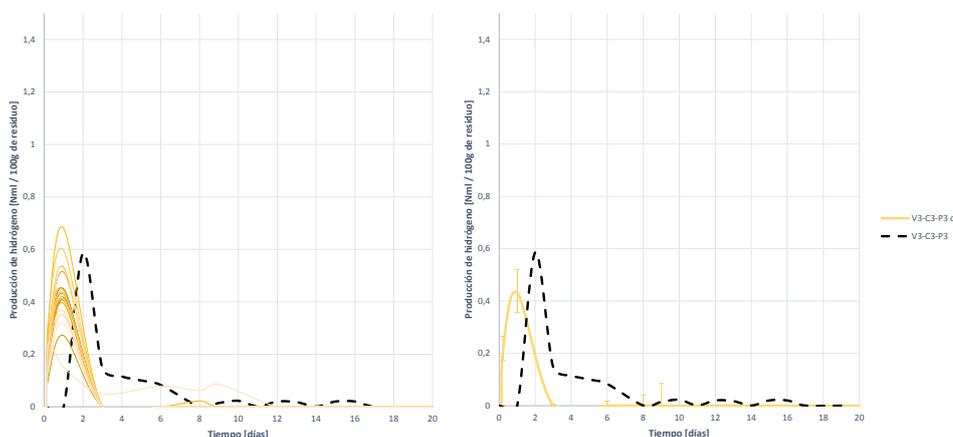


Figura 7.64: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación

Tabla 7.68: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato V3-C3-P3c

Producción bruta de hidrógeno			σ	CV	ε
	V3-C3-P3c	0,430 ml_N	0,104	0,242	17,918 %
V3-C3-P3	0,562 ml_N	0,248	0,433	29,216 %	

En el caso del sustrato V3-C3-P3 sin pretratar, sí se observa que se mantienen niveles de hidrógeno hasta el día 8. Sin embargo, al pretratar el sustrato, esto no ocurre, por lo que el pretratamiento, no solo ha tenido efectos positivos en el desarrollo del proceso, sino que ha conseguido eliminar la inhibición causada.

Esto se puede entender ya que, al desaparecer el hidrogeno se continua generando metano, por lo que la metanogénesis acetoclasta se incrementa, eliminándose los AGVs que anteriormente se acumulaban, pero al pretratar el sustrato se eliminan con mayor facilidad.

7.4.1.6 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones extraídas con el análisis del contenido en hidrógeno son las mismas que las obtenidas al estudiar la evolución de la generación de H_2 . El proceso se produce a un ritmo mayor si se pretrata el sustrato, y sin signos de inhibición, al no permanecer una proporción de hidrógeno una en el tiempo en el reactor.

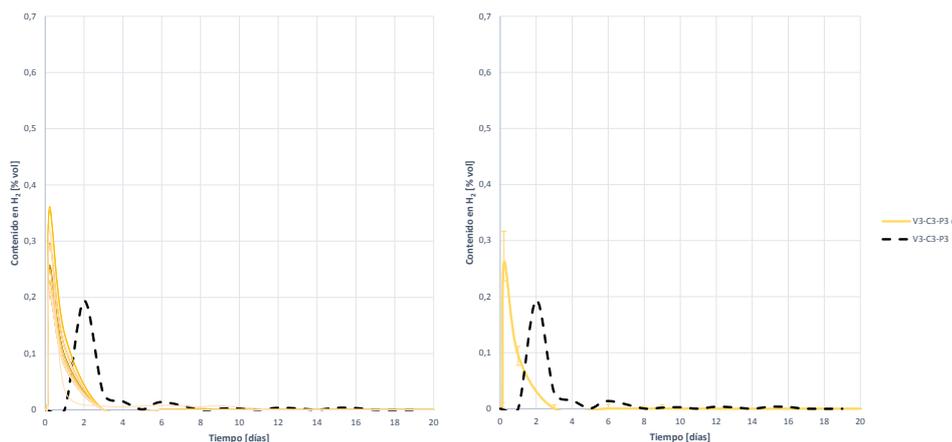


Figura 7.65: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación

Tabla 7.69: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3c

Proporción de hidrógeno					
		σ	CV	ε	
V3-C3-P3c	0,261 %	0,050	0,191	16,038 %	
V3-C3-P3	0,193 %	0,208	1,073	49,651 %	

7.4.1.7 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3c

Al estudiar en conjunto las curvas de generación de biogás, metano e hidrógeno, y el pH se aporta la justificación definitiva al desarrollo del proceso.

Se observa que se genera hidrógeno desde el primer momento, así como biogás y metano. Una vez alcanza un máximo la generación de H_2 esta comienza a descender, al producirse la metanogénesis por vía hidrogenotrófica. Una vez desaparece el hidrógeno, la producción de gas y metano continúa, por lo que también se mantiene la metanogénesis por vía acetoclástica.

La generación de H_2 va asociada a una acidificación ligera, pero una vez se elimina el H_2 , se recupera, alcanzando valores neutros de pH y permitiendo un desarrollo correcto del proceso.

Es decir, el pretratamiento mediante congelación de V3-C3-P3 ha permitido que el proceso de desarrollo con normalidad, sin evidencias de inhibición, al estimular la metanogénesis por la mejora en la accesibilidad al sustrato y el incremento de la cantidad de MO solubilizada.

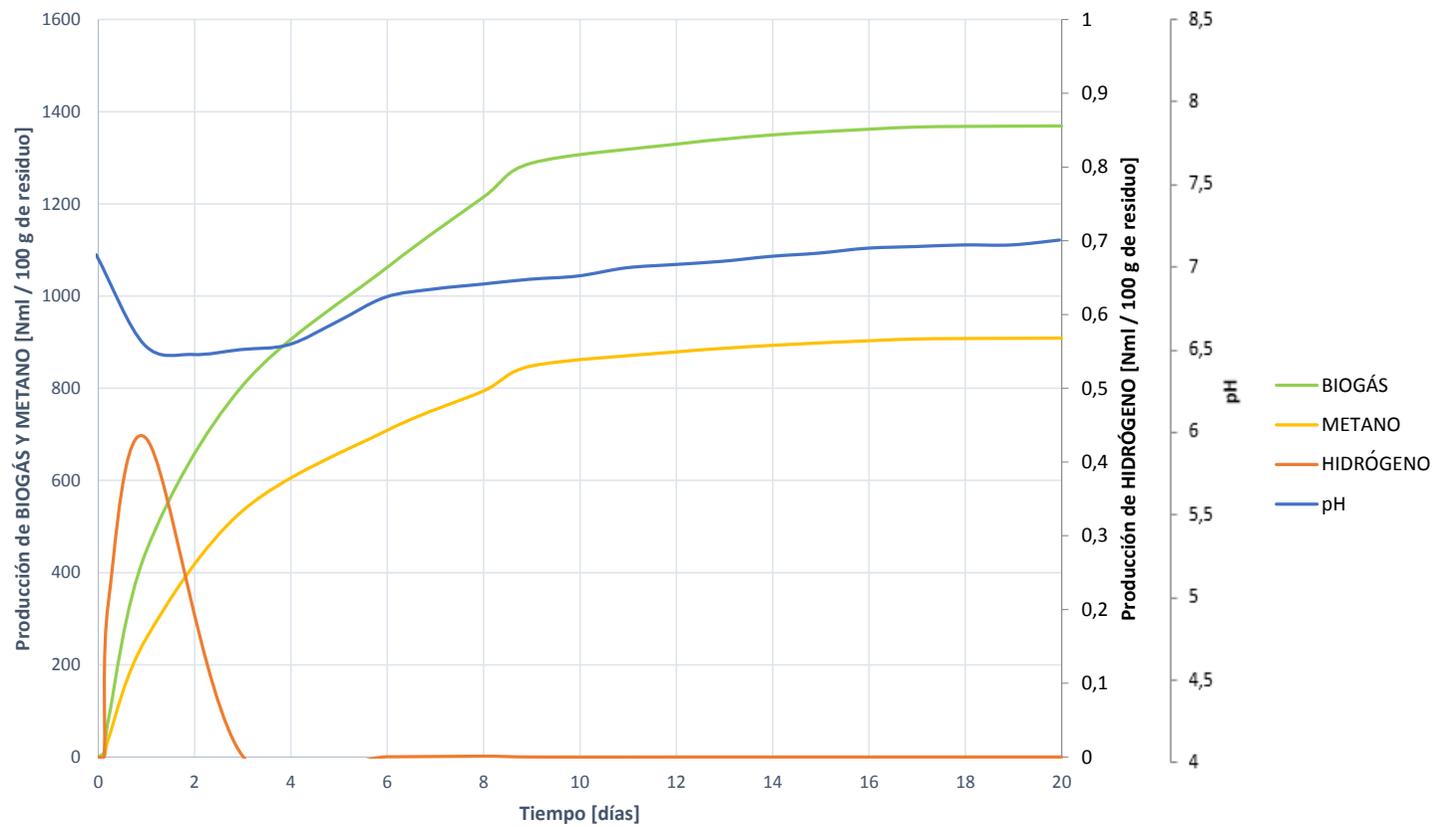


Figura 7.66: Evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3c pretratado mediante congelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.4.1.8 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.70: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato V3-C3-P3c.(Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V3-C3-P3c	888,687 ml_N	239,732	15,584 %
	V3-C3-P3	271,764 ml_N	83,902	23,498 %
Constante de desintegración	V3-C3-P3c	0,301 d^{-1}	0,209	20,160 %
	V3-C3-P3	0,266 d^{-1}	0,059	16,239 %
Generación máxima de metano	V3-C3-P3c	909,515 ml_N	238,399	15,731 %
	V3-C3-P3	264,000 ml_N	83,029	22,552 %
Biodegradación del sustrato	V3-C3-P3c	16,208 %	1,820	97,077 %
	V3-C3-P3	7,279 %	0,649	9,584 %

En cuanto a las generaciones teóricas esperadas según los rendimientos de eliminación de DQO y las máximas obtenidas en los ensayos, estas son mucho más elevadas en el caso de la mezcla pretratada, lo que indica que el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo.

En cuanto a la constante de desintegración, se incrementa un 13,157 %, lo que vuelve a confirmar el efecto del pretratamiento en mejorar el acceso de los microorganismos al sustrato, mejorando la hidrólisis y haciéndola más rápida.

El nivel de degradación también se incrementa en un 122,668 %, lo que vuelve a dar notoriedad al efecto del pretratamiento en la mejora de la accesibilidad al sustrato y su digestión, permitiendo que este se degrade una mayor cantidad y generando por tanto mayores contenidos en metano.

Por todo ello se puede concluir que **el efecto del pretratamiento por congelación sobre la mezcla V3-C3-P3 ha sido muy positivo, mejorando la solubilidad de la mezcla, haciendo la DQO más accesible para los microorganismos, así como facilitando la desintegración del sustrato, que es más rápida y profunda. Se genera mayor cantidad de biogás y metano, siendo mucho más enriquecido en metano. La velocidad del proceso aumenta enormemente, así como la estabilidad, y se consigue que la metanogénesis se estimule, evitando la acumulación de AGVs que ocurría en el caso de la digestión de la mezcla sin pretratar.**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.4.2 Pretratamiento mediante ULTRACONGELACIÓN del residuo V3-C3-P3 (V3-C3-P3u)

7.4.2.1 Cambios en la caracterización del sustrato V3-C3-P3 tras el pretratamiento de ultracongelación - V3-C3-P3u

La Tabla 7.71 muestra los resultados de caracterización del sustrato V3-C3-P3 antes y después de ser pretratado mediante ultracongelación, y como han variado los parámetros composicionales al desarrollarse el proceso de digestión.

Tabla 7.71: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V3-C3-P3u, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial		Mezcla Final
	Pretratado V3-C3-P3u	Ppal V3-C3-P3		V3-C3-P3u + F		V3-C3-P3u + F
Parámetros físicos						
Hum [% _{bh}]	67,33	67,86		87,60		74,25
ST [% _{bh}]	32,66	32,13	→	12,41	↔	7,54
SV [% _{bh}]	30,35	30,24		11,23		5,24
Análisis Macronutricional (LPCH)						
Lípidos (L) [% _{bh}]	22,22	22,09		5,91		
Proteínas (P) [% _{bh}]	10,75	10,44	→	3,02		
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	3,09	3,08		1,19		
Análisis de contenido orgánico DQO						
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	416,65	408,363		180,46		175,41
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	31,78	31,42	→	35,77	↔	11,25
Solubilidad [%]	13,71	7,51		19,82		6,41
Análisis de contenido en Nitrógeno						
NTK [mg N/g - ml]	18,98	18,59		6,20		6,33
NA [mg N/g - ml]	1,77	1,88	→	1,30	↔	1,48
NO [mg N/g - ml]	17,21	16,71		4,89		4,85
Análisis de pH y Alcalinidad						
pH	5,85	5,97		7,07		7,12
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	11,01	12,23		9,41	↔	9,39
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,52	3,52	→	4,80		6,12
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	7,49	8,71		4,61		3,27
Análisis elemental						
C [% _{bs}]	40,15	40,97		19,38		
H [% _{bs}]	8,34	8,52		8,83		
N [% _{bs}]	3,10	3,16	→	2,44		
S [% _{bs}]	0,24	0,25		0,19		
Ratio C/N	32,71	12,96		7,94		

Como se observa, el pretratamiento por ultracongelación no provoca grandes cambios en la compo-

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

sición del sustrato V3-C3-P3, a excepción de la solubilidad y la alcalinidad.

La solubilidad se ve incrementada en un 82,557 %, lo que indica que el pretratamiento ha actuado mejorando la cantidad de MO disponible para los microorganismos. La alcalinidad también se ve afectada, reduciéndose en la AI y la AT, aunque se mantiene la AP, por lo que se deben vigilar posibles cambios de pH que puedan provocar variaciones en el proceso.

7.4.2.2 Producción de biogás

El efecto del pretratamiento por ultracongelación en la generación de biogás ha sido positivo, pero más moderado que en el caso de la congelación, al incrementarse la cantidad de biogás generada y la rapidez del proceso.

Se consigue alcanzar una generación media de gas de 1069,647 ($\pm 7,234\%$) ml_N , lo que supone un pequeño incremento del 5,905 %, es decir, prácticamente despreciable.

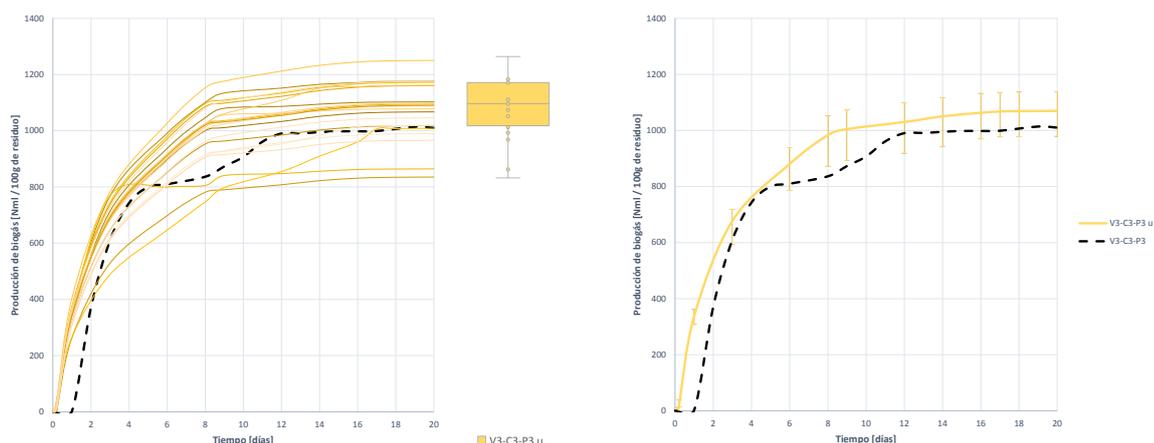


Figura 7.67: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.72: Producción bruta de biogás para el sustrato V3-C3-P3u

Producción bruta de biogás			σ	CV	ε
	V3-C3-P3u	1069,647 ml_N	102,334	0,095	7,234 %
V3-C3-P3	1010,050 ml_N	197,781	0,196	10,935 %	

7.4.2.3 Producción de metano

El efecto en la cantidad de metano es más notable ya que, según lo mostrado en la Figura 7.68, se genera metano a más velocidad, durante más tiempo, y en mayor cantidad.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

El incremento en la generación de metano es del 121,585 %, alcanzando una generación media de 584,986 ($\pm 10,180$ %) ml_N . Esto, unido al mayor tiempo de generación indica un mejor alcance de proceso.

En el caso de la generación para la mezcla V3-C3-P3 sin tratar, la producción se detiene el día 4. Sin embargo, con el sustrato pretratado es continua hasta el día 9-10, por lo que se genera metano a mayor velocidad y durante más tiempo. Esto indica que el nivel de alcance del proceso es mayor, se degrada más cantidad de materia orgánica y durante más tiempo. Por ello el efecto del pretratamiento puede considerarse muy positivo en términos de accesibilidad y disponibilidad del sustrato para los microorganismos.

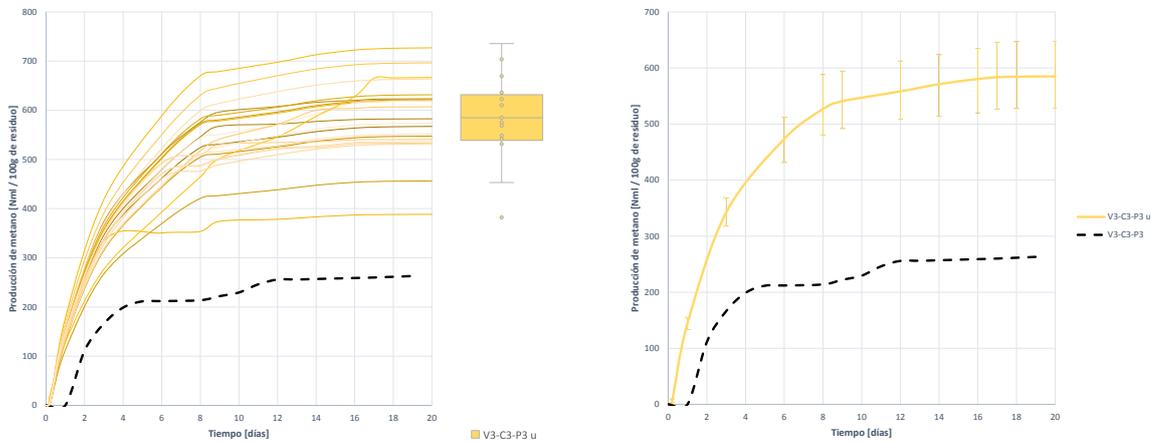


Figura 7.68: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.73: Producción bruta de metano para el sustrato V3-C3-P3u

Producción bruta de metano			σ	CV	ε
	V3-C3-P3u	584,986 ml_N	77,847	0,133	10,180 %
V3-C3-P3	246,000 ml_N	66,266	0,251	18.066 %	

7.4.2.4 Proporción de metano en el biogás

Al no apreciarse incremento en la generación de gas, pero sí un aumento enorme en la cantidad de metano, el enriquecimiento del gas en CH_4 será mucho mayor, como se muestra en la Figura 7.69.

Se observa que se detecta metano en el biogás desde el primer momento, y en gran cantidad, siendo la proporción un 139,664 % mayor que en el caso de no pretratar el sustrato, alcanzado un enriquecimiento medio del 54,643 ($\pm 6,599$ %) $\%_{CH_4}$.

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

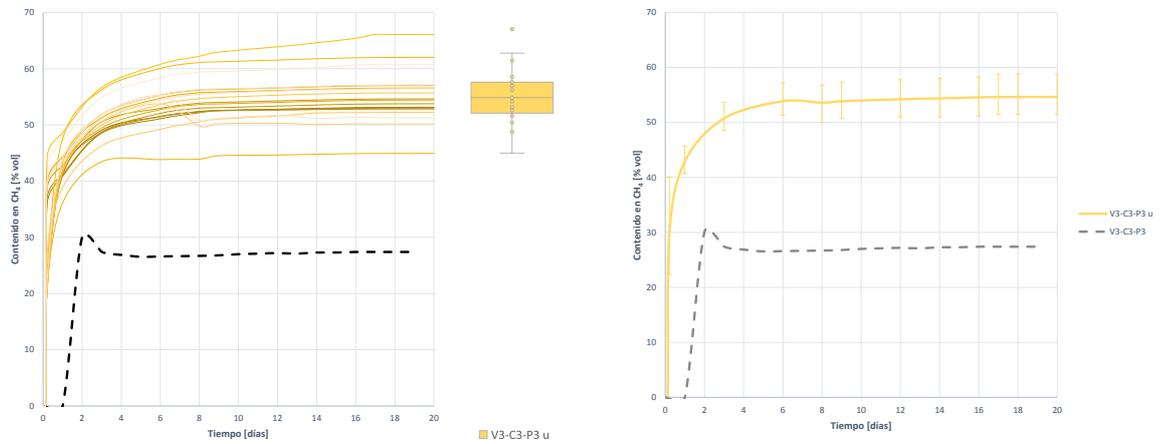


Figura 7.69: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación

Tabla 7.74: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3u

Proporción de metano		σ	CV	ε
V3-C3-P3u	54,643 %	4,818	0,088	6,599 %
V3-C3-P3	27,400 %	3,981	0,145	12,927 %

7.4.2.5 Producción de hidrógeno

El desarrollo de la generación de H_2 aporta información acerca del desarrollo del proceso. Se observa en la Figura 7.70 que comienza a producirse hidrógeno a un ritmo más rápido si se pretrata el sustrato, alcanzando un máximo en menos tiempo. Una vez alcanzado dicho máximo comienza la eliminación, que se produce a una velocidad más baja que la de generación y poco a poco se va ralentizando, permaneciendo en el digestor hasta el día 6.

Esta permanencia relativamente larga del H_2 en el reactor puede deberse a una ralentización en el proceso de metanogénesis. En cualquier caso el tiempo de inhibición es inferior al observado en la muestra sin pretatar.

Tabla 7.75: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato V3-C3-P3u

Producción bruta de hidrógeno		σ	CV	ε
V3-C3-P3u	0,308 ml_N	0,092	0,300	17,918 %
V3-C3-P3	0,562 ml_N	0,248	0,433	29,216 %

7.4.2.6 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones obtenidas del análisis del contenido en H_2 del biogás son similares a las deducidas del análisis de las curvas de generación.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

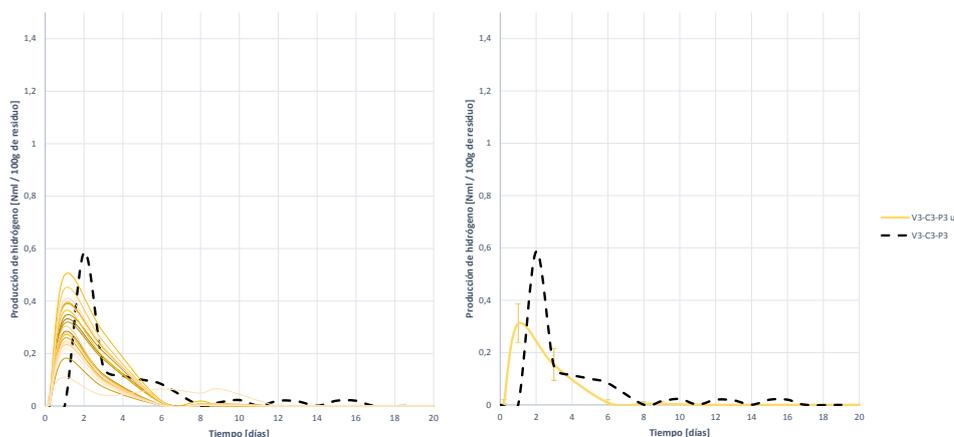


Figura 7.70: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación

Según se muestra en la Figura 7.71, comienza a detectarse hidrógeno en los primeros momentos del proceso, mucho antes que en el caso de no pretratar el sustrato. Una vez alcanza un máximo, la proporción de hidrógeno en el biogás comienza a descender a un ritmo lento, indicando que existe algún tipo de ralentización de la metanogénesis.

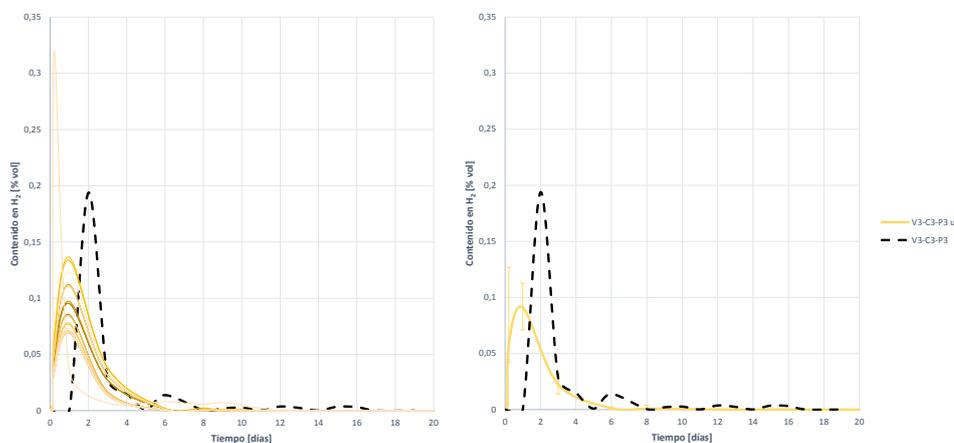


Figura 7.71: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación

7.4.2.7 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3u

Al analizar en conjunto las curvas de producción de hidrógeno, metano y biogás, se observa que existe una consecución entre ellas. Durante la fase de producción de hidrógeno se genera gas y

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

Tabla 7.76: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3u

Proporción de hidrógeno			σ	CV	ε
	V3-C3-P3u	0,104 %		0,053	0,517
V3-C3-P3	0,193 %		0,208	1,073	49,651 %

metano gran velocidad. Una vez comienza este a eliminarse, la generación de metano se ralentiza, como también lo hace la de hidrógeno. Es decir, se produce una ralentización de la metanogénesis hidrogenotrófica. No obstante no hay inhibición total del proceso ya que este acaba concluyendo el día 8.

Al observar la curva de evolución de pH se entiende que la ralentización en la eliminación de hidrógeno se debe a una acidificación del digestor. De hecho el pH se incrementa lentamente, hasta recuperar sus valores normales una vez ha desaparecido el total del hidrógeno. Por ello se asume que el efecto de ralentización se debe a una acumulación de AGVs, que por una lentitud del proceso de transformación acaban acumulándose y provocando acidificación. Esto no ocurría en el caso de la congelación, ya que la velocidad del proceso era mayor y se evitaba la acumulación.

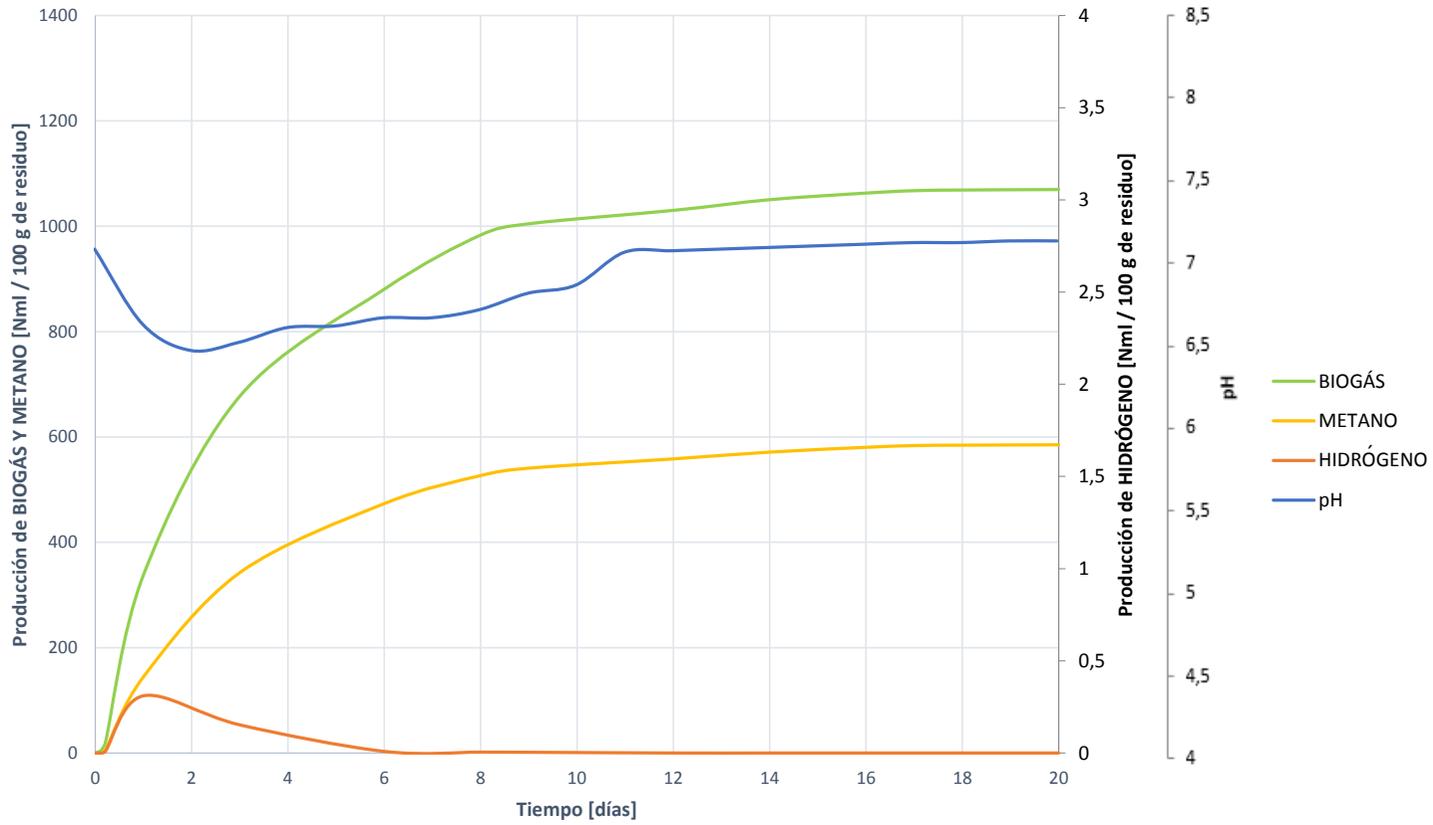


Figura 7.72: Evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3u pretratado mediante ultracongelación. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.4.2.8 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.77: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato V3-C3-P3u. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V3-C3-P3u	573,301 ml_N	149,654	15,104 %
	V3-C3-P3	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V3-C3-P3u	0,258 d^{-1}	0,209	61,894 %
	V3-C3-P3	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V3-C3-P3u	585,552 ml_N	148,820	14,655 %
	V3-C3-P3	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V3-C3-P3u	16,695 %	1,161	95,908 %
	V3-C3-P3	15,219 %	1,824	10,430 %

Se observa que las generaciones de metano tanto teóricas esperadas, como máximas obtenidas, son superiores en el caso de pretratar el sustrato. Esto es indicativo de la buena influencia de la ultracongelación, provocando que la metanogénesis ocurra con mayor facilidad, y con un alcance superior.

La constante de desintegración también se ve incrementada, concretamente en un 32,989 %, lo que es sinónimo de una mejor accesibilidad de los microorganismos al sustrato. Es decir, el pretratamiento ha ayudado a que los microorganismos actúen con mayor profundidad en el sustrato, desintegrándolo e hidrolizando a mayor velocidad.

El nivel de degradación del sustrato también se incrementa, aunque en menor medida, por lo que se vuelve a confirmar que el efecto del pretratamiento ha sido positivo al hacer la mezcla más fácilmente accesible por los microorganismos y por tanto se degrada en mayor medida.

Por todo ello se concluye que **el efecto de pretratamiento por ultracongelación del sustrato V3-C3-P3 actúa incrementando la solubilidad y cantidad de DQO directamente soluble para los microorganismos, y facilitando su acceso a las membranas, de manera que se incrementa la velocidad de desintegración. La generación de biogás no se ve afectada, sin embargo la cantidad de metano generado es muy superior, y por tanto el enriquecimiento del biogás también. El proceso se vuelve más rápido, pero no es capaz de evitar la acumulación de elementos ácidos, que provocan una ligera ralentización de la conversión en metano, pero finalizando con resultados muy positivos en comparación con la degradación del sustrato sin pretratar, al haberse degradado en mayor cantidad.**

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.4.3 Pretratamiento mediante LIOFILIZACIÓN del residuo V3-C3-P3 (V3-C3-P3I)

7.4.3.1 Cambios en la caracterización del sustrato V3-C3-P3 tras el pretratamiento de liofilización - V3-C3-P3I

Los efectos en la composición del sustrato V3-C3-P3 al ser pretratado por liofilización pueden observarse al analizar la Tabla 7.78.

Tabla 7.78: Resultados de caracterización para los test BMP del sustrato V3-C3-P3I, al inicio y tras la finalización del ensayo BMP

	Sustrato			Mezcla Inicial	Mezcla Final
	Pretratado	Ppal		V3-C3-P3I	V3-C3-P3I
	V3-C3-P3I	V3-C3-P3		+ F	+ F
Parámetros físicos					
Hum [% _{bh}]	0,70	67,86		70,89	70,65
ST [% _{bh}]	31,16	32,13	→	12,01	↔ 7,59
SV [% _{bh}]	29,15	30,24		10,97	5,12
Análisis Macronutricional (LPCH)					
Lípidos (L) [% _{bh}]	16,52	22,09		4,46	
Proteínas (P) [% _{bh}]	7,94	10,44	→	2,38	
Carbohidratos (CH) [% _{bh}]	3,41	3,08		1,27	
Análisis de contenido orgánico DQO					
DQOt [mg O ₂ /g - ml]	406,66	408,363		177,31	171,62
DQOf [mg O ₂ /g - ml]	40,79	31,42	→	38,00	↔ 12,85
Solubilidad [%]	21,63	7,51		21,43	7,48
Análisis de contenido en Nitrógeno					
NTK [mg N/g - ml]	18,98	18,59		6,11	6,13
NA [mg N/g - ml]	1,77	1,88	→	1,41	↔ 1,54
NO [mg N/g - ml]	17,21	16,71		4,70	4,59
Análisis de pH y Alcalinidad					
pH	5,98	5,97		7,06	7,09
AT [mg CaCO ₃ /g - ml]	10,93	12,23		9,41	↔ 8,34
AP [mg CaCO ₃ /g - ml]	3,36	3,52	→	4,76	↔ 5,22
AI [mg CaCO ₃ /g - ml]	7,56	8,71		4,65	3,12
Análisis elemental					
C [% _{bs}]	39,60	40,97		18,25	
H [% _{bs}]	8,23	8,52		8,81	
N [% _{bs}]	3,05	3,16	→	2,42	
S [% _{bs}]	0,23	0,25		0,19	
Ratio C/N	12,94	12,96		7,54	

Como se deduce, la liofilización provoca que el sustrato pierda la práctica totalidad de su componente de humedad, pero sin verse afectados el resto de elementos.

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

La solubilidad al liofilizar se ve incrementada en un 188,016 %, por lo que se puede concluir que el efecto de la liofilización es muy positivo al provocar que exista mayor cantidad de DQO directamente soluble para los microorganismos. Sin embargo, al reducirse el contenido en humedad, el proceso será más lento, aunque es de esperar una mayor proporción de metano según el incremento de la DQO soluble.

También se provocan cambios en la alcalinidad, descendiendo tanto la AT como al parcial e intermedia.

7.4.3.2 Producción de biogás

Los cambios de composición del sustrato al liofilizar provocan variaciones en el desarrollo del proceso de DA.

En términos de producción de biogás, como se observa en la Figura 7.73, el efecto del pretratamiento de liofilización es de ralentizar la generación de biogás. No obstante, la producción se mantiene en el tiempo y se alcanzan niveles superiores de generación.

En concreto se experimenta un incremento del 27,518 % en la generación de biogás, siendo esta de media 1287,934 ($\pm 9,161$ %) ml_N .

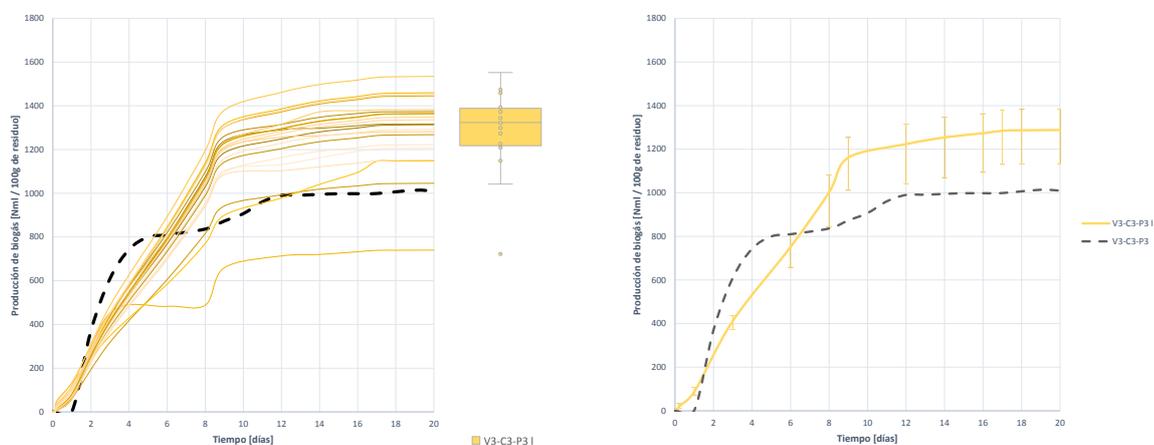


Figura 7.73: Curvas de producción bruta de biogás durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3I pretratado mediante liofilización

Tabla 7.79: Producción bruta de biogás para el sustrato V3-C3-P3I

Producción bruta de biogás		σ	CV	ε
V3-C3-P3I	1287,934 ml_N	171,131	0,132	9,161 %
V3-C3-P3	1010,05 ml_N	197,781	0,196	10,935 %

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.4.3.3 Producción de metano

Al comparar la generación de metano para el sustrato pretratado V3-C3-P3I y sin pretratar V3-C3-P3 (Figura 7.74), se observa que el efecto de la liofilización es muy positivo.

Si bien, en términos de velocidad no se aprecian cambios, sí existe una generación de metano más continuada en el tiempo. En vez de estabilizarse el día 2-3, no se detiene hasta el día 9. Este mayor tiempo de digestión indica que se aprovecha más el desarrollo de las etapas de degradación, y que por tanto el pretratamiento hace que el proceso se desarrolle con mayor alcance y eficacia.

En concreto se consigue un incremento en la generación de metano del 177,266 %, siendo esta, de media, 731,987 ($\pm 16,980$ %) ml_N .

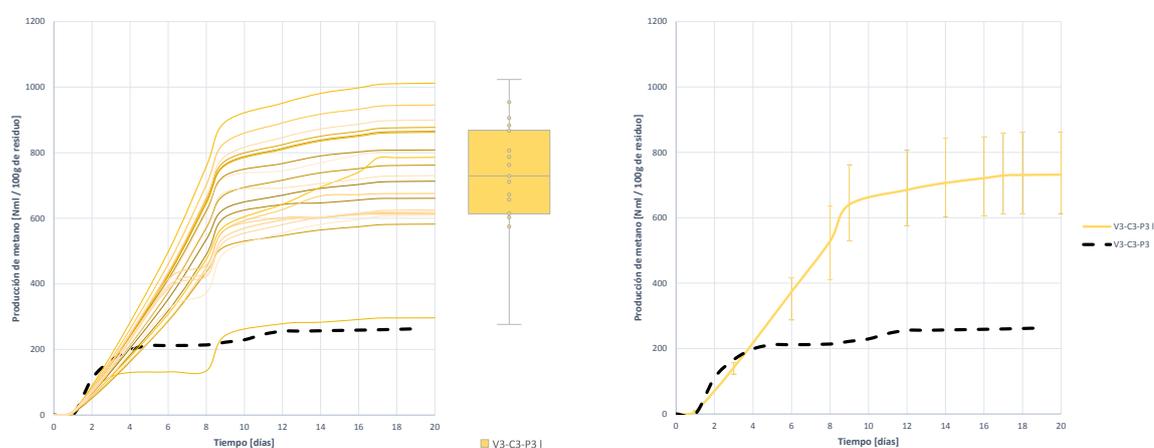


Figura 7.74: Curvas de producción bruta de metano durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3I pretratado mediante liofilización

Tabla 7.80: Producción bruta de metano para el sustrato V3-C3-P3I

Producción bruta de metano			σ	CV	ε
	V3-C3-P3I	731,987 ml_N	159,630	0,218	16,980 %
V3-C3-P3	246,000 ml_N	66,266	0,251	18.066 %	

7.4.3.4 Proporción de metano en el biogás

El efecto en la proporción de metano detectado en el biogás también es muy positivo.

Si bien, analizando la gráfica 7.75 no se aprecian cambios en la velocidad, los niveles de metano detectados son un 147,553 % superiores, alcanzando un enriquecimiento medio de 56,442 ($\pm 12,971$ %) $\%_{CH_4}$.

Con este incremento en el enriquecimiento de metano se concluye que el proceso no solo ha sido más efectivo, sino que también se ha desarrollado con mayor estabilidad. Por ello, pese a no detectarse aparentemente cambios en la velocidad de degradación, si se evidencia que el alcance del

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

proceso es mucho mayor, y por tanto se degrada mayor cantidad de DQO y se genera más cantidad de metano como producto final.

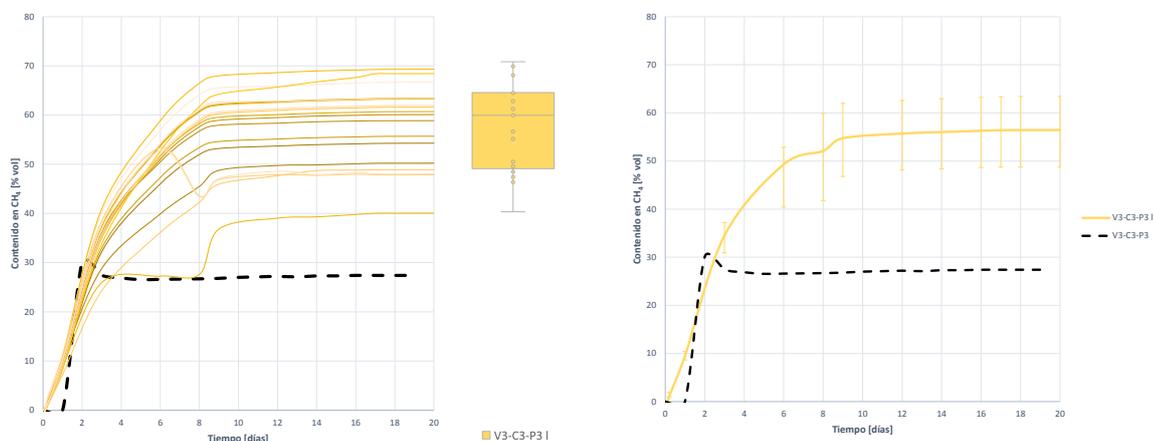


Figura 7.75: Curvas de proporción de metano en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3I pretratado mediante liofilización

Tabla 7.81: Proporción de metano en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3I

Proporción de metano			σ	CV	ε
	V3-C3-P3I	56,442 %	8,409	0,148	12,971 %
V3-C3-P3	27,400 %	3,981	0,145	12,927 %	

7.4.3.5 Producción de hidrógeno

La evolución del H_2 en el biogás se muestra en la Figura 7.76, y con ella se puede deducir el comportamiento de la metanogénesis.

Se observa que la generación de hidrógeno es, en velocidad, similar a la del sustrato sin pretratar, aunque ligeramente inferior. Así mismo la velocidad de eliminación también, pero en ningún caso se produce una permanencia exagerada de hidrógeno en el reactor, por lo que se puede descartar la existencia o desarrollo de inhibiciones.

Tabla 7.82: Producción bruta de hidrógeno para el sustrato V3-C3-P3I

Producción bruta de hidrógeno			σ	CV	ε
	V3-C3-P3I	0,529 ml_N	0,232	0,439	38,729 %
V3-C3-P3	0,562 ml_N	0,248	0,433	29,216 %	

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

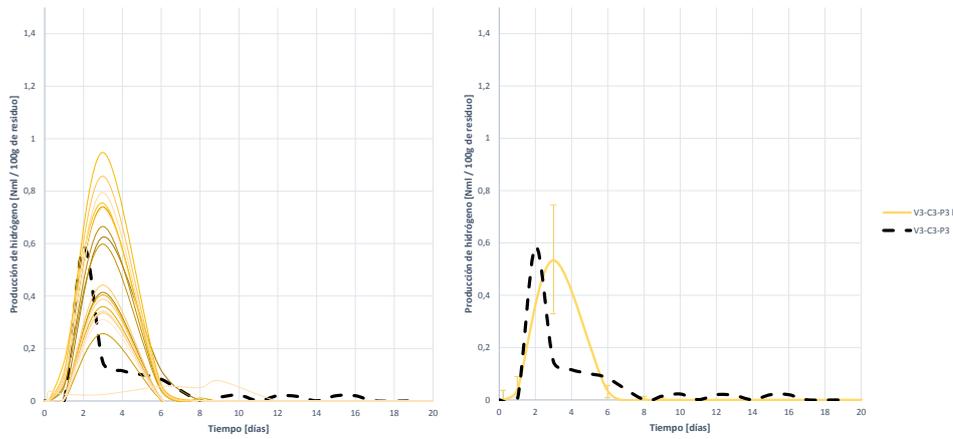


Figura 7.76: Curvas de producción bruta de hidrógeno durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3I pretratado mediante liofilización

7.4.3.6 Proporción de hidrógeno en el biogás

Las conclusiones que se obtienen del análisis del contenido en hidrógeno del biogás generado son similares a las deducidas de la producción. Se detecta metano a un ritmo ligeramente inferior al del sustrato sin pretratar y este se elimina también de manera lenta, pero sin cambios de pendiente y sin permanencia en el reactor, lo que indica que no hay evidencias de inhibición.

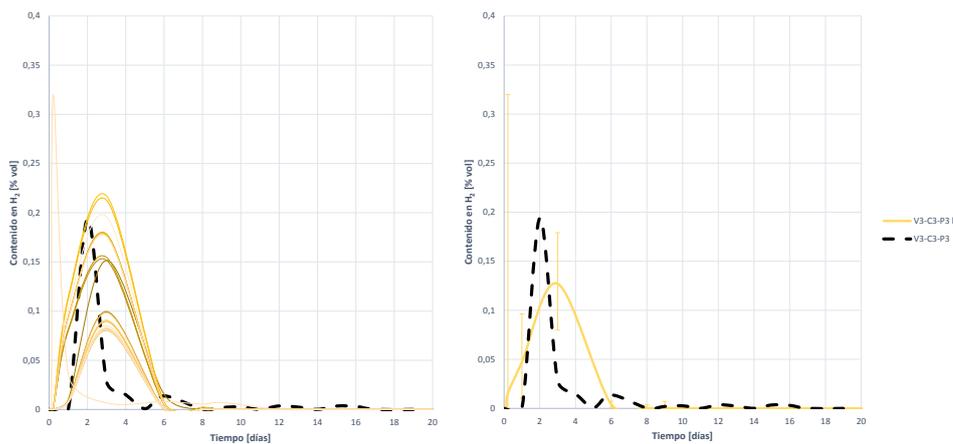


Figura 7.77: Curvas de proporción de hidrógeno en el biogás generado durante la digestión anaerobia de 100 gramos de sustrato V3-C3-P3I pretratado mediante liofilización

7.4 Pretratamientos en la mezcla de residuos V3-C3-P3

Tabla 7.83: Proporción de hidrógeno en el biogás generado para el sustrato V3-C3-P3I

Proporción de hidrógeno			σ	CV	ε
	V3-C3-P3I	0,142 %	0,063	0,448	36,837 %
V3-C3-P3	0,193 %	0,208	1,073	49,651 %	

7.4.3.7 Evaluación de la evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3I

Al analizar en conjunto las curvas de producción de biogás, metano e hidrógeno, se observa que, pese a ser más lento, el proceso se desarrolla con normalidad, con consecución entre la generación de biogás y metano, y los niveles de hidrógeno.

Atendiendo al pH, este se desarrolla, de igual forma, con normalidad. La aparición del H_2 va asociada a un pico ácido, que posteriormente se recupera progresivamente al irse reduciendo el hidrógeno presente, para acabar en valores neutros y estables.

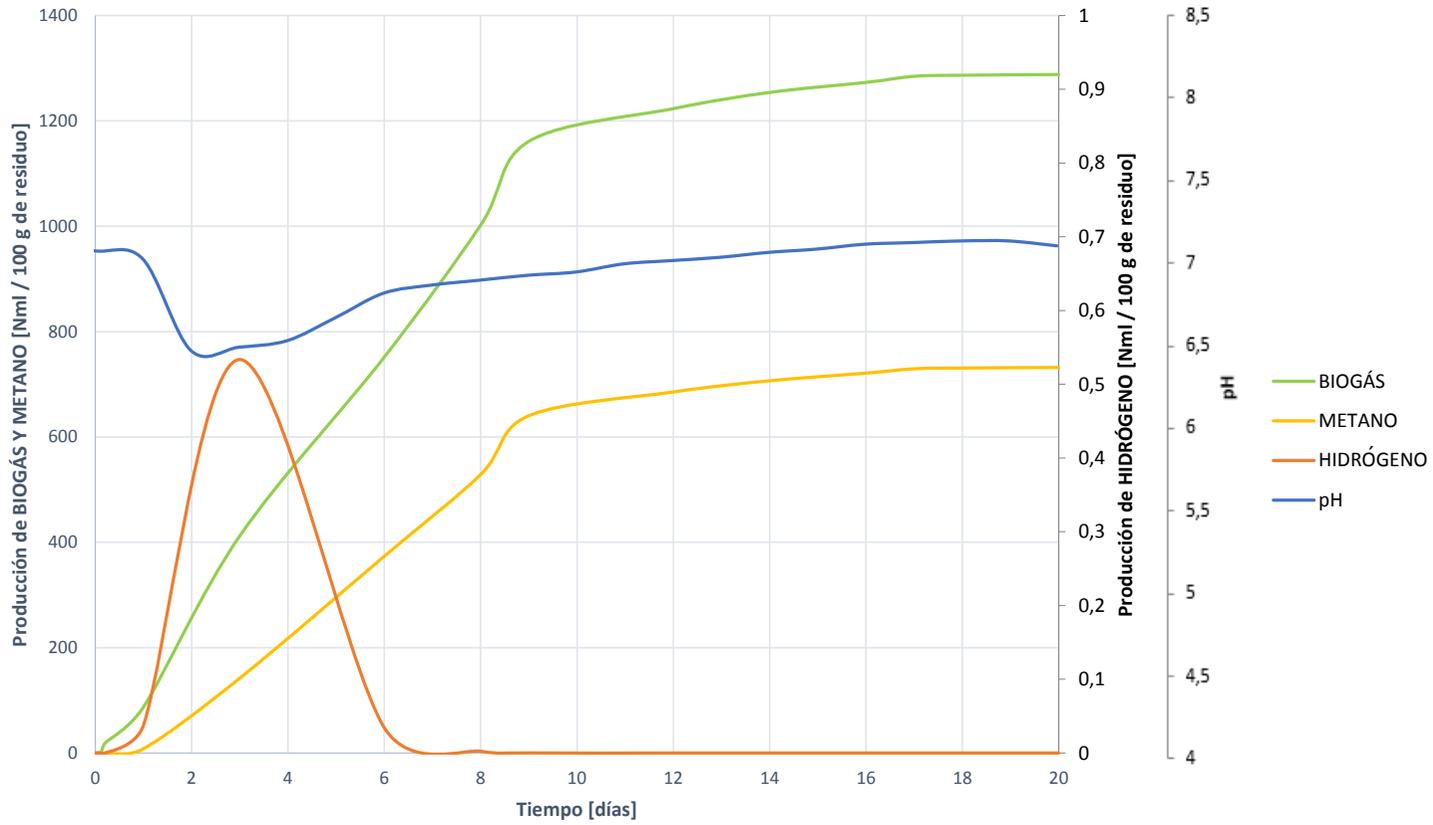


Figura 7.78: Evolución del proceso de digestión del sustrato V3-C3-P3l pretratado mediante liofilización. Comparativa de generación de biogás, metano e hidrógeno junto a la evolución del pH.

7.4.3.8 Análisis matemático y ajuste del proceso de digestión

Tabla 7.84: Comparativa de resultados tras el procesamiento matemático de la biodegradación del sustrato V3-C3-P3I. (Generación teórica de metano, generación máxima, constante de desintegración y nivel de biodegradación)

			σ	ε
Generación teórica de metano	V3-C3-P3I	713,103 ml_N	223,875	21,311 %
	V3-C3-P3	347,742 ml_N	26,346	4,723 %
Constante de desintegración	V3-C3-P3I	0,144 d^{-1}	0,209	24,896 %
	V3-C3-P3	0,194 d^{-1}	0,054	18,823 %
Generación máxima de metano	V3-C3-P3I	731,877 ml_N	222,699	32,190 %
	V3-C3-P3	105,147 ml_N	130,246	16,291 %
Biodegradación del sustrato	V3-C3-P3I	16,471 %	1,784	96,254 %
	V3-C3-P3	15,219 %	1,824	10,430 %

Las generaciones de metano teóricas en función de la eliminación de DQO, y máximas obtenidas, son muy superiores a las del sustrato sin pretratar. Se concluye que el efecto del pretratamiento ha sido muy positivo, alcanzado una mayor degradación de la materia orgánica y ocurriendo con normalidad sin inhibiciones.

La constante de desintegración, por su parte, es inferior en un -25,773 %, lo cual indica que la degradación e hidrólisis del proceso es más lenta. Esto era de esperar por lo analizado del desarrollo de generación de gases, y debida al bajo contenido en humedad de la muestra. Sin embargo no es impedimento para que el pretratamiento sea efectivo en términos de generación al hacer el sustrato más accesible.

El nivel de degradación es ligeramente superior, lo que vuelve a confirmar que, pese a ser más lenta la desintegración, la mejor accesibilidad al sustrato acaba favoreciendo el desarrollo del proceso, y este se vuelve más profundo y por tanto se consiguen mayores degradaciones del sustrato, con un incremento enorme de la proporción de metano.

Por todo ello se concluye que el efecto del pretratamiento de liofilización de la mezcla V3-C3-P3 provoca que el proceso sea más lento, pero en cualquier caso más accesible para los microorganismos y con mayor cantidad de DQO directamente disponible. Por ello se obtienen datos de generación tanto de gas como de metano muy superiores, siendo especialmente reseñable el alto contenido en metano del biogás, lo que indica que la estabilidad el proceso se ha visto favorecida, convirtiendo la práctica totalidad de lo productos intermedios en metano. La evolución de la digestión ocurre sin evidencias de inhibición, aunque con una velocidad ligeramente inferior.

7.5 Conclusiones

7.5.1 Sobre pretratamientos del sustrato V

El pretratamiento de congelación del sustrato V:

- Incrementa la solubilidad del sustrato, y provocar una ruptura de membranas externas que incrementan enormemente la superficie disponible para la accesibilidad de los microorganismos. Con ello se consigue facilitar, acelerar y estimular la hidrólisis, generando mucho más metano y en mayor proporción, mediante un proceso más estable, que en el caso de no pretratar el sustrato.

El pretratamiento de ultracongelación del sustrato V:

- Resulta beneficioso al provocar un incremento en la generación de biogás y el enriquecimiento de este en metano, fundamentado en una aceleración de la hidrólisis y del proceso de desintegración. Esto está motivado por una mejora en la accesibilidad al sustrato, al fragilizarse las membranas exteriores.

El pretratamiento de liofilización del sustrato V:

- Resulta beneficioso al incrementar la solubilidad del sustrato y provocar un incremento enorme en la porosidad. No obstante se reduce drásticamente la humedad y ello conlleva una ralentización grande de la hidrólisis. El incremento de la solubilidad y accesibilidad del sustrato, unido a la lenta hidrólisis genera una sinergia, compensado la liberación de AGVs, eliminándose a un ritmo correcto que asegura que no se acumulan. Con ello se consigue generar mayor contenido en metano y que el biogás esté más enriquecido en metano, que en el caso de no pretratarlo.

7.5.2 Sobre pretratamientos del sustrato C

El pretratamiento de congelación del sustrato C:

- Actúa incrementando la solubilidad y la DQO directamente accesible, además de facilitando la adherencia de los microorganismos. Se registran así altas producciones de biogás y metano, fundamentadas por el incremento de la constante de desintegración. El alcance del proceso de degradación es por tanto mucho mayor, y el enriquecimiento en metano se ve incrementado más que con cualquier otro pretratamiento. Además la inhibición por acumulación de AGVs inicial queda compensada al incrementarse la velocidad de la metanogénesis

El pretratamiento de ultracongelación del sustrato C:

- No provoca grandes cambios en la solubilidad del sustrato, aunque si lo hace ligeramente más accesible. La generación de biogás no e ve afectada, pero si la de metano y el enriquecimiento de este, al presentarte en mayor proporción. las mejoras de este pretratamiento son en cuanto al nivel de degradación del sustrato y aprovechamiento de la metanogénesis al eliminarse las evidencias de ralentización o inhibición.

El pretratamiento de liofilización del sustrato C:

- Incrementa la solubilidad del sustrato, y reduce drásticamente el contenido en humedad. Por esta razón el proceso se desarrolla de manera lenta, pero alcanzado niveles superiores de generación de metano y de enriquecimiento en el biogás. La velocidad del proceso se ve comprometida, pero ello ayuda a controlar la liberación excesiva de componentes ácidos y por tanto limitar la acidificación del reactor.

7. INFLUENCIA DE PRETRATAMIENTOS DE LOS SUSTRATOS EN LA DEGRADACIÓN ANAEROBIA

7.5.3 Sobre pretratamientos del sustrato P

El pretratamiento de congelación del sustrato P:

- Incrementa la solubilidad del sustrato, y provocar una ruptura de membranas externas que incrementan enormemente la superficie disponible para la accesibilidad de los microorganismos. Con ello se consigue facilitar, acelerar y estimular la hidrólisis, generando mucho más metano y en mayor proporción, mediante un proceso más estable, que en el caso de no pretratar el sustrato.

El pretratamiento de ultracongelación del sustrato P:

- Resulta beneficioso al provocar un incremento en la generación de biogás y el enriquecimiento de este en metano, fundamentado en una aceleración de la hidrólisis y del proceso de desintegración. Esto está motivado por una mejora en la accesibilidad al sustrato, al fragilizarse las membranas exteriores.

El pretratamiento de liofilización del sustrato P:

- Incrementa la superficie disponible y la accesibilidad de los microorganismos, pero ralentizando la degradación al perder la totalidad de la humedad. El desarrollo del proceso tiene una velocidad similar a la del sustrato no pretratado, aunque siendo ligeramente inferior la constante de desintegración. No obstante, esta ralentización del proceso es beneficiosa, al ocurrir más tarde la inhibición por acumulación de NA, y por tanto aprovecharse en mayor medida los días previos de generación pura de metano sin inhibición.

7.5.4 Sobre pretratamientos del sustrato V3-C3-P3

El pretratamiento de congelación del sustrato V3-C3-P3:

- Ha sido muy positivo, mejorando la solubilidad de la mezcla, haciendo la DQO más accesible para los microorganismos, así como facilitando la desintegración del sustrato, que es más rápida y profunda. Se genera mayor cantidad de biogás y metano, siendo mucho más enriquecido en CH_4 el biogás. La velocidad del proceso aumenta enormemente, así como la estabilidad, y se consigue que la metanogénesis se estimule, evitando la acumulación de AGVs que ocurría en el caso de la digestión de la mezcla sin pretratar.

El pretratamiento de ultracongelación del sustrato V3-C3-P3:

- Actúa incrementando la solubilidad y cantidad de DQO directamente soluble para los microorganismos, y facilitando su acceso a las membranas, de manera que se incrementa la velocidad de desintegración. La generación de biogás no se ve afectada, sin embargo la cantidad de metano generado es muy superior, y por tanto el enriquecimiento del biogás también. El proceso se vuelve más rápido, pero no es capaz de evitar la acumulación de elementos ácidos, que provocan una ligera ralentización de la conversión en metano, pero finalizando con resultados muy positivos en comparación con la degradación del sustrato sin pretratar, al haberse degradado en mayor cantidad.

El pretratamiento de liofilización del sustrato V3-C3-P3:

- Provoca que el proceso sea más lento, pero en cualquier caso más accesible para los microorganismos y con mayor cantidad de DQO directamente disponible. Por ello se obtienen datos de generación tanto de gas como de metano muy superiores, siendo especialmente reseñable el alto contenido en metano del biogás, lo que indica que la estabilidad del proceso se ha visto favorecida, convirtiendo la práctica totalidad de los productos intermedios en metano. La evolución de la digestión ocurre sin evidencias de inhibición, aunque con una velocidad ligeramente inferior.

*La ciencia es todo aquello sobre lo cual
siempre cabe discusión*

José Ortega y Gasset

CHAPTER

8

Conclusiones

EN este último capítulo se presentan las conclusiones fundamentales obtenidas a lo largo de la realización de la presente tesis, y basadas en la discusión de los capítulos previos.

8. CONCLUSIONES

8.1 Sobre la Digestión Anaerobia de residuos UNITARIOS

- El residuo más apto para ser tratado por Digestión Anaerobia es el residuo V.
 - Por cada 100 gramos de V se generan 913,3 ml de biogás con un 26,3 % de CH_4 .
 - El proceso se desarrolla de forma estable y sin inhibiciones, a una velocidad superior.
- El residuo C es también apto para su tratamiento, pero debe vigilarse el desarrollo del proceso para controlar la acidificación.

8.2 Sobre la Digestión Anaerobia de MEZCLAS de residuos

- El efecto de mezcla es sinérgico en el caso de distribuir los sustratos en proporción equivalente (V3-C3-P3).
 - Por cada 100 gramos de mezcla V3-C3-P3 se generan 1010 ml de biogás con un 27,4 % de CH_4 .
 - Lo que supone un 12,2 % más de biogás generado, enriquecido un 19,3 % más de lo esperado.
 - Desarrollándose el proceso a una velocidad un 51 % superior a lo esperado.
- El efecto del resto de mezclas es negativo en términos de generación de biogás y su enriquecimiento.
 - Aunque en el caso de mezclas con sustrato principal P, se consigue mitigar la gran acumulación de nitrógeno amoniacal que produce el sustrato unitario.

8.3 Sobre PRETRATAMIENTOS en los sustratos y mezclas

- El efecto de los pretratamientos ha sido muy positivo en términos de generación, estabilidad de proceso y favorecimiento de la hidrólisis.
 - Se consiguen incrementos en la generación de biogás de hasta el 36,5 %, enriqueciéndose un 200,1 % más en metano.
 - De igual forma se mejora la estabilidad del proceso y su velocidad, hasta en un 55 %
- El pretratamiento más efectivo, en términos generales, ha sido el de congelación.

Bibliografía

- [1] The European Parliament and the Council of The European Union. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, November 2008. 1, 2, 7, 14
- [2] Jefatura del Estado Español. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, July 2011. 2, 10, 14
- [3] Ministerio de Medio Ambiente (Spain). Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos, February 2002. 3, 10
- [4] The Commission of the European Communities. Commission Decision of 16 January 2001 amending Decision 2000/532/EC as regards the list of waste, January 2001. 3
- [5] The Council of The European Union. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, July 1999. 3
- [6] The European Parliament and the Council of The European Union. Directive 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste, May 2018. 3
- [7] Francesca Girotto, Luca Alibardi, and Raffaello Cossu. Food waste generation and industrial uses: A review. *Waste Management*, 45:32–41, November 2015. 8, 10, 13
- [8] FAO. Food loss prevention in perishable crops - Contents. Technical report, Food and Agriculture Organization, Rome, 1981. 8
- [9] J. Parfitt, M. Barthel, and S. Macnaughton. Food waste within food supply chains: quantification and potential for change to 2050. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 365(1554):3065–3081, September 2010. 8
- [10] Jean C Buzby and Jeffrey Hyman. Total and per capita value of food loss in the United States. *Food Policy*, 37(5):561–570, 2012. 8
- [11] R Kojima and M Ishikawa. Prevention and recycling of food wastes in Japan: policies and achievements. 2013. 8
- [12] Health and Food Safety. 8

BIBLIOGRAFÍA

- [13] Véronique Monier, Shailendra Mudgal, Victoire Escalon, Clementine O'Connor, Thomas Gibon, Gina Anderson, Hortense Montoux, Hubert Reisinger, Phil Dolley, and Steve Ogilvie. Preparatory study on food waste across EU 27. *European Commission (DG ENV) Directorate C-Industry*, 210, 2010. 8
- [14] Klaus-Rainer Bräutigam, Juliane Jörissen, and Carmen Priefer. The extent of food waste generation across EU-27: Different calculation methods and the reliability of their results. *Waste Management & Research*, 32(8):683–694, August 2014. 8
- [15] C Nellman, M MacDevette, T Manders, B Eickhout, B Svihus, and AG Prins. The environmental food crisis—The environment's role in averting future food crises. *A UNEP Rapid Response. United Nations Environment Programme, GRID-Arendal, Norway*, 2009. 8
- [16] Bree Devin and Carol Richards. Food waste, power, and corporate social responsibility in the Australian food supply chain. *Journal of Business Ethics*, 150(1):199–210, 2018. 8
- [17] Jack GAJ Van der Vorst, Stephan J van Dijk, and Adrie JM Beulens. Supply chain design in the food industry. *The International Journal of Logistics Management*, 12(2):73–86, 2001. 8
- [18] Carlos Mena, Belarmino Adenso-Diaz, and Ozgur Yurt. The causes of food waste in the supplier–retailer interface: Evidences from the UK and Spain. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(6):648–658, 2011. 9
- [19] Sam L. H. Chiu and Irene M. C. Lo. Reviewing the anaerobic digestion and co-digestion process of food waste from the perspectives on biogas production performance and environmental impacts. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24):24435–24450, December 2016. 9, 14, 15, 38, 43, 46
- [20] Kevin D Hall, Juen Guo, Michael Dore, and Carson C Chow. The progressive increase of food waste in America and its environmental impact. *PloS one*, 4(11):e7940, 2009. 9
- [21] Mary Griffin, Jeffery Sobal, and Thomas A Lyson. An analysis of a community food waste stream. *Agriculture and Human Values*, 26(1-2):67–81, 2009. 9
- [22] Martin C Heller, Susan EM Selke, and Gregory A Keoleian. Mapping the influence of food waste in food packaging environmental performance assessments. *Journal of Industrial Ecology*, 2018. 9
- [23] Effie Papargyropoulou, Rodrigo Lozano, Julia K. Steinberger, Nigel Wright, and Zaini bin Ujang. The food waste hierarchy as a framework for the management of food surplus and food waste. *Journal of Cleaner Production*, 76:106–115, August 2014. 10
- [24] Jacob Møller, Alessio Boldrin, and Thomas H. Christensen. Anaerobic digestion and digestate use: accounting of greenhouse gases and global warming contribution. *Waste Management & Research*, 27(8):813–824, November 2009. 10, 14
- [25] Wirawat Chaya and Shabbir H. Gheewala. Life cycle assessment of MSW-to-energy schemes in Thailand. *Journal of Cleaner Production*, 15(15):1463–1468, October 2007. 10

- [26] A. Bernstad and J. la Cour Jansen. Review of comparative LCAs of food waste management systems – Current status and potential improvements. *Waste Management*, 32(12):2439–2455, December 2012. 10
- [27] The European Commission. Communication from The Commission to the Council and the European Parliament COM(2010)235 on future steps in bio-waste management in the European Union, May 2010. 10
- [28] C. O. Tuck, E. Perez, I. T. Horvath, R. A. Sheldon, and M. Poliakoff. Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, 337(6095):695–699, August 2012. 11, 14
- [29] Johan Sanders, Elinor Scott, Ruud Weusthuis, and Hans Mooibroek. Bio-Refinery as the Bio-Inspired Process to Bulk Chemicals. *Macromolecular Bioscience*, 7(2):105–117, February 2007. 11
- [30] Kenji Sakai and Yutaka Ezaki. Open L-lactic acid fermentation of food refuse using thermophilic *Bacillus coagulans* and fluorescence in situ hybridization analysis of microflora. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101(6):457–463, June 2006. 11
- [31] Qunhui Wang, Xuming Wang, Xiaoqiang Wang, Hongzhi Ma, and Nanqi Ren. Bioconversion of Kitchen Garbage to Lactic Acid by Two Wild Strains of *Lactobacillus* Species. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(10):1951–1962, October 2005. 11
- [32] S.Y. Yang, K.S. Ji, Y.H. Baik, W.S. Kwak, and T.A. McCaskey. Lactic acid fermentation of food waste for swine feed. *Bioresource Technology*, 97(15):1858–1864, October 2006. 11
- [33] Yoji Koike, Ming-Zhe An, Yue-Qin Tang, Tomohiro Syo, Noriko Osaka, Shigeru Morimura, and Kenji Kida. Production of fuel ethanol and methane from garbage by high-efficiency two-stage fermentation process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 108(6):508–512, December 2009. 11
- [34] M Rao. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield?organic loading relationships for process optimisation. *Bioresource Technology*, 95(2):173–185, November 2004. 11
- [35] Cunsheng Zhang, Gang Xiao, Liyu Peng, Haijia Su, and Tianwei Tan. The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. *Bioresource Technology*, 129:170–176, February 2013. 11, 25, 36, 37, 40
- [36] Jung Kon Kim, Baek Rock Oh, Hyun-Jae Shin, Chi-Yong Eom, and Si Wouk Kim. Statistical optimization of enzymatic saccharification and ethanol fermentation using food waste. *Process Biochemistry*, 43(11):1308–1312, November 2008. 11
- [37] Yue-Qin Tang, Yoji Koike, Kai Liu, Ming-Zhe An, Shigeru Morimura, Xiao-Lei Wu, and Kenji Kida. Ethanol production from kitchen waste using the flocculating yeast *Saccharomyces cerevisiae* strain KF-7. *Biomass and Bioenergy*, 32(11):1037–1045, November 2008. 11
- [38] 11
- [39] S Han. Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(6):569–577, May 2004. 11

BIBLIOGRAFÍA

- [40] J Pan, R Zhang, H Elmashad, H Sun, and Y Ying. Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(23):6968–6975, December 2008. 11
- [41] A. Fuessler, M. Yamamoto, and A. Schneller. Opportunities in Bio-Based Building Blocks for Polycondensates and Vinyl Polymers. pages 49–70, 2012. 11
- [42] Xiang Li, Yinguang Chen, Shu Zhao, Hong Chen, Xiong Zheng, Jinyang Luo, and Yanan Liu. Efficient production of optically pure L-lactic acid from food waste at ambient temperature by regulating key enzyme activity. *Water Research*, 70:148–157, March 2015. 12
- [43] Mohd Ali Hassan, Lian-Ngit Yee, Phang Lai Yee, Hidayah Ariffin, Abdul Rahim Raha, Yoshihito Shirai, and Kumar Sudesh. Sustainable production of polyhydroxyalkanoates from renewable oil-palm biomass. *Biomass and Bioenergy*, 50:1–9, March 2013. 12
- [44] Alawi Sulaiman, Nasuddin Othman, Azhari Samsu Baharuddin, Mohd Noriznan Mokhtar, and Meisam Tabatabaei. Enhancing the Halal Food Industry by Utilizing Food Wastes to Produce Value-added Bioproducts. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 121:35–43, March 2014. 12
- [45] A.A. Refaat. Biofuels from Waste Materials. In *Comprehensive Renewable Energy*, pages 217–261. Elsevier, 2012. 12
- [46] M Canakci. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, 98(1):183–190, January 2007. 12
- [47] Zahira Yaakob, Masita Mohammad, Mohammad Alherbawi, Zahangir Alam, and Kamaruzaman Sopian. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18:184–193, February 2013. 12
- [48] Domenico Pirozzi, Angelo Ausiello, Rossella Strazza, Marco Trofa, Gaetano Zuccaro, and Giuseppe Toscano. Exploitation of agricultural biomasses to produce ii-generation biodiesel. *Chemical Engineering Transactions*, pages 175–180, May 2013. 12
- [49] Ertan Alptekin, Mustafa Canakci, and Huseyin Sanli. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. *Waste Management*, 34(11):2146–2154, November 2014. 12
- [50] Hossein Ghanavati, Iraj Nahvi, and Keikhosro Karimi. Organic fraction of municipal solid waste as a suitable feedstock for the production of lipid by oleaginous yeast *Cryptococcus aerius*. *Waste Management*, 38:141–148, April 2015. 12
- [51] Alexandros Gasparatos, Per Stromberg, and Kazuhiko Takeuchi. Biofuels, ecosystem services and human wellbeing: Putting biofuels in the ecosystem services narrative. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 142(3-4):111–128, August 2011. 12
- [52] A. Mattioli, D. Boscaro, F. Dalla Venezia, F. Correale Santacroce, A. Pezzuolo, L. Sartori, and D. Bolzonella. Biogas from Residual Grass: A Territorial Approach for Sustainable Bioenergy Production. *Waste and Biomass Valorization*, 8(8):2747–2756, December 2017. 12

- [53] Davide Boscaro, Andrea Pezzuolo, Luigi Sartori, Francesco Marinello, Andrea Mattioli, David Bolzonella, and Stefano Grigolato. Evaluation of the energy and greenhouse gases impacts of grass harvested on riverbanks for feeding anaerobic digestion plants. *Journal of Cleaner Production*, 172:4099–4109, January 2018. 12
- [54] Deniz Cekmecelioglu and Oya N. Uncu. Kinetic modeling of enzymatic hydrolysis of pre-treated kitchen wastes for enhancing bioethanol production. *Waste Management*, 33(3):735–739, March 2013. 12
- [55] Irina Naroznova, Jacob Møller, and Charlotte Scheutz. Characterisation of the biochemical methane potential (BMP) of individual material fractions in Danish source-separated organic household waste. *Waste Management*, 50:39–48, April 2016. 12, 19, 36
- [56] Thi Phuong Thuy Pham, Rajni Kaushik, Ganesh K. Parshetti, Russell Mahmood, and Rajasekhar Balasubramanian. Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. *Waste Management*, 38:399–408, April 2015. 12, 13, 15
- [57] Umberto Arena. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 32(4):625–639, April 2012. 13
- [58] Rattana Muangrat, Jude A. Onwudili, and Paul T. Williams. Reactions of different food classes during subcritical water gasification for hydrogen gas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3):2248–2259, February 2012. 13
- [59] Carol Sze Ki Lin, Lucie A. Pfaltzgraff, Lorenzo Herrero-Davila, Egid B. Mubofu, Solhy Abderrahim, James H. Clark, Apostolis A. Koutinas, Nikolaos Kopsahelis, Katerina Stamatelatos, Fiona Dickson, Samarthia Thankappan, Zahouily Mohamed, Robert Brocklesby, and Rafael Luque. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy & Environmental Science*, 6(2):426, 2013. 13
- [60] Kiros Hagos, Jianpeng Zong, Dongxue Li, Chang Liu, and Xiaohua Lu. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76:1485–1496, September 2017. 13, 15, 35, 36
- [61] G. Esposito, L. Frunzo, A. Giordano, F. Liotta, A. Panico, and F. Pirozzi. Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 11(4):325–341, December 2012. 13, 14, 34
- [62] Lei Zhang and Deokjin Jahng. Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Management*, 32(8):1509–1515, August 2012. 13
- [63] Sam L. H. Chiu, Irene M. C. Lo, Kok Sin Woon, and Dickson Y. S. Yan. Life cycle assessment of waste treatment strategy for sewage sludge and food waste in Macau: perspectives on environmental and energy production performance. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(2):176–189, February 2016. 14
- [64] Wirawat Chaya and Shabbir H. Gheewala. Life cycle assessment of MSW-to-energy schemes in Thailand. *Journal of Cleaner Production*, 15(15):1463–1468, October 2007. 14

BIBLIOGRAFÍA

- [65] Hsien H. Khoo, Teik Z. Lim, and Reginald B.H. Tan. Food waste conversion options in Singapore: Environmental impacts based on an LCA perspective. *Science of The Total Environment*, 408(6):1367–1373, February 2010. 14
- [66] Tasneem Abbasi, S.M. Tauseef, and S.A. Abbasi. *Biogas Energy*. Springer New York, New York, NY, 2012. 14, 37
- [67] R Zhang, H Elmashad, K Hartman, F Wang, G Liu, C Choate, and P Gamble. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 98(4):929–935, March 2007. 15, 19
- [68] Jae Kyoung Cho, Soon Chul Park, and Ho Nam Chang. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresource Technology*, 52(3):245–253, January 1995. 15
- [69] D.P. Chynoweth, C.E. Turick, J.M. Owens, D.E. Jerger, and M.W. Peck. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 5(1):95–111, January 1993. 15
- [70] A.J. Garcia, M.B. Esteban, M.C. Márquez, and P. Ramos. Biodegradable municipal solid waste: Characterization and potential use as animal feedstuffs. *Waste Management*, 25(8):780–787, October 2005. 15
- [71] Joan Mata-Alvarez, P. Llabrés, Franco Cecchi, and Paolo Pavan. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: Experimental study. *Bioresource Technology*, 39(1):39–48, January 1992. 15
- [72] V. Nallathambi Gunaseelan. Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass and Bioenergy*, 13(1-2):83–114, January 1997. 15
- [73] Cathryn OSullivan, Beth Rounsefell, Alistair Grinham, William Clarke, and James Udy. Anaerobic digestion of harvested aquatic weeds: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), cabomba (*Cabomba Caroliniana*) and salvinia (*Salvinia molesta*). *Ecological Engineering*, 36(10):1459–1468, October 2010. 15
- [74] Jeffrey Morris, H. Scott Matthews, and Clarissa Morawski. Review and meta-analysis of 82 studies on end-of-life management methods for source separated organics. *Waste Management*, 33(3):545–551, March 2013. 15
- [75] Juliana Vasco-Correa, Sami Khanal, Ashish Manandhar, and Ajay Shah. Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies. *Bioresource Technology*, 247:1015–1026, January 2018. 15
- [76] Serena Righi, Luigi Oliviero, Manuel Pedrini, Alessandro Buscaroli, and Chato Della Casa. Life Cycle Assessment of management systems for sewage sludge and food waste: centralized and decentralized approaches. *Journal of Cleaner Production*, 44:8–17, April 2013. 15
- [77] Seongwon Seo, Toshiya Aramaki, Yongwoo Hwang, and Keisuke Hanaki. Environmental Impact of Solid Waste Treatment Methods in Korea. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1):81–89, January 2004. 15

- [78] Mattias Eriksson, Ingrid Strid, and Per-Anders Hansson. Carbon footprint of food waste management options in the waste hierarchy – a Swedish case study. *Journal of Cleaner Production*, 93:115–125, April 2015. 15
- [79] Carlos Morales-Polo and María del Mar Cledera-Castro. An optimized water reuse and waste valorization method for a sustainable development of poultry slaughtering plants. *Desalination and Water Treatment*, 57(6):2702–2711, February 2016. 15, 38
- [80] Raffaello Cossu. From triangles to cycles. *Waste Management*, 29(12):2915–2917, December 2009. 17
- [81] Esra Uçkun Kiran, Antoine P. Trzcinski, Wun Jern Ng, and Yu Liu. Bioconversion of food waste to energy: A review. *Fuel*, 134:389–399, October 2014. 17
- [82] Eleni Iacovidou, Dieudonne-Guy Ohandja, Jan Gronow, and Nikolaos Voulvoulis. The Household Use of Food Waste Disposal Units as a Waste Management Option: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(14):1485–1508, July 2012. 17, 19
- [83] F. Straka, P. Jenicek, J. Zabranska, M. Dohanyos, and M. Kuncarova. Anaerobic fermentation of biomass and wastes with respect to sulfur and nitrogen contents in treated materials. 2007. 19, 33
- [84] Jingquan Lu, Hariklia N. Gavala, Ioannis V. Skiadas, Zuzana Mladenovska, and Birgitte K. Ahring. Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyperthermophilic prehydrolysis step. *Journal of Environmental Management*, 88(4):881–889, September 2008. 19
- [85] H. D. Belitz, W. Grosch, and P. Schieberle. *Food Chemistry 4th Revised and Extended Edition*. 315-327. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009. 19
- [86] O. Christ, P. A. Wilderer, R. Angerhöfer, and M. Faulstich. Mathematical modeling of the hydrolysis of anaerobic processes. *Water Science and Technology*, 41(3):61–65, 2000. 19
- [87] G. Carucci, F. Carrasco, K. Trifoni, M. Majone, and M. Beccari. Anaerobic Digestion of Food Industry Wastes: Effect of Codigestion on Methane Yield. *Journal of Environmental Engineering*, 131(7):1037–1045, July 2005. 19
- [88] Takuro Kobayashi, Kai-Qin Xu, Yu-You Li, and Yuhei Inamori. Evaluation of hydrogen and methane production from municipal solid wastes with different compositions of fat, protein, cellulosic materials and the other carbohydrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20):15711–15718, October 2012. 19, 36
- [89] My Carlsson, David Holmström, Irene Bohn, Mattias Bisailon, Fernando Morgan-Sagastume, and Anders Lagerkvist. Impact of physical pre-treatment of source-sorted organic fraction of municipal solid waste on greenhouse-gas emissions and the economy in a Swedish anaerobic digestion system. *Waste Management*, 38:117–125, April 2015. 19
- [90] Fred O. Agyeman and Wendong Tao. Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure: Effects of food waste particle size and organic loading rate. *Journal of Environmental Management*, 133:268–274, January 2014. 19, 21, 23, 27, 42, 43

BIBLIOGRAFÍA

- [91] Lei Zhang, Yong-Woo Lee, and Deokjin Jahng. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresource Technology*, 102(8):5048–5059, April 2011. 19, 27, 37, 40, 44
- [92] Cunsheng Zhang, Haijia Su, and Tianwei Tan. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid–liquid system. *Bioresource Technology*, 145:10–16, October 2013. 19, 37
- [93] RongPing Li, YaJun Ge, KuiSheng Wang, XiuJin Li, and YunZhi Pang. Characteristics and anaerobic digestion performances of kitchen wastes. *Kezaisheng Nengyuan/Renewable Energy Resources*, 28(1):76–80, 2010. 19
- [94] Wanli Zhang, Lei Zhang, and Aimin Li. Anaerobic co-digestion of food waste with MSW incineration plant fresh leachate: process performance and synergistic effects. *Chemical Engineering Journal*, 259:795–805, January 2015. 19
- [95] Jianbin Guo, Wei Wang, Xiao Liu, Songjian Lian, and Lei Zheng. Effects of thermal pre-treatment on anaerobic co-digestion of municipal biowastes at high organic loading rate. *Chemosphere*, 101:66–70, April 2014. 19
- [96] Ying Meng, Sang Li, Hairong Yuan, Dexun Zou, Yanping Liu, Baoning Zhu, Akiber Chufo, Muhammad Jaffar, and Xiujin Li. Evaluating biomethane production from anaerobic mono- and co-digestion of food waste and floatable oil (FO) skimmed from food waste. *Bioresource Technology*, 185:7–13, June 2015. 19
- [97] Lise Appels, Ado Van Assche, Kris Willems, Jan Degrève, Jan Van Impe, and Raf Dewil. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(5):4124–4130, March 2011. 18, 44
- [98] W Gujer and A.J.R. Zehnder. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. *Water Science & Technology*, 15 (8-9):127–167, August 1983. 18
- [99] Nuno Miguel Gabriel Coelho, Ronald L. Droste, and Kevin J. Kennedy. Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. *Water Research*, 45(9):2822–2834, April 2011. 18, 23
- [100] Adrie Veeken and Bert Hamelers. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected bio-waste components. *Bioresource Technology*, 69(3):249–254, September 1999. 18, 22, 23, 74
- [101] Cunsheng Zhang, Haijia Su, Jan Baeyens, and Tianwei Tan. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:383–392, October 2014. 21, 34, 42
- [102] Charles G. Hill. *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*. Wiley, New York, 1977. 21
- [103] L.M. Palmowski and J.A. Müller. Palmowski, L. M., and J. A. Müller. "Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion." *Water science and technology* 41.3 (2000): 155-162. *Water Science and Technology*, 41(3):155–162, 2000. 21, 23, 42, 43

- [104] G. Lettinga, J. Field, J. van Lier, G. Zeeman, and L.W. Huishoff Pol. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. *Water Science and Technology*, 35(10), 1997. 21
- [105] Irimi Angelidaki and Wendy Sanders. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 3:117–129, June 2004. 21, 39
- [106] Kouichi Izumi, Yu-ki Okishio, Norio Nagao, Chiaki Niwa, Shuichi Yamamoto, and Tatsuki Toda. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(7):601–608, October 2010. 21, 23, 42, 43
- [107] I.S. Kim, D.H. Kim, and S.H. Hyun. Effect of particle size and sodium ion concentration on anaerobic thermophilic food waste digestion. *Water Science & Technology*, 41(3):67–73, 2000. 21
- [108] W.T.M. Sanders. *Anaerobic Hydrolysis during digestion of complex substrates*. PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands, 2001. 21
- [109] John A. Eastman and John F. Ferguson. Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion. *Water Pollution Control Federation*, 53(3):352–366, March 1981. 22
- [110] W.T.M. Sanders, M. Geerink, and G. Lettinga. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, 41(3):17–24, February 2000. 22
- [111] V.A. Vavilin, S.V. Rytov, and L.Ya. Lokshina. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 56(2-3):229–237, May 1996. 22
- [112] I. Angelidaki and B.K. Ahring. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37(6), September 1992. 22, 36
- [113] V.Nallathambi Gunaseelan. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 26(4):389–399, April 2004. 22
- [114] J.P.Y. Jokela, V.A. Vavilin, and J.A. Rintala. Hydrolysis rates, methane production and nitrogen solubilisation of grey waste components during anaerobic degradation. *Bioresource Technology*, 96(4):501–508, March 2005. 22
- [115] V.A. Vavilin, B. Fernandez, J. Palatsi, and X. Flotats. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28(6):939–951, 2008. 22
- [116] Antonio Panico, Giuseppe d’Antonio, Giovanni Esposito, Luigi Frunzo, Paola Iodice, Francesco Pirozzi, Antonio Panico, Giuseppe d’Antonio, Giovanni Esposito, Luigi Frunzo, Paola Iodice, and Francesco Pirozzi. The Effect of Substrate-Bulk Interaction on Hydrolysis Modeling in Anaerobic Digestion Process. *Sustainability*, 6(12):8348–8363, November 2014. 22

BIBLIOGRAFÍA

- [117] P. Buffiere, D. Loisel, N. Bernet, and J.-P. Delgenes. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology*, 53(8):233–241, April 2006. 23, 41
- [118] Xinggang Tong, Laurence H. Smith, and Perry L. McCarty. Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass*, 21(4):239–255, January 1990. 23
- [119] An-I Yeh, Yi-Ching Huang, and Shih Hsin Chen. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 79(1):192–199, January 2010. 23
- [120] Peter N. Hobson. A model of some aspects of microbial degradation of particulate substrates. *Journal of Fermentation Technology*, 65(4):431–439, January 1987. 23
- [121] Ewa Kwietniewska and Jerzy Tys. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34:491–500, June 2014. 23, 38, 41, 44
- [122] E Sánchez, R Borja, P Weiland, L Travieso, and A Martín. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. *Process Biochemistry*, 37(5):483–489, December 2001. 23
- [123] Michael H Gerardi. *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons, 2003. 23, 25, 30
- [124] H Elmashad. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology*, 95(2):191–201, November 2004. 23, 30, 45
- [125] Jung Kon Kim, Baek Rock Oh, Young Nam Chun, and Si Wouk Kim. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102(4):328–332, October 2006. 23, 30
- [126] B van Lier Jules, Rebac Salih, and Lettinga Gatzke. High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology*, 35(10), 1997. 24
- [127] C. Gallert and J. Winter. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(3):405–410, September 1997. 24
- [128] Bernhard Schink and Alfons J. M. Stams. Syntrophism Among Prokaryotes. In Eugene Rosenberg, Edward F. DeLong, Stephen Lory, Erko Stackebrandt, and Fabiano Thompson, editors, *The Prokaryotes*, pages 471–493. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. 24
- [129] Zhiyang Xu, Mingxing Zhao, Hengfeng Miao, Zhenxing Huang, Shumei Gao, and Wenquan Ruan. In situ volatile fatty acids influence biogas generation from kitchen wastes by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 163:186–192, July 2014. 25

- [130] Nurdan Buyukkamaci and Ayse Filibeli. Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*, 39(11):1491–1494, July 2004. 25
- [131] Burak Demirel and Paul Scherer. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2):173–190, June 2008. 25
- [132] J Horiuchi, T Shimizu, T Kanno, and M. Kobayashi. Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture. *Biotechnology Techniques*, 13(3):155–157, March 1999. 25
- [133] Herbert H.P. Fang and Hong Liu. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, 82(1):87–93, March 2002. 25
- [134] J.-I Horiuchi, T Shimizu, K Tada, T Kanno, and M Kobayashi. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresource Technology*, 82(3):209–213, May 2002. 25
- [135] Yebo Li, Stephen Y. Park, and Jiying Zhu. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1):821–826, January 2011. 25, 32, 36
- [136] Xiaojiao Wang, Gaihe Yang, Yongzhong Feng, Guangxin Ren, and Xinhui Han. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresource Technology*, 120:78–83, September 2012. 25
- [137] Zeshan, Obuli. P. Karthikeyan, and Chettiyappan Visvanathan. Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresource Technology*, 113:294–302, June 2012. 25
- [138] M. Walker, K. Iyer, S. Heaven, and C.J. Banks. Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. *Chemical Engineering Journal*, 178:138–145, December 2011. 25
- [139] Orhan Yenigün and Burak Demirel. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry*, 48(5-6):901–911, May 2013. 25
- [140] Stephen Park and Yebo Li. Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae biomass residue and lipid waste. *Bioresource Technology*, 111:42–48, May 2012. 25
- [141] H Yen and D Brune. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource Technology*, 98(1):130–134, January 2007. 25
- [142] Jongmin Park, Hai-Feng Jin, Byung-Ran Lim, Ki-Young Park, and Kisay Lee. Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga *Scenedesmus* sp. *Bioresource Technology*, 101(22):8649–8657, November 2010. 26

BIBLIOGRAFÍA

- [143] C.J. Banks and P.N. Humphreys. The anaerobic treatment of a ligno-cellulosic substrate offering little natural pH buffering capacity. *Water Science and Technology*, 38(4-5), 1998. 26
- [144] Qingfeng Wang, Liyu Peng, and Haijia Su. The effect of a buffer function on the semi-continuous anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 139:43–49, July 2013. 26
- [145] Ye Chen, Jay J. Cheng, and Kurt S. Creamer. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10):4044–4064, July 2008. 26, 27, 39
- [146] B. Lauterböck, M. Ortner, R. Haider, and W. Fuchs. Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. *Water Research*, 46(15):4861–4869, October 2012. 26
- [147] G. Dennis Sprott and Girishchandra B. Patel. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, 7(2-3):358–363, May 1986. 26
- [148] A.R. Webb and Freda R. Hawkes. The anaerobic digestion of poultry manure: Variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels. *Agricultural Wastes*, 14(2):135–156, January 1985. 26
- [149] Hong Chen, Wen Wang, Lina Xue, Chang Chen, Guangqing Liu, and Ruihong Zhang. Effects of Ammonia on Anaerobic Digestion of Food Waste: Process Performance and Microbial Community. *Energy & Fuels*, 30(7):5749–5757, July 2016. 26
- [150] Tânia V. Fernandes, Karel J. Keesman, Grietje Zeeman, and Jules B. van Lier. Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. *Biomass and Bioenergy*, 47:316–323, December 2012. 26
- [151] Fatma Abouelenien, Wataru Fujiwara, Yuzaburo Namba, Maria Kosseva, Naomichi Nishio, and Yutaka Nakashimada. Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. *Bioresource Technology*, 101(16):6368–6373, August 2010. 26
- [152] Ori Lahav, Yuval Schwartz, Paz Nativ, and Youri Gendel. Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 218:214–222, February 2013. 26
- [153] Lei Zhang and Deokjin Jahng. Enhanced anaerobic digestion of piggery wastewater by ammonia stripping: Effects of alkali types. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3):536–543, October 2010. 26
- [154] Young-Ho Ahn. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*, 41(8):1709–1721, August 2006. 26
- [155] Simon Guštin and Romana Marinšek-Logar. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(1):61–66, January 2011. 26
- [156] Li Lin, Songhu Yuan, Jing Chen, Zuqun Xu, and Xiaohua Lu. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3):1063–1068, January 2009. 26

- [157] P.C. Sabumon. Anaerobic ammonia removal in presence of organic matter: A novel route. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1):49–59, October 2007. 26
- [158] S. Uludag-Demirer, G.N. Demirer, and S. Chen. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, 40(12):3667–3674, December 2005. 26
- [159] J. Palatsi, R. Affes, B. Fernandez, M.A. Pereira, M.M. Alves, and X. Flotats. Influence of adsorption and anaerobic granular sludge characteristics on long chain fatty acids inhibition process. *Water Research*, 46(16):5268–5278, October 2012. 27
- [160] ž. Zonta, M.M. Alves, X. Flotats, and J. Palatsi. Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Research*, 47(3):1369–1380, March 2013. 27
- [161] Sung T. Oh and Alastair D. Martin. Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: Thermodynamic equilibrium consideration. *Process Biochemistry*, 45(3):335–345, March 2010. 27
- [162] María José Cuetos, Xiomar Gómez, Marta Otero, and Antonio Morán. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochemical Engineering Journal*, 40(1):99–106, May 2008. 27
- [163] L. Neves, R. Oliveira, and M.M. Alves. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Management*, 26(2):176–181, January 2006. 27
- [164] M. Sánchez, X. Gomez, G. Barriocanal, M.J. Cuetos, and A. Morán. Assessment of the stability of livestock farm wastes treated by anaerobic digestion. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62(4):421–426, December 2008. 27
- [165] L. Masse, D. I. Massé, K. J. Kennedy, and S. P. Chou. Neutral fat hydrolysis and long-chain fatty acid oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 79:43–52, July 2002. 27
- [166] J. Palatsi, M. Laureni, M.V. Andrés, X. Flotats, H.B. Nielsen, and I. Angelidaki. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. *Bioresource Technology*, 100(20):4588–4596, October 2009. 27
- [167] Jerald Lalman and David M Bagley. Effects of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Water Research*, 36(13):3307–3313, July 2002. 27
- [168] A.J. Cavaleiro, M.A. Pereira, and M. Alves. Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents. *Bioresource Technology*, 99(10):4086–4095, July 2008. 27, 34
- [169] Veronica Facchin, Cristina Cavinato, Francesco Fatone, Paolo Pavan, Franco Cecchi, and David Bolzonella. Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin. *Biochemical Engineering Journal*, 70:71–77, January 2013. 27

BIBLIOGRAFÍA

- [170] Alexander Schattauer, Elhussein Abdoun, Peter Weiland, Matthias Plöchl, and Monika Heiermann. Abundance of trace elements in demonstration biogas plants. *Biosystems Engineering*, 108(1):57–65, January 2011. 27
- [171] M. A. Climenhaga and C. J. Banks. Anaerobic digestion of catering wastes: effect of micro-nutrients and retention time. *Water Science & Technology*, 57(5):687, April 2008. 27
- [172] Xiaohu Dai, Nina Duan, Bin Dong, and Lingling Dai. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance. *Waste Management*, 33(2):308–316, February 2013. 27
- [173] J. Huang and K. L. Pinder. Effects of calcium on development of anaerobic acidogenic biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, 45:212–218, February 1995. 28
- [174] Irwin J. Kugelman and Perry L. Mccarty. Cation Toxicity and Stimulation in Anaerobic Waste Treatment. *Water Pollution Control Federation*, 37(1):97–116, January 1965. 28
- [175] C A Jackson-Moss, J R Duncan, and D R Cooper. The effect of calcium on anaerobic digestion. *Biotechnology Letters*, 11(3):219–224, March 1989. 28
- [176] Lovisa Björnsson, Marika Murto, and Bo Mattiasson. Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process. *Applied microbiology and biotechnology*, 54(6):844–849, 2000. 28, 29
- [177] Tor Gunnar Jantsch and Bo Mattiasson. An automated spectrophotometric system for monitoring buffer capacity in anaerobic digestion processes. *Water Research*, 38(17):3645–3650, 2004. 29
- [178] Alexis Mottet, Emilie François, Eric Latrille, Jean Philippe Steyer, Stéphane Déléris, Fabien Vedrenne, and Hélène Carrère. Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 160(2):488–496, June 2010. 29, 39
- [179] Birgitte Kiær Ahring, M Sandberg, and Irimi Angelidaki. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied microbiology and biotechnology*, 43(3):559–565, 1995. 29, 31
- [180] H Fabian Jacobi, Christian R Moschner, and Eberhard Hartung. Use of near infrared spectroscopy in online-monitoring of feeding substrate quality in anaerobic digestion. *Bioresource technology*, 102(7):4688–4696, 2011. 29
- [181] Peter F Pind, Irimi Angelidaki, and Birgitte K Ahring. Dynamics of the anaerobic process: effects of volatile fatty acids. *Biotechnology and bioengineering*, 82(7):791–801, 2003. 29
- [182] Peter F Pind, Irimi Angelidaki, and Birgitte K Ahring. A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems. *Biotechnology and bioengineering*, 82(1):54–61, 2003. 29
- [183] Alastair J Ward, Phil J Hobbs, Peter J Holliman, and David L Jones. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99(17):7928–7940, 2008. 29

- [184] P Stroot. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—I. digester performance. *Water Research*, 35(7):1804–1816, May 2001. 30, 39
- [185] VA Vavilin and Irini Angelidaki. Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2d distributed model. *Biotechnology and bioengineering*, 89(1):113–122, 2005. 30
- [186] RE Speece, Saroch Boonyakitsombut, Moonil Kim, Nuri Azbar, and Pepi Ursillo. Overview of Anaerobic Treatment: Thermophilic and Propionate Implications—Keynote Address—Association of Environmental Engineering and Science Professors—78th Annual Water Environment Federation Technical Exposition and Conference, Washington, DC, Oct. 29–Nov. 2, 2005. *Water environment research*, 78(5):460–473, 2006. 30
- [187] Young-Kee Kim, Myung-Shin Kwak, Sang-Baek Lee, Won Hong Lee, and Jeong-Woo Choi. Effects of Pretreatments on Thermophilic Aerobic Digestion. *Journal of Environmental Engineering*, 128(8):755–763, August 2002. 30, 44
- [188] Azeem Khalid, Muhammad Arshad, Muzammil Anjum, Tariq Mahmood, and Lorna Dawson. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8):1737–1744, August 2011. 32, 41
- [189] Boubaker Fezzani and Ridha Ben Cheikh. Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. *Bioresource technology*, 101(6):1628–1634, 2010. 32
- [190] Norio Nagao, Nobuyuki Tajima, Minako Kawai, Chiaki Niwa, Norio Kurosawa, Tatsushi Matsuyama, Fatimah Md Yusoff, and Tatsuki Toda. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. *Bioresource Technology*, 118:210–218, 2012. 32
- [191] D. Bolzonella, P. Battistoni, C. Susini, and F. Cecchi. Anaerobic codigestion of waste activated sludge and OFMSW: the experiences of Viareggio and Treviso plants (Italy). *Water Science and Technology*, 53(8):203–211, April 2006. 32, 38
- [192] D Bolzonella, P Pavan, S Mace, and F Cecchi. Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: a full-scale experience. *Water Science and Technology*, 53(8):23–32, 2006. 32
- [193] D Bolzonella, L Innocenti, P Pavan, P Traverso, and F Cecchi. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. *Bioresource Technology*, 86(2):123–129, January 2003. 32, 39
- [194] A. M. Buswell and H. F. Mueller. Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(3):550–552, March 1952. 33
- [195] W.C. Boyle. Energy recovery from sanitary landfills - A review. In *Microbial Energy Conversion*, pages 119–138. Elsevier, 1977. 33
- [196] V. D. I. Standard. VDI 4630 Fermentation of organic materials. *Characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests*, page 92, 2006. 33, 34

BIBLIOGRAFÍA

- [197] Jules B van Lier, Nidal Mahmoud, and Grietje Zeeman. Anaerobic wastewater treatment. *biological wastewater treatment, principles, modelling and design*, pages 415–456, 2008. 33
- [198] F.R. Hawkes. The biochemistry of anaerobic digestion. In *Biomethane: Production and Uses*, pages 41–60. Roger Bowskil Printing Ltd., 1980. 34, 35
- [199] A. Schnürer and Å. Nordberg. Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature. *Water Science & Technology*, 57(5):735, April 2008. 35, 36
- [200] Eleni Iacovidou, Dieudonné-Guy Ohandja, and Nikolaos Voulvoulis. Food waste co-digestion with sewage sludge – Realising its potential in the UK. *Journal of Environmental Management*, 112:267–274, December 2012. 36, 37
- [201] Piotr Sosnowski, Anna Klepacz-Smolka, Katarzyna Kaczorek, and Stanislaw Ledakowicz. Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresource Technology*, 99(13):5731–5737, September 2008. 36, 39, 40
- [202] J la Cour Jansen, C Gruvberger, N Hanner, H. Aspegren, and A Svärd. Digestion of sludge and organic waste in the sustainability concept for Malmö, Sweden. *Water Science and Technology*, 49(10):163–169, May 2004. 36, 38, 40
- [203] X Wang and Y Zhao. A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1):245–254, January 2009. 36
- [204] Charles J. Banks, Michael Chesshire, Sonia Heaven, and Rebecca Arnold. Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance. *Bioresource Technology*, 102(2):612–620, January 2011. 36
- [205] Liangcheng Yang, Fuqing Xu, Xumeng Ge, and Yebo Li. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44:824–834, April 2015. 36
- [206] Zili Mei, Xiaofeng Liu, Xianbo Huang, Dong Li, Zhiying Yan, Yuexiang Yuan, and Yajun Huang. Anaerobic Mesophilic Codigestion of Rice Straw and Chicken Manure: Effects of Organic Loading Rate on Process Stability and Performance. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 179(5):846–862, July 2016. 36
- [207] Andreas Otto Wagner, Philipp Lins, Cornelia Malin, Christoph Reitschuler, and Paul Illmer. Impact of protein-, lipid- and cellulose-containing complex substrates on biogas production and microbial communities in batch experiments. *Science of The Total Environment*, 458-460:256–266, August 2013. 36
- [208] Wei Ling Chow, Yi Jing Chan, and Mei Fong Chong. A new energy source from the anaerobic co-digestion (acd) treatment of oleo chemical effluent with glycerin pitch: Co-digestion of Oleo Chemical Effluent with Glycerin Pitch. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, pages n/a–n/a, May 2015. 36

- [209] Anna Fernández, Antoni Sánchez, and Xavier Font. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. *Biochemical Engineering Journal*, 26(1):22–28, November 2005. 36
- [210] A. Yu. Kallistova, G. Goel, and A. N. Nozhevnikova. Microbial diversity of methanogenic communities in the systems for anaerobic treatment of organic waste. *Microbiology*, 83(5):462–483, September 2014. 36
- [211] P Zhang, G Zhang, and W Wang. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation. *Bioresource Technology*, 98(1):207–210, January 2007. 36, 39
- [212] B. Zhang, L-L. Zhang, S-C. Zhang, H-Z. Shi, and W-M. Cai. The Influence of pH on Hydrolysis and Acidogenesis of Kitchen Wastes in Two-phase Anaerobic Digestion. *Environmental Technology*, 26(3):329–340, March 2005. 36
- [213] Hamed M. El-Mashad and Ruihong Zhang. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology*, 101(11):4021–4028, June 2010. 37
- [214] R Steffen, O Szolar, and R Braun. Feedstocks for anaerobic digestion. Technical report, University of Agricultural Science, Vienna, 1998. 37, 39
- [215] R. Li, S. Chen, and X. Li. Anaerobic Co-digestion of Kitchen Waste and Cattle Manure for Methane Production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31(20):1848–1856, August 2009. 37, 40
- [216] L. Neves, R. Oliveira, and M.M. Alves. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technology*, 100(6):1957–1962, March 2009. 37
- [217] L. Neves, R. Oliveira, and M.M. Alves. Fate of LCFA in the co-digestion of cow manure, food waste and discontinuous addition of oil. *Water Research*, 43(20):5142–5150, December 2009. 37
- [218] C. Cavinato, F. Fatone, D. Bolzonella, and P. Pavan. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresource Technology*, 101(2):545–550, January 2010. 37
- [219] Fayyaz Ali Shah, Qaisar Mahmood, Naim Rashid, Arshid Pervez, Iftikhar Ahmad Raja, and Mohammad Maroof Shah. Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42:627–642, February 2015. 37, 38, 46
- [220] S. Astals, D.J. Batstone, J. Mata-Alvarez, and P.D. Jensen. Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. *Bioresource Technology*, 169:421–427, October 2014. 38
- [221] S. Astals, M. Ariso, A. Galí, and J. Mata-Alvarez. Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. *Journal of Environmental Management*, 92(4):1091–1096, April 2011. 38

BIBLIOGRAFÍA

- [222] J.B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, and P. Oleskowicz-Popiel. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100(22):5478–5484, November 2009. 38
- [223] P. S. Jagadabhi, A. Lehtomäki, and J. Rintala. Co-digestion of grass silage and cow manure in a cstr by re-circulation of alkali treated solids of the digestate. *Environmental Technology*, 29(10):1085–1093, October 2008. 38
- [224] J. Mata-Alvarez, J. Dosta, M.S. Romero-Güiza, X. Fonoll, M. Peces, and S. Astals. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36:412–427, August 2014. 38
- [225] Joan Mata-Alvarez, Joan Dosta, Sandra Macé, and Sergi Astals. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31(2):99–111, June 2011. 38
- [226] J Mata-Alvarez, S Macé, and P Llabrés. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74(1):3–16, August 2000. 38
- [227] Valentina Cabbai, Maurizio Ballico, Eleonora Aneggi, and Daniele Goi. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste Management*, 33(7):1626–1632, July 2013. 38
- [228] S. Astals, V. Nolla-Ardèvol, and J. Mata-Alvarez. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. *Bioresource Technology*, 110:63–70, April 2012. 38
- [229] Muhammad Rizwan Haider, Zeshan, Sohail Yousaf, Riffat Naseem Malik, and Chettiyappan Visvanathan. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. *Bioresource Technology*, 190:451–457, August 2015. 38
- [230] Zihan Yong, Yulin Dong, Xu Zhang, and Tianwei Tan. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. *Renewable Energy*, 78:527–530, June 2015. 38
- [231] M.J. Cuetos, X. Gómez, M. Otero, and A. Morán. Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): Influence of heat and pressure pre-treatment in biogas yield. *Waste Management*, 30(10):1780–1789, October 2010. 38, 40
- [232] Xiguang Chen, Rowena T. Romano, and Ruihong Zhang. Anaerobic digestion of food wastes for biogas production. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 3(4):61–72, 2010. 38
- [233] Hassib Bouallagui, Boutheina Rachdi, Hana Gannoun, and Moktar Hamdi. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. *Biodegradation*, 20(3):401–409, June 2009. 38
- [234] Hyun-Woo Kim, Sun-Kee Han, and Hang-Sik Shin. The optimisation of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste Management & Research*, 21(6):515–526, December 2003. 39, 40

- [235] Nam Hyo Heo, Soon Chul Park, and Ho Kang. Effects of Mixture Ratio and Hydraulic Retention Time on Single-Stage Anaerobic Co-digestion of Food Waste and Waste Activated Sludge. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(7):1739–1756, December 2004. 39, 40, 41
- [236] F.J. Callaghan, D.A.J. Wase, K. Thayanithy, and C.F. Forster. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*, 22(1):71–77, January 2002. 40
- [237] J Fernandez, M Perez, and L Romero. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Bioresource Technology*, 99(14):6075–6080, September 2008. 39
- [238] J. Fernández, M. Pérez, and L.I. Romero. Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of initial total solid concentration. *Bioresource Technology*, 101(16):6322–6328, August 2010. 39
- [239] H Hartmann, I Angelidaki, and B.K. Ahring. Co-digestion of the organic fraction of municipal waste with other waste types. In *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA Publishing, 2002. 39
- [240] P Sosnowski, A Wieczorek, and S Ledakowicz. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research*, 7(3):609–616, May 2003. 39
- [241] M. Kayhanian and S. Hardy. The impact of four design parameters on the performance of a high-solids anaerobic digestion of municipal solid waste for fuel gas production. *Environmental Technology*, 15(6):557–567, June 1994. 39
- [242] Nikolaos Voulvoulis. Water and sanitation provision in a low carbon society: The need for a systems approach. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4(4):041403, July 2012. 39
- [243] M Murto, L Björnsson, and B Mattiasson. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *Journal of Environmental Management*, 70(2):101–107, February 2004. 39
- [244] B Purcell and E. I. Stentiford. Co-digestion - Enhancing recovery of organic waste. *Orbit Articles*, 1(1):1–6, 2006. 39
- [245] M. Dohányos, J. Zábranská, J. Kutil, and P. Jeníek. Improvement of anaerobic digestion of sludge. *Water Science & Technology*, 49(10):89–96, 2004. 39
- [246] C. Arnaiz, J.C. Gutierrez, and J. Lebrato. Biomass stabilization in the anaerobic digestion of wastewater sludges. *Bioresource Technology*, 97(10):1179–1184, July 2006. 39
- [247] C. Bougrier, H. Carrère, and J.P. Delgenès. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal*, 106(2):163–169, February 2005. 39

BIBLIOGRAFÍA

- [248] S Lafitte-Trouqué and C.F Forster. The use of ultrasound and γ -irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures. *Bioresource Technology*, 84(2):113–118, September 2002. 39
- [249] Cigdem Eskicioglu, Audrey Prorot, Juan Marin, Ronald L. Droste, and Kevin J. Kennedy. Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion. *Water Research*, 42(18):4674–4682, November 2008. 39
- [250] Bruno Sialve, Nicolas Bernet, and Olivier Bernard. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, 27(4):409–416, July 2009. 41
- [251] Kouichi Izumi, Yu-ki Okishio, Norio Nagao, Chiaki Niwa, Shuichi Yamamoto, and Tatsuki Toda. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(7):601–608, October 2010. 41
- [252] Zhiman Yang, Rongbo Guo, Xiaohui Xu, Xiaolei Fan, and Shengjun Luo. Hydrogen and methane production from lipid-extracted microalgal biomass residues. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(5):3465–3470, March 2011. 41
- [253] Jingxing Ma, Thu Hang Duong, Marianne Smits, Willy Verstraete, and Marta Carballa. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresource Technology*, 102(2):592–599, January 2011. 42, 43, 44, 45, 47
- [254] Elsayed Elbeshbishy and George Nakhla. Comparative study of the effect of ultrasonication on the anaerobic biodegradability of food waste in single and two-stage systems. *Bioresource Technology*, 102(11):6449–6457, June 2011. 42, 43
- [255] Alessandra Cesaro, Vincenzo Naddeo, Valeria Amodio, and Vincenzo Belgiorno. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3):596–600, May 2012. 42, 43
- [256] Zai-li Zhang, Ling Zhang, Ya-liang Zhou, Jin-can Chen, Yong-mei Liang, and Liu Wei. Pilot-scale operation of enhanced anaerobic digestion of nutrient-deficient municipal sludge by ultrasonic pretreatment and co-digestion of kitchen garbage. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(1-2):73–78, June 2013. 43
- [257] Allan Elliott and Talat Mahmood. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Research*, 41(19):4273–4286, November 2007. 42
- [258] Regina J. Patinvoh, Osagie A. Osadolor, Konstantinos Chandolias, Ilona Sárvári Horváth, and Mohammad J. Taherzadeh. Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresource Technology*, 224:13–24, January 2017. 42
- [259] M. López Torres and Ma. del C. Espinosa Lloréns. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. *Waste Management*, 28(11):2229–2234, November 2008. 44

- [260] Dianlong Wang, Ping Ai, Liang Yu, Zhongxin Tan, and Yanlin Zhang. Comparing the hydrolysis and biogas production performance of alkali and acid pretreatments of rice straw using two-stage anaerobic fermentation. *Biosystems Engineering*, 132:47–55, April 2015. 44
- [261] Dong Yang, Shi Jun Wei, Qing Mei Wen, and Xiao Jie Zhang. Comparison of Pretreatments for Lignocellulosic Biomass. *Advanced Materials Research*, 1008-1009:111–115, August 2014. 44
- [262] Yangyang Li and Yiyang Jin. Effects of thermal pretreatment on acidification phase during two-phase batch anaerobic digestion of kitchen waste. *Renewable Energy*, 77:550–557, May 2015. 45
- [263] Javkhlan Ariunbaatar, Antonio Panico, Giovanni Esposito, Francesco Pirozzi, and Piet N.L. Lens. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, 123:143–156, June 2014. 45
- [264] Haleh Shahriari, Mostafa Warith, Mohamed Hamoda, and Kevin Kennedy. Evaluation of single vs. staged mesophilic anaerobic digestion of kitchen waste with and without microwave pretreatment. *Journal of Environmental Management*, 125:74–84, August 2013. 45
- [265] Cigdem Eskicioglu, Kevin J. Kennedy, and Ronald L. Droste. Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment. *Water Research*, 40(20):3725–3736, December 2006. 44
- [266] Audrey Prorot, Laurent Julien, Dagot Christophe, and Leprat Patrick. Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: A better understanding of involved mechanisms with a multiparametric approach. *Biochemical Engineering Journal*, 54(3):178–184, May 2011. 45
- [267] Javkhlan Ariunbaatar, Antonio Panico, Luigi Frunzo, Giovanni Esposito, Piet N.L. Lens, and Francesco Pirozzi. Enhanced anaerobic digestion of food waste by thermal and ozonation pretreatment methods. *Journal of Environmental Management*, 146:142–149, December 2014. 45
- [268] L.F. Montgomery and G. Bochman. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production. *IEA Bioenergy*, pages 1–20, 2014. 45, 46
- [269] My Carlsson, Anders Lagerkvist, and Fernando Morgan-Sagastume. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, 32(9):1634–1650, September 2012. 45, 46
- [270] L.A. Fdez.-Güelfo, C. Álvarez Gallego, D. Sales Márquez, and L.I. Romero García. The effect of different pretreatments on biomethanation kinetics of industrial Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (OFMSW). *Chemical Engineering Journal*, 171(2):411–417, July 2011. 46
- [271] Jun Wei Lim and Jing-Yuan Wang. Enhanced hydrolysis and methane yield by applying microaeration pretreatment to the anaerobic co-digestion of brown water and food waste. *Waste Management*, 33(4):813–819, April 2013. 46

BIBLIOGRAFÍA

- [272] Dawei Liu, Dapeng Liu, Raymond J. Zeng, and Irini Angelidaki. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Research*, 40(11):2230–2236, June 2006. 46
- [273] D. Deublein and A. Steinhauser. *Biogas from waste and renewable resources: an introduction*. John Wiley & Sons., 2011. 46
- [274] Alberto Ferraro, Giulia Dottorini, Giulia Massini, Valentina Mazzurco Miritana, Antonella Signorini, Giuseppe Lembo, and Massimiliano Fabbicino. Combined bioaugmentation with anaerobic ruminal fungi and fermentative bacteria to enhance biogas production from wheat straw and mushroom spent straw. *Bioresource Technology*, 260:364–373, July 2018. 46
- [275] Hazel B. Gonzales, Kazunori Takyu, Hideki Sakashita, Yoichi Nakano, Wataru Nishijima, and Mitsumasa Okada. Biological solubilization and mineralization as novel approach for the pretreatment of food waste. *Chemosphere*, 58(1):57–63, January 2005. 46
- [276] A. Del Borghi, A. Converti, E. Palazzi, and M. Del Borghi. Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. *Bioprocess Engineering*, 20(6):553, 1999. 47
- [277] Aikaterini Ioannis Vavouraki, Evangelos Michael Angelis, and Michael Kornaros. Optimization of thermo-chemical hydrolysis of kitchen wastes. *Waste Management*, 33(3):740–745, March 2013. 47
- [278] Liyu Peng, Meidan Bao, Qingfeng Wang, Fangchao Wang, and Haijia Su. The anaerobic digestion of biologically and physicochemically pretreated oily wastewater. *Bioresource Technology*, 151:236–243, January 2014. 47
- [279] APHA, AWWA, and WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, volume 22. 2012. 60, 61, 62
- [280] Michel Dubois, Kyle A Gilles, Jean K Hamilton, PA t Rebers, and Fred Smith. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, 28(3):350–356, 1956. 64
- [281] Universidad Autónoma de Madrid. 65
- [282] AENOR. *UNE-EN ISO 11734:1999 Calidad del agua. Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia "final" de los compuestos orgánicos con lodos en digestión. Método por medida de la producción de biogas. (ISO 11734:1995)*. 1999. 65, 69, 85
- [283] VDI. *VDI 4630 Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests*. 2016. 65, 69, 85
- [284] Wf Owen, Dc Stuckey, Jb Healy, Ly Young, and Pl Mccarty. Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. *Water Research*, 13(6):485–492, 1979. WOS:A1979GX19100003. 69, 85
- [285] MNCN :: Servicio de Técnicas No Destructivas. 77

- [286] RR Birch, C Biver, R Campagna, WE Gledhill, U Pagga, J Steber, H Reust, and WJ Bontinck. Screening of chemicals for anaerobic biodegradability. *Chemosphere*, 19(10-11):1527–1550, 1989. 85
- [287] U Pagga and DB Beimborn. Anaerobic biodegradation test for organic compounds. *Chemosphere*, 27(8):1499–1509, 1993. 85
- [288] Owens, J.M. and Chynoweth, D.P. Biochemical Methane Potential of Municipal Solid Waste (MSW) Components. *Water Science & TEchnology*, 27 (2):1–14, January 1993. 85