



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Química**

**Potencial de distintos residuos orgánicos  
para la producción de biogás vía digestión  
y codigestión anaerobia**

**Autor:**

**Torrecilla del Rey, Alberto**

**Tutores:**

**Pérez Elvira, Sara Isabel  
Departamento de Ingeniería Química  
y Tecnología del Medio Ambiente**

**Díaz Villalobos, Israel  
Departamento de Ingeniería Química  
y Tecnología del Medio Ambiente**

**Valladolid, agosto de 2021**



**Universidad de Valladolid**



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



## RESUMEN

La elevada producción de residuos agrícolas y ganaderos en España junto con la disminución de los costes de instalación los convierten en potenciales sustratos para la generación de biogás.

En este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado el potencial metanogénico de siete residuos orgánicos diferentes: purín de cerdo ibérico, purín de cerdo blanco, purín de vaca, gallinaza, residuos vegetales, remolacha y fango mixto, mediante digestión y codigestión anaerobia.

El procedimiento experimental ha consistido en realizar un ensayo de determinación de potencial metanogénico (BMP) con el que se ha evaluado producción de metano por gramo de sólido volátil de cada sustrato y mezclas de sustratos. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo lineal.

El sustrato de mayor producción fue el purín de vaca con 624,51 NmL CH<sub>4</sub>/gSV y para las codigestiones la que contiene mayoritariamente purín de vaca fue la de mayor producción con 607,36 NmL CH<sub>4</sub>/gSV.

**Palabras clave:** Digestión anaerobia, codigestión, BMP, biogás, metano.

## ABSTRACT

The large production of agricultural and livestock wastes in Spain together with the decrease in installation costs make these residues potential substrates for biogas generation.

In this Final Degree Project, the methanogenic potential of seven different organic residues has been studied: black swine slurry, white swine slurry, dairy slurry, poultry litter, vegetable waste, beet, and mixed sludge, through anaerobic digestion and codigestion.

The experimental procedure has consisted in conducting a biochemical methane potential trial (BMP) with which the production of methane per gram of volatile solid has been evaluated for each substrate and mixture of substrates. The experimental data were fitted to a linear model.

The major production of all substrates was obtained with white swine slurry, 624,51 NmL CH<sub>4</sub>/gSV and for codigestions the one with mainly cattle slurry produced the most, with a value of 607,36 NmL CH<sub>4</sub>/gSV.

**Keywords:** Anaerobic digestion, codigestion, BMP, biogas, methane.



**Universidad de Valladolid**



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



# ÍNDICE

---

<b>1. Introducción .....</b>	<b>9</b>
1.1. Fundamento teórico de la digestión anaerobia. ....	9
1.1.1. Tipos de digestión anaerobia .....	10
1.1.2. Rutas bioquímicas.....	17
1.2. Tecnología de digestión anaerobia seca. Estado del arte.....	22
1.2.1. Aplicaciones.....	28
1.2.2. Determinación del potencial bioquímico de metano.....	33
1.3. Sustratos de interés en Castilla y León .....	36
1.3.1. Potencial de generación de biogás.....	37
1.3.2. Producciones típicas de metano de los sustratos disponibles...38	
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>39</b>
<b>3. Materiales y métodos.....</b>	<b>41</b>
3.1. Métodos analíticos .....	41
3.2. Diseño del experimento .....	42
3.3. Sustratos.....	43
3.3.1. Residuos animales.....	43
3.3.2. Residuos vegetales .....	44
3.3.3. Fangos de EDAR.....	45
3.3.4. Caracterización de los sustratos.....	45
3.4. Experimento BMP .....	46
3.4.1. Análisis BMP .....	48
3.5. Cálculos BMP .....	49
3.5.1. Datos de partida.....	49
3.5.2. Producción de metano.....	50
<b>4. Resultados .....</b>	<b>53</b>
4.1. Potencial metanogénico de mono y codigestiones.....	53
4.1.1. Balance de materia a la DQO .....	56
4.2. Modelo de predicción de potencial metanogénico .....	58
4.3. Mezclas de interés .....	60
4.3.1. Purín de cerdo blanco, fango mixto y residuos vegetales .....	60



4.3.2.	Purín de vaca, fango mixto y purín de cerdo ibérico.....	61
4.3.3.	Remolacha, purín de cerdo ibérico y residuos vegetales.....	61
4.3.4.	Estimación del potencial en Castilla y León.....	62
<b>5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>65</b>
<b>6.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>67</b>
<b>7.</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>71</b>
7.1.	Recta de calibrado .....	71
7.2.	Producción neta de metano .....	72
7.3.	Concentración de metano.....	73
7.4.	Cálculos relativos a las producciones de residuos .....	75



# Índice de tablas

---

Tabla 1: Comparación de la digestión húmeda y digestión seca .....	12
Tabla 2: Reacciones posibles de acidogénesis de la glucosa .....	19
Tabla 3: Características de distintos cosustratos.....	26
Tabla 4: Composición típica de la fase líquida y sólida del digerido .....	29
Tabla 5: Características físicas y químicas del biogás .....	31
Tabla 6: Número de cabezas de ganado y producción de residuos.....	37
Tabla 7: Producción de metano por unidad de sólido volátil.....	38
Tabla 8: Fracción en peso de los sustratos.....	42
Tabla 9: Caracterización química de los sustratos.....	46
Tabla 10: Masa de sustrato, inóculo y agua pesados en el ensayo.....	48
Tabla 11: Parámetros de importancia para la preparación del BMP.....	49
Tabla 12: Parámetros para el cálculo de la producción de metano .....	50
Tabla 13: Producciones de metano teóricas y experimentales.....	56
Tabla 14: Tabla ANOVA.....	58



# Índice de gráficos

---

Gráfico 1: Número de plantas de biogás en la UE por país .....	32
Gráfico 2 Producción de biometano en Europa .....	33
Gráfico 3: Producción de metano 1 .....	53
Gráfico 4: Producción de metano 2 .....	54
Gráfico 5: Codigestiones 1 .....	55
Gráfico 6: Codigestiones 2 .....	55
Gráfico 7: Normalización de las producciones de metano .....	57
Gráfico 8: Diagrama de trazas .....	59
Gráfico 9: Diagrama de superficie 1 .....	60
Gráfico 10: Diagrama de superficie 2 .....	61
Gráfico 11: Diagrama de superficie 3 .....	62
Gráfico 12: Comparación de los valores normalizados .....	63
Gráfico 13: Recta de calibrado. ....	71





# 1. Introducción

---

## 1.1. Fundamento teórico de la digestión anaerobia.

Durante los últimos años el gran aumento de población a escala mundial y la mejora de la calidad de vida en algunos países ha provocado un importante aumento del consumo de alimentos de origen animal y vegetal, lo que a su vez tiene un impacto negativo en el medio ambiente al intensificar el uso de los suelos y aguas, emitir gases de efecto invernadero a la atmósfera, provocar la eutrofización de aguas y la generación de grandes residuos que deben ser tratados [1]. Con esta situación, un proceso biológico, como la digestión anaerobia, puede resultar de gran utilidad para minimizar estos impactos y dar un segundo uso a estos desechos.

La digestión anaerobia es un proceso biológico que tiene como objetivo la producción de biogás a través de la acción degradativa de la materia orgánica por parte de microorganismos anaerobios. El biogás generado está compuesto por metano y dióxido de carbono principalmente. La mayor ventaja de este proceso es que permite valorizar residuos animales y vegetales que se producen en gran cantidad, debido a la intensa actividad agrícola y ganadera actual. La valorización de desechos orgánicos trae consigo un importante impulso para la producción de energía renovable debido a la posibilidad de utilizar el biogás como biocombustible en sustitución de recursos fósiles de mayor impacto medioambiental. Además, mediante tecnologías de upgrading de biogás se puede conseguir metano de una pureza muy alta, similar a la del gas natural. Otra ventaja no menos importante es la capacidad de recuperar productos de alto valor añadido de residuos o desechos de todo tipo. Por ejemplo, desde el punto de vista energético se pueden obtener combustibles como hidrógeno, butanol y metano, que pueden ser utilizados como biocombustibles o para generar electricidad. Por otro lado, el efluente de la digestión, el digerido, es otro residuo que puede ser empleado como ingrediente para la elaboración de fertilizantes agrícolas, aunque no puede ser aplicado sobre los suelos directamente al no considerarse un fertilizante según el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes y el Real Decreto 865/2010, de 2 de julio, sobre sustratos de cultivo. También pueden recuperarse productos como bioplásticos, ácidos orgánicos como ácido acético o azufre que puede ser utilizado como reductor para eliminar metales pesados o para evitar la nitrificación de suelos agrícolas [2].

Además, los afluentes que pueden procesarse mediante digestión anaerobia son muy diversos, pudiendo tratarse de residuos de vertedero, aguas residuales, residuos generados en agricultura y ganadería, industria del papel y química o residuos sólidos urbanos.

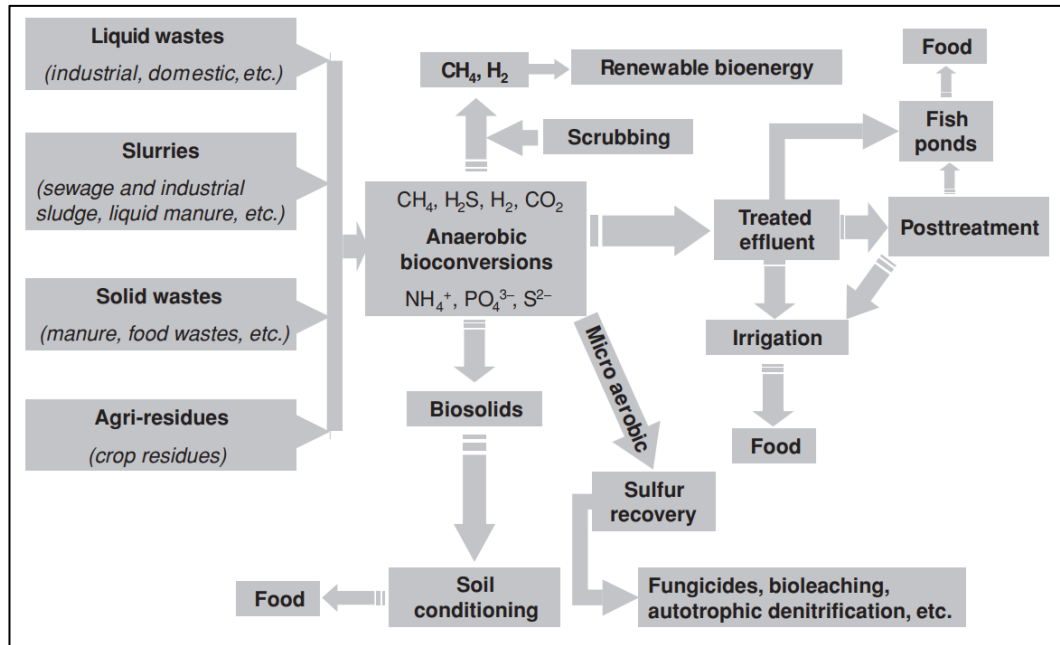


Figura 1: Diferentes alternativas de la digestión anaerobia [2]

### 1.1.1. Tipos de digestión anaerobia

Existen varias formas de clasificar los tipos de digestiones anaerobias que pueden llevarse a cabo, pero la manera más común de hacer esta clasificación es en función del porcentaje de humedad de la biomasa:

- **Vía húmeda:** El porcentaje de humedad de la biomasa es superior al 90%, teniendo una consistencia líquida [3], [4]. Las digestiones húmedas suelen llevarse a cabo en régimen continuo y son más habituales para residuos industriales líquidos o cuyos digeridos puedan ser utilizados posteriormente como fertilizantes. Aquellos residuos que presenten un contenido alto en nitrógeno pueden provocar problemas de inhibición por amonio, por lo que una digestión húmeda es favorable debido a la dilución del agua [3].
- **Vía seca:** El porcentaje de humedad de la biomasa es inferior al 75% y la consistencia es la de un fango espeso [3], [4]. A diferencia de la digestión húmeda, la seca puede tener lugar en régimen continuo o discontinuo. La forma de tratar la biomasa de este tipo se basa en tecnologías ya probadas y que han estado en funcionamiento durante décadas, especialmente para procesar grandes cantidades de desechos.

Actualmente la digestión anaerobia vía húmeda es la forma más extendida en la mayoría de los países europeos para el tratamiento de residuos orgánicos. Sin embargo, hay una serie de inconvenientes relativos a la digestión vía

húmeda. En primer lugar, los costes de operación suelen ser mayores ya que el digerido producido es principalmente agua, por lo que el uso de energía térmica o eléctrica es necesario para un posterior tratamiento de secado. Otra desventaja es que los digestores suelen tener un tamaño mucho mayor en comparación con aquellos de las digestiones secas debido al gran consumo de agua en estas plantas. Por lo tanto, a mayor volumen de digestor, los costes de inmovilizado también son mayores [5]. No obstante, estas instalaciones tienden a estar muy optimizadas en cuanto al uso de energía, consiguiendo rendimientos económicos muy favorables.

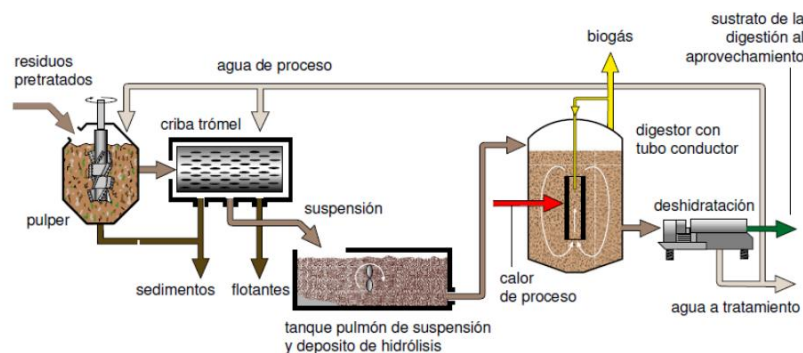


Figura 2: Tecnología Linde de digestión húmeda [5]

El interés de las digestiones vía seca no ha hecho más que aumentar con el paso de los años, ya que el tipo de biomasa que pueden tratar es muy variado, pudiendo ser subproductos de origen agrícola, cultivos energéticos (maíz, copra, ricino etc) [4], residuos domésticos y residuos ganaderos. Las principales ventajas de la digestión vía seca son un menor uso de agua, tiempos de residencia de los digestores más cortos al ser estos mucho más compactos, menor volumen de los efluentes generados y mayor facilidad de transporte y manipulación del digerido. Algunas desventajas es la posible acumulación de componentes tóxicos en el digestor que pueden provocar la inhibición del proceso biológico, como puede ser el amoníaco, ácidos grasos volátiles o metales pesados, lo que a su vez hace reduce la producción de metano por unidad de masa de sólido volátil. Para prevenir este efecto inhibitorio es común que los biorreactores se carguen con una ratio de inóculo alto. Entre las empresas dedicadas a la generación de biogás mediante digestión seca podemos encontrar algunas como Valorga, Linde, Urbaser o Dranco [6].



Figura 3: Digestor Valorga de digestión seca

A continuación, se presenta una tabla comparativa de ambas digestiones:

Tabla 1: Comparación de la digestión húmeda y digestión seca

Factor de comparación	Vía húmeda	Vía seca
% Sólidos biomasa	Menor del 10%	Mayor del 25%
Consumo de agua	Alto consumo	Bajo consumo
Tipo de proceso	Continuo	Continuo o Discontinuo
Gasto energético	Hasta un 20 30%	Gastos energéticos bajos
Tiempo de retención	10 días	20 días
Biogás generado (m <sup>3</sup> /kg SV)	0,5-0,75	0,625

#### 1.1.1.1. Parámetros de proceso

La cantidad de materia seca o de humedad que puede contener la biomasa es un factor clave para elegir una opción adecuada en el tratamiento que se puede dar a un residuo, pero hay una serie de factores que afectan de manera muy importante al proceso de digestión. Cabe recordar que, al tratarse de un proceso biológico, debería estar sujeto a unas condiciones ambientales lo más constantes posibles para evitar paradas en la planta de producción. Cualquier perturbación en la temperatura, en la composición de la biomasa o en su concentración tiene efectos perjudiciales en la población microbiana, ya que debe adaptarse a las nuevas condiciones. Esta adaptación puede alargarse durante tres semanas o más para que la producción de biogás vuelva a



reanudarse. En caso de que la interferencia sea provocada por acción humana este periodo puede ser incluso más dilatado [7].

La complejidad de un proceso biológico como la digestión anaerobia radica en el gran número de parámetros que deben controlarse simultáneamente y en el hecho de que ciertos microorganismos que intervienen en una determinada ruta bioquímica pueden tener requerimientos ambientales diferentes a otros con los que conviven. De los muchos parámetros que pueden tenerse en cuenta, aquí se hablará de la temperatura, pH, nutrientes del medio y sustancias inhibitorias.

### Temperatura

Este es un parámetro clave para un correcto funcionamiento del digestor, puesto que los microorganismos encargados de producir metano son sensibles a ligeros cambios que puedan producirse. Por lo general existen tres rangos de temperatura adecuados para la generación de metano: psicrófilo, mesófilo y termófilo.

- Psicrófilo: Los microorganismos pueden producir metano en un rango de temperatura de entre 0,6°C y 1,2°C. Su actividad metabólica puede seguir funcionando sin problemas hasta temperaturas de -3°C y algunos de ellos pueden crecer a temperaturas de hasta -11°C. Sin embargo, a partir de -25°C la actividad enzimática es inexistente. Su rango de temperatura óptimo se encuentra entre los 5°C-15°C. Algunos de estos microorganismos se pueden encontrar en suelos de permafrost, a altas alturas y en grandes formaciones heladas.
- Mesófilo: La mayor parte de los microorganismos capaces de generar metano son mesófilos, teniendo un rango óptimo de temperatura para su crecimiento de entre 35°C-40°C. Por encima de los cuarenta grados su actividad metabólica deja funcionar irreversiblemente. En estas condiciones la inhibición por amonio se reduce debido al menor contenido de amoniaco libre que puede encontrarse en un digestor.
- Termófilo: Estos últimos microorganismos termófilos son capaces de vivir en rangos de temperatura mucho más elevados, entre 40°C y 60°C, estando su óptimo alrededor de los 55°C. Pueden encontrarse ciertas ventajas con respecto a condiciones mesófilas, por ejemplo, los microorganismos patógenos mueren a temperaturas del rango termófilo, lo que previene una inhibición del proceso. Además, la solubilidad del oxígeno es menor, por lo que se alcanzan antes las

condiciones anaerobias óptimas que permiten obtener rendimientos de biogás mayores que a temperaturas mesófilas. Hay que destacar que la tasa de degradación de la materia orgánica es un 50% superior especialmente para sustratos complejos como ácidos grasos de cadena larga. Sin embargo, hay que tener en cuenta los gastos energéticos requeridos para mantener una temperatura adecuada para el proceso. La alta sensibilidad de los microorganismos termófilos hace que una pequeña variación de la temperatura produzca pérdidas de gas de hasta el 30% [7]. Además, el riesgo de inhibición por la presencia de amonio puede ser importante.

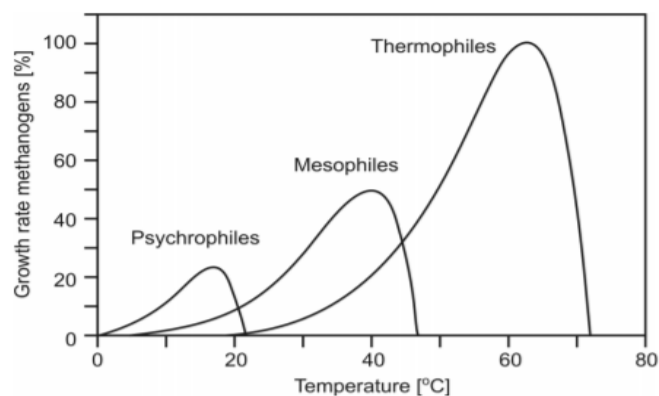


Figura 4: Temperaturas óptimas de crecimiento de los microorganismos [8]

La temperatura tiene un efecto importante sobre la velocidad de crecimiento de los microorganismos, los coeficientes de rendimiento y sobre su velocidad específica. Habitualmente se recomienda que las variaciones de temperatura del proceso sean menores a los 1,2°C para mantener la temperatura en su valor óptimo. Es posible que algunos procesos sean capaces de soportar estas pequeñas perturbaciones, pero en procesos grandes puede conllevar una pérdida de rendimiento y la parada total del sistema.

### **pH:**

El pH se define como el menos logaritmo de la concentración protones en el medio. Al igual que ocurre con la temperatura, un cambio muy pequeño puede afectar considerablemente el proceso de digestión. Además, los microorganismos metanógenos y acetógenos tienen dos intervalos de pH óptimos diferentes; para los primeros está comprendido entre 7,8 y 8,2 y para los segundos entre 5,5 y 6,5. Por este motivo, al tener que coexistir ambas especies el pH más adecuado es cercano a neutro, entre 6,8 y 7,4 [2]. La neutralidad del pH beneficia la formación de metano, ya que, como se explicará adelante, esta es una etapa bioquímica limitante. Una disminución en el valor del pH suele deberse a una acumulación de compuestos orgánicos volátiles dando

como resultado una formación descontrolada de dióxido de carbono y la acidificación por ácido propiónico del digestor.

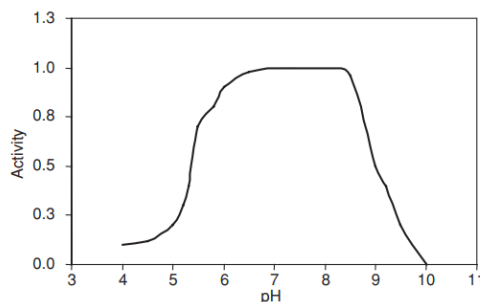
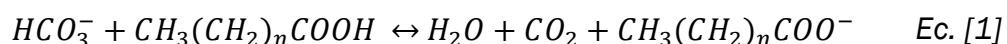
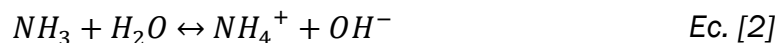


Figura 5 : Influencia del pH en la actividad metanógena [9]

La regulación de este parámetro tiene lugar de manera natural por el sistema tampón de bicarbonato. A medida que disminuye el pH, el  $\text{CO}_2$  generado se disuelve en el medio en su estado eléctricamente neutro. Al disminuir la acidez del medio, el equilibrio se desplaza hacia la formación de ácido carbónico, que se disocia rápidamente para dar lugar a bicarbonato y un protón. El bicarbonato actúa como un potente regulador cuando su concentración es de 2,5- 5 g/L, neutralizando un exceso de ácido a través de la ecuación 1:



El amoníaco también evita una acidificación excesiva, ya que al disminuir el pH se liberan iones hidroxilo junto con amonio:



El control del pH dentro del digestor se puede conseguir añadiendo sustancias químicas básicas como bicarbonato de sodio, carbonato de calcio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Debido a la baja toxicidad, su bajo impacto contaminante y su buena solubilidad, el bicarbonato de sodio es uno de reguladores de pH más utilizados habitualmente.

### Nutrientes

Todo proceso biológico involucra el uso de nutrientes presentes en el medio de cultivo para el crecimiento, mantenimiento y la producción de energía de los microorganismos. Las necesidades de nutrientes suelen ser un reflejo de la composición química del microorganismo [10]. Si se considera una fórmula  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , entonces se necesitan aproximadamente 12 gramos de nitrógeno por 100 gramos de microorganismo, mientras que las necesidades de fósforo suelen ser un quinto o un séptimo de las de nitrógeno. Por un lado, es recomendable que el sustrato alimentado tenga una relación C/N entre 16:1 y 25:1, si es demasiado baja pueden producirse problemas de inhibición por



amoníaco y si es muy alta la biosíntesis de proteínas puede verse impedida. También puede resultar de utilidad conocer las necesidades de estos nutrientes en función de la DQO, siendo entre 5-15 mg/g de DQO para el nitrógeno, 0,8-2,5 mg/g para el fósforo y entre 1-3 mg/g para el azufre [11].

Por otro lado, es imprescindible la presencia de elementos traza como el níquel, cobalto, hierro, selenio o magnesio. El Ni es un elemento indispensable para el crecimiento de los metanógenos y como componente estructural del factor F430 que solo se encuentra en estos microorganismos. El cobalto es indispensable por formar parte de la vitamina B<sub>12</sub> que actúa como catalizador de la etapa de metanogénesis.

### Sustancias inhibitorias

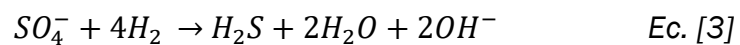
La inhibición del proceso de digestión es debida a la toxicidad de algunas sustancias presentes bien en el sustrato alimentado o bien por subproductos del metabolismo celular. El riesgo de inhibición depende de la concentración de la sustancia inhibitoria, de la composición del sustrato y de la capacidad de adaptación de la comunidad microbiana a la presencia del inhibidor. Generalmente, para procesos anaerobios grandes, si la concentración y el tiempo de exposición al inhibidor es bajo, la posibilidad de inhibición es pequeña.

- Oxígeno: Los microorganismos metanógenos son estrictamente anaerobios, por lo que concentraciones a partir de 0,1 mg/L O<sub>2</sub> provocan inhibición. A pesar de ello, este tipo de inhibición no suele ser un problema ya que los acidógenos son microorganismos facultativos anaerobios, lo que significa que en presencia de oxígeno pueden utilizarlo como aceptor final de electrones y disminuir su concentración en el digestor. En ocasiones dosificar oxígeno de manera controlada puede ayudar a oxidar biológicamente el H<sub>2</sub>S y eliminar este compuesto tóxico del biogás y evita una costosa etapa posterior de desulfuración [12].
- Ácidos orgánicos: Durante el proceso de degradación de la materia orgánica los compuestos más complejos se hidrolizan para dar lugar a compuestos de bajo peso molecular. Entre ellos se pueden encontrar ácidos orgánicos como el acético, propiónico butírico y en menor cantidad isobutírico e isovalérico. Si estos ácidos se acumulan pueden provocar la inhibición de los microorganismos encargados de generar metano. A pH menor de siete la concentración de ácido acético necesaria para inhibir el proceso es de 1000 mg/L [7], en cambio para el ácido propiónico este valor se reduce a tan solo 5 mg/L.





- Amonio y amoniaco: Ambos compuestos pueden formarse durante el proceso de degradación de la materia orgánica que contiene nitrógeno como en el caso de las proteínas o aminoácidos. Concentraciones altas de amoniaco, por encima de 3000 mg/L, pueden tener un efecto tóxico sobre el proceso, que puede agravarse sobre todo si la temperatura es alta y el pH básico puesto que de esa manera se favorece el paso de ion amonio a amoniaco. En cambio, para el amonio pueden tolerarse concentraciones más altas si el inóculo está bien adaptado. La manera más eficaz de evitar la inhibición por amoniaco es manteniendo un pH en torno a la neutralidad.
- Compuestos de azufre: Algunos residuos y efluentes industriales pueden contener una cantidad considerable de compuestos de azufre en forma de sulfatos, sulfuro y sulfuro de hidrógeno. El H<sub>2</sub>S es sin duda el compuesto más peligroso para el proceso anaerobio. Para pH por debajo de siete, el sulfuro de hidrógeno se disuelve en el medio sin disociarse, actuando como una sustancia venenosa para los microorganismos en concentraciones tan bajas como 50 mg/L. Además, puede producirse antes de la etapa de metanogénesis a partir de sulfato:



- Metales pesados: Algunos metales como el Ni, Fe, Co pueden ser tóxicos si su concentración es superior al orden de trazas. Pueden ser eliminados en forma de precipitados de azufre si la concentración de sulfuro está entre 1-2 mg/L. Se considera que el metal pesado más tóxico es el níquel seguido por el cobre. El hierro puede ser beneficioso porque evita la inhibición por presencia de ion sulfuro.

### 1.1.2. Rutas bioquímicas

El proceso de digestión anaerobia se puede describir en cuatro etapas diferenciadas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En cada una de estas etapas participan microorganismos encargados de llevar a cabo una reacción específica, por lo que las condiciones ambientales óptimas son diferentes entre ellos.

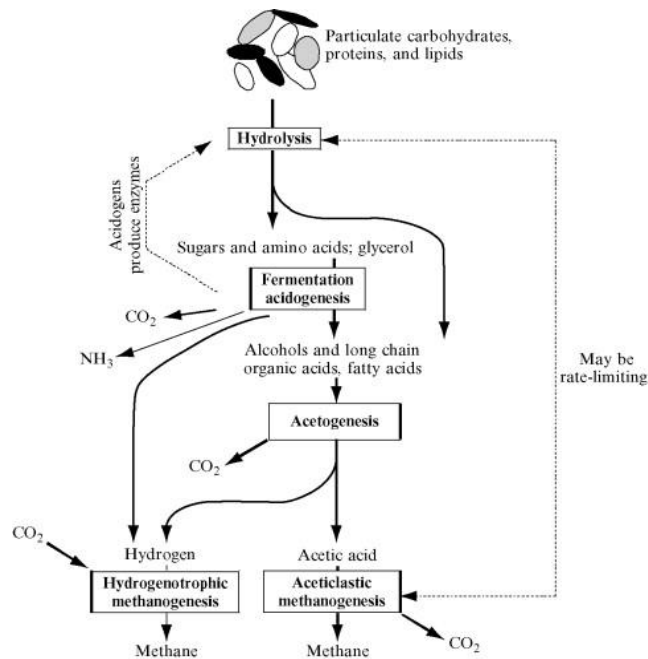


Figura 6: Proceso general de digestión anaerobia [13]

## Hidrólisis

La primera etapa de digestión consiste en la ruptura y solubilización de macromoléculas en sus constituyentes monoméricos. De esta manera los carbohidratos, proteínas y lípidos se convierten en monosacáridos, ácidos nucleicos y ácidos grasos y glicerol respectivamente. Para romper las largas cadenas de las biomoléculas, los microorganismos anaerobios y facultativos se valen de ciertas enzimas que excretan al medio extracelular ya que no pueden aceptar directamente partículas no solubilizadas [3]. Dependiendo del microorganismo que lleve a cabo la hidrólisis la enzima excretada será diferente, pudiendo encontrarse lipasas, proteasas, celulasas y xilasas entre otras. Existen ciertos biopolímeros estructurales como la lignocelulosa cuya degradación es complicada y casi siempre incompleta debido a sus propiedades químicas y físicas. Aun así, existen ciertos materiales lignocelulósicos que pueden ser degradados por hidrolasas con cierto éxito, como la paja [13].

En general, la hidrólisis de los carbohidratos es más rápida y es completada en horas, mientras que para proteínas y lípidos puede tardar días enteros [7]. Por este motivo la hidrólisis es considerada junto con la metanogénesis una etapa limitante en el proceso de producción de biogás.

## Acidogénesis o fermentación

En la segunda etapa, los monosacáridos y aminoácidos producidos en la hidrólisis son transformados en ácidos orgánicos con bajo número de átomos

de carbono, entre uno y cinco, por microorganismos anaerobios y facultativos. También se producen otros compuestos como alcoholes, hidrógeno, dióxido de carbono y amoníaco, este último debido a la fermentación de los aminoácidos. Los ácidos grasos de cadena larga en cambio son transformados durante la etapa posterior de acetogénesis mediante su  $\beta$ -oxidación.

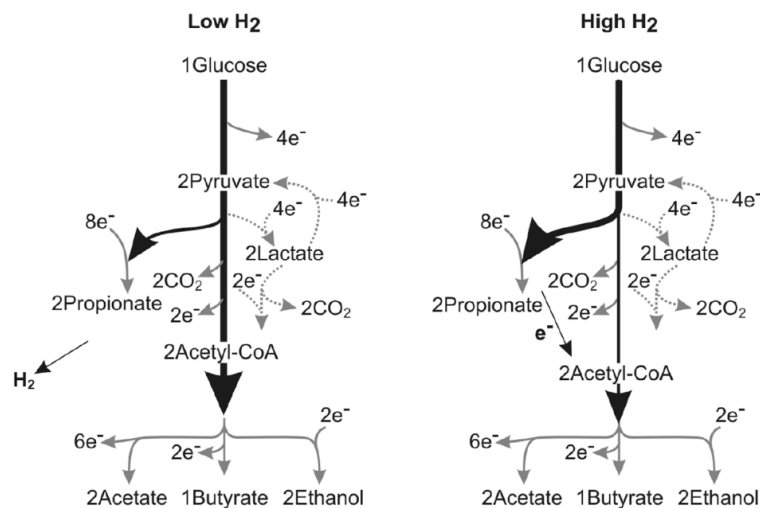


Figura 7: Acidogénesis de la glucosa. Dependencia de la cantidad de hidrógeno. [3]

En el caso de los monosacáridos existen dos rutas metabólicas diferentes. En una ellas, el monosacárido, glucosa principalmente, es degradado para dar lugar a productos con tres átomos de carbono como el propionato o lactato a partir de ácido pirúvico. La otra ruta da lugar a compuestos con un número par de átomos de carbono como el acetato, butirato y etanol con la mediación del acetil coenzima A. Esta última ruta es la más común (figura 7) y es en la que se genera un exceso de electrones que se transfieren a un protón para formar hidrógeno gas.

Tabla 2: Reacciones posibles de acidogénesis de la glucosa [3]

Productos	Reacción	
Acetato	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	Ec. [4]
Butirato	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2CO_2 + 2H_2O$	Ec. [5]
Lactato	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$	Ec. [6]
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$	Ec. [7]



En condiciones estables de operación, el acetato y el hidrógeno son los productos principales que se generan, pero si la presión parcial de hidrógeno es muy alta o el pH toma valores extremos entonces es frecuente encontrar compuestos menos reducidos como el butirato o el propionato.

Los aminoácidos poseen sus propias rutas metabólicas de fermentación. Al ser moléculas que pueden actuar como oxidantes o reductoras es común que en esta etapa experimenten reacciones acopladas de oxidación-reducción. En este tipo de reacción, conocida como fermentación de Stickland, un aminoácido es oxidado al mismo tiempo que otro es reducido [13].

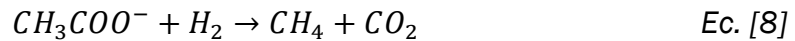
### Acetogénesis

La tercera etapa consiste en la formación de acetato a partir de la oxidación de los ácidos orgánicos como el propiónico y butírico, y el etanol producido durante la acidogénesis y la reducción de  $\text{CO}_2$ . Durante este proceso de oxidación se generan electrones que los microorganismos acetógenos emplean para producir exclusivamente hidrógeno. El aceptor final de electrones es obligatoriamente un protón, nunca un compuesto orgánico de partida como un ácido o un alcohol, debido a esto, los acetógenos son conocidos como anaerobios estrictos. Las reacciones químicas que tienen lugar poseen una energía libre de Gibbs positiva, lo que significa que no son termodinámicamente favorables. Para que las reacciones puedan ocurrir, es necesario que la presión parcial de hidrógeno sea lo más baja posible. En este punto, la simbiosis que existe entre los metanógenos y los acetógenos es crucial para que el proceso pueda transcurrir con normalidad. Para los primeros es necesario que la concentración de hidrogeno sea alta, por lo que a medida que los acetógenos forman hidrógeno los otros lo toman para producir metano.

### Metanogénesis

La cuarta y última etapa de la digestión anaerobia es la formación de metano por parte de arqueas que son estrictamente anaerobias y se pueden encontrar en hábitats donde los aceptores finales de electrones sean escasos, por ejemplo, en los conductos gastrointestinales de los rumiantes y ciertos insectos, aguas termales o sedimentos marinos. La energía libre de todas las reacciones en este punto es negativa, y no necesitan acoplarse a ninguna otra para poder ocurrir con normalidad.

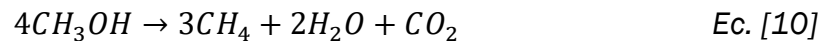
Existen tres tipos de rutas diferentes para producir metano a partir de acetato, dióxido de carbono o compuestos orgánicos metilados de un átomo de carbono [7]. La producción de metano a partir de acetato se denomina metanogénesis acetoclástica y aproximadamente el 70% del metano generado es producido a través de esta vía, mientras que el 30% restante es producido a partir de hidrogeno y dióxido de carbono [14].



El segundo tipo se denomina metanogénesis hidrogenotrófica, en la que el dióxido de carbono es reducido en presencia de hidrógeno:



Finalmente, la tercera ruta es la metanogénesis metilotrófica en la que intervienen compuestos orgánicos como el metanol, metilaminas o el sulfuro de dimetilo:



Estas reacciones transcurren con la mediación de un variado grupo de arqueas entre las que se encuentran especies pertenecientes a diferentes ordenes filogénicos: *Methanosarcinales*, *Methanobacterales*, *Methanomicrobiales*, etc. Algunas de ellas son predominantes en función de la concentración de acetato en el medio. Al ser los únicos microorganismos capaces de llevar a cabo estas reacciones, su ausencia en el medio puede ralentizar la última etapa de la digestión [15].

## 1.2. Tecnología de digestión anaerobia seca. Estado del arte.

### Reactores

La tecnología disponible para los procesos de digestión anaerobia seca es muy variada en cuanto al diseño de biorreactor. Hay empresas especializadas en este tipo de procesos con diseños patentados para conseguir un rendimiento mejorado en la producción de biogás. Es deseable que soporten una alta carga orgánica, que su tiempo de residencia sea bajo y que permitan altas producciones de biogás [16]. El tipo de reactor puede clasificarse en discontinuo o continuo.

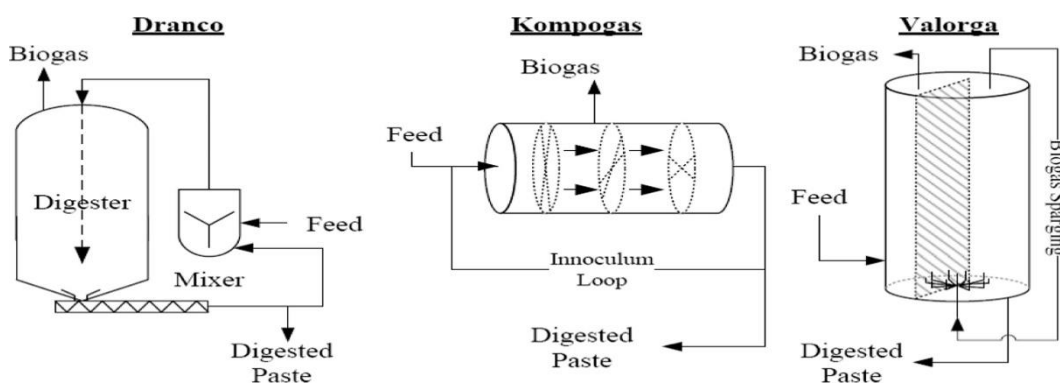


Figura 8: Diferentes digestores de régimen continuo [17]

Los digestores continuos se caracterizan por presentar sistemas de agitación que permitan una adecuada homogeneidad de la mezcla dentro de ellos. De esta manera no hay estratificación de materia orgánica y si el flujo de alimentación se mantiene de manera continua entonces se puede asegurar una producción constante de biogás. Algunos ejemplos de este tipo de reactores son el de la empresa belga Dranco, en el que el digerido se retira por efecto de la gravedad y parte del él se lleva a un mezclador al que llega la alimentación fresca. La capacidad de este sistema puede ir desde 10.000 hasta 70.000 t/año y está diseñado para eliminar la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, alcanzando producciones de 0,21-0,31 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV. El reactor de Kampogas es un cilindro alargado que cuenta en su interior con una serie de agitadores circulares para mezclar adecuadamente la alimentación. Esta última avanza a través del digestor por compresión, siendo el modelo de flujo similar a uno tipo pistón. La capacidad del reactor de la empresa francesa puede oscilar entre 20.000 y 30.000 t/año con producciones de 0,39-0,58 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV. Por último, el digestor Valorga hace uso del propio biogás generado para mezclar la alimentación al reactor. Su

capacidad varía entre 20.000 y 350.000 t/año aunque su producción de metano es ligeramente inferior al del anterior, 0,21-0,31 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV [4].

Una desventaja de los sistemas continuos es que es posible que parte del efluente contenga materia orgánica parcialmente digerida. Para evitar esto, ciertos digestores poseen paredes internas que fuerzan a la materia a pasar por un recorrido diseñado, como ocurre en el digestor Valorga.

Los reactores discontinuos en cambio son mucho más sencillos en cuanto a diseño. En todos ellos se carga la materia orgánica periódicamente y se deja que el proceso de digestión transcurra durante un cierto tiempo, en lo que puede considerarse como un tiempo de residencia. Al finalizar, el digerido es descargado y el proceso se repite de nuevo. Las ventajas de estos reactores es que son robustos, sus necesidades de mantenimiento son bajas y su coste es menor que en los continuos. Sin embargo, también presentan algunas desventajas como por ejemplo una gran variación en la producción de biogás, su calidad y peligro de explosión al vaciarlo [16].

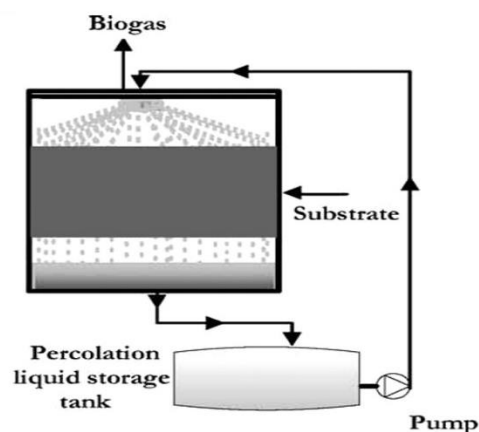


Figura 9: Reactor discontinuo con recirculación de lixiviado [18]

Algunos autores [18] también hacen una distinción entre reactores de una fase y multifase que pueden operar en continuo o discontinuo. En los reactores de una sola fase, las cuatro etapas de la digestión anaerobia transcurren en un único reactor con el inconveniente de que deben satisfacerse las condiciones óptimas para todos los microorganismos al mismo tiempo. Los reactores mostrados en la Figura 8: Diferentes digestores de régimen continuo son de una sola fase.

En los de tipo multifase suele haber dos reactores separados, en el primero transcurren las etapas de hidrólisis y acidogénesis a un pH ligeramente ácido. En el segundo reactor tienen lugar las etapas de acetogénesis y metanogénesis a un pH neutro. Con este diseño se consiguen rendimientos en la producción

mucho mejores, siendo más caros en contrapartida y precisar de un mantenimiento continuado.

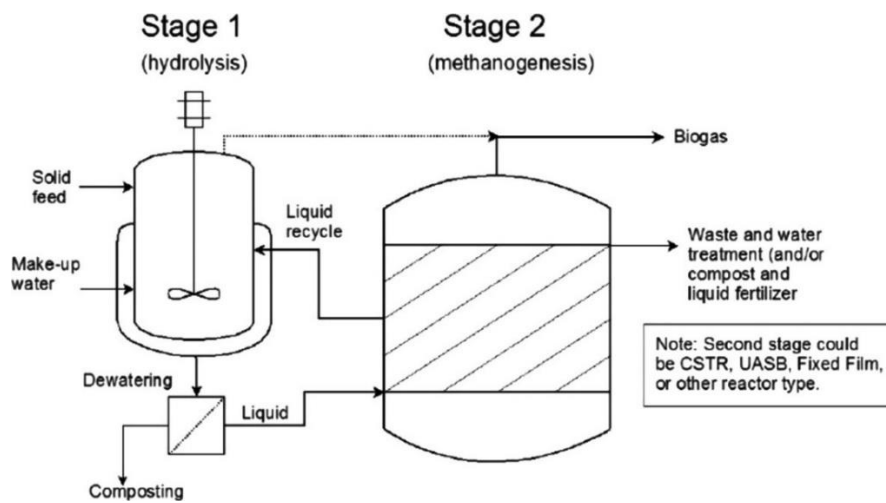


Figura 10: Digestor de dos fases [18]

### Otros tipos de reactores

- RCTA: El reactor continuo de tanque agitado consta de un sistema de agitación que pone en contacto a los microorganismos con el sustrato. La agitación mecánica provoca cierta turbulencia que mejora la transferencia de materia y evita que los sólidos de la alimentación queden sedimentados en el fondo, pero también limita la producción de biogás puesto que si la velocidad de agitación es demasiado alta puede provocar la disrupción de las células. Una velocidad de agitación adecuada está en torno a las 50 rpm [19].
- Reactor de lecho fluidizado: En estos reactores el flujo ascendente de un fluido provoca que partículas muy pequeñas de un determinado material como alúmina queden suspendidas en el interior sin ser arrastradas. Las partículas ayudan a que los microorganismos intercambien fácilmente materia con el sustrato ya que en estos reactores la resistencia a su transferencia es baja. Están indicados para el tratamiento de materia suspendida o soluble muy biodegradable.
- Reactor UASB: Se trata de otro reactor de flujo ascendente pero que tiene la particularidad de estar cargado en su parte baja de un lodo muy denso y de fácil sedimentación formado por gránulos de microorganismos que se adhieren entre sí. Cuando se pone en contacto con el sustrato comienza el proceso de digestión, formándose biogás que es evacuado por la parte superior del sistema. Son comúnmente





utilizados para el tratamiento de aguas residuales y tienen la ventaja de ser compactos, simples y no demasiado caros [16].

### **Codigestión**

El proceso de digestión anaerobia puede presentar algunas limitaciones ligadas al sustrato empleado. Los residuos ganaderos como estiércol o purines contienen una baja cantidad de DQO y mucho nitrógeno que pueden provocar la inhibición del proceso. La fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos suelen contener otros materiales de origen no orgánico y no es posible tratarlos convenientemente, además la concentración de metales pesados puede ser lo suficientemente alta como para ser tóxica para los microorganismos. La producción de residuos y subproductos agrícolas presenta la desventaja de ser fluctuante debido a la estacionalidad, lo que podría comprometer su disponibilidad como un sustrato accesible [20]. En ocasiones debido a la carencia de algún nutriente en el sustrato o su pobre accesibilidad es necesario incorporar al proceso un cosustrato, dando lugar a lo que se denomina codigestión.

El interés por la digestión de dos o más sustratos conjuntamente está fundamentado en el hecho de que se pueden conseguir mejores rendimientos en la producción de metano y por lo tanto mejorar la viabilidad económica de las plantas de digestión anaerobia. En un primer momento se buscaba que los sustratos elegidos tuvieran una sinergia positiva, como, por ejemplo, diluir la concentración de metales pesados o sustancias inhibitorias, amortiguar la carencia de un determinado nutriente y conseguir una humedad adecuada de la mezcla. De esta forma es posible que la producción de metano sea superior a la suma de las producciones de cada sustrato digerido por separado.

Actualmente se busca la aplicabilidad de la codigestion en procesos industriales, por lo que se utilizan toda clase de mezclas sin entrar a valorar la sinergia de los sustratos, que tiene un menor impacto en la producción de metano que un aumento en la carga orgánica. Un criterio muy utilizado para seleccionar un cosustrato es el coste de su transporte desde el lugar en el que se genera hasta la planta de codigestión. Por ello en muchas ocasiones se decide construir una planta centralizada que recoja los residuos de varias granjas de los alrededores junto con residuos urbanos e industriales. Otra opción existente es construir la planta de codigestion en la propia granja para utilizar estiércol como sustrato principal y como cosustrato residuos agrícolas. El año 2013 Alemania era el país líder en Europa en la construcción de estas plantas de codigestion en granjas, con cerca de 4000 instalaciones operativas. Italia en el mismo año poseía menos de la mitad que Alemania, con solo 500 plantas.

En el caso de los residuos animales el cosustrato más abundante suele ser el estiércol, principalmente de cerdo y vaca, que se ha convertido en una materia prima rentable para la digestión anaerobia en el medio rural. El problema que presenta el estiércol es una baja relación carbono nitrógeno que puede provocar inhibición del proceso por amoníaco si no se controla el pH, por ese motivo la solución pasa por emplear un cosustrato con una relación C/N alta y de alta biodegradabilidad. Los cosustratos más habituales son de origen agroindustrial, fango de depuradora, glicerol, lactosuero, y residuos de almazara. La mejora en la producción de metano es notable, consiguiéndose productividades de metano mayores que en monodigestión, por ejemplo, una mezcla 90:10 de estiércol de vaca/glicerol consiguió una productividad de 0,83 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV y otra mezcla 96:4 estiércol de vaca/glicerol 0,78 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV [20].

El fango de depuradoras utilizado comúnmente como cosustrato principal debido a gran cantidad que se genera durante el proceso de tratamiento de aguas residuales. El fango tiene ciertas características que lo hacen adecuado como cosustrato, entre ellas su baja carga orgánica y su bajo ratio C/N. Debido también a su capacidad de taponamiento de pH se convierte en un residuo ideal para ser tratado junto con materia orgánica muy biodegradable y con baja alcalinidad. Además, al tratarse de un residuo acuoso con una baja concentración de sólidos puede ayudar a diluir ciertos componentes tóxicos para los microorganismos como metales pesados o patógenos. Algunas mezclas con otros residuos como grasas/aceites o la fracción orgánica de residuos urbanos presentan una buena producción de metano. Así, una mezcla 40:60 de fango/grasas produce 0,49 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV y otra codigestion 80:20 fango/fracción orgánica de RSU produce 0,6 m<sup>3</sup>/kg SV de biogás.

Tabla 3: Características de distintos cosustratos. FORM (fracción orgánica de residuos municipales) [21]

	Residuos ganaderos	Lodos depuración	FORM	Residuos industria alimentaria
Micro y macronutrientes	↑	↑	↓	↓
Relación C/N	↓	↑ ↓	↑	↑
Capacidad tampón (alcalinidad)	↑		↓	↓
Materia orgánica biodegradable	↓	↑ ↓	↑	↑

## Pretratamientos

En los procesos de digestión anaerobia es posible realizar diversos pretratamientos previos a la introducción de la materia orgánica al digestor. La razón por la que se decide pretratar un sustrato tiene que ver con su composición. Si contiene compuestos de difícil degradación como materiales lignocelulósicos, puede ralentizar el proceso de hidrólisis de la materia. En particular la lignina, que constituye la parte más rígida del tejido vegetal, es capaz de soportar el ataque de las hidrolasas. Algunas proteínas fibrosas que no se solubilizan como es el caso de la queratina, cuya estructura alargada con enlaces disulfuro y puentes de hidrógeno dificulta su degradación en aminoácidos, requieren tratamientos de tipo químico para romper estos enlaces.

Los pretratamientos tienen como objetivo facilitar el acceso de los microorganismos al sustrato que pueden degradar, reducir el tamaño de la materia, incrementar su solubilización y degradabilidad y eliminar posibles compuestos inhibitorios. Aquí no se hablará con detalle de todos los pretratamientos posibles, solamente se mostrarán las diferentes posibilidades que existen:

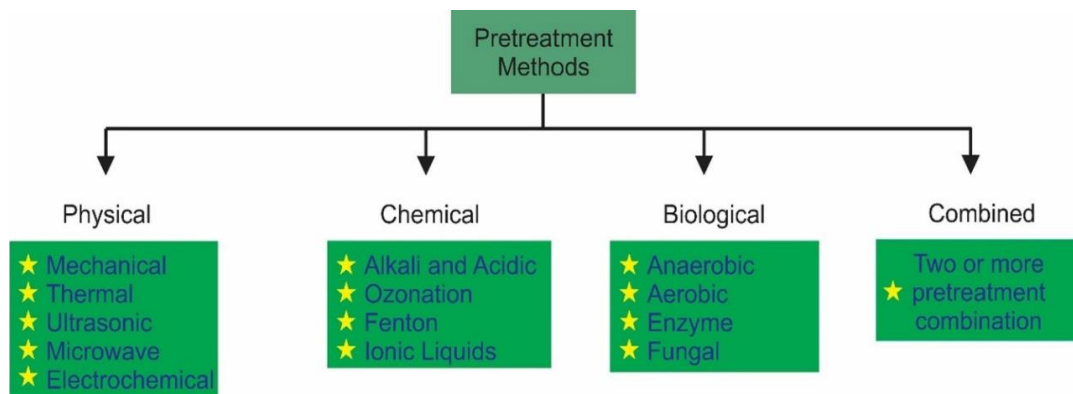


Figura 11: Posibles pretratamientos de la biomasa orgánica [22]

Los pretratamientos físicos están basados en la ruptura del material por medios mecánicos hasta alcanzar un tamaño adecuado de partícula que favorezca la interacción entre el sustrato y el microorganismo. La tecnología aplicada para el pretratamiento físico incluye el uso de aparatos mecánicos, como el molino de bolas, ultrasonidos, microondas o el uso de temperaturas altas que favorezcan la hidrólisis de la materia.

Los pretratamientos químicos se basan en la acción de compuestos químicos al sustrato para eliminar estructuras complejas y de baja biodegradabilidad. Los pretratamientos alcalinos y ácidos consisten como su nombre indica en la adición de un compuesto básico o ácido respectivamente. La ozonización es un proceso que hace uso del ozono, que actúa como un fuerte oxidante de la



materia orgánica, El proceso Fenton se basa también en la oxidación de la materia orgánica, pero de un modo distinto ya que los reactivos empleados son  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que a pH ácido oxidan fuertemente la materia orgánica por liberación de iones hidroxilo.

Por último los pretratamientos biológicos se basan en la incorporación exógena de microorganismo que facilitan la degradación de materiales insolubles y poco biodegradables. En algunos casos se busca la proliferación de microorganismo aerobios mediante la aireación del sustrato, que resulta en una mejora del proceso de hidrólisis. Es posible también pretratar el sustrato mediante una digestión anaerobia termófila o añadir externamente enzimas como hidrolasas, proteasas y nucleasas para facilitar el proceso.

### 1.2.1. Aplicaciones

Tal y como se comentó al principio de la introducción la digestión anaerobia da lugar a la producción de biogás y un residuo semisólido llamado digerido.

#### 1.2.1.1. Digerido

El principal uso del digerido está destinado a su aplicación como fertilizante agrícola. En España el uso de este tipo de fertilizante está regulado por el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio donde no aparece como un fertilizante de aplicación directa, sino que, para realizar un abono orgánico, órgano-mineral o una enmienda orgánica puede utilizarse el digerido producido por el tratamiento anaerobio de residuos orgánicos y de residuos animales y vegetales, según aparece recogido en el Anexo IV apartado 19 "*Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos*". En este Real Decreto se recogen las características biológicas y químicas que deben cumplir estos fertilizantes para que su uso sobre suelos agrícolas sea adecuado.

Generalmente el digerido producido tiene una gran cantidad de agua y una concentración de sólidos relativamente baja. Los problemas de manejo y transporte que pueden derivarse de ello hacen necesario una etapa de acondicionamiento previa para obtener un producto más concentrado. Dependiendo de la viabilidad económica de la planta pueden plantearse varias opciones [23]:

- Separación sólido-líquido: El digerido bruto se centrifuga mediante un tornillo-prensa o con una centrifuga obteniéndose una fracción líquida con un máximo de 5% de sólidos totales y otra fase sólida con un porcentaje de sólidos totales de entre 20-30%. La concentración de nutrientes se mantiene constante en ambas fases, aunque en la fase sólida suele quedar más fósforo retenido y en la líquida puede encontrarse mayor cantidad de nitrógeno y potasio [24]

- Recuperación de nutrientes: En ocasiones después de realizar una separación sólido líquido, la fracción líquida es sometida a un proceso de stripping y absorción para eliminar parte del contenido en nitrógeno en forma de una sal de amonio. Se puede llevar a cabo también una precipitación conjunta del nitrógeno amoniacal y del fósforo mediante el uso de óxido de magnesio, que da lugar a la formación de estruvita, un componente útil en la formulación de fertilizantes agrícolas.
- Nitrificación-desnitrificación: Consiste en la transformación biológica del nitrógeno amoniacal en nitrógeno que se lleva a cabo en dos reactores separados. En el primero tiene lugar el proceso de desnitrificación por el que el nitrato se reduce hasta obtener nitrógeno gas. En el segundo se lleva a cabo la nitrificación del amonio para obtener nitrato. El proceso de nitrificación es anóxico mientras que el de desnitrificación es aerobio.

Según la bibliografía consultada, puede considerarse una composición aproximada de cada una de las fracciones del digerido, si el sustrato es de origen animal o vegetal, como la que se muestra en la tabla 4:

Tabla 4: Composición típica de la fase líquida y sólida del digerido [24]

	<b>Fracción líquida digerido</b>	<b>Fracción sólida del digerido</b>
<b>Materia seca (%)</b>	4,5-6,6	19,3-24,7
<b>Materia seca orgánica (% MS)</b>	-	40-86
<b>Total N (% MS)</b>	7,7-9,2	2,2-3,0
<b>Total N (g Kg<sup>-1</sup> MH)</b>	4,0-5,1	4,6-6,5
<b>Total NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (g Kg<sup>-1</sup> MH)</b>	1,8-3,0	2,6-2,7
<b>Total C (% MS)</b>	48	39,6-40,0
<b>C:N ratio</b>	3,7-4,8	11,2-19,3
<b>Total P (% MS)</b>	0,4-0,7	1,9
<b>Total P (g Kg<sup>-1</sup> MH)</b>	0,7-1,0	2,0-2,5
<b>Total K (% MS)</b>	3,9	3,6
<b>Total K (g Kg<sup>-1</sup> MH)</b>	3,5-5,2	3,4-4,8
<b>Total Mg (% MS)</b>	-	0,2-0,4
<b>pH</b>	7,9	8,5

MS= Materia seca, MH= materia húmeda

El uso del digerido sobre suelos agrícolas tiene un impacto positivo sobre todo en el crecimiento de vegetales. La liberación de nitrógeno a corto plazo es



similar o mayor a la de fertilizantes de uso comercial a temperaturas relativamente bajas, de entre 6 y 18°C, lo que lo hace ideal para fertilizar cultivos vegetales con un corto periodo de crecimiento y que requieran una alta cantidad de nitrógeno. La mayor parte del nitrógeno aportado por el digerido es en forma de amonio y en formas orgánicas como grupos amino y amida. Cabe mencionar que la parte líquida del digerido otorga un rendimiento de crecimiento mayor que la parte sólida, la cual está más indicada para abonar tierra arable debido a su alto contenido en nitrógeno y fósforo.

También se han planteado otras opciones que faciliten el transporte del digerido, como secarlo o usarlo para compostaje. El problema de esta opción es que durante el proceso de secado parte del nitrógeno puede perderse en forma de amoníaco, disminuyendo así su potencial fertilizante. Durante el proceso de compostaje también se pierde una cantidad sustancial de nitrógeno en forma de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{N}_2\text{O}$ , siendo este último un gas con un importante efecto invernadero, con un potencial de calentamiento global 265 veces mayor que el  $\text{CO}_2$ . La pérdida de nitrógeno provoca una disminución de los nutrientes que pueden ser aprovechados por las plantas, que a su vez reduce la fertilidad a largo plazo del suelo. Por esta razón es recomendable que la fracción sólida sea utilizada como fertilizante en lugar de ser almacenada durante un periodo de tiempo largo [24].

### 1.2.1.2. Biogás

El biogás es el producto gaseoso de la digestión anaerobia. Consiste en una mezcla mayoritaria de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , aunque puede contener otras impurezas como nitrógeno, oxígeno, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco y siloxanos entre otros. Un biogás que contenga un porcentaje en metano superior al 45% es inflamable. En la tabla 5 se recogen las características de este gas. Tanto el sustrato como el esquema de proceso de la planta juegan un papel importante en la cantidad de gases diferentes al metano que puede contener el biogás. Una gran cantidad de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  o vapor de agua son causantes de una elevada corrosión de los equipos o en el caso del sulfuro de hidrógeno ser altamente tóxico. Los siloxanos derivan de la sílice, siendo compuestos de alta masa molecular y muy abrasivos, capaces de dañar motores. El  $\text{NH}_3$  y el  $\text{N}_2$  pueden incrementar las propiedades antidetonantes de los motores de combustión [7].

Por lo general interesa que la cantidad de metano sea alta, para obtener un biogás rico en metano se conocen ciertos factores que ayudan a aumentar el porcentaje de este gas; los sustratos con ácidos grasos de cadena larga mejoran la calidad del biogás siempre que el pH no sea demasiado ácido, una presión y un nivel de agua elevados provoca una mayor solubilización del  $\text{CO}_2$  en agua y una menor cantidad de este en la fase gas.



Tabla 5: Características físicas y químicas del biogás [7].

<b>Composición</b>	<b>55-70% CH4 30-45% CO2 Trazas de otros gases</b>
<b>Contenido energético</b>	6-6,5 kWh/m <sup>3</sup>
<b>Equivalente a combustible</b>	0,6-0,65 L petróleo/m <sup>3</sup> biogás
<b>Límite de inflamabilidad</b>	6-12% biogás en aire
<b>Temperatura de ignición</b>	650-750°C
<b>Presión crítica</b>	75-89 bar
<b>Temperatura crítica</b>	-82,5°C
<b>Densidad (0°C 1 atm)</b>	1,2 kg/m <sup>3</sup>
<b>Olor</b>	Inodoro (desulfurizado)
<b>Masa molar</b>	16,043 kg/kmol

Debido a los actuales retos y consecuencias derivados del cambio climático el uso del biogás como energía renovable está cobrando un gran impulso en las últimas décadas. Estados Unidos y la Unión Europea son los principales productores de biogás, creciendo de una manera notable en esta última; en el año 2005 la energía producida a partir de biogás fue de 167 PJ (Petajulios) mientras que en el 2015 alcanzó la cifra de 654 PJ con una producción de 18 millones de metros cúbicos de metano equivalente, la mitad de la producción mundial [25]. El objetivo en la Unión Europea no solamente es aprovechar el biogás para la generación de electricidad sino además su contenido energético para generar calor en sistemas de cogeneración. En el año 2015 se produjeron 26,6 PJ de calor de esta forma. Los usos más habituales del biogás están destinados a la generación de electricidad, calor o como biocombustible para vehículos.

Según Eurostat, en el año 2019 la generación de biogás ha llegado hasta 704,4 PJ en Europa, habiendo producido España 10,9 PJ, muy por debajo de otros países como Francia (40,9 PJ), Alemania (316 PJ) o Italia (84 PJ). El número de plantas biogás de todo tipo alcanzó la cifra de 17.783 en el año 2017 en Europa, con Alemania a la cabeza con el mayor número de instalaciones de este tipo, 10.971. En el mismo año España poseía solamente 204 plantas para la producción de biogás.

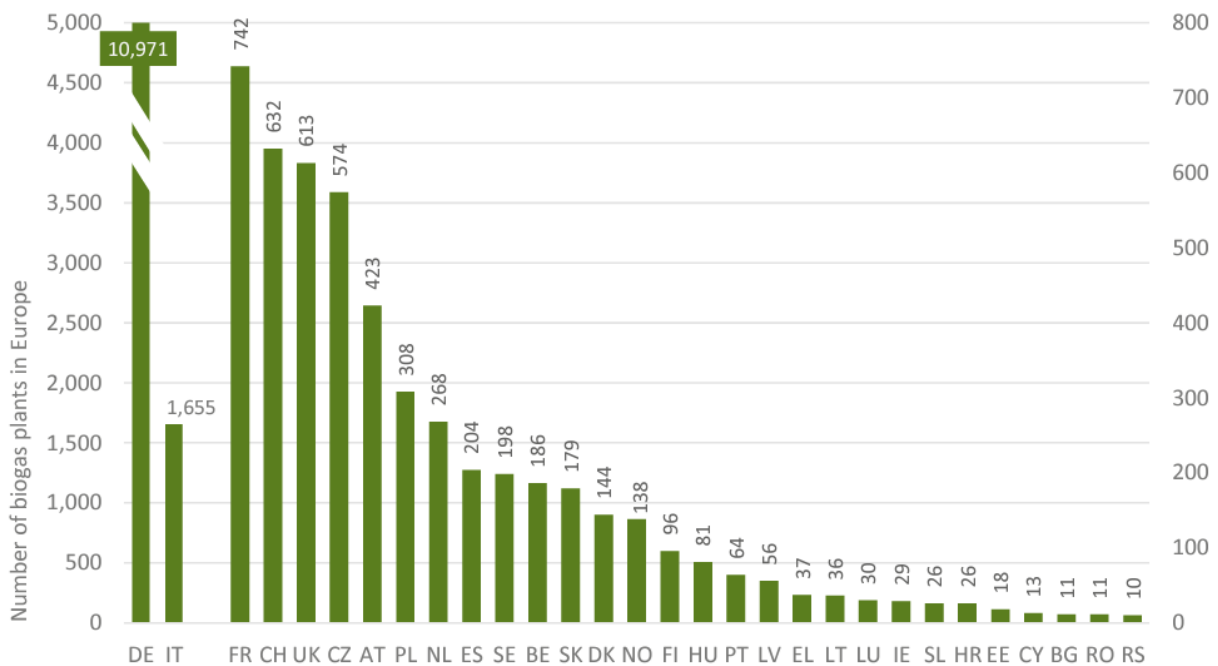


Gráfico 1: Número de plantas de biogás en la UE por país [26]

En el ámbito de la energía eléctrica, la potencia eléctrica instalada para el biogás ha aumentado desde 3 GW a 10 GW desde el 2005 hasta el 2015, siendo el biocombustible con un aumento más notable del sector. En términos de calor el cambio también ha sido positivo, con un aumento de 26 PJ en 2005 hasta 127 PJ en 2015. Por otro, el upgrading de biogás para producir biometano se encuentra en auge debido a una mejora de esta tecnología, los bajos rendimientos económicos para la generación de electricidad y la posibilidad de utilizar el biometano en vehículos de transporte. La producción de biometano alcanzó los 160 millones de m<sup>3</sup> en Europa, con Alemania de nuevo como máximo productor con 116 millones de m<sup>3</sup>. El número de plantas dedicadas a la conversión de biogás a biometano era de 540 en el año 2017, España poseía únicamente una en Madrid, hoy en día existen dos instalaciones en la capital, Valdemingomez y Butarque, sin embargo, su producción no es significativa comparada con la de otros países de nuestro entorno. Como se ha dicho, el biometano puede ser utilizado como combustible en motores de combustión convencionales y en instalaciones de compresión de gas natural y licuefacción de gas natural. En el transporte público y en algunos vehículos que funcionen con gas natural, el biometano encuentra su aplicación como combustible. El biometano licuado es más apropiado para motores de gran potencia [25]. En el año 2015 se cifraba en 160 millones de m<sup>3</sup> el uso del biometano como combustible en transporte.



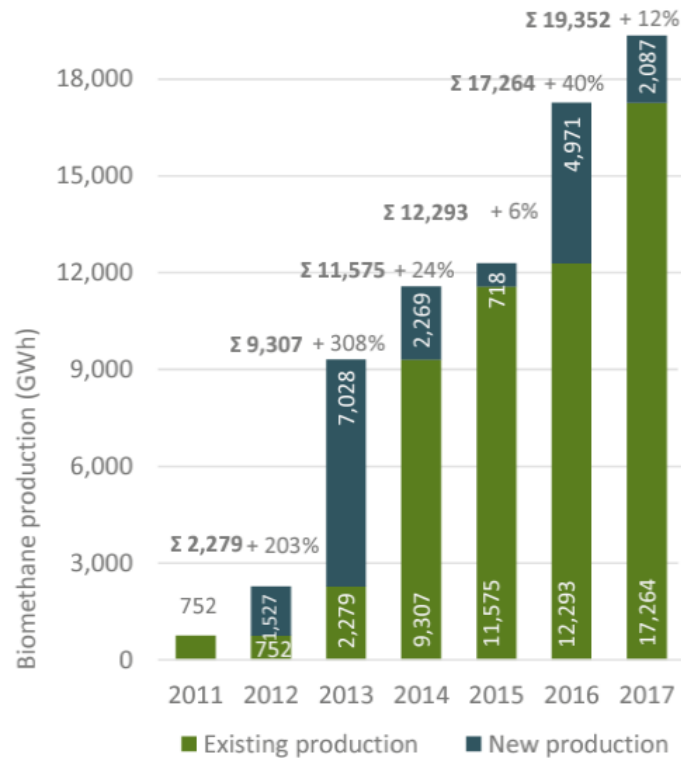


Gráfico 2 Producción de biometano en Europa [26]

### 1.2.2. Determinación del potencial bioquímico de metano

El objetivo del ensayo BMP es determinar la máxima cantidad de metano que puede producir un sustrato vía digestión anaerobia. Consiste en digerir un sustrato que resulte de interés a una temperatura adecuada en presencia de un inóculo biológicamente activo, que contiene los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica para obtener biogás. Este tipo de ensayos pertenece a los comúnmente llamados batch o discontinuos, es decir, los parámetros del proceso varían con el tiempo. La ventaja que ofrece este tipo de ensayos es que permite conocer la cantidad de residuo que puede ser degradado en condiciones anaerobias y cuantificar la demanda química de oxígeno que es transformada en metano durante el proceso. Para evaluar la cantidad de metano que produce un determinado sustrato hay que tener en cuenta la actividad endógena del inóculo; los propios microorganismos son capaces de generar metano en ausencia de otras fuentes de carbono por lo que es necesario restar esa cantidad a lo generado por un sustrato. Conociendo la producción neta de metano que produce un sustrato mediante ensayo BMP, puede asegurarse que la producción que alcance un digester en condiciones



de operación nunca excederá el valor obtenido en el ensayo BMP. Si la producción de metano de un digestor es superior, entonces se debe a errores en el ensayo BMP o mediciones incorrectas del sistema continuo [27]. A parte de poder determinar el potencial metanogénico también resulta de utilidad para realizar estudios cinéticos sobre la biodegradabilidad del sustrato elegido.

El problema principal de este ensayo es la disparidad de criterios y metodologías aplicadas para llevarlo a cabo a pesar de la existencia de diversas normas de estandarización como ISO 11734, ISO 14853 e ISO 15985. La razón de esta disparidad se debe a que estas normas no establecen claramente los parámetros que deben considerarse para el desarrollo del ensayo. Como consecuencia la reproducibilidad entre laboratorios en la medida del BMP para un mismo sustrato es muy baja, con diferencias que exceden un factor de dos en muchos casos [28]. Para solucionar este problema, en el año 2015 investigadores de todo el mundo se dieron cita en la ciudad suiza de Leysin donde acordaron establecer unas normas generales, que fueron publicadas en el 2016, para la validación de los resultados BMP y dieron algunas recomendaciones sobre algunos parámetros clave para la realización del ensayo, como las características del inóculo, toma y almacenamiento del sustrato, toma de datos, análisis previos, etc. Sin embargo, al aplicar los nuevos criterios a 62 ensayos BMP se observó que solo 16 de ellos cumplían el criterio de validación, rechazándose de media el 73% de los ensayos. En el año 2018 una segunda conferencia permitió refinar estos criterios, publicados en 2020, para aumentar su fiabilidad y reproducibilidad, haciendo que la variabilidad de los resultados se redujera notablemente. Con los criterios del 2016, la desviación estándar relativa llegaba a valores del 14% y el rango relativo al 55% mientras que con los criterios del 2020 la desviación se reduce hasta el 8% y el rango relativo al 25%. Por último, el número de ensayos rechazados era mucho menor, con el 55% del total [29]. A continuación, se enumeran las características y criterios de validación del ensayo.

- **Réplicas:** Todas las muestras deben hacerse por triplicado.
- **Grupo de control:** Blancos y celulosa microcristalina.
- **Duración del ensayo BMP:** Finalización cuando la producción neta diaria sea menor al 1% del volumen de metano acumulado durante tres días consecutivos, restando la contribución del inóculo.
- **Expresión del BMP:** El resultado del BMP debe darse en volumen de metano seco en condiciones normales (273,15 K y 101.33 kPa) por unidad de sólidos volátiles añadidos, con las unidades  $\text{NLCH}_4 \text{ kgSV}^{-1}$
- **Forma de cálculo del BMP:** El valor del BMP se calcula restando la producción media de metano de los blancos a la producción bruta de metano del sustrato.



- **Cálculo de la desviación estándar del BMP:** Para el cálculo de la desviación estándar del BMP del sustrato y del grupo de control, debe tenerse en cuenta la desviación estándar de los blancos.
- **Criterio de validación 1:** Solo si la desviación estándar relativa del blanco o el grupo de control es  $<5\%$  los resultados pueden validarse. Puede eliminarse un valor atípico después de aplicar un test estadístico.
- **Criterio de validación 2:** Solo si la desviación estándar relativa de un sustrato homogéneo o heterogéneo es  $<5\%$  y  $< 10\%$  respectivamente, los resultados pueden ser validados. Puede eliminarse un valor atípico después de aplicar un test estadístico.
- **Criterio de validación 3:** Solo si el valor BMP del grupo de control esta entre el 85 y 100% del valor teórico (para celulosa entre 352  $\text{NLCH}_4 \text{ kgSV}^{-1}$  y 414  $\text{NLCH}_4 \text{ kgSV}^{-1}$ ), los resultados pueden validarse [29].

En cuanto a las recomendaciones que se hacen para conseguir validar un ensayo BMP pueden considerarse las siguientes:

### Inóculo

El inóculo debe ser extraído de un digestor anaerobio que opere en estado estacionario a una temperatura mesófila o termófila, dependiendo de la temperatura de operación así deberá llevarse a cabo el ensayo. El fango producido en depuradoras o el digerido proveniente de materia orgánica como estiércoles pueden ser utilizados como inóculo. Para reducir la duración del ensayo es posible emplear un inóculo que este adaptado especialmente al sustrato o bien mezclar inóculos procedentes de diferentes tratamientos. Antes de usar un fango es conveniente conocer su pH (7-8,5), contenido en ácidos grasos volátiles ( $<1,0 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{L}}$ ), amonio ( $< 2.5 \text{ g}_{\text{NH}_4} \text{ L}^{-1}$ ) y alcalinidad ( $> 3 \text{ g}_{\text{CaCO}_3} \text{ L}^{-1}$ ) y si es posible utilizarlo directamente después de ser recogido. Por último, su actividad endógena debería ser lo más baja posible. En general la producción neta de metano de los blancos no debería ser mayor del 20% de la producción del sustrato+inóculo. Si no es así, es necesario incubarlo durante menos de cinco días a la temperatura de ensayo para consumir completamente la materia biodegradable que contenga. No es recomendable almacenar el inóculo a temperaturas bajas a excepción del fango anaerobio de los reactores UASB.

### Sustrato

El sustrato de estudio debe ser tomado de una mezcla representativa del material a digerir en una planta a gran escala. Es recomendable realizar una descripción detallada de la matriz de la muestra antes de su uso y tomar fotografías del sustrato. Por otro lado, la muestra de sustrato debe ser lo más



reciente posible, aunque si se almacena debe hacerse a una temperatura de 4°C y no por más de cinco días para evitar pérdidas de amonio o compuestos orgánicos volátiles. Si se trata de materia demasiado grande puede reducirse su tamaño hasta alcanzar unas dimensiones adecuadas, pero es importante que durante esta reducción de tamaño la muestra no se caliente excesivamente, ya que resulta en una pérdida de materia orgánica volátil. Finalmente, la determinación de los sólidos volátiles y sólidos totales es necesaria para preparar el ensayo y dar los resultados normalizados. Otros análisis que pueden resultar de interés incluyen la determinación de amonio, nitrógeno Kjeldahl, pH, ácidos grasos volátiles para prever posibles inhibiciones durante la digestión del sustrato. La DQO del sustrato debe ser analizada de cara a estimar la producción de metano.

### **Preparación del ensayo**

Los recipientes en los que se llevar a cabo el ensayo dependen en gran medida de la heterogeneidad del sustrato; si este es muy heterogéneo con una matriz compleja entonces los recipientes grandes (0,5L – 2L) son más adecuados para su digestión. En cambio, si el sustrato es homogéneo, lo ideal es utilizar un volumen más reducido (0,1L). Para conseguir resultados reproducibles, el volumen de trabajo, es decir el volumen ocupado por la mezcla sustrato-inóculo-agua, no debe sobrepasar los 0,5 L. Los recipientes deben cerrarse con un septum de goma y procurar que no haya fugas de gas, de lo contrario el ensayo no tiene validez. Después de cerrarse, el aire que queda retenido en el interior debe ser purgado con una mezcla de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> para no afectar a la alcalinidad del medio. Por último, la relación sustrato inóculo (S/I) debe tomar un valor comprendido entre 0,5 y 0,25; si el sustrato es muy biodegradable este valor debe ser cercano a 0,25, en cambio si el sustrato contiene materiales de difícil degradación puede emplearse un ratio de 1 [28].

## **1.3. Sustratos de interés en Castilla y León**

Como se ha venido explicando a lo largo del trabajo, los sustratos que pueden ser degradados mediante digestión anaerobia son muy variados, pero resulta de interés utilizar como sustratos aquellos residuos procedentes de la agricultura y de la ganadería puesto que en muchas ocasiones no existe una manera adecuada de tratarlos y como consecuencia pueden tener un impacto negativo sobre el medioambiente. La generación de residuos ganaderos y agrícola alcanza cifras muy elevadas, especialmente en regiones en las que el sector primario posea una importante actividad económica, como es el caso de Castilla y León. Actualmente España es capaz de producir una cantidad estimada de 1700 ktep de biogás al año, que cubren el 7% de las necesidades



de consumo de gas natural. El papel que Castilla y León puede desempeñar en relación con la generación de biogás puede ser muy importante ya que puede concentrar hasta un 17% del potencial total de biogás en nuestro país [30]. Es por esta razón que en el estudio se hayan elegido seis sustratos de agroganaderos; purines de cerdo blanco, ibérico y vaca, gallinaza, remolacha y residuos vegetales procedentes del tratamiento de la remolacha. El séptimo sustrato utilizado es fango mixto procedente de la EDAR de Valladolid. Las principales características de estos sustratos son su heterogeneidad en el caso de la gallinaza y los residuos vegetales y su alto potencial metanogénico en el caso de los purines.

### 1.3.1. Potencial de generación de biogás

Para ofrecer una idea de la cantidad de residuos que se generan solamente en Castilla y León se recoge en la tabla 6 el número de cabezas de ganado y las producciones totales al año:

Tabla 6: Número de cabezas de ganado y producción de residuos asociada. Elaboración propia

	Número de cabezas por tipo ganadero	Producción (t/año)
<b>Cerdo ibérico</b>	530.565	1.326.413
<b>Cerdo blanco</b>	2.659.903	5.456.180
<b>Gallina</b>	7.259.295	464.594
<b>Vaca</b>	93.814	1.951.331

Los datos sobre el número de cabezas de ganado pueden consultarse en la página web de la Junta de Castilla y León [31] y en la del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación [32], donde las cifras vienen desglosadas en función del peso, uso en función del consumo humano o edad del animal. En concreto para el cerdo blanco y el ibérico solamente se han tenido en cuenta los ejemplares de cebo, para las gallinas solo las ponedoras de tipo intensivo y para la vaca las productoras de leche. La producción de residuos se ha calculado teniendo en cuenta los valores típicos de producción de cada animal que pueden encontrarse en el BOCyL 130/2020 de 30 de junio de 2020 en la tabla VI del mismo documento. En él se especifica que estos residuos son deyecciones ganaderas entendidas como “Excreciones sólidas o líquidas de las especies ganaderas solas o mezcladas con la cama” [33].

En el caso de la remolacha la producción de este vegetal alcanzó un valor de 2.010.352 t/año con 21.179 hectáreas dedicadas a su cultivo de regadío en el 2019. Los residuos vegetales derivados de la remolacha no están cuantificados en las bases de datos del Ministerio ni de la Junta, pero puede hacerse una estimación con un valor obtenido de la bibliografía. Teniendo en cuenta la generación de 0,3 kg de residuo/kg de remolacha [34] la producción de residuos vegetales puede ser de 603.105 t/año. Finalmente, la producción del fango de depuradora en toda la comunidad asciende a 65.458 t/año [35].

### 1.3.2. Producciones típicas de metano de los sustratos disponibles

La producción de metano de los sustratos depende de su composición, lugar de origen, alimentación del animal, dilución, etc. Aquí se presenta una tabla con las producciones típicas encontrada en bibliografía:

Tabla 7: Producción de metano por unidad de sólido volátil

	Producción media de metano (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg SV)	Referencia
Purín cerdo ibérico	0,29-0,49*	[36]
Purín cerdo blanco	0,29-0,49	[36]
Gallinaza	0,02-0,39	[36]
Purín vaca	0,13-0,4	[36]
Remolacha	0,36-0,4	[37]
Residuos vegetales	0,18-0,42**	[38]
Fango mixto	0,14-0,26	[39]

\*La producción para el cerdo ibérico se estima semejante a la del cerdo blanco. \*\* Producción dada en m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV

En el caso de las codigestiones, no se han encontrado precedentes anteriores que utilicen simultáneamente estos siete sustratos juntos pero puede estimarse una producción en torno a 0,4 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV [40], [41], [42].



## 2. Objetivos

---

En este Trabajo Fin de Grado se tiene como objetivo determinar el potencial de siete sustratos diferentes para producir biogás mediante digestión y codigestión anaerobia para convertir unos residuos de escaso interés en un recurso energético renovable y de esta manera reducir el posible impacto medioambiental. Para ello, se ha realizado un ensayo BMP con los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la producción de metano de cada sustrato en monodigestión y en codigestión.
- Establecer balances de materia al proceso que permitan asesorar la viabilidad de plantas de digestión/codigestión.
- Desarrollo de un modelo estadístico que permita el cálculo de estimados de BMP en función de la composición del sustrato.



**Universidad de Valladolid**



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



## 3. Materiales y métodos

### 3.1. Métodos analíticos

Los principales análisis que se han realizado en el laboratorio del departamento IQTMA han tenido el objetivo de caracterizar los sustratos sometidos a digestión anaerobia. En concreto se ha determinado las concentraciones de sólidos totales y volátiles (ST/SV), amonio, nitrógeno Kjeldahl (NKT) y demanda química de oxígeno (DQO) según los métodos normalizados APHA-AWWA-WPCF y las normas UNE EN 25663 y UNE 77004:2002 para NKT y DQO respectivamente.

El método para determinar la DQO de los sustratos ha sido de reflujo abierto con dicromato potásico como oxidante fuerte. Actualmente debido al interés en utilizar residuos animales y vegetales como sustratos para digestión anaerobia es imprescindible determinar la cantidad de materia orgánica que contienen para conocer la carga orgánica que puede introducirse en un digestor. Generalmente medir la DQO de este tipo de residuos suele ser complicado ya que los protocolos existentes están diseñados para analizar muestras de aguas residuales y se adaptan para muestras sólidas. En consecuencia, resulta necesario diluir las muestras hasta entrar en el rango de apropiado de trabajo, lo que trae consigo una menor exactitud en el valor medido de la DQO.

Para solucionar este problema, Raposo et al. describe en [43] un método de reflujo abierto basado en la norma alemana DIN 38414-S para tratar sustratos sólidos con una concentración alta de sólidos. Este procedimiento consigue determinar de una manera más exacta el contenido en materia orgánica del sustrato comparados con los métodos de reflujo abierto y cerrado de la APHA-AWWA-WPCF. El análisis descrito en [43] es semejante al que se ha llevado a cabo en el laboratorio con ligeras diferencias en las cantidades pesadas en la preparación de los reactivos. La forma de calcular la DQO es la misma que la referida en este artículo:

$$DQO \left( mg \ O_2/g \right) = \frac{(V_{FAS_B} - V_{FAS_M}) \cdot 8 \cdot \left(\frac{10}{N}\right)}{g_M} \quad Ec. [11]$$

Donde:

$V_{FAS_B}$ : Volumen de FAS consumido en valorar el blanco

$V_{FAS_M}$ : Volumen de FAS consumido en valorar la muestra



$N$ : Título del FAS

$g_M$ : Gramos de muestra pesados

A la hora de valorar la muestra digerida se tomaba como punto de viraje el cambio de color que iba desde un gris-azulado hasta un color rojo mate. Hay que mencionar que en el caso de la gallinaza y de la remolacha el cambio de viraje no podía apreciarse correctamente por la presencia de un sedimento oscuro que durante la valoración impedía observar el cambio de color adecuadamente debido a la agitación. Para solucionar este problema se pesó menor cantidad de la muestra hasta obtener un resultado satisfactorio.

### 3.2. Diseño del experimento

Para preparar el ensayo BMP y determinar que ratio de mezcla podría resultar de interés en el caso de las codigestiones se utilizó el programa de análisis estadístico Statgraphics Centurion XVIII. El experimento se diseñó tomando como variable de respuesta únicamente la productividad de metano del BMP (NmL CH<sub>4</sub>/g SV) siguiendo un método Simplex-Lattice y un modelo lineal aumentado con 10 coeficientes. Al tener siete sustratos el número de grados de libertad del modelo se puede calcular simplemente por diferencia, dando como resultado 3 grados de libertad. También se estudiaron otros modelos como el cuadrático o el cúbico especial para comprobar qué puntos tenían en común con el modelo lineal ampliado y seleccionar aquellos que fueran comunes a todos ellos. De esta forma, el modelo puede ser ampliado en el futuro ya que cabe esperar que el modelo lineal no ofrezca un nivel aceptable de predicción debido a las interacciones entre sustratos, particularmente a la relación C/N o DQO/N. De todas las posibles interacciones posibles que ofrecía el programa se seleccionaron las que se muestran en la tabla 8:

Tabla 8: Fracción en peso de los sustratos

Cerdo ibérico	Cerdo blanco	Gallinaza	Vaca	Fango mixto	Residuos vegetales	Remolacha sólida
1	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0	0
0	0	0	0	1	0	0
0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	0	0	1
0,0714	0,0714	0,0714	0,571	0,0714	0,0714	0,0714
0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,571	0,0714	0,0714
0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,571	0,0714
0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,0714	0,571

En particular, no se eligió la monodigestión del purín de vaca puesto que ya se disponía del valor de su producción de metano para el mismo tipo de muestra, cuyo valor BMP es de 350 NmL CH<sub>4</sub>/g SV. Para las codigestiones se tuvieron en cuenta las relaciones C/N de cada sustrato, sus posibles flujos másicos y su aplicabilidad real. De esa manera se descartaron como sustratos mayoritarios para las codigestiones los purines de cerdo debido a su bajo ratio C/N, también se descartó la gallinaza por su bajo flujo másico comparado con el resto de los residuos. Otra alternativa propuesta por Statgraphics era seleccionar la misma fracción en peso para cada sustrato, pero se desechó esta idea por no considerarse una opción realista ya que en la mayoría de los casos habrá una disponibilidad mayor de un tipo de sustrato que del resto.

### 3.3. Sustratos

Seis sustratos han sido recogidos de granjas de la provincia de Valladolid y de Segovia y el fango de la EDAR de Valladolid. De acuerdo con el protocolo de BMP se tomaron fotografías de cada muestra por separado.

#### 3.3.1. Residuos animales

##### 3.3.1.1. Purín de vaca

El purín de vaca proviene de la granja Conchita, situada en Herrera de Pisuerga, dedicada a la cría de vacas lecheras. Se recogieron tres muestras de purín de vaca distintos: purín sin tratar, purín desarenado y purín sin fibra. El primero se recoge directamente de la cama del animal, el segundo se lava con poca agua para eliminar la arena y el tercero se pasa por un rotatamiz para quitar conjuntamente la arena restante y la fibra que pudiese contener.



*Imagen 1: De izquierda a derecha: purín sin fibra, purín desarenado y purín sin tratar.*

La muestra seleccionada para el ensayo fue el purín sin fibra puesto que la presencia de materiales como la fibra o la arena dificultan el proceso de digestión.

### 3.3.1.2. Purín de cerdo ibérico, cerdo blanco y gallinaza

El purín de cerdo ibérico proviene de una granja situada en Hornillos de Eresma dedicada a la cría de cerdo ibérico de cebo. Solamente se disponía de un tipo de muestra de este sustrato, que era muy acuoso y con restos de fibra e incluso pequeños insectos. El purín de cerdo blanco de cebo proviene de una granja diferente pero situada en la misma localidad. Este purín poseía una apariencia acuosa similar a la del primero, pero con un color mucho más oscuro y contenía otros restos fibrosos difíciles de identificar. Finalmente, la gallinaza se recogió de la granja Pinilla en Megeces, una explotación intensiva dedicada a la cría de gallinas ponedoras. El residuo de gallinaza es una mezcla compleja de excrementos de la gallina, su propia cama y plumas, teniendo una consistencia ligeramente húmeda, aunque poseía restos sólidos más secos y duros.

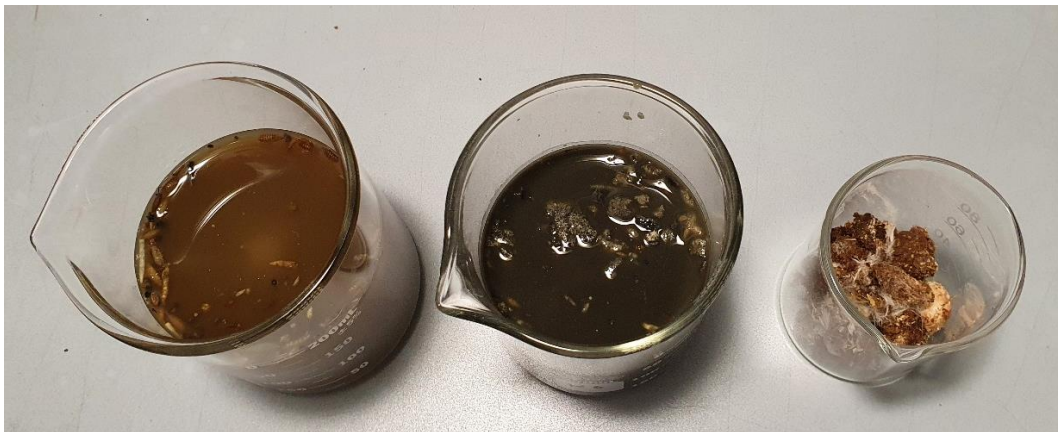


Imagen 2: De izquierda a derecha: purín de cerdo ibérico, purín de cerdo blanco y gallinaza

## 3.3.2. Residuos vegetales

### 3.3.2.1. Remolacha y residuos vegetales

La remolacha procede del proceso de tratamiento de la empresa Huercasa, que está especializada en comercializar productos alimentarios vegetales. Tres fueron las muestras que se recogieron, la remolacha, como residuo sólido del proceso, restos sólidos del tamizado del agua antes del tratamiento y agua residual después de tamizar. La apariencia de la remolacha era de una pasta húmeda semisólida formada por pequeños trozos. Los residuos vegetales eran una compleja mezcla húmeda de otros residuos; se pudo identificar maíz, puerro, fibras de tallos y partes grandes de setas. Estos últimos además tenían un olor ligeramente ácido. Finalmente, el agua residual no fue usada como sustrato en este ensayo.



Imagen 3: De izquierda a derecha: agua residual, residuos vegetales y remolacha sólida.

### 3.3.3. Fangos de EDAR

El fango utilizado como inóculo se obtuvo de la EDAR de Valladolid. Este lodo es el fango secundario que se genera durante el tratamiento biológico de las aguas residuales y que se recoge del sedimentador secundario. Su apariencia es de un líquido oscuro y ligeramente más denso que el agua. El fango mixto es una mezcla del fango generado en tratamiento primario con el fango secundario y que posteriormente es espesado. Su apariencia era semejante a la del inóculo, pero de un color grisáceo.



Imagen 4: Izquierda: inóculo. Derecha: fango mixto.

### 3.3.4. Caracterización de los sustratos

Como se ha mencionado anteriormente, para cada sustrato se determinó la concentración ST/SV, amonio, NKT y DQO. En la tabla 9 se recogen los distintos valores de los parámetros analizados en el laboratorio.

Tabla 9: Caracterización química de los sustratos

	ST (g/kg)	SV (g/kg)	DQO (mg O <sub>2</sub> /g)	NKT (mg N/kg)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/kg)
Purín de vaca	22,67	17,53	36,62	2017,16	811,33
Remolacha	129,79	117,92	138,22	4616,38	1104,74
Residuos vegetales	77,81	71,96	108,69	2742,87	418,45
Inóculo	26,9	14,73	20,68	1958,33	998,46
Fango mixto	37,12	23,74	39,18	2146,78	349,20
Cerdo ibérico	14,56	8,25	31,02	2562,55	1755,04
Cerdo blanco	41,37	27,59	63,91	7058,36	6429,28
Gallinaza	411,08	260,83	76,46	10893,30	2956,18

Los valores obtenidos son concordantes con los que se pueden encontrar en bibliografía, sin embargo para el cerdo blanco aunque la cantidad de ST/SV son similares a los que pueden consultarse en [44] y [45], la DQO, nitrógeno NKT y amonio son valores superiores a lo que cabe esperar, 28,33-50,17 g/L de DQO, 1,88-3,17 g/L de amonio y 2,36-3,82 g/L de NKT, lo que puede ser debido a la alimentación de estos animales.

### 3.4. Experimento BMP

Para comenzar con el experimento BMP el primer paso realizado fue desgasificar el inóculo (Tabla 9), para ello se introdujo en la cámara cliente, termostatada a 35°C, durante cuatro días para adaptarlo a la temperatura mesófila del experimento y consumir la materia orgánica biodegradable restante que pudiese contener. A continuación, se analizó la concentración de sólidos volátiles de cada residuo con el objetivo de conocer qué cantidades de sustrato, inóculo y agua debía contener cada botella. Las botellas que se emplearon en este ensayo tenían un volumen de 2L en total, ya que como se explicó en el apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..2**. los volúmenes grandes son más adecuados para digerir sustratos heterogéneos y complejos.

Tras los cuatro días de incubación en la cámara cliente y sabiendo la concentración de sólidos volátiles, se eligió una relación sustrato inóculo (S/I) de 0,25 para evitar posibles inhibiciones durante el ensayo. Mediante una hoja de cálculo se determinó el máximo volumen de trabajo, es decir el volumen



ocupado por el sustrato, agua e inóculo, que resultó ser de 600 mL. La masa de inóculo pesada para cada botella fue la misma, 415 g o mL asumiendo una densidad igual a la del agua. El resto del volumen se corresponde con cantidades variables de agua y sustrato en función de este último. Después se procedió a cargar cada botella con las cantidades ya calculadas siguiendo cuatro pasos:

- En primer lugar, al inóculo incubado en la cámara caliente se le añadió 12 g de  $\text{NaHCO}_3$  por cada dos litros de inóculo para tamponar el pH del medio e impedir una inhibición por alta concentración de ácidos grasos volátiles.
- A continuación, se añaden a la botella los 415 g de inóculo.
- Se añade la cantidad de sustrato o la mezcla de sustratos calculada con la relación sustrato/inóculo elegido.
- Por último, se añade el agua hasta completar los 600 mL de volumen de trabajo.

Estas botellas se cierran herméticamente mediante un septum de goma y una pieza metálica para impedir escape de gas y se codifica dependiendo del sustrato que contenga. Después se purga con helio el aire que queda retenido en la parte vacía de la botella dejando una presión manométrica de 15 mbar. El efecto de purgar con helio en lugar de hacerlo con una mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  podría tener un efecto sobre la producción de metano ya que desplaza el equilibrio del  $\text{CO}_2$ , forzando una transferencia de materia desde la fase líquida hasta la gaseosa. Algunos estudios consideran que purgar con mezclas que contienen  $\text{CO}_2$  puede estimular la producción de metano si el gas de purga tiene una composición similar al biogás que se produce, en cambio emplear gases puros e inertes como el  $\text{N}_2$  puede provocar una subestimación en producción de metano de cada sustrato [46]. En cualquier caso, se empleó helio para eliminar el oxígeno del aire y reproducir de esa manera unas condiciones anaerobias lo más estrictas posibles.

En el caso de las codigestiones se preparó una mezcla de 200 gramos para asegurar una adecuada representatividad y cometer el menor error posible. La forma de proceder fue pesar 114,3 g del sustrato mayoritario de la mezcla y 14,3 g de los seis restantes en un mismo vaso para a continuación, agitar el contenido hasta alcanzar una consistencia lo más homogénea posible. Se prepararon cuatro mezclas diferentes: mayoritariamente purín de vaca, mayoritariamente fango, mayoritariamente residuos vegetales y mayoritariamente remolacha. El número de botes preparados fue en total de

33 contando los blancos; se colocaron en un agitador y se introdujeron en la cámara caliente. En la tabla 10 se muestran las cantidades pesadas para cada residuo:

Tabla 10: Masa de sustrato, inóculo y agua pesados en el ensayo

	Sustrato	Inóculo	Agua
<b>B</b>	0,00	416,17 ± 0,90	186,1 ± 1,85
<b>BS</b>	185,27 ± 0,93	415,77 ± 0,76	0,00
<b>WS</b>	55,43 ± 0,058	415,03 ± 0,058	129,73 ± 0,15
<b>P</b>	5,77 ± 0,15	415,83 ± 1,44	179,17 ± 0,15
<b>SS</b>	64,57 ± 0,15	415,13 ± 0,15	122,17 ± 1,70
<b>VW</b>	22,33 ± 0,15	415,33 ± 0,45	163,3 ± 0,20
<b>SB</b>	12,9 ± 0,00	415,03 ± 0,21	172,77 ± 0,21
<b>MC</b>	45,60 ± 2,08	414,93 ± 0,31	140,17 ± 0,21
<b>MS</b>	31,60 ± 1,48	414,83 ± 0,23	155,03 ± 0,91
<b>MV</b>	20,40 ± 0,14	414,87 ± 0,10	163,8 ± 0,53
<b>MB</b>	16,23 ± 0,23	415,03 ± 0,31	170,03 ± 0,75

Notación: Blancos (B), cerdo ibérico (BS), cerdo blanco (WS), gallinaza (P), fango mixto (SS), residuos vegetales (VW), remolacha (SB), mayoritariamente purín de vaca (MC), mayoritariamente fango mixto (MS), mayoritariamente residuos vegetales (MV) mayoritariamente remolacha (MB).

### 3.4.1. Análisis BMP

El método de medida empleado en el ensayo es de tipo manométrico por lo tanto se medía la presión dentro de cada botella con un manómetro tipo PN 5007 antes de tomar la muestra de gas para ser analizada. Con una jeringa de 100  $\mu$ L de volumen se perforaba el septum y se llenaba y vaciaba repetidamente para a continuación tomar la muestra lentamente, asegurando así una distribución homogénea de la presión.

La muestra se llevaba a un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica, Agilent 8860 GC System, a través del cual se conocía el área asociada a la concentración de metano y del resto de los componentes del biogás. Mediante una recta de calibrado que relaciona el porcentaje en volumen de metano con el área, se determinaba la cantidad de este gas presente en la muestra.





Por último, tras introducir la muestra en el cromatógrafo, se despresurizaba la botella de la que se extraía la muestra hasta alcanzar una presión de 15 mbar. Este procedimiento se repetía para el resto de las botellas.

Debido a que la cinética que cabe esperar es de primer orden, la producción de biogás en los primeros días crecía de manera exponencial lo que hacía necesario medir cada día la presión y la composición de todas las botellas. Una vez que la producción de metano se estabilizaba se procedía a medir en días alternativos.

Tras finalizar el experimento se mezclaron los contenidos de las botellas con el mismo tipo de sustrato y se tomó una muestra de cada una para realizar un análisis de DQO.

### 3.5. Cálculos BMP

#### 3.5.1. Datos de partida

Para preparar el ensayo deben tomarse en consideración ciertos parámetros que afectan al experimento tales como la concentración de sólidos volátiles, volumen de trabajo, ratio sustrato inóculo, etc.

Tabla 11: Parámetros de importancia para la preparación del BMP

Parámetro	Nomenclatura	Valor	Unidad
Porcentaje de SV de inóculo	$\chi_{SVi}$	1,473	-
Porcentaje de SV de sustrato	$\chi_{SVs}$	*	-
Volumen muerto del manómetro	Vm	5	mL
Volumen de trabajo	Vw	600	mL
Volumen total de la botella	Vt	2141	mL
Volumen de inóculo	Vin	415	mL
Sustrato/Inóculo	S/I	0,25	

\*) Ver Tabla 9: Caracterización química de los sustratos

Con la ecuación 12 se calcula la cantidad de inóculo que debe cargarse en las botellas:

$$V_{in} = \frac{V_W}{1 + S/I \cdot \frac{\chi_{SVi}}{\chi_{SVs}}} \quad \text{Ec. [12]}$$

El valor del porcentaje de SV de sustrato corresponde al del cerdo ibérico ya que es el que menor concentración tiene, 0,825%, por lo que es el caso más restrictivo. Con dicho valor el volumen de inóculo es el que se recoge en la Tabla 11: Parámetros de importancia para la preparación del BMP.

Por otro lado, la masa de sustrato se calcula a partir de el volumen de inóculo, la relación S/I y las concentraciones de solidos volátiles de sustrato y de inóculo:

$$m_{sustrato} = \frac{S/I \cdot \chi_{SVi} \cdot V_{in}}{\chi_{SVs}} \quad \text{Ec. [13]}$$

La cantidad de agua que debe añadirse se puede calcular simplemente por diferencia entre el volumen total y los volúmenes de sustrato e inóculo.

### 3.5.2. Producción de metano

Tabla 12: Parámetros para el cálculo de la producción de metano

Parámetro	Nomenclatura	Valor	Unidad
Temperatura	$T$	35	°C
Presión atmosférica	$P_{atm}$	700	mmHg
Presión manométrica	$P_M$	-	Pa
Volumen de cámara de gas ( <i>headspace</i> )	$V_h$	1,541	L
Porcentaje de metano	$\chi_{CH_4}$	-	-
Tiempo	$t$	-	día
Constante gases ideales	R	0,082	atm·L/(K·mol)

Una vez que se conoce la presión que acumula en un instante de tiempo y el porcentaje de metano obtenido mediante el cromatógrafo se puede calcular la producción de metano. En primer lugar, haciendo uso de la ecuación de los gases ideales se calculan los moles de metano producidos en un tiempo  $i$ :



$$n_{CH_4,t=i} = \frac{[(P_{atm} + P_{M,t=i}) \cdot \chi_{CH_4,t=i} - (P_{atm} + P_{M,t=i-1}) \cdot \chi_{CH_4,t=i-1}] \cdot V_h}{R \cdot (273,15 + T)} \quad Ec. [14]$$

Sabiendo que un mol de gas en condiciones normales (0°C, 1 atm) ocupa 22,4L se calcula el volumen de metano:

$$V_{CH_4,t=i} = n_{CH_4,t=i} \cdot 22,4 \text{ L/mol} \quad Ec. [15]$$

Con ello se calcula la producción bruta acumulada de metano hasta el tiempo *i* de cada una de las botellas:

$$P.B. (NmL_{CH_4}) = \sum_{t=0}^n V_{CH_4,t} \quad Ec. [16]$$

Al realizarse el ensayo por triplicado, debe calcularse la media de la producción bruta acumulada para cada tipo de sustrato y restarle a ese valor la atribuible a los blancos. De esa manera se obtiene la producción neta, atribuible solamente al sustrato:

$$\overline{P.N.} (NmL_{CH_4}) = \overline{P.B.}_{sustrato} - \overline{P.B.}_{blancos} \quad Ec. [17]$$

Para finalizar, se divide la producción media neta entre la media de los gramos de SV introducidos en los botes de un mismo sustrato:

$$P.N. \left( \frac{NmL_{CH_4}}{g \text{ SV}} \right) = \frac{\overline{P.N.}}{\overline{\chi_{SVs}} \cdot \overline{m}_{sustrato}} \quad Ec. [18]$$

Se para el ensayo de un sustrato cuando la producción neta diaria por gramo de sólido volátil sea menor al 1% del volumen de metano acumulado durante tres días consecutivos.



**Universidad de Valladolid**



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

## 4. Resultados

### 4.1. Potencial metanogénico de mono y codigestiones

La duración del experimento fue de 30 días tras los cuales se procedió a desmontar el ensayo. Los gráficos 3, 4, 5 y 6 muestran la evolución en la producción neta acumulada de metano por gramo de sólido volátil.

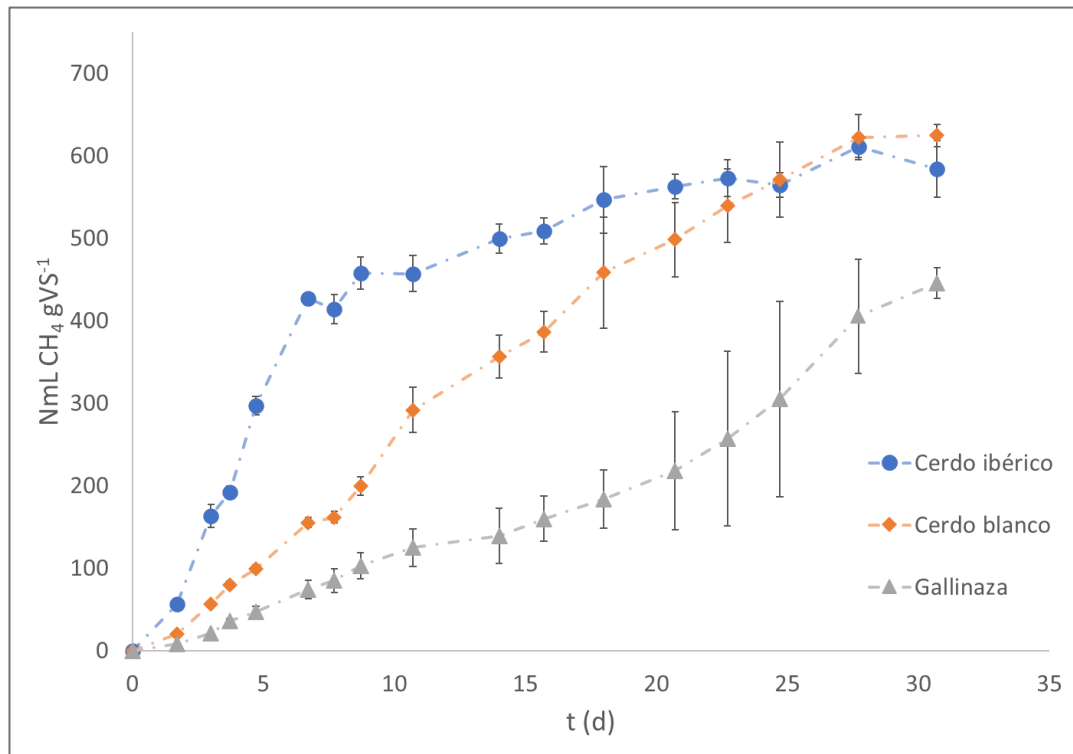


Gráfico 3: Producción de metano de purín de cerdo ibérico, cerdo blanco y gallinaza.

Como puede verse en este gráfico el sustrato que alcanza una mayor producción es la de cerdo blanco, seguida por la de cerdo ibérico. Hay que destacar que tanto la gallinaza como el purín de cerdo blanco tuvieron una producción inicial más lenta comparada con la del cerdo ibérico, pero que después creció notablemente al cabo de 10 días para el cerdo blanco y de 20 para la gallinaza. Esto puede deberse a una mejor adaptación de los microorganismos a las condiciones ambientales, en especial a la concentración de amonio y como consecuencia se produce una mejora importante en la producción de metano. En todo caso tal y como se puede apreciar en el gráfico la producción alcanzada es demasiado alta en comparación con los valores típicos que se podrían esperar (Tabla 7: Producción de metano por unidad de sólido volátil).

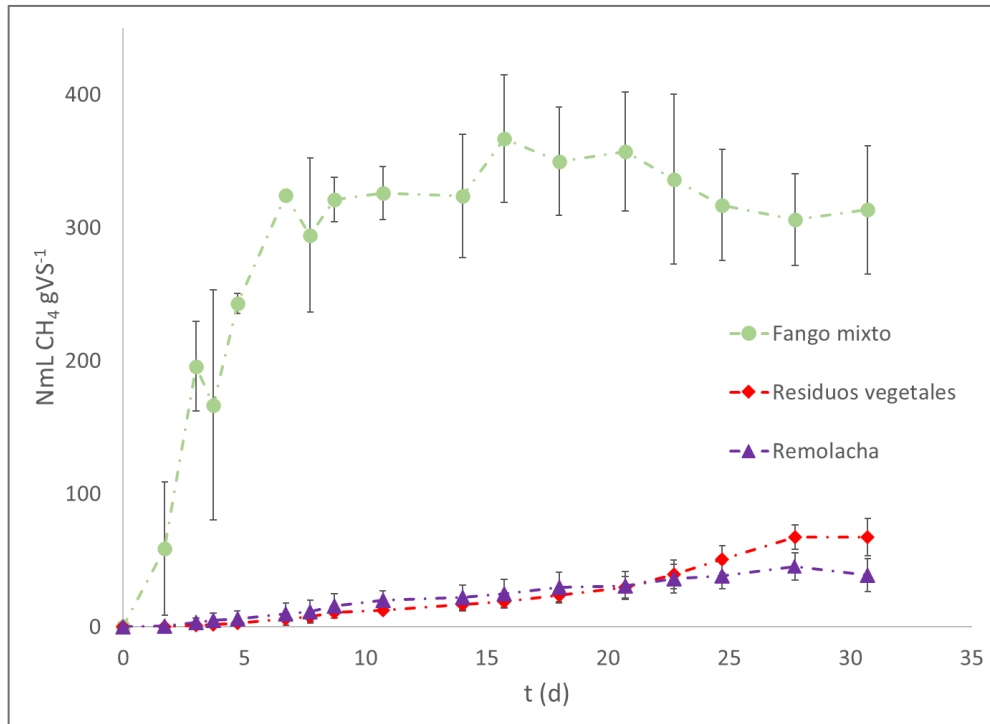


Gráfico 4: Producción de metano de fango mixto, residuos vegetales y remolacha

El caso de la remolacha y de los residuos vegetales resulta llamativo debido a la pobre producción de metano que alcanzan incluso hasta la finalización del experimento lo cual indica la presencia de materiales poco biodegradables o sustancias inhibitorias que afectan negativamente al proceso de digestión. El fango mixto es un sustrato adaptado al fango usado como inóculo por lo que su comportamiento debe seguir una cinética de primer orden; la apariencia de su curva indica que efectivamente se trata de este tipo de cinética. El valor de la producción de los residuos vegetales y de la remolacha se encuentra por debajo de los valores típicos encontrados en bibliografía, mientras que el fango mixto se encuentra ligeramente por encima de su valor típico. Se descartó una botella de fango mixto tras realizar un test estadístico y considerarlo un valor atípico. La producción de metano del fango mixto alcanza un valor también relativamente alto, aunque se encuentra más cercano a los valores típicos que los residuos animales y vegetales.

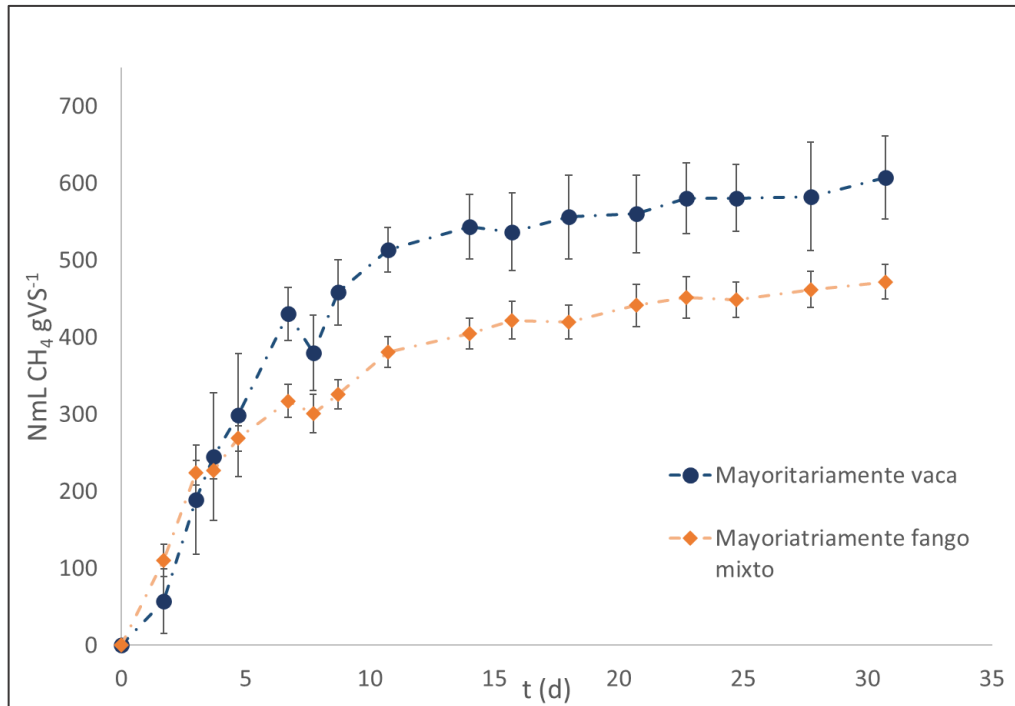


Gráfico 5: (Codigestiones). Producción de metano de las mezclas que contienen mayoritariamente purín de vaca y mayoritariamente fango mixto.

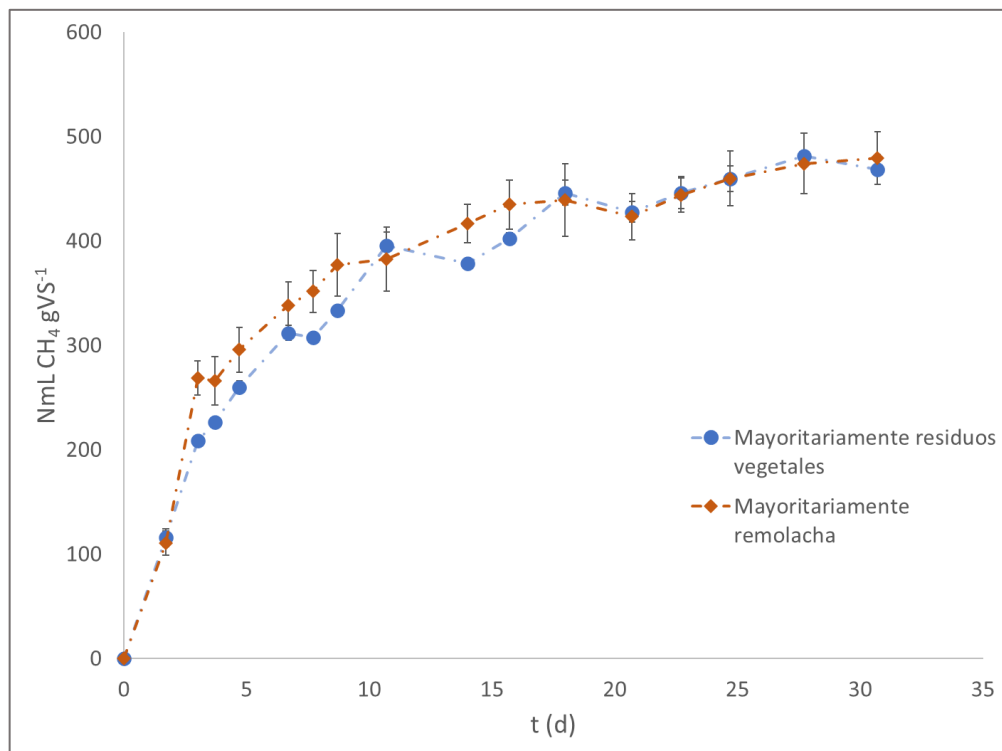


Gráfico 6: Codigestiones. Producción de metano de las mezclas que contienen mayoritariamente residuos vegetales y mayoritariamente remolacha

Los gráficos 5 y 6 muestran el resultado de las codigestiones consideradas en el experimento. En ellas puede observarse una mejora en la producción de metano al digerir junto al sustrato mayoritario otros cosustratos. La producción del purín de vaca es de 350 NmL CH<sub>4</sub>/g SV y en la codigestión el valor de la producción aumenta hasta un valor cercano a 600 NmL CH<sub>4</sub>/g SV. En el caso del fango mixto su producción aumenta también hasta superar los 400 NmL CH<sub>4</sub>/g SV. Cabe destacar especialmente la mejora que se tiene para los residuos vegetales y la remolacha donde ambas superan los 400 NmL CH<sub>4</sub>/g SV, en comparación con la escasa productividad que exhiben en monodigestión.

#### 4.1.1. Balance de materia a la DQO

Tras el análisis de DQO a cada uno de los sustratos al finalizar el experimento es posible saber cuál es la cantidad de metano que debería haberse generado teniendo en cuenta una producción típica de 350 NmL CH<sub>4</sub>/g DQO eliminada.

Tabla 13: Producciones de metano teóricas y experimentales

Sustrato	DQO inicial (g)	DQO final (g)	P. de CH <sub>4</sub> teórica (NmL CH <sub>4</sub> /gSV)	P. de CH <sub>4</sub> observada (NmL CH <sub>4</sub> /gSV)	Error relativo (%)
Purín de cerdo ibérico	14,34	9,25	1167,63	584,07 ± 34,07	49,98
Purín de cerdo blanco	12,12	9,58	582,52	624,51 ± 13,21	7,21
Gallinaza	9,04	8,60	102,24	445,49 ± 18,16	335,72
Fango mixto	11,11	9,20	436,11	313,48 ± 35,79	28,12
Residuos Vegetales	11,02	10,71	66,33	67,34 ± 14,01	1,53
Remolacha	10,36	10,14	51,50	38,74 ± 12,31	24,78
May. Purín de vaca	10,87	8,82	458,28	607,36 ± 53,58	32,53
May. Fango mixto	10,18	8,73	325,58	471,78 ± 22,56	44,91
May. Residuos vegetales	10,31	8,62	392,16	468,37 ± 14,07	19,43
May. Remolacha	10,10	8,16	431,07	479,40 ± 25,04	11,21



Como se ve en la tabla 13, hay ciertos sustratos cuya producción de metano es cercana a la experimental como es el caso del purín de cerdo blanco o los residuos vegetales, mientras que otros como el purín de cerdo ibérico y la codigestión del fango mixto poseen errores relativos cercanos al 50%. Sin duda alguna la gallinaza es el caso en el que más discrepancia existe entre el valor experimental y el que debería haberse observado, lo que puede ser debido al posible error que se comete al mezclar los triplicados ya que no todos poseen la misma producción y en el caso de la gallinaza existía mayor dispersión en los datos tomados, como puede verse en la gráfica 1. Generalmente el valor observado debería ser menor que el teórico ya que parte de la DQO es empleada por los microorganismos para su crecimiento celular y mantenimiento.

Debido a que los altos valores en la mayoría de los sustratos, resulta más interesante normalizar los resultados de cero a uno y realizar un análisis comparativo entre ellos. Para normalizarlos se ha tomado el mayor valor de producción de metano, correspondiente al purín de cerdo blanco y se ha dividido la del resto de sustratos en monodigestión entre este valor.

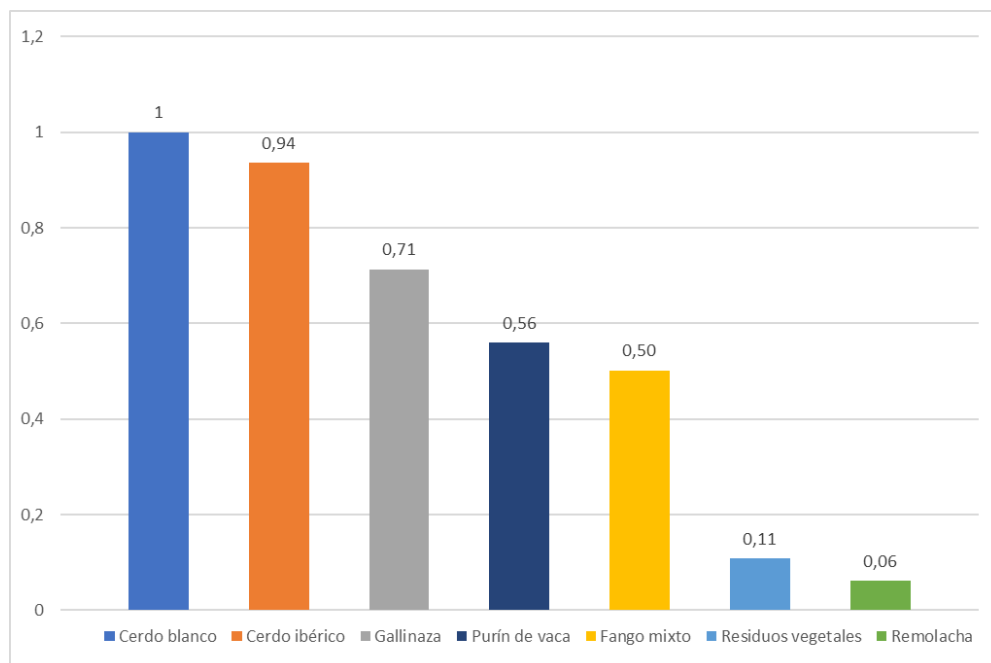


Gráfico 7: Normalización de las producciones de metano

De esta manera puede verse que tanto la remolacha como los residuos vegetales tienen una producción muy baja en comparación con la del cerdo blanco. A partir de este gráfico y de la Tabla 13: Producciones de metano



teóricas y experimentales puede verse que las codigestiones no tiene valores superiores a la del propio purín de cerdo blanco por lo que es más recomendable utilizar este último como cosustrato que como componente mayoritario de la mezcla.

## 4.2. Modelo de predicción de potencial metanogénico

Al introducir los valores en Statgraphics, se obtuvo el modelo lineal que relaciona el valor BMP con la fracción en peso de cada sustrato:

$$BMP = 624,517BS + 664,917WS + 485,917P + 469,881C + 386,441SS + 188,121VW + 169,641SB \quad Ec. [19]$$

$$BMP [=] \text{ NmL CH}_4/\text{gSV}$$

Para comprobar la bondad del ajuste lineal se hace uso del coeficiente de regresión, que toma un valor de  $R^2 = 63,65\%$ . Esto significa que, al ser el valor tan bajo, el comportamiento del experimento no es lineal. A pesar de ello, se emplea la ecuación 15 más tarde para predecir el valor BMP de mezclas de sustratos.

Aunque el modelo de regresión no es bueno, un análisis ANOVA ayuda a determinar si el modelo elegido es apropiado para predecir el comportamiento de mezclas de sustratos. El software de Statgraphics muestra esta información junto con otros parámetros:

Tabla 14: Tabla ANOVA

Parámetro	Suma cuadrados	G.L.	Media cuadrados	Valor-F	P-valor
Modelo lineal	252030	6	42005	1,16	0,4624
Error total	144463	4	36115		
Total (corregido)	396593	10			

La suma de cuadrados es un parámetro que indica la dispersión de los datos, es decir la variación de cada dato experimental con respecto a la media. La suma total de cuadrados tiene en cuenta la variabilidad asociada a los datos experimentales y la asociada a la aleatoriedad. Si se divide este parámetro entre los grados de libertad se puede evaluar la influencia de un factor sobre los resultados obtenidos. El parámetro de mayor importancia en esta tabla es el P-valor, el cual indica el nivel mínimo de significación con el que puede rechazar la hipótesis nula. Como este valor es de 0,4624, no es posible asegurar una relación estadística significativa entre los valores BMP y los

componentes si se usa un modelo lineal con un nivel de confianza del 95%. Para validar los resultados este valor debería ser igual o menor a 0,05.

El diagrama de trazas puede ayudar a interpretar que sustrato puede ser el más indicado para ser sometido a codigestión y en qué proporción.

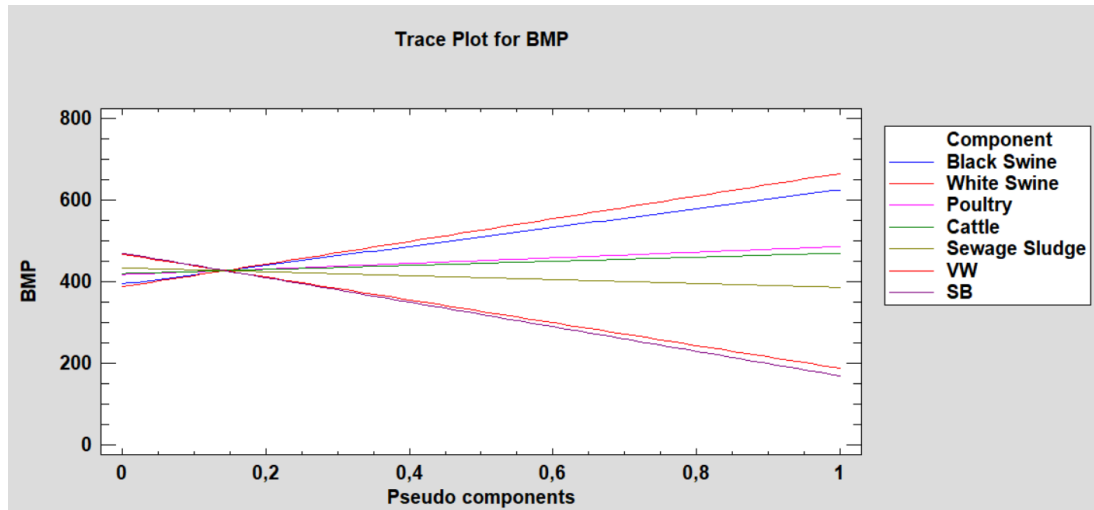


Gráfico 8: Diagrama de trazas

Como puede observarse a medida que aumenta la proporción de residuos vegetales (VW), remolacha (SB) y de fango mixto (Sewage sludge) disminuye la cantidad de metano producida por gramos de sólidos volátiles, entonces, si se quiere aumentar su producción podrían ser digeridos con otros cosustratos como el purín de vaca (Cattle), los purines de cerdo (Black, White swine) o la gallinaza (Poultry). Según este modelo si se tiene una mezcla formada en su mayoría por cualquiera de los cuatro últimos sustratos y en menor proporción la remolacha, los residuos vegetales y el fango mixto, disminuye la producción de metano según este modelo. Luego es más conveniente que los sustratos mayoritarios sean los que menos producen y los minoritarios los residuos animales si el objetivo que se busca es aumentar la cantidad de metano y mejorar su producción. El modelo lineal sin embargo no tiene en cuenta todas las interacciones entre sustratos, pero existen sinergias positivas o negativas entre sustratos que deberían tenerse en cuenta para calcular correctamente el valor BMP tal y como se explicó en el apartado introductorio **Codigestión**.

A pesar de los resultados obtenidos con este modelo, puede resultar interesante conocer algunas mezclas que mejoren la producción de metano de un sustrato que por sí solo no genere interés de cara a ser valorizado mediante digestión anaerobia.

### 4.3. Mezclas de interés

De entre todas las posibles combinaciones de mezclas que pueden realizarse, se estudiarán algunas que puedan resultar en aumento en la producción de metano del sustrato principal. Se calculará el valor BMP de tres mezclas ternarias diferentes atendiendo a la mayor disponibilidad de sustrato y la potencial mejora que puede experimentar con otros cosustratos.

#### 4.3.1. Purín de cerdo blanco, fango mixto y residuos vegetales

En este caso se considera el fango mixto como sustrato principal con una fracción en peso de 0,60 y el purín de cerdo blanco y los residuos vegetales como cosustratos con una fracción en peso de 0,20 cada uno.

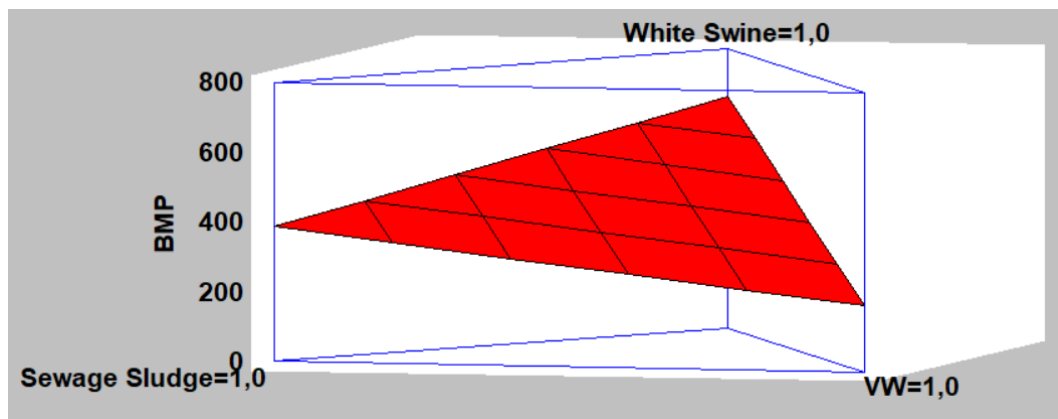


Gráfico 9: Diagrama de superficie de la mezcla residuos vegetales, fango mixto y purín de cerdo blanco.

Como puede verse en el diagrama de superficie, a medida que aumenta la proporción de purín de cerdo, aumenta la cantidad de metano generado disminuye a medida que la fracción en peso de los residuos vegetales y del fango crece. La razón de elegir el fango mixto como sustrato principal obedece a que es un residuo que se genera continuamente en las depuradoras y cuyo ratio C/N lo convierte en un sustrato adecuado para ser codigerido con purines y residuos vegetales. El valor BMP se puede calcular con la ecuación 19:

$$\begin{aligned} BMP &= 664,917 \cdot 0,20 + 386,441 \cdot 0,60 + 188,121 \cdot 0,20 \\ &= 402,472 \text{ NmL CH}_4/\text{gSV} \end{aligned}$$

Lo cual se traduce en una mejora en la producción del fango mixto de:

$$\% \text{ de mejora} = \left( \frac{402,472}{313,48} - 1 \right) \cdot 100 = 28,39\%$$

Este valor, si se normaliza teniendo en cuenta los valores del Gráfico 7: Normalización de las producciones de metano, da como resultado 0,64.

### 4.3.2. Purín de vaca, fango mixto y purín de cerdo ibérico

Para esta segunda mezcla se toma el purín de vaca como sustrato principal debido a su alta disponibilidad con una fracción en peso de 0,60 y el purín de cerdo ibérico y el fango mixto como cosustratos con una fracción en peso cada uno de 0,20. Analizando el diagrama de superficie de esta mezcla puede observarse el mismo efecto que en la anterior; un aumento en la cantidad de purín de cerdo ibérico hace aumentar a su vez la producción de metano, sin embargo si la fracción en peso del fango digerido crece la producción será menor. Hay que señalar que el efecto del fango mixto no es tan acusado como en el caso anterior de los residuos vegetales puesto que su valor BMP es más alto.

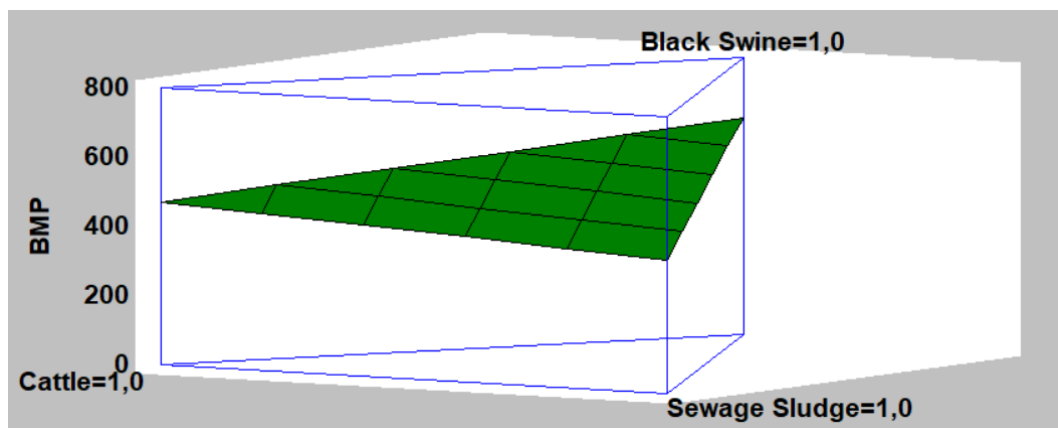


Gráfico 10: Diagrama de superficie de la mezcla purín de vaca, cerdo ibérico y fango mixto

El valor BMP se calcula de nuevo con la ecuación 19:

$$\begin{aligned} \text{BMP} &= 624,517 \cdot 0,20 + 469,881 \cdot 0,60 + 386,441 \cdot 0,20 \\ &= 484,12 \text{ NmL CH}_4/\text{gSV} \end{aligned}$$

El porcentaje de mejora es:

$$\% \text{ de mejora} = \left( \frac{484,12}{350} - 1 \right) \cdot 100 = 38,32\%$$

El número obtenido al normalizar el valor anterior es de 0,76.

### 4.3.3. Remolacha, purín de cerdo ibérico y residuos vegetales

La última mezcla considerada posee remolacha mayoritariamente y purín de cerdo ibérico y residuos vegetales como cosustratos. La fracción en peso de la

remolacha es de 0,60 y de 0,20 para los otros cosustratos. Esta mezcla se ha seleccionado por ser la remolacha el residuo de origen agrícola de mayor producción en toneladas al año que se ha estudiado y además puede beneficiarse del efecto del resto de sustratos ya que tienen un valor BMP más alto. Este efecto puede visualizarse gráficamente con el diagrama de superficie de la mezcla ternaria:

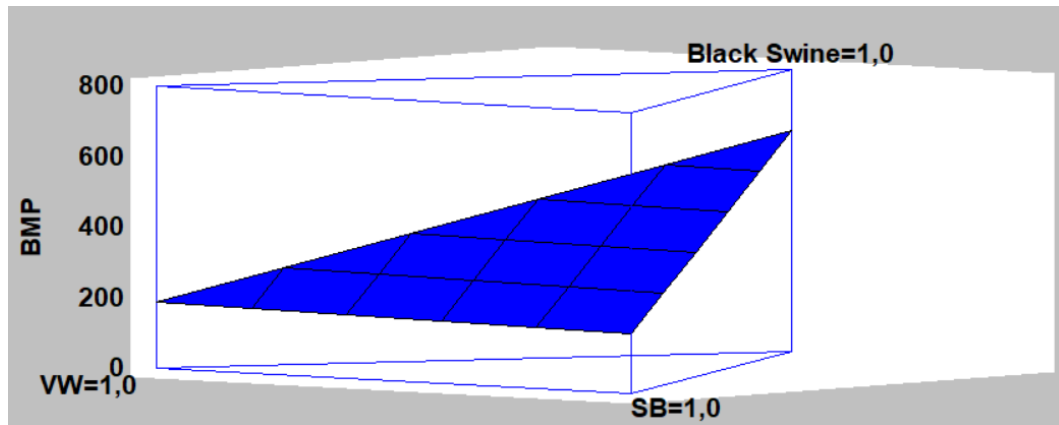


Gráfico 11: Diagrama de superficie de la mezcla remolacha, purín de cerdo ibérico y residuos vegetales

En este caso el valor de la producción de metano es:

$$\begin{aligned} \text{BMP} &= 624,517 \cdot 0,20 + 188,121 \cdot 0,20 + 169,641 \cdot 0,70 \\ &= 281,28 \text{ NmL CH}_4/\text{gSV} \end{aligned}$$

El porcentaje de mejora es:

$$\% \text{ de mejora} = \left( \frac{281,28}{38,74} - 1 \right) \cdot 100 = 626,06\%$$

El valor normalizado para esta mezcla es de 0,45.

Comparando los valores normalizados puede observarse una clara mejora de la producción de metano de estos sustratos elegidos en estas tres mezclas.

#### 4.3.4. Estimación del potencial en Castilla y León.

En el hipotético caso de que todos los residuos que se recogen en la Tabla 6: Número de cabezas de ganado y producción de residuos asociada. Elaboración propia pudiesen ser valorizados mediante digestión anaerobia también podría estimarse el valor BMP si se suman todas las producciones y se calcula la fracción en peso de cada residuo (Anexo 7.4). Con la ecuación 15 de nuevo se podría predecir el valor de la producción de metano si se emplea un sustrato que contenga al mismo tiempo los siete sustratos juntos:

$$\begin{aligned}
 BMP &= 624,517 \cdot 0,112 + 664,917 \cdot 0,459 + 485,917 \cdot 0,0391 + 469,881 \\
 &\quad \cdot 0,164 + 386,441 \cdot 0,00552 + 188,121 \cdot 0,0508 + 169,641 \\
 &\quad \cdot 0,169 = 511,78 \text{ NmL CH}_4/\text{gSV}
 \end{aligned}$$

Al normalizar esta producción, se obtiene un valor final de 0,82, lo cual es indicativo de que esta mezcla tiene un rendimiento superior a las que se han considerado anteriormente. Hay que señalar que esta mezcla es viable si la cantidad de compuestos inhibitorios es baja, su relación C/N es adecuada o como bien se comentó anteriormente si la relación N/DQO está comprendida entre 5-15 mg N/g DQO.

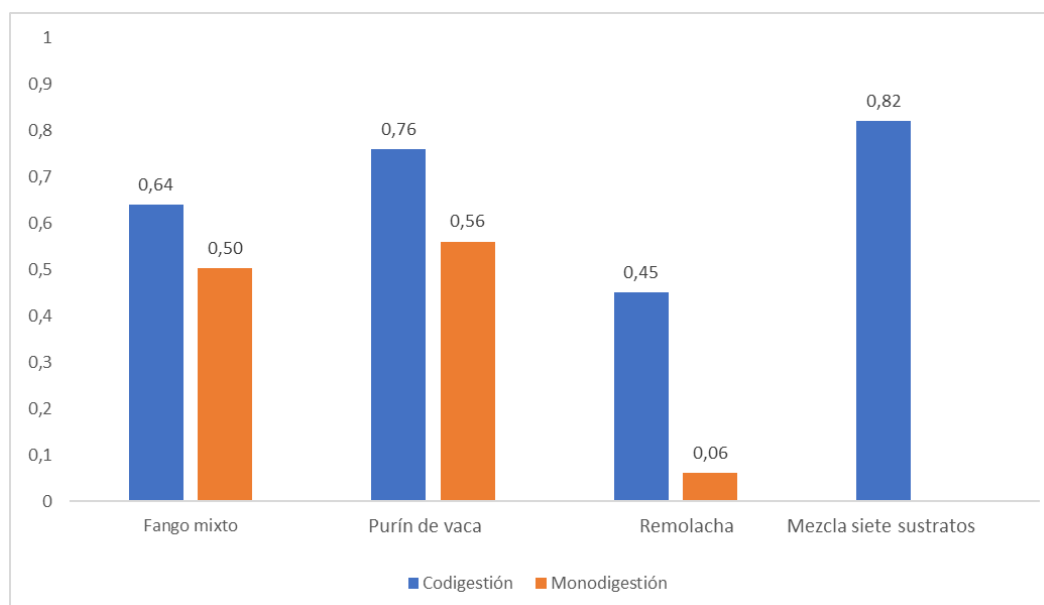


Gráfico 12: Comparación de los valores normalizados

Observando los resultados normalizados estos pueden ser indicativos de la viabilidad técnica a la hora de construir una planta dedicada a la producción de biogás a partir de residuos agrícolas o ganaderos. Lógicamente los aspectos a considerar para su implementación son muy variados y complejos, debiendo tenerse en cuenta la forma de operación de la planta, el precio de la electricidad, los costes de transporte, la localización, etc. Sin embargo, los resultados que se han obtenido indican que el uso de estos siete sustratos en codigestión puede tener un potencial atractivo para producir biogás.



**Universidad de Valladolid**



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES





## 5. Conclusiones

---

Este trabajo ha permitido evaluar el potencial de siete desechos para la producción de biogás. Con los resultados obtenidos a partir de la experimentación y los ofrecidos por el software Statgraphics pueden extraerse una serie de conclusiones:

En primer lugar, el modelo estadístico lineal ampliado que se ha utilizado para predecir el valor BMP de una mezcla de sustratos no resulta adecuado debido al bajo coeficiente de regresión que se ha obtenido,  $R^2 = 63,65\%$ . Además, a partir del análisis de varianza puede comprobarse que el P-valor es de 0,4624 lo que significa que no hay una relación estadística significativa entre el valor de la producción de metano y los componentes de la codigestión con un nivel de confianza del 95%. En caso de repetir el experimento podrían validarse los resultados si se emplea un modelo cuadrático o cúbico que tenga en cuenta más interacciones entre sustratos. Esto requeriría un mayor número de coeficientes de modelo y en consecuencia preparar más botellas para el experimento, el cual podría hacerse por tandas para rebajar la carga de trabajo.

La producción de metano por gramo de sólido volátil es muy alta para los residuos animales siendo el mayor de todos ellos 624,51 NmL CH<sub>4</sub>/gSV correspondiente al purín de cerdo blanco. El error relativo entre el valor obtenido a partir del balance a la DQO y el experimental es del 7,21% para este purín, aunque hay casos como el de la gallinaza donde este error es mucho mayor, del 335%. Esto puede deberse a errores durante la experimentación y/o a la heterogeneidad de ciertos sustratos, como la gallinaza que introduce una cierta variabilidad. En el caso de los residuos de origen agrícola su producción es relativamente baja, por lo que, de ser valorizados mediante digestión anaerobia, debería emplearse algún cosustrato para obtener un mejor rendimiento. De entre las codigestiones la de mayor producción ha sido la que contenía mayoritariamente purín de vaca con un valor de 607,36 NmL CH<sub>4</sub>/gSV. Los valores normalizados de la producción de metano indican una clara mejora al ser valorizados mediante codigestión.

La forma de calcular la concentración de metano a través del área y no tomar el valor que daba directamente el cromatógrafo de gases se probó como una manera mucho más fiable de calcular las producciones de metano y de conocer concentración real de cada botella. Es recomendable que a la hora de trabajar en este tipo de ensayos se disponga de una recta de calibrado para obtener las concentraciones reales de metano en lugar de guiarse por la concentración normalizada de los gases extraída directamente del software del cromatógrafo. La codigestión parece por tanto una interesante opción a explorar de cara a



favorecer la implantación de la tecnología de biogás en Castilla y León desde el punto de vista de la generación de gas renovable. Otras potencial ventajas del tratamiento centralizado son la optimización energética y la implementación de procesos de mayor complejidad con operaciones unitarias de pre y postratamiento que maximicen la generación de biogás y faciliten la higienización del residuo de cara a su valorización como fertilizante o el upgrading de biogás a biometano, combustible que permitiría descarbonizar el transporte de los residuos a la planta.



## 6. Bibliografía

---

- [1] C. M. González, “Estudio para el análisis y localización de la biomasa potencial del sector agrícola y ganadero en Castilla y León,” Universidad de Valladolid, 2019.
- [2] S. K. Khanal, *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. 2009.
- [3] T. H. Christensen, “Introduction to Waste Management,” *Solid Waste Technology & Management*. 2010, doi: 10.1002/9780470666883.ch1.
- [4] L. André, A. Pauss, and T. Ribeiro, “Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles,” *Bioresource Technology*. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.003.
- [5] S. Grisales Rangel and G. Arellano Ramírez, “Análisis comparativo sobre las tecnologías de la digestión anaerobia húmeda y seca,” *Ing. Química, Univ. San Buenaventura Secc. Cart.*, 2018.
- [6] I. Rocamora, S. T. Wagland, R. Villa, E. W. Simpson, O. Fernández, and Y. Bajón-Fernández, “Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance,” *Bioresource Technology*. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122681.
- [7] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction, Second Edition*. 2010.
- [8] G. Lettinga, J. B. Van Lier, J. C. L. Van Buuren, and G. Zeeman, “Sustainable development in pollution control and the role of anaerobic treatment,” 2001, doi: 10.2166/wst.2001.0370.
- [9] R. . Speece, “Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Archae Press;,” *Nashv. Tennessee.*, 1996.
- [10] A. Hornung, *Transformation of Biomass: Theory to Practice*. 2014.
- [11] B. Rittman, *Biotecnología del medio ambiente*. McGraw Hill, 2001.
- [12] I. Díaz, S. I. Pérez, E. M. Ferrero, and M. Fdz-Polanco, “Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters,” *Bioresour. Technol.*, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.12.016.
- [13] I. Angelidaki, D. Karakashev, D. J. Batstone, C. M. Plugge, and Alfons J.M. Stams, “Methods in Enzymology,” *Methods Enzymol.*, 2011, doi: 10.1016/B978-0-12-385950-1.00020-1.
- [14] R. Conrad, M. Klose, P. Claus, and A. Enrich-Prast, “Methanogenic pathway, <sup>13</sup>C isotope fractionation, and archaeal community



- composition in the sediment of two clear-water lakes of Amazonia,” *Limnol. Oceanogr.*, 2010, doi: 10.4319/lo.2009.55.2.0689.
- [15] A. Pyzik *et al.*, “Comparative analysis of deep sequenced methanogenic communities: Identification of microorganisms responsible for methane production,” *Microb. Cell Fact.*, 2018, doi: 10.1186/s12934-018-1043-3.
- [16] G. Náthia-Neves, M. Berni, G. Dragone, S. I. Mussatto, and T. Forster-Carneiro, “Anaerobic digestion process: technological aspects and recent developments,” *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2018, doi: 10.1007/s13762-018-1682-2.
- [17] J. Mata-Alvarez, “The biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste,” *Water* 21, 2002, doi: 10.2166/9781780402994.
- [18] R. Kothari, A. K. Pandey, S. Kumar, V. V. Tyagi, and S. K. Tyagi, “Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.011.
- [19] P. C. Ri, N. Q. Ren, J. Ding, J. S. Kim, and W. Q. Guo, “CFD optimization of horizontal continuous stirred-tank (HCSTR) reactor for bio-hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.035.
- [20] 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*. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.039.
- [21] IDAE, *Biomasa: Digestores anaerobios*. 2007.
- [22] S. R. Paudel, S. P. Banjara, O. K. Choi, K. Y. Park, Y. M. Kim, and J. W. Lee, “Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges,” *Bioresource Technology*. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.182.
- [23] A. Pascual, B. Ruiz, P. Gómez, X. Flotats, and B. Fernández, “Situación y potencial de generación de biogás. Estudio Técnico PER 2011-2020,” 2011.
- [24] K. Möller and T. Müller, “Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review,” *Engineering in Life Sciences*. 2012, doi: 10.1002/elsc.201100085.
- [25] N. Scarlat, J. F. Dallemand, and F. Fahl, “Biogas: Developments and perspectives in Europe,” *Renewable Energy*. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.03.006.
- [26] E. B. Association, “EBA Statistical Report,” *Eur. Biogas Assoc.*, 2017,



- [Online]. Available: <http://european-biogas.eu/2017/12/14/eba-statistical-report-2017-published-soon/>.
- [27] D. Biomasseforschungszentrum and G. GmbH, "https://www.dbfz.de/index.php?id=841&L=1," 2021. .
- [28] C. Holliger et al., "Towards a standardization of biomethane potential tests," *Water Sci. Technol.*, 2016, doi: 10.2166/wst.2016.336.
- [29] C. Holliger, S. Astals, H. F. de Laclos, S. D. Hafner, K. Koch, and S. Weinrich, "Towards a standardization of biomethane potential tests: A commentary," *Water Sci. Technol.*, 2021, doi: 10.2166/wst.2020.569.
- [30] C. R. Chamorro Camazón, "Castilla Y León concentra alrededor del 17% del potencial total de producción de biogás que existe en España," 2015. <https://www.fundacionnaturgy.org/castilla-y-leon-concentra-alrededor-del-17-del-potencial-total-de-produccion-de-biogas-que-existe-en-espana/>.
- [31] Junta de Castilla y León, "ESTADÍSTICAS GANADERAS 2019," 2019. <https://agriculturaganaderia.jcyl.es/web/es/estadistica-informacion-agraria/anuario-2019.html>.
- [32] Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, "Encuestas ganaderas," 2019. <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/ganaderia/encuestas-ganaderas/>.
- [33] Junta de Castilla y León, *Boletín Oficial de Castilla y León*, no. 35, 22 de febrero. 2016, pp. 14058–14079.
- [34] J. Fernández, "Energía de la biomasa," *Manuales energías Renov.*, 2007, doi: 9968-904-02-3.
- [35] Ministerio de Ambiente y Medio Rural y Marino, *Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España*. 2009.
- [36] D. Díaz-Vázquez, S. C. Alvarado-Cummings, D. Meza-Rodríguez, C. Senés-Guerrero, J. de Anda, and M. S. Gradilla-Hernández, "Evaluation of biogas potential from livestock manures and multicriteria site selection for centralized anaerobic digester systems: The case of Jalisco, Mexico," *Sustain.*, 2020, doi: 10.3390/SU12093527.
- [37] A. H. Vazifekhoran, J. M. Triolo, S. U. Larsen, K. Stefanek, and S. G. Sommer, "Assessment of the variability of biogas production from sugar beet silage as affected by movement and loss of the produced alcohols and organic acids," *Energies*, 2016, doi: 10.3390/en9050368.
- [38] V. N. Gunaseelan, "Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks," *Biomass and Bioenergy*, 2004, doi: 10.1016/j.biombioe.2003.08.006.
- [39] A. Grosser, "Determination of methane potential of mixtures composed



- of sewage sludge, organic fraction of municipal waste and grease trap sludge using biochemical methane potential assays. A comparison of BMP tests and semi-continuous trial results,” *Energy*, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2017.11.010.
- [40] J. Li, A. K. Jha, and T. R. Bajracharya, “Dry anaerobic co-digestion of cow dung with pig manure for methane production,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2014, doi: 10.1007/s12010-014-0941-z.
- [41] G. Baek, D. Kim, J. Kim, H. Kim, and C. Lee, “Treatment of cattle manure by anaerobic co-digestion with food waste and pig manure: Methane yield and synergistic effect,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2020, doi: 10.3390/ijerph17134737.
- [42] A. Kasinath *et al.*, “Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111509.
- [43] F. Raposo, M. A. de la Rubia, R. Borja, and M. Alaiz, “Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content,” *Talanta*, 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.03.030.
- [44] E. Marti *et al.*, “Pharmaceuticals removal in an on-farm pig slurry treatment plant based on solid-liquid separation and nitrification-denitrification systems,” *Waste Manag.*, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2019.11.001.
- [45] A. Pantelopoulos and H. Aronsson, “Two-stage separation and acidification of pig slurry – Nutrient separation efficiency and agronomical implications,” *J. Environ. Manage.*, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111653.
- [46] K. Koch, Y. Bajón Fernández, and J. E. Drewes, “Influence of headspace flushing on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests,” *Bioresour. Technol.*, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.071.

## 7. Anexos

### 7.1. Recta de calibrado

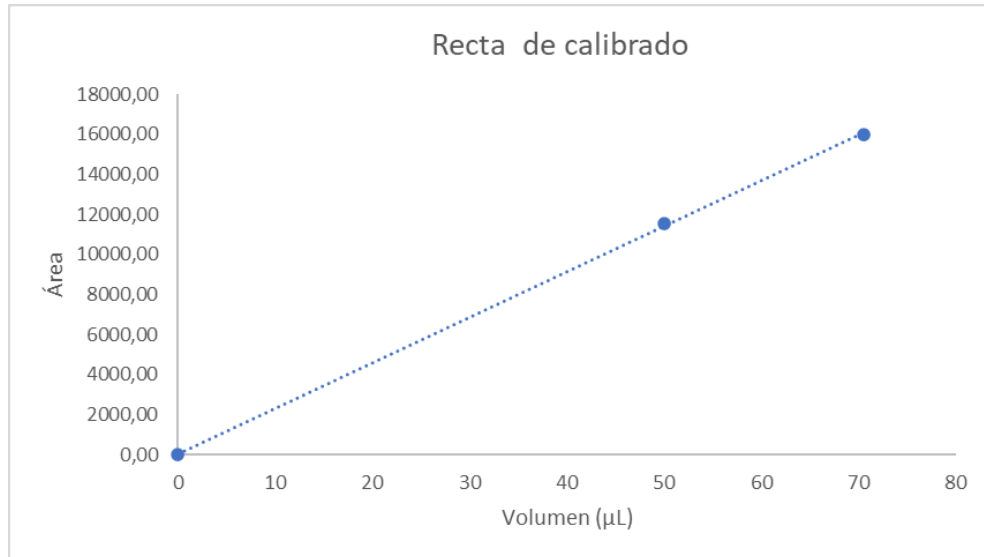


Gráfico 13: Recta de calibrado. Área en función del volumen de metano

$$Area = 277,771 \cdot Volumen$$

$$R^2 = 0,9999$$

Volumen CH4 (µL)	A1	A2	A3	Media
70,53	15760,40	16230,40	15918,03	15969,61
50	11524,14	11563,32	11480,44	11522,63
0	0,00	0,00	0,00	0,00



## 7.2. Producción neta de metano

Producción de CH<sub>4</sub> en NmL /g SV

		BS	WS	P	SS	VW	SB	MC	MS	MV	MB
t (días)	0,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,71	56,19	20,56	7,68	58,68	0,26	0,50	56,97	110,24	115,75	110,75
	3,00	163,47	55,91	20,92	195,87	1,18	3,12	188,89	223,96	208,50	268,63
	3,71	191,91	79,63	35,62	166,77	1,95	4,81	244,68	227,16	226,43	266,18
	4,71	296,92	99,12	47,03	243,00	2,56	5,93	298,97	268,52	259,66	295,70
	6,33	426,62	154,96	74,15	324,24	5,79	9,59	430,13	317,18	311,78	338,31
	7,71	414,19	161,42	84,97	294,31	7,55	11,54	379,78	300,64	307,74	351,63
	8,71	457,74	199,41	102,54	321,09	10,74	15,98	458,12	326,02	333,66	376,87
	10,71	457,10	291,57	124,63	325,92	12,67	19,83	513,23	380,72	395,60	382,48
	14,00	499,35	356,06	138,76	323,74	16,76	22,15	543,36	404,56	378,45	416,65
	15,71	508,80	386,33	159,73	366,76	19,14	24,83	536,61	421,85	402,45	434,74
	17,98	546,31	458,11	183,65	349,87	23,91	29,90	555,84	419,79	446,18	439,11
	20,33	562,78	498,34	218,14	357,02	29,87	31,00	559,84	441,39	427,86	423,15
	22,71	572,67	539,45	257,26	336,30	39,43	36,03	580,02	451,52	446,04	444,01
24,71	564,58	570,65	304,95	316,90	50,55	38,23	580,67	448,17	459,42	459,87	
27,71	610,53	622,44	405,17	305,82	67,58	45,28	582,61	461,82	481,64	474,22	
30,71	584,07	624,51	445,49	313,48	67,34	38,74	607,36	471,78	468,37	479,40	

Desviación estándar (NmL CH<sub>4</sub>/g SV)

		BS	WS	P	SS	VW	SB	MC	MS	MV	MB
t (días)	0,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,71	2,94	1,93	1,11	33,73	0,83	1,84	41,85	20,75	8,36	11,58
	3,00	13,81	3,98	1,12	86,32	0,63	3,70	70,61	16,04	3,13	16,60
	3,71	7,72	4,92	3,39	7,58	1,21	5,40	82,68	10,76	3,36	23,30
	4,71	11,33	4,95	6,78	1,96	1,29	6,04	79,76	16,28	6,23	21,51
	6,33	5,62	5,87	11,06	57,84	2,30	8,20	34,22	21,22	7,07	22,76
	7,71	17,48	6,88	14,39	16,60	3,49	8,75	48,55	25,01	1,92	20,02
	8,71	19,23	11,05	15,86	19,92	4,28	9,17	42,80	18,76	4,45	30,09
	10,71	22,24	27,56	23,13	46,19	2,82	7,47	29,00	20,19	12,62	30,91
	14,00	18,03	26,00	33,26	47,81	4,62	9,23	41,62	19,56	4,79	18,08
	15,71	16,11	24,78	27,44	40,88	4,75	10,65	50,26	24,65	5,46	23,54
	17,98	40,11	67,04	35,49	44,80	6,19	11,18	54,22	21,72	11,83	34,73
	20,33	14,69	45,02	71,77	63,87	8,21	10,58	50,26	27,58	9,62	22,15
	22,71	22,26	44,38	105,87	41,77	10,53	10,86	46,05	26,97	15,40	16,32
24,71	14,78	45,59	118,49	34,42	10,32	9,34	43,78	22,85	12,20	26,28	
27,71	13,02	27,02	69,35	48,21	9,07	10,23	70,54	23,76	4,76	28,82	
30,71	34,32	13,21	18,16	35,79	14,01	12,31	53,58	22,56	14,07	25,04	





### 7.3. Concentración de metano

% De CH4 en volumen		B1	B2	B3	BS1	BS2	BS3	WS1
t (días)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,71	0,84	0,88	0,80	13,41	13,13	12,92	7,03
	3,00	1,08	1,11	1,09	21,90	24,26	22,42	10,79
	3,71	1,30	1,28	1,17	24,64	24,61	23,87	13,39
	4,71	1,35	1,44	1,33	34,61	30,99	32,80	15,01
	6,33	1,53	1,57	1,48	44,47	44,65	45,20	22,51
	7,71	1,64	1,67	1,49	42,30	42,47	44,93	23,08
	8,71	1,68	1,79	1,51	46,41	45,62	49,06	26,02
	10,71	1,84	1,94	1,65	42,69	44,30	46,54	35,39
	14,00	2,09	2,06	1,69	43,64	44,38	46,15	38,10
	15,71	2,09	2,06	1,69	43,13	43,94	45,33	37,96
	17,98	2,09	2,06	1,69	42,22	48,19	48,60	44,47
	20,33	2,09	2,06	1,69	46,37	44,51	46,55	43,12
	22,71	2,09	2,06	1,69	44,53	47,74	46,24	44,44
	24,71	2,09	2,06	1,69	43,75	44,16	44,59	45,47
	27,71	2,09	2,06	1,69	46,94	47,55	47,29	47,25
30,71	2,77	2,21	3,00	40,92	44,39	45,77	46,05	

% De CH4 en volumen		WS2	WS3	P1	P2	P3	SS1	SS2
t (días)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,71	6,99	6,38	3,47	3,34	3,81	0,86	24,00
	3,00	11,08	10,16	5,09	5,15	5,22	1,16	37,88
	3,71	13,46	12,35	6,66	6,40	7,24	1,47	26,42
	4,71	15,07	14,00	7,56	7,28	8,68	1,56	35,39
	6,33	21,10	20,86	10,26	9,49	11,64	1,94	39,02
	7,71	22,50	21,28	10,79	10,82	13,10	2,11	40,27
	8,71	26,77	24,51	12,57	12,50	15,15	2,24	44,38
	10,71	34,20	30,21	14,21	14,08	17,76	2,61	42,10
	14,00	34,74	33,82	14,30	14,23	18,99	3,50	40,32
	15,71	37,59	35,25	16,10	15,55	19,88	3,99	43,86
	17,98	44,98	35,03	17,53	17,39	22,31	4,54	41,86
	20,33	42,93	39,55	18,00	18,38	28,19	4,64	41,89
	22,71	44,34	41,72	19,72	19,63	33,70	4,98	42,27
	24,71	45,47	42,37	21,68	23,95	36,82	4,98	42,25
	27,71	48,39	46,79	31,18	35,01	39,42	4,98	40,08
30,71	47,16	46,62	35,85	37,10	36,15	4,98	43,68	

% De CH4 en volumen		SS3	VW1	VW2	VW3	SB1	SB2	SB3
t (días)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,71	13,93	0,92	0,99	0,83	0,84	0,53	1,16
	3,00	23,11	1,33	1,35	1,15	1,35	0,86	1,91
	3,71	26,70	1,58	1,59	1,38	1,63	1,05	2,40
	4,71	32,79	1,82	1,81	1,50	1,87	1,21	2,68
	6,33	42,23	2,43	2,33	1,87	2,32	1,60	3,47
	7,71	35,69	2,77	2,65	2,01	2,69	1,80	3,84
	8,71	40,27	3,28	3,05	2,35	3,27	2,39	4,52
	10,71	42,54	3,45	3,21	2,87	3,90	3,06	4,75
	14,00	40,79	4,23	3,83	3,27	4,21	3,29	5,28
	15,71	42,76	4,50	4,16	3,52	4,50	3,46	5,77
	17,98	41,42	5,25	4,64	3,90	5,36	3,79	6,17
	20,33	44,60	6,07	5,32	4,33	5,41	3,99	6,21
	22,71	41,68	7,27	6,27	5,14	5,92	4,52	6,77
	24,71	40,45	8,48	7,29	6,39	6,06	4,94	6,83
	27,71	40,85	10,18	8,81	8,64	6,67	5,63	7,72
30,71	42,39	11,17	9,10	8,65	6,17	5,61	7,85	



% De CH4 en volumen		MC1	MC2	MC3	MS1	MS2	MS3	MV1
t (días)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,71	10,97	17,82	18,16	22,47	21,73	25,42	23,31
	3,00	19,98	28,50	31,45	32,63	31,06	32,00	29,52
	3,71	22,79	33,54	34,24	30,10	30,51	30,52	29,43
	4,71	28,79	39,01	38,66	34,13	33,17	33,17	31,95
	6,33	44,20	45,21	41,74	36,45	34,69	36,21	33,26
	7,71	36,49	38,09	31,12	33,90	31,12	33,66	32,90
	8,71	46,37	43,13	40,27	36,06	35,46	34,83	34,81
	10,71	45,58	46,91	46,91	40,17	39,05	39,40	39,83
	14,00	45,63	45,90	43,56	38,89	39,11	38,70	33,95
	15,71	44,88	42,96	40,00	40,44	39,27	40,98	35,69
	17,98	42,95	46,23	40,64	37,40	38,58	38,93	38,94
	20,33	44,55	41,93	39,95	36,81	41,01	40,70	36,56
	22,71	45,05	43,42	41,99	39,67	38,59	41,22	36,33
	24,71	43,75	42,96	41,81	38,39	38,12	39,19	37,52
	27,71	46,10	42,37	37,25	38,58	38,58	39,45	39,73
	30,71	44,47	45,02	42,13	39,60	40,07	39,32	37,02

% De CH4 en volumen		MV2	MV3	MB1	MB2	MB3
t (días)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,71	22,19	21,38	21,77	24,16	19,57
	3,00	28,43	28,86	35,49	33,70	34,14
	3,71	29,41	29,08	34,03	31,11	31,33
	4,71	30,56	31,38	34,96	32,83	33,59
	6,33	34,41	34,36	37,09	35,45	35,88
	7,71	32,36	32,44	37,74	36,87	37,23
	8,71	34,23	35,08	41,81	38,07	39,12
	10,71	38,15	40,67	39,41	36,54	38,11
	14,00	34,54	34,07	38,72	39,11	39,10
	15,71	36,30	35,94	41,02	39,77	40,47
	17,98	39,35	40,41	42,66	37,65	37,52
	20,33	36,34	37,02	36,64	36,09	36,30
	22,71	38,31	38,44	37,32	38,64	38,02
	24,71	37,93	38,69	39,42	38,42	39,45
	27,71	39,80	39,19	41,29	38,59	39,01
	30,71	37,27	38,51	40,22	39,48	40,06



## 7.4. Cálculos relativos a las producciones de residuos

$$P. total = 1.326.413 + 5.456.180 + 464.594 + 1.951.331 + 2.010.352 \\ + 603.105 + 65.458 = 11.877.433 \text{ t/año}$$

Fracciones en peso:

- Cerdo ibérico

$$\frac{w}{w} = \frac{1.326.413}{11.877.433} = 0,112$$

- Cerdo blanco

$$\frac{w}{w} = \frac{5.456.180}{11.877.433} = 0,459$$

- Gallina

$$\frac{w}{w} = \frac{464.594}{11.877.433} = 0,0391$$

- Vaca

$$\frac{w}{w} = \frac{1.951.331}{11.877.433} = 0,164$$

- Remolacha

$$\frac{w}{w} = \frac{2.010.352}{11.877.433} = 0,169$$

- Residuos vegetales

$$\frac{w}{w} = \frac{603.105}{11.877.433} = 0,0508$$

- Fango mixto

$$\frac{w}{w} = \frac{65.458}{11.877.433} = 0,00552$$