

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRONÒMICA
I DEL MEDI NATURAL**

GRADO EN INGENIERÍA FORESTAL Y DEL MEDIO NATURAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**ESTUDIO PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO
DE DIGESTIÓN ANAEROBIA PARA LA GENERACIÓN
DE BIOGÁS A TRAVÉS DE LA CODIGESTIÓN CON
CENIZAS Y PRETRATAMIENTOS TERMO-QUÍMICOS**

TRABAJO DE FIN DE GRADO

AUTOR: JORGE SANZ HERRERO

TUTOR: VIRGINIA PALAU ESTEVAN

Curso Académico 2017 – 2018

Licencia Creative Commons de Atribución (CC BY)

VALENCIA, JULIO DE 2018

RESUMEN

ESTUDIO PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA PARA LA GENERACIÓN DE BIOGÁS A TRAVÉS DE LA CODIGESTIÓN CON CENIZAS Y PRETRATAMIENTOS TERMO-QUÍMICOS.

La Digestión Anaerobia (DA) es un proceso natural donde ciertos microorganismos degradan la materia orgánica proveniente de residuos como pueden ser la biomasa forestal, residuos agroindustriales o lodos de estaciones EDAR, entre otros. El resultado de dicho proceso es la generación de un biogás energéticamente valorable y un sustrato inocuo y estéril que puede ser liberado al medio aprovechando su alta carga nutritiva para el suelo.

El objetivo del presente TFG trata de optimizar este proceso natural implementando además su potencial de reciclado a través del consumo de cenizas volantes de una empresa termoeléctrica ubicada en Concon, municipio de la V Región de Valparaíso, Chile. Se conoce según la bibliografía (Huiliñir et al. 2015) que las trazas de ciertos metales presentes en dichas cenizas pueden mejorar la actividad metabólica de algunos microorganismos, aunque en excesiva concentración pueden empeorar o incluso inhibir dicha actividad. A su vez se va a describir la influencia de aplicar ciertos pretratamientos termoquímicos a los lodos a digerir para dilucidar de qué manera mejoran el proceso de DA y reducen el tiempo de producción del gas. Se medirán el efecto de los tratamientos nombrados sobre las variaciones de demanda química de oxígeno (DQO), de concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) y volumen de biogás generado.

Éste documento es parte de una investigación con un mayor alcance llevada a cabo en la Universidad Técnica Federico Santa María de Valparaíso (V Región) de Chile, que pretende como resultado final, la obtención de biometano e hidrógeno a través de biogás generado por DA.

Palabras clave: Digestión Anaerobia, biogás, cenizas volantes, pretratamiento termoquímico, metanogénesis.

The Anaerobic Digestion (AD) is a natural process where certain microorganisms decompose organic matter coming from wastes as forest biomass, agroindustrial wastes or wastewater sludge from sewage plants, among other products. The result of this process is an energetically valuable biogas production and an innocuous and sterilized substrate which can be released to the environment profiting from its high content of soil nutrients.

The aim of this TFG is optimizing this natural process and also improving its recycling potential through the consumption of fly ashes from a thermoelectric plant located in Concon, V Region of Valparaíso, Chile. It is known due to the bibliography (Huiliñir et al, 2015) that the traces of certain metals present in those fly ashes are able to enhance the metabolic activity of some microorganisms which perform the anaerobic digestion. Furthermore, a high concentration of those particles can worsen or even inhibit the methanogen activity. Likewise it is going to be described the influence of certain thermochemical pretreatments into that sludges with the aim of knowing which are enhancements over them (anaerobic digestion improvement and

biogas production time reduction). Those treatment effects are going to be measured by the chemical oxygen demand (CDO) variation, the volatile suspended solids (VSS) concentration and the generated biogas volume.

This document is part of a bigger investigation with a wider range carried out by Federico Santa María Technical University (USM) in Valparaíso (V Region), Chile. Which expect as ultimate result the enhancement of the extraction of biomethane and hydrogen from biogas received from anaerobic digestion.

Key words: Anaerobic digestion, biogas, fly ashes, thermochemical pretreatment, methanogenesis.

Alumno: **Jorge Sanz Herrero**

Valencia, julio de 2018

Tutor: Virginia Palau Estevan

Licencia Creative Commons de Atribución (CC BY).

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, a la paciencia de mi madre. Por supuesto a ella también, por aquello de ser la propietaria. Por su insistencia cuando correspondía y por todo lo contrario en los momentos de mucho trabajo y agobio.

Por supuesto, al auto control de mi padre, por conocer las circunstancias y morderse la lengua para no hacerme sentir un desastre.

Mi hermanita, por recibir mis malas contestaciones cuando no correspondían, aunque ella tampoco se cortaba.

Ellos, mis pilares en éste y en la mayoría de los problemas de mi vida. Gracias.

Este proyecto se gestó en la Universidad Técnica Federico Santa María de Chile, en el campus de Valparaíso. Gracias a la Profesora Lorna Guerrero, por dejarme entrar en el departamento de Química Ambiental, en un estudio tan interesante como éste. A Felipe Salazar, por la paciencia en el laboratorio y en la vida en general.

El proyecto se gesta y desarrolla en la USM, sin embargo se tutoriza en Valencia, en la Universidad Politécnica de Valencia, gracias Virginia Palau. Un alumno que aparece y desaparece, al cual le ponías los pies en la tierra cuando pensaba que su trabajo era una obra maestra. Por eso y por la paciencia que has tenido con mis salidas repentinas.

Y a Sheila, correctora oficial de mi “estupenda” redacción.

Termino de redactar estas líneas en un albergue en medio de Riga. Jorge, que la suerte en la última hora te acompañe como lo ha venido haciendo hasta ahora.

Gracias.

INDICE

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS.....	III
INDICE.....	IV
TABLA DE CONTENIDOS	V
TABLA DE ILUSTRACIONES	V
TABLA DE ANEJOS.....	VI
TABLA DE FOTOGRAFÍAS	VII
OBJETIVOS	X
OBJETIVO GENERAL.....	X
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	X
GLOSARIO	VII
1. INTRODUCCIÓN.....	VIII
2. MARCO TEÓRICO.....	- 1 -
2.1. El estado de las energías renovables; biogás como potencial fuente.....	- 1 -
2.2. Digestión Anaerobia.....	- 4 -
2.3. Parámetros Físico-Químicos. Factores ambientales del proceso.....	- 5 -
2.4. Parámetros Físico-Químicos. Factores operacionales del proceso.....	- 7 -
2.5. Sustratos y Etapas Limitantes.....	- 8 -
2.6. Pretratamientos.	- 9 -
2.7. Suplementación del sustrato con trazas de metales.	- 11 -
2.8. Diseño de experimentos y modelado estadístico.	- 13 -
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	- 15 -
3.1. Diseño de Experimentos.	- 15 -
3.2. Caracterización de Sólidos y DQO.	- 16 -
3.3. Actividad Metanogénica Específica (SMA).....	- 16 -
3.4. Potencial de Biometanización (BMP).	- 16 -
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	- 18 -
4.1. Caracterización del Inóculo.	- 18 -
4.2. Efecto de los pretratamientos sobre la digestión anaerobia.....	- 19 -
4.3. Efecto de la adición de cenizas en la digestión anaerobia.....	- 22 -
5. CONCLUSIONES.	- 25 -

6. BIBLIOGRAFÍA.....	- 27 -
7. ANEXOS	- 1 -

TABLA DE CONTENIDOS

Tabla 1, Producción de energía proveniente del biogás (KTep). EurObserver (2016).	- 1 -
Tabla 2, Deyecciones ganaderas con potencial para biogás según bibliografía.	- 2 -
Tabla 3, Esquema del proceso de digestión anaerobia (Flotats, et al. 2008).	- 5 -
Tabla 4, Composición de las cenizas.	- 12 -
Tabla 5, Niveles escogidos para cada variable independiente.....	- 13 -
Tabla 6, Matriz normalizada (A).	- 13 -
Tabla 7, Matriz de resultados de las interacciones de los pretratamientos.	- 15 -
Tabla 8, Calibrado del transductor de presión.....	- 16 -
Tabla 9, Caracterización de sólidos suspendidos de los lodos a utilizar.	- 18 -
Tabla 10, Actividad metanogénica específica de los inóculos.	- 18 -
Tabla 11, comparativa de las constantes de generación de biogás de los inóculos.....	- 19 -
Tabla 12, caracterización del sustrato de BASF Chile.....	- 19 -
Tabla 13, caracterización del sustrato una vez aplicados los tratamientos.....	- 19 -
Tabla 14, volumen de metano a condiciones estándar tras los pretratamientos.	- 20 -
Tabla 15, Parámetros cinéticos de generación de metano tras los pretratamientos.....	- 20 -
Tabla 16, Variables modeladas a partir de las variables obtenidas en el experimento. Variables modeladas descartando valores menores de cero.	- 21 -
Tabla 17, Parámetros del modelo de generación de biogás.....	- 21 -
Tabla 18, Parámetros del modelo de aumento de DQOs.	- 21 -
Tabla 19, Parámetros del modelo de disminución de SSV.....	- 22 -
Tabla 20, Parámetros cinéticos de primer orden de la generación de biogás tras la adhesión de cenizas al sustrato.	- 22 -
Tabla 21, Comparativa de los efectos modelados de la generación de biogás en función de las concentraciones de ceniza añadidas.....	- 23 -
Tabla 22, Modelo de potencial de generación de biogás tras la adición de cenizas.	- 23 -
Tabla 23, Representación gráfica de la tabla 22.	- 24 -

TABLA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1, Aceptores de electrones en función del potencial redox (Lynch y Poole, 1979).-	6 -
Ilustración 2, Esquema de montaje de ensayos BMP (Angelidaki, et al. 2009)	- 17 -

TABLA DE ANEJOS

Anejo 1, datos de masas de muestras de inóculo tras haberlas mantenido a 100°C y 550°C para el cálculo de los SS siguiendo las normas de la APHA.....	- 1 -
Anejo 2, Mediciones de las presiones de gas generado en los viales para obtener los datos de SMA de los inóculos.	- 1 -
Anejo 3, Datos de masas de las muestras a temperaturas de 110°C y 550°C para obtener los SS de las muestras del sustrato.	- 2 -
Anejo 4, SEGUNDA TABLA (DQO) concentración de la disolución, volumen de titulante, que será el que posteriormente genere la DQO de la muestra.	- 2 -
Anejo 5, Mediciones y masas parciales de los viales en cada uno de los experimentos por triplicado para obtener los valores de los SSV tras los pretratamientos.....	- 3 -
Anejo 6, continuación de tabla Anejo 5. Preparación de los viales para los BMP de cada tratamiento.	- 5 -
Anejo 7, Mediciones de presión de los digestores. Presiones generadas por los BMP.....	- 8 -
Anejo 8, Presiones acumuladas.....	- 9 -
Anejo 9, Presiones de metano, estableciendo según literatura un 60% del total del gas.....	- 9 -
Anejo 10, Moles de metano a 37°C, temperatura de los baños con agitación.	- 10 -
Anejo 11, Volumen de metano en condiciones normales.	- 10 -
Anejo 12, Datos empleados para obtener las tablas 8, 9, 10 y 11.	- 11 -
Anejo 13, Ecuación de la cinética de primer orden para la generación de biogás utilizada para modelar los potenciales máximos de generación de cada experimento (B_0) y su constante (k)..	- 11 -
Anejo 14, volúmenes según medición y modelado. Suma de errores cuadrados, B_0 y K ; datos empleados por la herramienta solver para modelar la ecuación no lineal de generación de gas para cada pretatamiento.	- 11 -
Anejo 15, Mediciones de un presurímetro analógico de agua comparado con el transductor para su calibrado.	- 15 -
Anejo 16, matriz normalizada del Box - Behnken con la matriz de variables respuesta Y , que generarán los parámetros de los pretratamientos para evaluar si son o no significativos. ...	- 16 -
Anejo 17, Modelo cuadrático de ajuste.	- 16 -
Anejo 18, Matrices resueltas intermedias.	- 17 -
Anejo 19, Matriz respuesta B e Intervalos de confianza.....	- 17 -
Anejo 20, resultados del modelo con su afección en función del Intervalo de confianza.[-IC] -	- 17 -
-	-
Anejo 21, Promedio de lectura de presiones de gas generado por los tratamientos con adición de cenizas y las mismas presiones acumuladas en la parte de la derecha.	- 18 -
Anejo 22, moles, volumen real, volumen modelado, B_0 y K ajustadas con la herramienta solver de Excel para concentraciones de 50 mg/L de cenizas.	- 19 -
Anejo 23, IDEM que tabla 22. Para 75 mg/L de cenizas.....	- 20 -
Anejo 24, IDEM. Concentración 100 mg/L.....	- 21 -
Anejo 25, IDEM. Concentración 150 mg/L.....	- 22 -
Anejo 26, Recopilación de parámetros cinéticos de las anteriores mediciones.....	- 22 -

Anejo 27, Modelo de mínimos cuadrados para generar los parámetros de la ecuación de optimización de generación de biogas tras añadir cenizas..... - 23 -

Anejo 28, En orden descendente, representación gráfica del modelado de la máxima generación de gas de los viales con cenizas añadidas. En el eje de las X se encuentran las horas acumuladas. En el eje de las Y, los mL de gas generados. - 24 -

TABLA DE FOTOGRAFÍAS

GLOSARIO

Ácidos Grasos Volátiles (AGV): Son ácidos grasos de cadena corta, como el propiónico, valérico o butírico. Su acumulación en el sistema puede generar el colapso del mismo.

Digestión Anaerobia: descomposición biológica anaerobia, sin oxígeno, de la materia orgánica para obtener biogás (metano, dióxido de carbono y trazas de otros gases) y digestato.

Sustrato: materia orgánica que se emplea en las plantas de biogás como materia prima.

Digestato: material estéril que se obtiene tras la digestión anaerobia.

Demanda Química de Oxígeno (DQO): parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por métodos químicos en una muestra líquida. Se expresa en gramos de O₂ por litro (g O₂/L).

Ensayo Batch: ensayo en un reactor discontinuo. Se cierra, aislado del exterior y para continuar con el proceso, debe hacerse desde cero.

Índice de generación de metano (k): Representa la tasa de biodegradación de primer orden a la cual el CH₄ es generado. La constante k depende del contenido de humedad, la disponibilidad de nutrientes, el pH y la temperatura.

Potencial de generación de metano (B_0): parámetro que describe la cantidad total de CH₄ potencialmente producida por unidad de masa de residuos cuando ésta se degrada. Depende casi exclusivamente de la composición de éstos.

Tiempo de Residencia Hidráulica (TRH): corresponde a un cociente entre el volumen del digestor y el caudal de residuo que lo atraviesa o volumen de carga diaria. Indica el tiempo que el sustrato pasa en el digestor hasta que se digiere.

Velocidad de Carga Orgánica (VCO): cantidad de materia orgánica que se introduce en el digestor por unidad de volumen útil de digestor y tiempo. Se expresa en kgSV/m³ y día o DQO/m³ y día.

1.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Dentro de situación global actual en la cual nos encontramos, donde la mayor parte de la energía que se produce viene por fuentes de combustión de hidrocarburos, donde el abuso de los recursos naturales ha derivado en un cada vez más acuciante cambio climático y donde la superpoblación de las grandes ciudades genera cada vez más residuos potencialmente contaminantes, el uso de energías renovables podría dar solución a una buena parte de estos problemas.

En particular, la energía de la biomasa aprovecha la materia orgánica dándole un valor añadido a través de diversos tratamientos, entre ellos la digestión anaerobia o biometanización.

La digestión anaerobia estabiliza materia orgánica proveniente de residuos urbanos e industriales para generar un biogás con alto contenido en metano, entre un 40% y un 70%, y un digestato estable y estéril que puede ser utilizado para la mejora de suelos. A grandes rasgos, esta tecnología tiene la capacidad de generar energía mientras elimina residuos orgánicos nocivos para el medio ambiente si se emitieran a éste sin recibir ningún tratamiento.

Este proceso se trabaja en ausencia de oxígeno y con un consorcio de microorganismos capaces de degradar la materia orgánica presente en el sustrato. Generalmente se trabaja con microorganismos mesófilos, por lo cual la temperatura dentro de los reactores debe estar entre 35°C y 37°C para que se opere en condiciones óptimas. Esto implica que parte del biogás generado puede ser utilizado para mantener la temperatura de los reactores, de modo que se reduzcan los costos energéticos para las plantas de tratamiento.

Si bien el proceso en general cuenta con una serie de beneficios, uno de los problemas que se encuentran al aplicar esta tecnología son los largos periodos de tiempo que se demora en llevar a cabo, los cuales se hallan normalmente en un rango de 20 a 30 días.

Este problema se asocia generalmente a la etapa hidrolítica del proceso que es la primera fase de toda la digestión, en donde microorganismos degradan las moléculas orgánicas complejas hasta monómeros simples y solubles. Por lo tanto, dependiendo del alto grado de complejidad en las moléculas que componen los lodos y de la acción de estos microorganismos sobre ellas, es esta fase hidrolítica la que se convierte en la etapa limitante del proceso global.

En consecuencia para poder acelerar esta etapa se han probado diversas técnicas que tienen la finalidad de realizar una hidrólisis previa y de este modo solubilizar la materia orgánica. Entre los pretratamientos estudiados se encuentran: los tratamientos térmicos, en donde el calor aplicado sobre el sustrato rompe los enlaces químicos de las moléculas complejas; los tratamientos mecánicos, como la utilización de ultrasonido, la agitación a altas velocidades o la presurización de lodos; y los tratamientos químicos, en donde se hidroliza la materia orgánica por métodos oxidativos (*ej.* la ozonización o la peroxidación) o por medio de reacciones de ácido-base, en las cuales se utilizan sustancias ácidas o alcalinas para promover la ruptura de los enlaces en la materia orgánica, pero posteriormente se debe volver a neutralizar.

Otro método utilizado para promover la cinética de las reacciones de digestión es la aplicación de aditivos, a modo de nutrientes y oligonutrientes que no siempre se encuentran dentro de la composición del sustrato o no se hallan de forma biodisponible, y que corresponden a elementos que son utilizados por los microorganismos para llevar a cabo las diversas rutas metabólicas en la síntesis de nuevas células. Este es el caso de ciertos metales pesados como el hierro, el níquel, el cobalto o el molibdeno, que al estar ausentes pueden limitar de forma severa el crecimiento microbiano, y por ende, la eficiencia global del sistema. A pesar de esto, se ha demostrado también que un exceso en la concentración de estos elementos puede causar una inhibición producida por la toxicidad de los metales sobre la actividad microbiológica, implicando que existe un punto de inflexión en donde aumentar la concentración de estos elementos deja de ser beneficioso para el consorcio microbiano que realiza la digestión.

En base a todos los puntos anteriormente mencionados, el objetivo general del presente trabajo es optimizar el proceso de digestión anaerobia mediante un pretratamiento térmico y químico de los lodos (que corresponden al sustrato del sistema) para fomentar la solubilización de la materia orgánica, y además se plantea agregar trazas de metales pesados a través de la adición de cenizas volantes provenientes de termoeléctricas.

La evaluación de los efectos de los pretratamientos del sustrato y de la adición de las cenizas sobre la producción de biogás, se estudiará mediante el modelado de superficies de respuesta y de tipo Box-Behnken.

La Metodología de Superficie de Respuesta (RMS por sus siglas en inglés) es una técnica de modelado y análisis de problemas en la cual una respuesta de interés es influenciada por muchas variables para optimizarla. Respecto a los análisis de Box-Behnken, se propone una superficie de respuesta de dos niveles: temperatura y concentración de base. El resultado de los análisis de éste tipo es un número reducido de experimentos, lo cual facilita mucho el trabajo.

Fotografía 1, Balanza digital y matraz aforado con sustrato.	- 26 -
Fotografía 2, Digestores discontinuos que Angelidaki et al, (2009) utilizan, junto con el septum que lo cierra.	- 26 -
Fotografía 3, Viales con los pretratamientos preparados para meter en el autoclave.	- 26 -
Fotografía 4, medición de DQO. Matraz aforado con 25 mL de disolución, tiras de teflón para obtener un buen cierre de los tubos y tubos numerados para poner en la placa térmica a digerir.	- 26 -
Fotografía 5, Mufla.....	- 27 -
Fotografía 6, Crisoles de porcelana.....	- 27 -
Fotografía 7, embudo generador de vacío.....	- 27 -
Fotografía 8, Solución digestora y catalítica para el cálculo de la DQO.....	- 27 -
Fotografía 9, Cenizas a utilizar en el trabajo.	- 27 -
Fotografía 10, Sello para los septum de goma que tapan los digestores.	- 28 -
Fotografía 11, Inóculos Chile Tabaco y Aasa.....	- 28 -
Fotografía 12, tubos sellados y clasificados.	- 28 -
Fotografía 13, baño móvil con regulador de temperatura.	- 28 -

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GENERAL.

- Optimizar el proceso de digestión anaerobia de lodos secundarios modelizando la producción de biogás a partir de pretratamientos termoquímicos y la adición de metales pesados.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar el efecto del pretratamiento térmico y químico del sustrato, y la adición de cenizas volantes de termoeléctrica en la digestión anaerobia de lodos secundarios.
- Promover la producción de biogás en el proceso de digestión anaerobia de lodos secundarios a través de la modificación de las variables estudiadas.
- Obtener un modelo empírico de la producción de biogás, mediante el diseño de experimentos y el modelado de la superficie de respuesta.
- Hallar los niveles de las variables independientes estudiadas que optimicen las respuestas en la producción de biogás modelada y definir el rango óptimo de operación para la digestión anaerobia de lodos secundarios.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. El estado de las energías renovables; biogás como potencial fuente.

A escala global, la tendencia en el uso de las energías renovables se encuentra en alza. Éste queda patente en el aumento de la potencia generada, de su desarrollo tecnológico y de la instalación de nuevas infraestructuras. El año 2015 fue un gran año para ellas con un incremento de la capacidad de producción con respecto a los últimos años. A pesar del bajo precio de los combustibles fósiles, los precios todavía más bajos en los contratos a largo plazo para las energías renovables y el acuerdo de París del año 2015 sobre el Cambio Climático, hacen que se continúe abriendo todavía más el horizonte de estas energías (REN21, 2016).

La directiva 2009/28/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, hace hincapié en el sustento energético de la Comunidad Europea al proponer que al menos un 20% del consumo final bruto de energía y un 10% de los carburantes en el transporte, provengan de origen renovable.

Tabla 1, Producción de energía proveniente del biogás (KTep). EurObserver (2016).

	2014	2015
Germany	7 434	7 854
United Kingdom	2 129	2 252
Italy	1 961	1 872
Czech Republic	608	613
France	473	539
Netherlands	313	327
Austria	297	300
Spain	353	262
Poland	207	229
Belgium	207	227
Sweden	153	167
Denmark	132	152
Slovakia	96	149
Finland	100	103
Greece	87	91
Latvia	75	88
Portugal	82	83
Hungary	76	80
Ireland	52	55
Croatia	26	36
Slovenia	31	30
Lithuania	21	23
Bulgaria	10	20
Romania	19	18
Luxembourg	17	18
Estonia	10	13
Cyprus	11	11
Malta	2	2
Total EU	14 982	15 612

Source: EurObserver based on Eurostat data

En concreto, la tendencia del biogás es al alza en la mayoría de los países según un estudio realizado anualmente por el observatorio europeo de las energías renovables, EurObserver. La

producción del conjunto de países es de 16,6 MTEp de energía proveniente del biogás, en la tabla 1, se puede observar el desglose en KTEp (kilo toneladas equivalentes de petróleo, unidad de energía que equivale a la energía que rinde una tonelada de petróleo).

El uso de este biogás puede variar desde la generación de electricidad en plantas de cogeneración (el cual es el mayoritario en Europa, con una producción de 62,6 TWh), la generación de calor (que puede o no ser fabricado en plantas de cogeneración; 3.500 KTEp en el año 2016) o biogás dirigido al transporte.

Tras la directiva europea para 2020, hay previsiones de que el sector continúe desarrollándose, llegando incluso a utilizarse como combustible en vehículos rurales con motores alimentados con gas. La mejora tecnológica también generará más impacto del biogás en los sectores energéticos; como las posibilidades de almacenaje o la capacidad de poder insertar este elemento a la red de gas natural. De hecho, en referencia a datos de la EBAT (European Biogas Association), el potencial de generar biogás puede llegar a ser de unos 40.6 Mtep lo cual, según datos del citado barómetro, puede cubrir hasta un 10% del total del gas natural consumido en Europa.

España, con un gran potencial para generar energías renovables, no está sacando todo el partido posible y esto también se refleja en la producción de biogás y en el tratamiento de biomasa, especialmente. Comparado con otros sectores donde España es más prolífica, el biogás no llega a 1TWh anual (EurObserver 2016). No obstante, cualquier incremento en la tecnología del sector puede significar un estímulo para ésta, sin dejar de comentar que, en países como Alemania, en 2015 se generaron más de 33.000 GWh, lo que hace ver de una manera empírica, que las posibilidades de esta fuente de energía son altas.

Para hablar del potencial español en la generación de biogás, es necesario que sea a través de la codigestión, generación de energía a través de la digestión anaerobia de varios sustratos conjuntamente (Flotats, 2008). Aunque hoy en día el sector mayoritario de producción de biogás sea el de vertedero, España posee un gran potencial de sustratos que se generan a través de explotaciones forestales y, especialmente, ganaderas que pueden ser utilizados para la obtención de energía.

Según un informe del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de 2008, como deyecciones potenciales para la generación de biogás, se deben tener en cuenta las de vacuno de leche y cebo, los purines de cerdo criados de una manera intensiva y por último las de avicultura; aunque de éstas últimas, hace falta discernir entre ponedoras y productoras de carne o broilers (MAGRAMA, 2008). Basándose en estas premisas de empleo de sustratos, en la tabla 2, se exponen las cantidades de purines disponibles en los años 2007 y 2008 según la bibliografía encontrada (Proyecto PROBIOGAS, 2007; MAGRAMA, 2010).

Tabla 2, Deyecciones ganaderas con potencial para biogás según bibliografía.

Año	Deyecciones (t/año)	Fuente
2007	48.924.118	Probiogás
2008	74.209.357	MAGRAMA

Las plantas de biogás y de cogeneración concretamente, permiten dar un valor añadido y aprovechar de una manera más extensa el potencial que ofrece el sector agrícola y forestal,

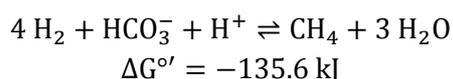
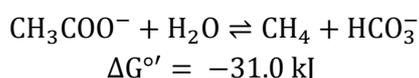
aprovechando los residuos de éstas industrias, con grandes cargas orgánicas, como un buen sustrato para el proceso de codigestión anaerobia. La obtención de éste gas es sensible a la composición de los materiales que han sido sometidos a éste proceso, de manera que con una mezcla apropiada se puede encontrar un buen rendimiento de ésta tecnología.

Por último, es necesario destacar que fomentar un aprovechamiento de éste tipo, generaría un descenso de los residuos orgánicos que se generan en ciertas industrias, un balance positivo en la generación de energía y a pesar de ser necesaria su combustión, produciría un descenso en las emisiones de dióxido de carbono y metano, al eliminar otras fuentes de energía más contaminantes, al poseer facilidad para obtener residuos que generen energía de puntos cercanos a las plantas y por el hecho de que la digestión anaerobia se produce naturalmente, se aproveche o no esa energía.

2.2. Digestión Anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso bioquímico que, en ausencia total de oxígeno descompone la materia orgánica. Un consorcio de microorganismos transforma la parte de esta materia que se encuentra biodisponible en compuestos que poseen un valor agregado como un biogás, rico en metano y un residuo orgánico estabilizado conocido como digestato y tiene uso como fertilizante.

Estos microorganismos pertenecen a grupos fisiológicos diferentes y con diversas afinidades de sustrato que cooperan entre sí para degradar los compuestos más complejos (Stamatelatu, 2015). Este proceso consiste básicamente en dos etapas principales, vinculadas por la transferencia de hidrógeno entre especies (Ullmann, 2002). En la primera etapa, bacterias fermentativas disuelven, despolimerizan y metabolizan la materia orgánica en acetato, carbono orgánico (e.g. CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) e hidrógeno. En la segunda etapa, especies microbianas metanogénicas generan metano y carbono inorgánico a partir de acetato, y reducen el carbono inorgánico con hidrógeno para producir metano.



Para tratar de comprender con algo más de detalle el proceso de la digestión anaerobia, se identifican cuatro fases en función del efecto sobre el sustrato.

5.2.1 Fases de la digestión anaerobia.

Hidrólisis.

Primera fase que se produce, se encarga de descomponer los polímeros orgánicos de grandes pesos moleculares que conforman la materia orgánica del sustrato, como lípidos, proteínas e hidratos de carbono en sus respectivos monómeros y moléculas fácilmente degradables como azúcares, ácidos grasos de cadena larga (AGL), aminoácidos, alcoholes, etc, con un tamaño que facilita el transporte a través de la membrana celular. Son un grupo de bacterias hidrolíticas facultativas (no son anaerobias estrictas) las que se encargan de estas reacciones gracias a unas enzimas extracelulares que éstas secretan (Montalvo y Guerrero, 2003; Elias 2005).

Acidogénesis.

Continúa con los productos de la hidrólisis. Los compuestos orgánicos solubles que se encuentran en esta fase son considerados como sustancias intermedias entre el lodo inicial y el sustrato que quedará disponible para las bacterias metanógenas posteriormente, por tanto estos microorganismos también facultativos, se encargan de degradar dichas moléculas a hidrógeno y ácido acético, componentes que pueden ser consumidos directamente ya por las bacterias metanógenas y a ácidos grasos de cadena corta o volátiles AGV (propiónico, valérico, butírico, láctico, etc.) que deberán ser degradados por bacterias acetogénicas, antes de que puedan ser transformados a metano (Montalvo y Guerrero, 2003; Elias 2005; Stams, 1994).

Acetogénesis.

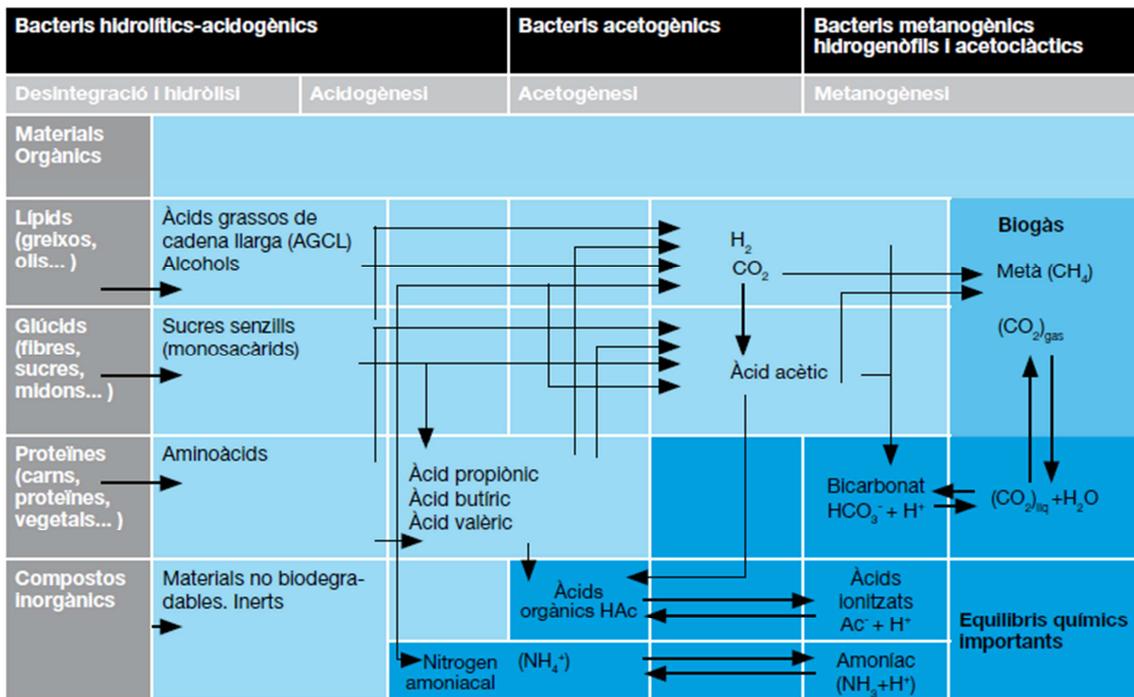
Esta fase se encarga de producir básicamente H₂, ácido acético y dióxido de carbono, sustratos que las bacterias metanógenas aprovechan directamente, básicos para la producción de metano.

Cabe destacar que la descomposición de ciertos AGV no es termodinámicamente posible a presiones parciales de hidrógeno superiores a 10⁻⁴ atmósferas, por lo que se reconoce la actuación de un tipo de bacterias metanógenas en paralelo en esta fase; las hidrogenófilas, que reducen la presión parcial de hidrógeno (Montalvo y Guerrero, 2003; Elias 2005).

Metanogénesis.

Este proceso tiene dos vías diferentes, como ya se ha nombrado anteriormente. La hidrogenofílica, donde se utiliza hidrógeno como dador de electrones para reducir dióxido de carbono a metano; esta fase corresponde a un 30% de la producción de éste gas. Y la acetogénica, fase principal del proceso, donde se degrada el ácido acético generado a CO₂ y CH₄ (Montalvo y Guerrero, 2003; Elias 2005).

Tabla 3, Esquema del proceso de digestión anaerobia (Flotats, et al. 2008).



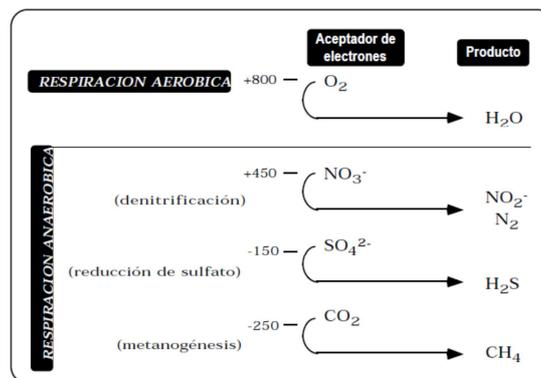
2.3. Parámetros Físico-Químicos. Factores ambientales del proceso.

pH y Alcalinidad. Se concluye un rango óptimo para la DA en general de entre 6.8 y 7.2 (Montalvo y Guerrero, 2003). Sin embargo en cada etapa puede haber alguna variación, pero siempre rondando la neutralidad. Las que poseen un rango más amplio son las metanogénicas, con un pH entre 6.5 y 7.5 (Elias, 2005). Este equilibrio determinará la producción de biogás y su composición en metano, con pH muy bajo, la concentración de metano en el gas será mínima.

Los desequilibrios de pH, son más bien consecuencia de desajustes en los reactores, por eso una buena alcalinidad en el sustrato es importante (Urrutia et al, 1998); entendiendo la alcalinidad como la capacidad tamponadora del sistema para mantener el pH relativamente constante. Ciertos sustratos, como los residuos sólidos urbanos (RSU) o las deyecciones ganaderas poseen una alcalinidad intrínseca para hacer frente a estos cambios (Flotats et al, 2008), convirtiéndolos en una buena alternativa para procesos de codigestión, ya que son productos que, aunque necesarios, no tienen por qué estar presentes en los sustratos (Lema et al, 1992).

Potencial Redox. Para que las poblaciones de microorganismos se desarrollen correctamente, el potencial redox del entorno deberá ser inferior a -300mV (Flotats, 2008).

Ilustración 1, Aceptores de electrones en función del potencial redox (Lynch y Poole, 1979).



Nutrientes. Una de las ventajas del lento crecimiento celular de los procesos anaerobios es la baja necesidad de nutrientes que estos requieren (Lema, 1992). Los principales nutrientes necesarios son Nitrógeno y Fósforo. Con una relación óptima C/N de entre 20 y 30. Una relación menor podría significar problemas por inhibición del proceso, mientras que una relación de C/N mayor, no inhibiría el proceso pero significaría una producción más baja de la biomasa microbiana. Sustratos con alto contenido en carbohidratos, tendrán una relación C/N de 70 o de hasta 200 si son las grasas las que se encuentran en altas concentraciones, por lo que será necesario evaluar el tipo de sustrato.

Inhibidores de la DA. Como la mayoría de los procesos biológicos, existen una serie de requisitos sobre el entorno donde éste se produce. Existen sustancias que, bajo ciertas circunstancias incluso pequeñas cantidades, bajan la tasa de descomposición o incluso pueden resultar tóxicas para los microorganismos que la llevan a cabo, llegando a detener el proceso. Estas sustancias pueden haber sido introducidas en el digester al añadir sustrato nuevo o podrían haberse formado como productos intermedios en ciertas etapas de la digestión (Rohstoffe, 2010).

Cualquier elemento, incluso constituyentes del sustrato, en una concentración alta, puede ser inhibitorio del proceso o, al menos, dañino para las bacterias. Parte de los sustratos provenientes de ciertos sectores que se agregan, poseen algún tipo de concentración de antibióticos, desinfectantes, solventes, herbicidas, sales o metales pesados. Aun así, incluso los

propios oligoelementos esenciales para la DA pueden resultar tóxicos para los agregados de microorganismos, de nuevo en concentraciones excesivamente altas.

Como hemos nombrado antes, en el curso del propio proceso, pueden aparecer sustancias capaces de inhibir el proceso. No obstante, hay una serie de factores que permiten que estos elementos estén presentes, pero resulten o no dañinos para los microorganismos. Todos los factores ambientales, como la temperatura o el pH influyen en la disposición y la solubilización de estos potenciales inhibidores. También la cohabitación de elementos permite que estos se anulen entre sí, como por ejemplo el H₂S, producto tremendamente habitual en la DA (que, entre otras cosas, aumenta la concentración cuando desciende el pH e inhibe el proceso), puede reaccionar con la presencia de metales pesados, enlazando y precipitando en forma de iones de sulfuro.

2.4. Parámetros Físico-Químicos. Factores operacionales del proceso.

Los parámetros operacionales son los que el técnico puede controlar y actuar sobre ellos durante el proceso de producción de biogás a partir de ciertas señales que informan sobre el desarrollo del mismo

Temperatura. Los rangos de temperatura para la DA son relativamente amplios, se encuentran procesos *psicrófilos* debajo de los 20°C, *mesófilos* entre 20° y 40°C y *termófilos* entre 45° y 70°C (Montalvo y Guerrero, 2003). La diferencia de temperatura en el proceso influye fundamentalmente en el aumento de la velocidad del proceso con el aumento de la temperatura, aunque también generará una mayor dificultad del control y estabilidad del mismo, por ejemplo podría haber más problemas de inhibición por amoníaco (Flotats, 2008) y un incremento de costes en equipos y mantenimiento (Montalvo y Guerrero, 2003).

Agitación. Será necesaria la homogeneización del medio, esta se llevará a cabo por medio de agitación dentro de los digestores. Los motivos fundamentales de este procedimiento serán; la homogeneización del sustrato para una buena alimentación de la biomasa. La distribución uniforme del calor para mantener la temperatura adecuada constante. Evitar la formación de sedimentación o de la formación de espumas. Favorecer la transferencia de gases que quedan en forma de burbujas dentro del sustrato (Elías, 2005).

Este proceso se estima en torno a los $30 \text{ W} \cdot \text{h} / \text{m}^3$ según la bibliografía, no obstante se tratará de no realizar una agitación violenta ya que podría destruir los agregados de bacterias presentes en los digestores.

Otros factores de manejo en los reactores son el Tiempo de residencia hidráulico (TRH) y la Velocidad de carga orgánica (VCO). Dependen del sustrato y de ciertas características del reactor (Elías, 2005) o de posibles efectos de algún inhibidor (Flotats, 2008).

El TRH es el tiempo medio que los microorganismos pasan dentro del reactor. Se calcula como el cociente entre el volumen del reactor (m³) y el caudal de lodo tratado (m³/día), por tanto el resultado es un TRH expresado en días⁻¹ (Flotats, 2008).

La VCO coincide con la cantidad de materia orgánica que entra al digestor cada día por metro cúbico de reactor. Se calcula como el cociente entre la concentración de sólidos volátiles (de procedencia orgánica) a la entrada en el reactor (SV_0/m^3) y el TRH (Flotats, 2008).

2.5. Sustratos y Etapas Limitantes.

Los sustratos son la materia prima, o material orgánico que se introduce en la planta para formar biogás. Es necesario conocer las propiedades que convierten a un sustrato en más o menos ideal para la generación de éste gas, se contempla la concentración de sólidos volátiles o materia seca orgánica, que determinarán el rendimiento que el sustrato ofrecerá. La materia seca, o sólidos totales, los nutrientes (N, P, K) o cualquier contaminante orgánico que pueda quedar presente.

La mayor parte de los residuos generados en tratamientos de agua a través del sistema de lodos activos, poseen un alto contenido en sólidos volátiles además de un gran porcentaje del peso en agua, lo cual lo convierte en residuos con potencial para ser tratados mediante digestión anaerobia que paralelamente, se desecarán y esterilizarán. Sin embargo como dice Flotats (2008) puede tratarse de cualquier material orgánico fácilmente biodegradable en digestores anaerobios. Existen diversas opciones, desde bosta de ganado, hasta cultivos energéticos, como por residuos industriales de carácter orgánico.

Según Carrère et al. (2010), el comportamiento general de un sustrato se determina por el grado de degradación y la velocidad de degradación, donde una mayor velocidad de degradación puede mejorar el proceso, obteniendo el mismo resultado con digestores más pequeños o, manteniendo el volumen del digestor, reduciendo el tiempo de residencia hidráulico. Estas mejoras no las consigue el sustrato por sí mismo, sino a través de técnicas de codigestión, mezclando sustratos con características diferentes, o bien a través de tratamientos sobre la materia orgánica, como más tarde se profundizará en este trabajo.

En función del origen y la composición del sustrato, la disponibilidad de nutrientes para los microorganismos varía. Se ha demostrado que las moléculas de mayor tamaño no son fácilmente biodegradables, por tanto la digestión anaerobia de lodos es lenta debido a la velocidad limitante de la etapa de lisis de estos productos (Salsabil et al. 2010).

La mayoría de los investigadores reportan que en procesos de DA, la etapa limitante es por tanto la hidrólisis, es por ello que se han realizado una gran cantidad de investigaciones en métodos de pretratamiento de sustratos para acelerar la velocidad de digestión facilitando las siguientes fases, sin embargo en estos trabajos, la caracterización de los sustratos es completamente heterogénea, lo cual dificulta la estandarización de las respuestas.

2.6. Pretratamientos.

Mejorar un proceso, trata de reducir la cantidad de tiempo o energía que éste consume. Como ya hemos visto antes, la mejora de la digestión anaerobia conlleva el aumento de la disponibilidad de ciertos componentes del sustrato. Para ello se llevan a cabo ciertos tratamientos que modificarán las propiedades de los compuestos que sean más difíciles de biodegradar (Bougrier, 2017). Según Carrère et al. (2010), el objetivo general de combinar digestión anaerobia con pretratamientos, es tanto la de reducir la cantidad de lodos a eliminar como la de aumentar la generación de metano.

De nuevo Carrère et al. (2010), afirma que para cumplir estas premisas, es necesario:

- Incrementar el grado de degradabilidad del sustrato, generando una mayor recuperación de energía y una reducción de lodos residuales.
- Incrementar la cinética de degradación, propiciando que se reduzca el volumen necesario del digestor o que se aumente la velocidad de carga orgánica de un reactor dado, porque una cinética más rápida implica una disminución del tiempo de retención del lodo en el reactor.

5.6.1. Efectos de los pretratamientos en los sustratos.

Realmente es un hecho demostrado que la falta de estandarización en los métodos de medición y de obtención de resultados, hace difícil una comparación cuantitativa de los efectos generados por los pretratamientos (Carlsson, et al. 2012). Angelidaki et al. (2009) coincide con esa información diciendo que resulta complicada la comparación de los datos de biodegradabilidad en la bibliografía. No solo en referencia a los equipos usados, sino también a las diferentes condiciones ambientales y protocolos utilizados. No obstante, se puede hacer una comparación cualitativa acerca de los efectos que estos pretratamientos causan sobre los sustratos:

1. Reducción del tamaño de partícula: la aplicación de energía, fuerzas mecánicas o agentes oxidantes genera rotura de macromoléculas que se encuentran en el medio extracelular, lo que mejora la posterior fermentación por bacterias y microorganismos.
2. Solubilización del sustrato: la reducción del tamaño de partícula implica la exposición de materia previamente no disponible, por tanto, también una mejora en la solubilización.
3. Aumento de la biodegradabilidad: consecuencia también de los otros dos efectos. En el caso de que ésta no aumentara, podría implicar que se estuvieran liberando compuestos tóxicos o inhibidores o la pérdida de material orgánico durante el pretratamiento.
4. Formación de compuestos inhibidores o refractarios.
5. Pérdida de material orgánico: en pretratamientos con adición de ácidos o álcalis, se puede generar la mineralización y/o la oxidación (completa o parcial) del material orgánico hasta CO₂.
6. Cambios en la producción de metano: generalmente, cualquier variación en el sustrato, afectará en el rendimiento de producción de CH₄. Sin embargo, hay que ser selectivo en los lodos a los cuales se les produce pretratamiento, ya que puede

resultar contraproducente pre tratar un lodo fácil de degradar y que el material orgánico de éste sea removido, lo cual generaría una reducción neta de producción de CH₄.

7. Cambios en las propiedades del digestato: todas las modificaciones del sustrato, se verán reflejadas en él. Mineralizaciones, inhibidores y toxinas que no sean degradadas por los microorganismos, quedarán en él. De hecho, los pretratamientos pueden fomentar el descenso de la viscosidad de éste, mejorando la deshidratabilidad, el manejo y su posterior proceso de eliminación.
8. Liberación de nutrientes: la mejora de la solubilización y la rotura de macromoléculas puede ofrecer que nutrientes que no se encontraban biodisponibles, lo estén tras el pretratamiento.

A la hora de aplicar los pretratamientos para obtener estos resultados, Harris, et al. (2015) distingue entre biológicos, térmicos, mecánicos, químicos, enzimáticos, bioquímicos y una posible combinación de ellos.

Para éste trabajo, se tendrán en cuenta pretratamientos que faciliten la hidrólisis térmica, química y una combinación de ellas.

5.6.2 Pretratamiento térmico.

La principal función de éste tipo de tratamientos es fomentar la hidrólisis térmica de las grandes moléculas que reposan en el sustrato. En un principio, se buscaba una mejora en el digestato, ya que la exposición a altas temperaturas crea que se rompa la estructura de gel y se libere el agua que existe enlazada en las moléculas; fomentando con ello la deshidratabilidad y el posterior manejo.

Muchos estudios encuentran el óptimo de temperatura en estos pretratamientos entre los 160°C y 180°C con una exposición de entre 30 y 60 minutos (Carrère, 2010). Dohanyos et al. (2009) propone un tratamiento extremadamente rápido en 60 segundos a 170°C y puede llevar varios días obtener el mismo efecto a temperaturas por debajo de los 80°C. A la hora de llevar a cabo un pretratamiento, Ariunbataar (2014) afirma que la solubilización de la DQO del sustrato esta correlacionada directamente a la temperatura y ésta, puede a su vez reducirse aumentando el tiempo de exposición de sustrato.

Tanto Carrère et al. (2010) como Ariunbataar et al. (2014), hacen hincapié en la posible reacción opuesta en pretratamientos a más de 170°C, donde reacciones de Maillard (que generan melanodinas – elementos realmente difíciles de biodegradar - a partir de aminoácidos y carbohidratos con exposiciones a altas temperaturas) pueden resultar inhibitorias.

A pesar de todo, Kepp et al. (2010) nombra un balance energético llevado a cabo en experiencias a gran escala, donde se encuentran tasas de un aumento del 20% en la generación de electricidad; un aumento en la producción de metano, una reducción en la MO del sustrato y un descenso en los lodos sólidos al final del proceso. Y para concluir, Mottet et al. (2009), confirma que no existe una diferencia significativa al realizar una comparación entre los resultados de los métodos de inyección de vapor en digestores a gran escala y los provenientes de un autoclave a escala de laboratorio., como se realiza en este trabajo.

Por último, la demanda energética del pretratamiento térmico suele ser bastante elevada, sin embargo existe la opción de que éste sea capaz de ofrecer un resultado óptimo y energéticamente equilibrado ya que la energía requerida para el proceso, puede ser cubierta con el superávit de biogás que genere la digestión (Kepp et al. 2010).

5.6.3. Pretratamiento químico.

Estos pretratamientos, al igual que los térmicos, favorecen la hidrólisis de las moléculas. Esto lo realizan a través de tratamientos químicos, por medio de la aplicación de ácidos, bases o reacciones de oxidación. La finalidad sobre el sustrato también es similar; mejorar la biodegradabilidad del sustrato y la deshidratabilidad del digestato.

Mientras que la hidrólisis ácida ha sido investigada utilizando ácido sulfúrico e hidrociorhídrico, la adición de bases resultó más eficiente a la hora de mejorar el proceso de digestión anaerobia. De los tratamientos básicos utilizados, NaOH ha resultado el más efectivo de entre todos (Harris et al. 2015). De hecho, en orden de eficacia, según la bibliografía, los tratamientos básicos serán: (NaOH > KOH > Mg(OH)₂ > Ca(OH)₂) (Carrère et al. 2010).

Al aplicar estos tratamientos, tanto básicos como ácidos, es necesario tener en cuenta la concentración de cationes que generan (Ariunbataar, 2014). Así como realizar un ajuste de pH del sustrato. Concentraciones elevadas de Na⁺ y K⁺ pueden generar una inhibición de la digestión anaerobia. Por ello, estos procesos son eficaces en sustratos con concentraciones altas de lignina (favorecen su descomposición) y no en sustratos con gran concentración de carbohidratos –fácilmente degradables-, ya que se favorecerá la acumulación de ácidos grasos volátiles.

5.6.4. Pretratamientos Termo-Químicos.

En muchos casos, según Carrère et al. (2010) los pretratamientos térmicos se aúnan con los químicos y concretamente, con aplicación de bases.

Según literatura, los lodos activos son los primeros candidatos para recibir este tipo de tratamientos. Kim et al. (2003) demuestra que el efecto del pretratamiento termoquímico con 7 g NaOH/L mejora la solubilización de la DQO del sustrato un 84,5% sobre el control; un 40% superior al simple tratamiento químico. Aumentó también la reducción de sólidos volátiles un 30%. También Tanaka et al. (1997), con un tratamiento de 0,3 g NaOH/L a 130°C de 5 a 200 minutos, registra un aumento de la solubilización de un 40% – 50% de los sólidos suspendidos volátiles y un incremento de la producción de metano de un 200% sobre el control (Haris et al. 2015). No obstante, el resultado de los tratamientos siempre depende, entre otras cosas de la naturaleza del sustrato (Ariunbataar et al. 2014).

2.7. Suplementación del sustrato con trazas de metales.

La digestión anaerobia también puede ser mejorada indirectamente a través de la suplementación de trazas de metales tales como Cobalto (Co), Molibdeno (Mo), Selenio (Se), Hierro (Fe), Tungsteno (W), Cobre (Cu) y Níquel (Ni), los que jugarán un papel importante en muchas de las reacciones bioquímicas que se producen en la cadena trófica de la DA

(Ariunbataar et al. 2014). Por ejemplo, Facchin et al. (2013), logra un aumento del 45-65% de la producción de metano con suplementación de trazas metálicas (Co, Mo, Ni, Se, y W).

De la misma manera que lo pretratamientos, con ésta acción se busca la mejora de la producción de metano. Así como los anteriormente citados fomentan la reducción del tamaño de las grandes moléculas en las primeras fases de la DA, por otro lado cuello de botella de los grandes digestores. La suplementación del sustrato busca la mejora del rendimiento de los microorganismos, ofreciendo micronutrientes para facilitar su reproducción. Sin embargo, suplementar trazas metálicas a residuos, no debe ser considerado como un método de tratamiento, de ahí que posea un apartado propio en éste trabajo.

Continuando con la dinámica común de los tratamientos para mejorar la DA, es un hecho que de la misma manera que se mejora el rendimiento del proceso añadiendo elementos deficitarios, los metales también pueden generar efectos contrarios, empeorando y pudiendo inhibir la actividad metanogénica de los microorganismos (Montalvo y Guerrero, 2003). Del mismo modo, dependiendo del sustrato y la biomasa, variarán los requisitos.

En una parte de la literatura, cubren estas deficiencias de nutrientes con minerales tales como zeolitas, lo cual puede encarecer el procedimiento (Huiliñir et al. 2015). Sin embargo, cenizas de termoeléctrica, como son las propuestas en este trabajo, podrían obtener un buen resultado aprovechando un residuo.

Las cenizas añadidas en este trabajo, son provenientes de la Planta Termoeléctrica Guacolda Energía, Chile.

Un estudio sobre la caracterización de estas cenizas indica que el tamaño promedio de partícula es de 0,09 mm y la caracterización de sus componentes se encuentra en la Tabla 4.

Tabla 4, Composición de las cenizas.

Componentes	Unidad	Valor
SiO ₂	% peso	29,060
Ca	% peso	1,070
Fe	% peso	5,500
Ti	mg/kg	4,334
V	mg/kg	356,600
Cr	mg/kg	131,000
Mn	mg/kg	554,200
Co	mg/kg	70,600
Ni	mg/kg	52,800
Cu	mg/kg	109,400
Zn	mg/kg	97,000
Rb	mg/kg	30,200
Sr	mg/kg	267,600
Zr	mg/kg	217,000
Pd	mg/kg	163,800
Hg	mg/kg	0,005
Ba	mg/kg	1,109

2.8. Diseño de experimentos y modelado estadístico.

El diseño de experimentos corresponde a la estrategia a seguir para obtener las respuestas buscadas. Según Montgomery (2004), es la generación de modelos estadísticos para determinar la influencia de ciertos factores sobre una variable respuesta, utilizando una serie de experimentaciones y el análisis de los resultados de éstas sobre dicha variable. Esta metodología estudia cómo desarrollar variaciones en procesos empíricos para observar si se producen variaciones significativas que mejoren la respuesta.

En el desarrollo de experimentos completos, existe el inconveniente de necesitar un gran número de observaciones, añadiendo el hecho de que muchos de los factores a estudiar pueden ni siquiera ser relevantes en resultado (Montgomery, 2004). Por tanto, en este trabajo se procederá a trabajar con una serie de datos que daría pie a posteriores etapas en caso de hallar una respuesta significativa de alguna, o todas, las variables independientes.

Los diseños factoriales, son diseños en los que se trabaja con k factores todos ellos con varios niveles. En la tabla 5 se ven los niveles y variables escogidas en éste trabajo. Al buscar una respuesta cuadrática, se deciden tomar tres niveles diferentes para las variables independientes.

Tabla 5, Niveles escogidos para cada variable independiente.

NIVEL	Tª [°C]	[gCaO/gSSV]
-1	80	0,0000
0	100	0,1055
1	120	0,2110

El modelo matemático para éste tipo de diseños es:

$$\text{Respuesta} = \text{Constante} + \text{Efecto factor fila} + \text{Efecto factor columna} + \text{Efecto interacción}$$

Lo que se traduce, en éste caso en:

$$\hat{y} = b_0 + b_1T + b_2C + b_{11}T^2 + b_{22}C^2 + b_{12}T C$$

Los efectos fila, columna e interacción entre ellas, se describen en la siguiente tabla, en la Matriz normalizada (A).

Tabla 6, Matriz normalizada (A).

Frasco	b0	x1	x2	x1x1	x2x2	x1x2
120.0,211	1	1	1	1	1	1
120.0,11	1	1	0	1	0	0
120.0	1	1	-1	1	1	-1
100.0,211	1	0	1	0	1	0
100.0,11	1	0	0	0	0	0
100.0	1	0	-1	0	1	0
80.0,211	1	-1	1	1	1	-1
80.0,11	1	-1	0	1	0	0
80.0	1	-1	-1	1	1	1

El cálculo de la significatividad de los efectos, se hará mediante la siguiente fórmula:

$$B = (A^T \times A)^{-1} \times (A^T \times Y)$$

Donde A es la matriz normalizada de los diferentes niveles y sus interacciones, Y la matriz de los valores respuesta, calculados durante el experimento y B la matriz respuesta, donde se aparecerán los valores para el modelo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la generación de biogás en la digestión anaerobia de lodos activados provenientes de la planta de tratamiento de aguas de la empresa BASF Chile y Chile Tabacos. Para la optimización de los sustratos se aplicará un pretratamiento térmico, alcalino y una mezcla de ambos. La mejora de la metanogénesis se estudiará con la adición de cenizas volantes ricas en trazas de metales pesados provenientes de una planta termo-eléctrica cercana (Guacolda Energía).

3.1. Diseño de Experimentos.

El estudio se basa en el potencial máximo de generación de biogás (B_0) y en la tasa de generación de metano (k), parámetros que corresponden a la cinética de primer orden de la generación de biogás:

$$B(t) = B_0(1 - \exp(-kt))$$

Las variables del estudio son: la temperatura del pretratamiento térmico, la concentración de CaO utilizada para la hidrólisis química y la concentración de cenizas a añadir. La cantidad máxima de CaO (elemento alcalino económico y similar a otros utilizados en la bibliografía) se calcula en equivalentes de NaOH utilizado por Tanaka et al. (1997). Las dosis de éste compuesto a utilizar variarán entre 0 gCaO/gSSV y 0.211 gCaO/gSSV.

Se estudiará el efecto de los pretratamientos termoquímicos sobre el aumento de la DQO soluble, el descenso de los sólidos suspendidos volátiles y en la mejora, o no de la generación de metano.

El criterio de mejor ajuste utilizado es el de mínimo error cuadrado del modelo, respecto de las predicción en los resultados experimentales (Montgomery, 2012).

Tabla 7, Matriz de resultados de las interacciones de los pretratamientos.

MATRIZ B = $(A^T \times A)^{-1} \times (A^T \times Y)$			
109,7684	2,9234	0,5075	B_0
-63,5056	0,4322	-0,0607	B_1
-18,7021	0,3544	0,0120	B_2
2,7544	0,9389	0,4284	B_{11}
1,0389	1,0122	0,0021	B_{22}
0,0432	0,5117	0,0395	B_{12}

En la tabla 6, se representa la matriz respuesta de las interacciones entre los pretratamientos. Como para evaluar los términos significativos para el modelado de la superficie de respuesta se emplearán los datos que queden positivos dentro de un intervalo de confianza, los negativos se van a estimar 0.

3.2. Caracterización de Sólidos y DQO.

Las mediciones de sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), sólidos suspendidos inorgánicos (SSi) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizaron acorde a lo establecido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Rice, Baird, Eaton, & Clesceri, 2012)

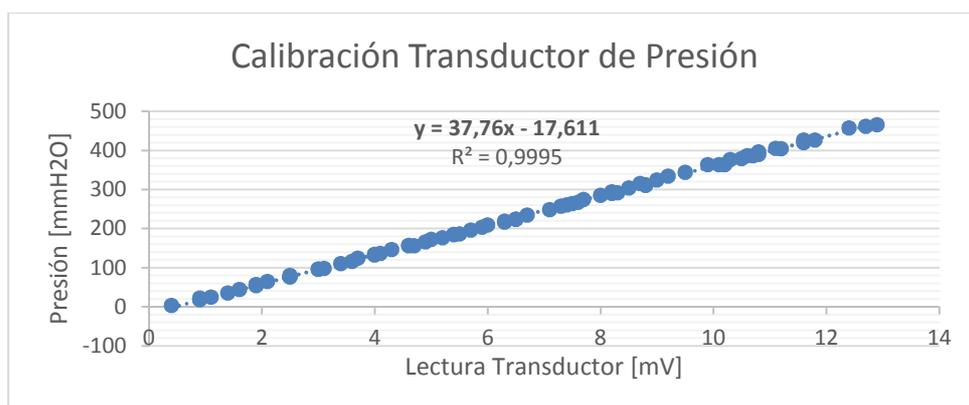
Es importante destacar que tanto para los inóculos como para el sustrato se realizaron estas pruebas por triplicado y un blanco.

3.3. Actividad Metanogénica Específica (SMA).

Con el propósito de conocer qué inóculo presenta la mejor producción de biogás se realizó una prueba SMA a dos inóculos diferentes acorde al procedimiento planteado por Carlos de Lemos (2007), utilizando reactores de 120 mL a los cuales se le utilizó el 60% del volumen en mezcla líquida para reaccionar y dejando un espacio de cabeza de 48 mL. Los 72 mL correspondientes a la fase líquida contenían inóculo, una mezcla de solución nutritiva y ácido acético a una concentración de 1 [g/L] para medir la actividad metanogénica (Angelidaki et al., 2009). Una vez realizada la mezcla se purgó el oxígeno de los reactores con nitrógeno y se sellaron para medir periódicamente la presión.

Esta medición se realizó con ayuda de un transductor de presión cuya medida es en voltios, por lo que fue necesario realizar una calibración usando un manómetro de agua con el fin de obtener una relación entre la medición realizada y la presión en los reactores. La curva de calibración obtenida se muestra a continuación:

Tabla 8, Calibrado del transductor de presión.



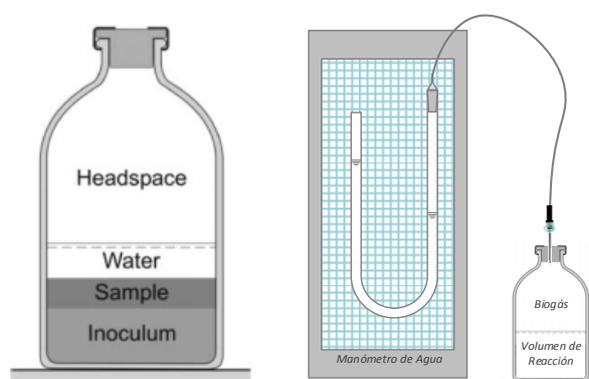
3.4. Potencial de Biometanización (BMP).

Tras conocer la actividad del inóculo y la caracterización del sustrato, se debe conocer el potencial de generación de metano del sustrato (Biomethane Potential – BMP -). Angelidaki et al. (2009) estandariza el método, en reactores de 120 mL, donde se emplea el 60% del volumen total para que reaccione la fase líquida y el restante 40% como espacio en cabeza para que se genere el biogás.

Siguiendo el método, debe haber relación entre los sólidos suspendidos volátiles del inóculo y los del sustrato, debe ser dos a uno; de modo que se asegure la completa digestión de éste. Se debe partir de la premisa de que los SSV del inóculo deben estar entre 1,5 – 5 [g/L] y la DQO del sustrato alrededor de 5 g/L para llevar a cabo el ensayo.

Una vez montados los reactores, se purga el espacio en cabeza con nitrógeno, asegurando de éste modo, que se retire todo el oxígeno presente y poder garantizar un proceso lo más anaerobio posible. Los reactores se cierran con un septum PTFE/Butyl, se sellan con una abrazadera de aluminio. Todos los reactores se dispondrán en un baño termo-regulado a 37°C y se hace un seguimiento de las presiones generadas. En la Figura 2 se presenta un esquema de los ensayos montados. El seguimiento de las presiones se realiza utilizando un transductor de presión (En los anejos se añade la calibración del mismo).

Ilustración 2, Esquema de montaje de ensayos BMP (Angelidaki, et al. 2009)



Finalmente para obtener la cantidad de biogás generado se hace uso de la ley de Dalton y la ley de gases ideales, ya que son modelos aplicables a las condiciones dispuestas.

Los ensayos por lotes de BMP usualmente utilizados evalúan la producción de metano establecida bajo condiciones específicas, no obstante pueden fallar en predecir completamente los efectos de la digestión anaerobia continua a gran escala, debido a la dependencia de los ensayos de BMP en el tipo de inóculo, la razón sustrato/inóculo y en la naturaleza batch del test.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Caracterización del Inóculo.

Se elegirá el inóculo en función de su caracterización, de la capacidad metanogénica y de la constante de primer orden k de generación de metano.

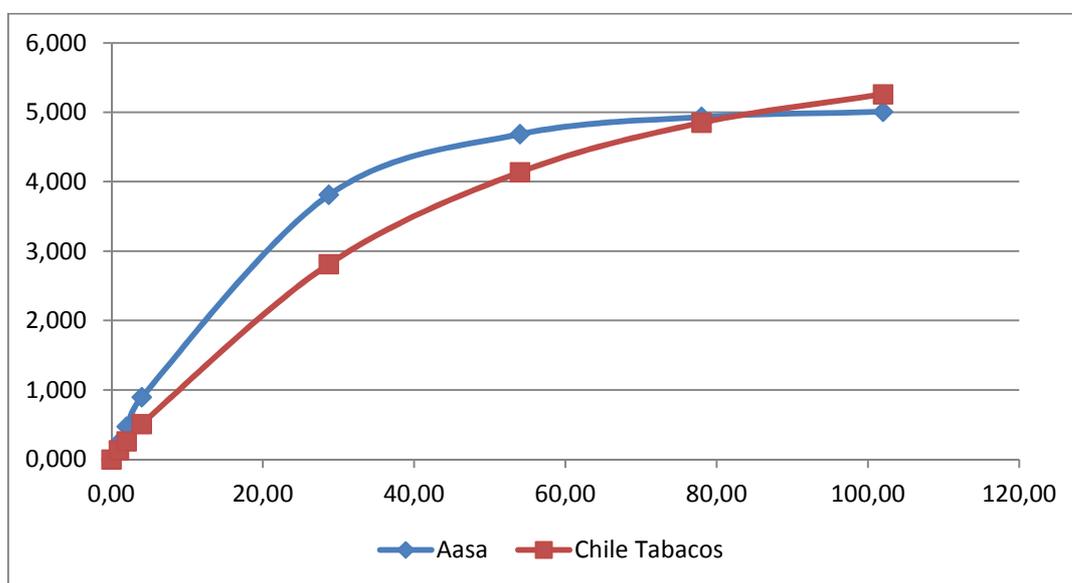
Se ofrece la posibilidad de emplear dos inóculos, el de la planta de Aasa Chile Ltada. o de Chile Tabacos, actual BAT Chile, SA. Se analizan siguiendo las normas de la American Public Health Association (2012) para ayudar a determinar cuál es el de mayor calidad.

Tabla 9, Caracterización de sólidos suspendidos de los lodos a utilizar.

Inóculo	SST [g/L]	SSV [g/L]	SSi [g/L]
AASA	82,822	39,611	43,212
Chiletabacos	41,411	19,805	21,606

Se realiza un estudio de la actividad metanogénica (SMA), en función de las presiones acumuladas en el espacio en cabeza de los reactores batch. Los datos son en volumen de gas generado. El eje de las X ofrece el tiempo transcurrido en horas y el Y, los mL de gas generados por mg de SSV por gramo de ácido acético.

Tabla 10, Actividad metanogénica específica de los inóculos.



El objetivo del estudio de actividad metanogénica (SMA) es el de poder identificar los parámetros cinéticos utilizados a la hora de producir una digestión anaerobia sobre un sustrato fácil de digerir como es el ácido acético y así poder comparar el inóculo que resulte más óptimo para el proceso.

Se utiliza el valor del índice generación de biogás k para determinar el inóculo a utilizar.

Tabla 11, comparativa de las constantes de generación de biogás de los inóculos.

	Chile Tabacos	Aasa
k	0,023	0,049

A lo largo del trabajo, para obtener los resultados del índice de generación de metano (k) y del potencial de generación de metano de sustratos e inóculos (B_0), se modela una ecuación no lineal con la herramienta *Solver* de *Microsoft Excel*®. La ecuación modelada será la de generación de biogás:

$$B(t) = B_0(1 - \exp(-kt))$$

De acuerdo con los resultados obtenidos, se decide utilizar el inóculo Aasa, ya que posee un valor de k mayor.

4.2. Efecto de los pretratamientos sobre la digestión anaerobia.

La base del trabajo se compara con el inóculo en blanco; la caracterización del sustrato se realiza en función de los SSV y la DQO soluble, todas las pruebas siguiendo los protocolos de caracterización de la *American Public Health Association*.

Tabla 12, caracterización del sustrato de BASF Chile.

Sustrato	SST [g/L]	SSV [g/L]	DQOs [mg/L]	DQOt [mg/L]
BASF	7,060	6,147	1041,667	1284,720

Se montan los frascos de sustrato con las concentraciones de CaO acordadas y se colocan en un autoclave durante 45 minutos a las temperaturas correspondientes.

Tras llevar a cabo el pretratamiento, se realizan de nuevo mediciones por triplicado de cada uno de los frascos con los diferentes tratamientos. Los resultados se comparan con los del sustrato en blanco para poder obtener el incremento de SSV y de DQO.

Tabla 13, caracterización del sustrato una vez aplicados los tratamientos.

	SSV [g/L]	Descenso SSV	DQOs [mg/L]	Aumento DQO
120.45.0,211	5,622	0,915	6704,167	6,436
120.60.0,11	5,500	0,895	4683,333	4,496
120.45.0	5,040	0,820	4141,667	3,976
100.60.0,211	3,517	0,572	3391,667	3,256
100.45.0,11	2,600	0,423	3683,333	3,536
100.60.0	3,267	0,531	2308,333	2,216
80.45.0,211	5,744	0,935	5266,667	5,056
80.60.0,11	6,524	1,061	2725,000	2,616
80.45.0	6,134	0,998	4836,111	4,643

Se encuentra que aparentemente, los pretratamientos solubilizan la materia orgánica del sustrato.

Tras la caracterización, se preparan los digestores siguiendo los ensayos de BMP descrito de Angelidaki, et al (2009). Digestores discontinuos de un volumen total de 100 mL, donde 60 mL son ocupados por la mezcla de sustrato pretratado e inóculo y los 40 mL restantes, a espacio vacío en cabeza que ocupará el gas generado por la digestión. Para la estequiometría de la generación de metano medida en los frascos se empleará la extraída de la literatura de un 60% de metano en el biogás generado.

Los digestores se colocan en un baño con agitación a 37°C, para simular las condiciones mesófilas del proceso anaerobio.

Tabla 14, volumen de metano a condiciones estándar tras los pretratamientos.

TIEMPO [HORAS]	120-0,211	120-0,11	120-0	100-0,211	100-0,11	100-0	80-0,211	80-0,11	80-0
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16,0	0,00	1,27	4,45	4,45	4,45	7,67	8,44	8,44	8,06
23,5	3,01	4,89	9,84	11,69	15,20	18,95	21,16	22,43	22,48
42,5	6,77	11,87	20,66	26,27	35,11	42,95	50,24	55,60	58,80
90,5	9,37	18,64	30,44	37,74	47,85	57,46	67,02	72,24	75,75
114,5	21,25	32,79	52,78	64,34	84,10	100,03	116,00	130,04	138,59
138,5	25,76	43,33	65,34	82,15	106,83	129,54	154,58	172,50	185,77
162,5	26,20	43,78	65,79	83,94	108,62	131,34	156,38	174,41	187,67

En la tabla 13 anterior, se establece el volumen de metano extraído de cada digestor. Se obtiene a través de las presiones acumuladas en el espacio de cabeza de éste a lo largo de las 163 horas. Se obtiene el volumen de gas generado a la temperatura del baño y posteriormente, el volumen de metano en condiciones estándar.

Se modelan los ensayos para obtener los parámetros cinéticos del modelo de primer orden (índice de generación de metano k y el máximo potencial de generación de metano B_0) de cada caso concreto de la misma manera que con el SMA.

Tabla 15, Parámetros cinéticos de generación de metano tras los pretratamientos.

	120-0,211	120-0,11	120-0	100-0,211	100-0,11	100-0	80-0,211	80-0,11	80-0
Bo	36,59	45,60	66,94	84,65	110,75	135,98	160,59	178,46	191,11
k	0,015984	0,02659456	0,0319596	0,0195486	0,0275495	0,035879	0,010592106	0,020645	0,029784

Una vez conocidos los resultados experimentales, se ajusta el modelo cuadrático. Para ello, según Montgomery (2004), se debe conocer la relación entre las variables independientes; la matriz respuesta que se obtiene resolviendo: $B = (A^T \times A)^{-1} \times (A^T \times Y)$.

Tabla 16, Variables modeladas a partir de las variables obtenidas en el experimento. Variables modeladas descartando valores menores de cero.

	MATRIZ B = $(A^T \times A)^{-1} \times (A^T \times Y)$					
	CH4 [B]	DQO [B]	SSV [B]	CH4 [B]	DQO [B]	SSV [B]
B ₀	109,7684	2,9234	0,5075	109,768	2,923	0,507
B ₁	-63,5056	0,4322	-0,0607	0,000	0,432	0,000
B ₂	-18,7021	0,3544	0,0120	0,000	0,354	0,012
B ₁₁	2,7544	0,9389	0,4284	2,754	0,939	0,428
B ₂₂	1,0389	1,0122	0,0021	1,039	1,012	0,002
B ₁₂	0,0432	0,5117	0,0395	0,043	0,512	0,040

Al utilizar el método de errores cuadrados para despreciar las interacciones que no sean representativas, todos los que sean menores de 0 se despreciarán, como se puede apreciar en la parte derecha de la tabla 15.

Los parámetros para cada una de las variables de respuesta y los intervalos de confianza de éstos se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 17, Parámetros del modelo de generación de biogás.

CH4 [B]	CH4 [±IC]	[+IC]	[-IC]
109,7684	139,4074	249,1758	-29,6391
0,0000	76,3566	76,3566	-76,3566
0,0000	76,3566	76,3566	-76,3566
2,7544	132,2535	135,0080	-129,4991
1,0389	132,2535	133,2925	-131,2146
0,0432	93,5174	93,5605	-93,4742

Tabla 18, Parámetros del modelo de aumento de DQOs.

DQO [B]	DQO [±IC]	[+IC]	[-IC]
2,9234	1,5344	4,4578	1,3890
0,4322	0,8404	1,2727	-0,4082
0,3544	0,8404	1,1949	-0,4860
0,9389	1,4557	2,3946	-0,5168
1,0122	1,4557	2,4679	-0,4435
0,5117	1,0293	1,5410	-0,5177

Tabla 19, Parámetros del modelo de disminución de SSV.

SSV [B]	SSV [±IC]	[+IC]	[-IC]
0,5075	0,1712	0,6787	0,3363
0,0000	0,0938	0,0938	-0,0938
0,0120	0,0938	0,1058	-0,0818
0,4284	0,1624	0,5908	0,2660
0,0021	0,1624	0,1645	-0,1603
0,0395	0,1148	0,1544	-0,0753

De acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente y tomando en consideración los intervalos de confianza de los parámetros del modelo, se puede observar que en el modelado de la generación de metano no resulta ninguno significativo; en el modelado del aumento de DQO, únicamente resulta significativo el valor de la constante B_0 ; por último el modelado del descenso de sólidos suspendidos volátiles tiene resultados significativos ofreciendo un modelo tal que:

$$Y = 0,3363 + 0,2660T^2$$

4.3. Efecto de la adición de cenizas en la digestión anaerobia.

La segunda parte del estudio se enfoca en el efecto que tiene la suplementación a través de cenizas volantes provenientes de una termoeléctrica en la digestión anaerobia. El objetivo de esto es proveer de metales pesados a los microorganismos presentes en el inóculo como fuente de micronutrientes para el desarrollo del metabolismo de sus células.

Se añaden concentraciones de 50, 75, 100 y 150 mg/L de ceniza en cada uno de los viales por duplicado.

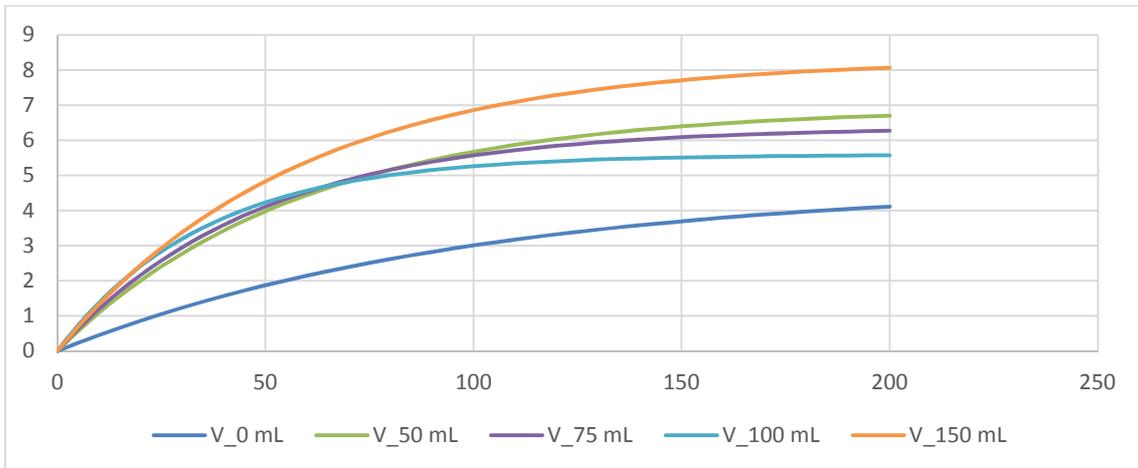
Se realiza un estudio de BMP para obtener las presiones y el volumen de gas generado en cada uno de los casos, posteriormente se obtiene el resultado del potencial de producción de gas máximo a partir de una regresión no lineal de la misma manera que en el anterior experimento. Se obtienen los mismos parámetros cinéticos de primer orden.

Tabla 20, Parámetros cinéticos de primer orden de la generación de biogás tras la adhesión de cenizas al sustrato.

Cenizas [mg/L]	B_0 [mL]	k [1/h]	SSE
0,0	4,76	0,01000	3,56
50,0	6,93	0,01706	0,55
75,0	6,37	0,02074	1,27
100,0	5,59	0,02826	4,59
150,0	8,32	0,01737	9,66

Los modelos ajustados se representan gráficamente en la siguiente tabla. Esta tabla enfrenta las horas transcurridas frente a los mL de gas producidos.

Tabla 21, Comparativa de los efectos modelados de la generación de biogás en función de las concentraciones de ceniza añadidas.



La producción de gas corresponde a una cinética de primer orden; una ecuación no lineal, sin embargo, la adición de cenizas requiere de un punto óptimo, ya que por debajo de él no existen nutrientes suficientes para desarrollar apropiadamente el proceso y por encima puede resultar inhibitorio de éste, por tanto para realizar el ajuste se considera una función hiperbólica, la cual se ajustará a través de mínimos cuadrados utilizando los resultados de los efectos modelados.

$$\sum Y = a_0 \cdot N + a_1 \cdot \sum x + a_2 \cdot \sum X^2 \cdot \sum XY = a_0 \cdot \sum X + a_1 \cdot X^2 + a_2 \cdot \sum X^3 \cdot \sum X^2 Y = a_0 \cdot \sum x^2 + a_1 \cdot \sum x^3 + a_2 \cdot \sum x^4$$

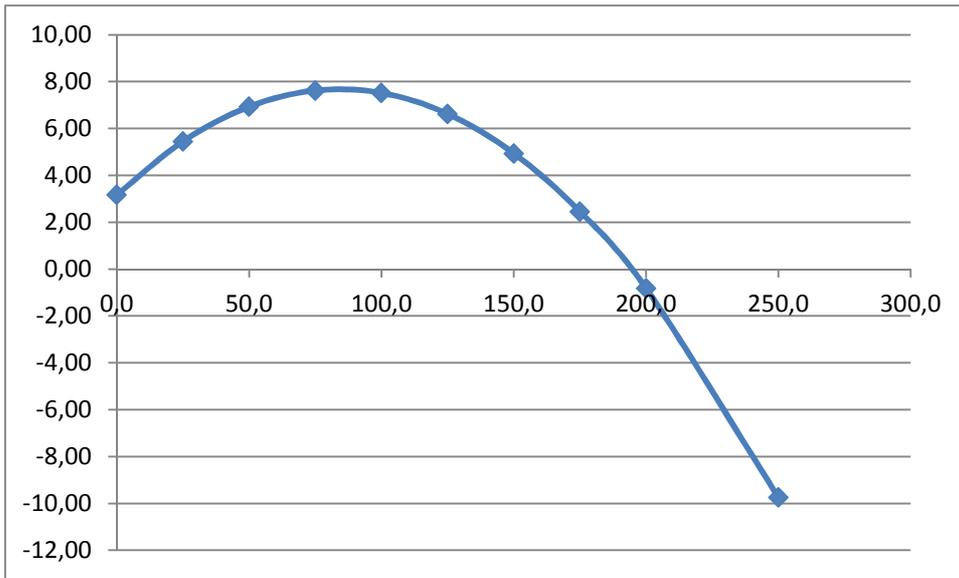
Utilizando el ajuste de mínimos cuadrados y siendo Y la constante de generación de gas modelado y X la concentración de ceniza, se obtienen los siguientes parámetros para la adición de cenizas.

Tabla 22, Modelo de potencial de generación de biogás tras la adición de cenizas.

a0	8,90E-03
a1	3,00E-04
a2	-1,78E-06

$$Y = 8,90 \cdot 10^{-3} + 3,0 \cdot 10^{-4} - 1,78 \cdot 10^{-6}$$

Tabla 23, Representación gráfica de la tabla 22.



En la anterior tabla 23, se enfrentan la concentración de ceniza (mg/L) en el eje de las X, frente a la constante hidrolítica k de cada una de las concentraciones modeladas.

5. CONCLUSIONES.

La realización de éste trabajo pretende mejorar los residuos producidos por la planta de BASF Chile ubicada en la V Región, cerca de la ciudad de Valparaíso, con el ánimo de ofrecer una mejora sustancial en la generación de biogás a través de digestión anaerobia. Se pretende también demostrar la eficacia de la adición de cenizas volantes provenientes de la planta de energía termoeléctrica de Guacolda Energía, situada también en la V región.

La principal conclusión del trabajo es que la tecnología de generación de metano a través de digestión anaerobia puede perfectamente ser una técnica funcional para la obtención de energía alternativa que desvincule en cierto modo el mix energético de los hidrocarburos. Otro hecho es la mejora en la remoción de residuos con alta carga orgánica, aliviando los problemas ambientales que la mala gestión de éstos genera.

Con respecto a la primera parte del estudio, se puede concluir que los pretratamientos termoquímicos no presentan diferencias significativas entre sí respecto a la cantidad máxima de biogás generado. Esto podría ser explicado por la gran cantidad de variables que podrían afectar a la digestión anaerobia y las grandes variaciones de las mediciones de presión en los diferentes ensayos del diseño experimental.

Por otra parte se puede concluir con que los pretratamientos si afectan a la biodegradabilidad del sustrato ya que aumentan significativamente, hasta 6 veces en el caso de 120°C y 0,211 mg CaO/g SSV. La reducción de SSV resulta significativa en ciertos viales, como en el de 100°C y 0,1055 mg CaO/g SSV con una reducción de aproximadamente un 60%.

Una observación que aparece a lo largo del trabajo es acerca de las mediciones de DQO, en este estudio se realiza utilizando un viraje con ferroína, lo cual genera grandes desviaciones sin importar demasiado el número de réplicas que se realicen. Sería recomendable el uso de aparatos electrónicos como por ejemplo un espectro fotómetro.

Respecto a la segunda parte del estudio, la adición de cenizas, se puede considerar una relación cuadrática entre k del modelo de generación de metano de primer orden y la concentración de cenizas haga intuir una cantidad óptima de éstas. Los datos obtenidos experimentalmente, ofrecen 150 mg/L como óptimo, sin embargo, de forma teórica con la primera derivada e igualando a cero, aparece el punto óptimo en 84 mg/L. En consecuencia, puede establecerse como cantidad adecuada en torno a 100 – 110 mg/L.

Cabe destacar, como se ha comentado en la bibliografía, que existen variaciones entre sustratos e inóculos diferentes a los utilizados en las experiencias.

Se pueden afirmar también las siguientes conclusiones específicas:

- Se determina el efecto de los pretratamientos en la mejora de la biodegradabilidad del sustrato más que en la generación de biogás en sí misma, mejora la remoción de sólidos suspendidos y el aumento de demanda química de oxígeno, pero no resultan significativos en el modelado de la generación de metano. Por otro lado, la

adición de cenizas sí demuestra una mejora en éste factor llegando a obtenerse un modelo e incluso un punto óptimo.

- Se promueve, por tanto, la producción de biogás en el proceso de digestión anaerobia.
- Se obtiene un modelo empírico de producción de gas con respecto a la adición de cenizas, $Y = 8,90 \cdot 10^{-3} + 3,0 \cdot 10^{-4} - 1,78 \cdot 10^{-6}$; no obstante no se puede generar para con los pretratamientos.
- La misma afirmación se puede hacer respecto a las variables independientes estudiadas para optimizar la producción de biogás.

6. BIBLIOGRAFÍA

Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., & Lens, P. N. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied energy*, 123, 143-156.

American Public Health Association (APHA) (2012). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." 22th ed. Washington DC, USA.

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... & Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59(5), 927-934.

Carlsson, M., Lagerkvist, A., & Morgan-Sagastume, F. (2012). The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review. *Waste management*, 32(9), 1634-1650.

Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Ferrer, I. (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 1-15.

Facchin, V., Cavinato, C., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F., & Bolzonella, D. (2013). Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: the influence of inoculum origin. *Biochemical Engineering Journal*, 70, 71-77.

Harris, P. W., & McCabe, B. K. (2015). Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. *Applied Energy*, 155, 560-575.

Huiliñir, C., Montalvo, S., & Guerrero, L. (2015). Biodegradability and methane production from secondary paper and pulp sludge: effect of fly ash and modeling. *Water Science and Technology*, 72(2), 230-237.

Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N., & Solheim, O. E. (2010). Enhanced Stabilisation of Sewage Sludge through Thermal Hydrolysis—Three Years of Experience with Full Scale Plant. *Water Sci. Technol.* 42 (9) 89–96.

Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W., & Lee, J. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of bioscience and bioengineering*, 95(3), 271-275.

Montalvo, S. Guerrero, L. (2003). "Tratamiento anaerobio de residuos. Producción de biogás." Depósito Legal, nº 134.186. Universidad Técnica Federico Santa María.

Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments (Octava edición)*. John Wiley & sons.

Rohstoffe, F. N. (2010). *Guía sobre el Biogás. Desde la producción hasta el uso*.

Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. I., & Bildan, M. L. N. S. (1997). Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. Water Science and Technology, 35(8), 209-215.

7. ANEXOS

Anejo 1, datos de masas de muestras de inóculo tras haberlas mantenido a 100°C y 550°C para el cálculo de los SS siguiendo las normas de la APHA.

Experimento	Número	Masa Crisol	Masa Filtro	Po total	P100	P550	Volumen			
							[L]	SST [g/L]	SSV [g/L]	SSi [g/L]
AASA	1	16,984	0,0000	16,9840	17,741	17,403	0,01	75,690	33,789	41,901
AASA	2	18,3305	0,0000	18,3305	19,230	18,776	0,01	89,955	45,433	44,522
							Promedio	82,822	39,611	43,212
Pruebas	2									

Experimento	Número	Masa Crisol	Masa Filtro	Po total	P100	P550	Volumen			
							[L]	SST [g/L]	SSV [g/L]	SSi [g/L]
Chiletabacos	22	16,5352	0,0000	16,5352	16,835	16,677	0,01	29,947	15,739	14,208
Chiletabacos	5	16,807	0,0000	16,8070	17,217	17,008	0,01	41,009	20,905	20,104
							Promedio	35,478	18,322	17,156
Pruebas	2									

Anejo 2, Mediciones de las presiones de gas generado en los viales para obtener los datos de SMA de los inóculos.

Fecha	Hora	Presión [mm H2O]						Presión acumulada [mm H2O]					
		CHT 1	CHT 2	CHT 3	AASA 1	AASA 2	AASA 3	CHT 1	CHT 2	CHT 3	AASA 1	AASA 2	AASA 3
23.09	11.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12.05	34	61	64	64	62	82	34	61	64	64	62	82
	13.00	0	0	0	0	0	36	34	61	64	64	62	118
	15.00	1	16	3	9	11	0	35	77	67	73	73	118
24.09	15.45	10	7	10	6	3	1	45	84	77	79	76	119
25.09	16.00	35	20	4	3	2	6	80	104	81	82	78	125

26.09	16.00	41	22	37	24	3	0	121	126	118	106	81	125
27.09	09.30	11	5	4	4	4	4	132	131	122	110	85	129

El proceso completo del estudio de la actividad metanogénica está desarrollado en la revista Water Science & Technology “Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays” por Angelidaki et al. (2009).

Las tres siguientes tablas (Sólidos Suspendidos, DQO Soluble y DQO total, pertenecen a la caracterización del sustrato.

Anejo 3, Datos de masas de las muestras a temperaturas de 110°C y 550°C para obtener los SS de las muestras del sustrato.

Anejo 4, SEGUNDA TABLA (DQO) concentración de la disolución, volumen de titulante, que será el que posteriormente genere la DQO de la muestra.

Sólidos Suspendidos

Experimento	N crisol/filtro	Masa Crisol	Masa Filtro	Po total	P100	P550	V [ml]	SST	
								[g/L]	SSV [g/L]
BASF	107	15,812	0,7560	16,5680	16,6065	15,8153	5	7,700	7,040
BASF	808	18,7036	0,7496	19,4532	19,4955	18,71	5	8,460	7,180
BASF	805	20,2878	0,7433	21,0311	21,0562	20,2918	5	5,020	4,220
Prom.								7,060	6,147

Pruebas	3
----------------	---

DQO soluble

Experimento	Número	Dilución [mL]	Titulación FAS		DQO [mg/L]
			V_FAS [mL]		
BASF	16	25	11,6		1250,00
BASF	17	25	11,9		625,00
BASF	18	25	11,6		1250,00
Promedio					1041,667

Pruebas	3
----------------	---

DQO total			Titulación FAS	
Experimento	Número	Dilución [mL]	V_FAS [mL]	DQO [mg/L]
BASF	34	200	12,1	1666,67
BASF	35	200	12,15	833,33
BASF	36	200	12,12	1333,33
			Promedio	1284,720

La tabla 5, se encuentra dividida en las próximas nueve tablas. Forman parte de la caracterización de sólidos suspendidos de los sustratos tras haber recibido los pretratamientos. En verde resaltado, el valor de sólidos suspendidos volátiles, que se utilizará para comparar con el dato del sustrato y así conocer los efectos de éstos sobre el sustrato original.

Anejo 5, Mediciones y masas parciales de los viales en cada uno de los experimentos por triplicado para obtener los valores de los SSV tras los pretratamientos.

Experimento	Número	Crisol	Filtro	Po total	P100	P550	Volumen [ml]	SSt	SSv	SSi
120.0,211	0,0000	16,9040	0,0834	16,9874	17,0043	16,9883	3	5,6333	5,3333	0,3000
120.0,211	808,0000	18,7058	0,0833	18,7891	18,8108	18,7933	3	7,2333	5,8333	1,4000
120.0,211	22,0000	16,5347	0,0851	16,6198	16,6411	16,6240	3	7,1000	5,7000	1,4000
120.0,211							Promedio(g/l)	6,6556	5,622	1,0333
120.0,211							Desviación est.	0,8878	0,2589	0,6351
120.0,211							Me	2,2040	0,6428	1,5767

120.0,1055	209,0000	16,8566	0,0851	16,9417	16,9605	16,9442	3	6,2667	5,4333	0,8333
120.0,1055	103,0000	17,0152	0,0821	17,0973	17,1173	17,1004	3	6,6667	5,6333	1,0333
120.0,1055	13,0000	16,8672	0,0832	16,9504	16,9703	16,9540	3	6,6333	5,4333	1,2000
120.0,1055							Promedio(g/l)	6,5222	5,500	1,0222
120.0,1055							Desviación est.	0,2219	0,1155	0,1836
120.0,1055							Me	0,5510	0,2867	0,4558

120.0		16,9003	0,0844	16,9847	17,0049	16,9868	3,5	5,7714	5,0714	0,7000
120.0		17,4661	0,0841	17,5502	17,5696	17,5518	3,5	5,5429	5,0095	0,5333
120.0		-	-	-	-	-	-	-	-	-
120.0	Se pierde el triplicado						Promedio(g/l)	5,6571	5,040	0,6167
120.0							Desviación est.	0,1616	0,0438	0,1179
120.0							Me	0,4012	0,1087	0,2926

100.0,211		16,8668	0,0840	16,9508	16,9613	16,9506	3	3,5000	3,5667	-0,0667
100.0,211		16,8549	0,0824	16,9373	16,9480	16,9376	3	3,5667	3,4667	0,1000
100.0,211		-	-	-	-	-	-	-	-	-
100.0,211	Se pierde el triplicado						Promedio(g/l)	3,5333	3,517	0,0167
100.0,211							Desviación est.	0,0471	0,0707	0,1179
100.0,211							Me	0,1170	0,1755	0,2926

100.0,11	2,0000	17,4583	0,0826	17,5409	17,5473	17,5415	3	2,1333	1,9333	0,2000
100.0,11	19,0000	15,2891	0,0829	15,3720	15,3824	15,3733	3	3,4667	3,0333	0,4333
100.0,11	100,0000	21,2825	0,0840	21,3665	21,3761	21,3676	3	3,2000	2,8333	0,3667
100.0,11							Promedio(g/l)	2,9333	2,600	0,3333
100.0,11							Desviación est.	0,7055	0,5859	0,1202
100.0,11							Me	1,7516	1,4547	0,2984

100.0	15,0000	16,8075	0,0849	16,8924	16,9031	16,8936	3	3,5667	3,1667	0,4000
100.0	300,0000	17,3403	0,0832	17,4235	17,4358	17,4253	3	4,1000	3,5000	0,6000
100.0	7,0000	17,4666	0,0831	17,5497	17,5604	17,5510	3	3,5667	3,1333	0,4333
100.0							Promedio(g/l)	3,7444	3,267	0,4778
100.0							Desviación est.	0,3079	0,2028	0,1072
100.0							Me	0,7644	0,5034	0,2660

80.0,211	802,0000	21,8326	0,0830	21,9156	21,9365	21,9197	3	6,9667	5,6000	1,3667
80.0,211	10,0000	18,3315	0,0851	18,4166	18,4385	18,4209	3	7,3000	5,8667	1,4333
80.0,211	205,0000	17,9523	0,0825	18,0348	18,0571	18,0398	3	7,4333	5,7667	1,6667
80.0,211							Promedio(g/l)	7,2333	5,744	1,4889
80.0,211							Desviación est.	0,2404	0,1347	0,1575
80.0,211							Me	0,5967	0,3344	0,3911

80.0,1055	809,0000	21,7462	0,0835	21,8297	21,8506	21,8315	3,5	6,9667	6,4524	0,5143
80.0,1055	401,0000	17,9524	0,0840	18,0364	18,0585	18,0391	3,5	7,3667	6,5952	0,7714
80.0,1055							Promedio(g/l)	7,1667	6,5238	0,6429
80.0,1055	Se pierde el triplicado						Desviación est.	0,2828	0,101	0,1818
80.0,1055							Me	0,7022	0,2508	0,4514

80.0	7,0000	17,4652	0,0845	17,5497	17,5720	17,5527	3,5	6,3714	5,5143	0,8571
80.0	0,0000	16,8998	0,0843	16,9841	17,0078	16,9875	3,5	6,7714	5,8000	0,9714
80.0							Promedio(g/l)	6,5714	5,6571	0,9143
80.0	Se pierde el triplicado						Desviación est.	0,2828	0,202	0,0808
80.0							Me	0,7022	0,5016	0,2006

Siguiendo las indicaciones de Angelidaki et al. (2009), se preparan los viales de 100mL de volumen, donde

Anejo 6, continuación de tabla Anejo 5. Preparación de los viales para los BMP de cada tratamiento.

Preparación BMP						120.0,211
Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino (g/L)	0,0015	MASAINOCULO (g)	0,06	
Vsustrato (mL)	5,3	Con. Sus (g/L)	0,0056	masa Sustrato (g)	0,03	
VH2O (mL)	14,7					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino (g/L)	0,0015	MASAINOCULO (g)	0,06	120.0,1055
Vsustrato (mL)	5,5	Con. Sus (g/L)	0,0055	masa Sustrato (g)	0,03	
VH2O (mL)	14,5					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0015	MASAINOCULO	0,06	120.0
Vsustrato (mL)	6,0	Con. Sus	0,0050	masa Sustrato	0,03	
VH2O (mL)	14,0					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0020	MASAINOCULO	0,08	100.0,211
Vsustrato (mL)	11,4	Con. Sus	0,0035	masa Sustrato	0,04	
VH2O (mL)	8,6					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0015	MASAINOCULO	0,06	100.0,1055
Vsustrato (mL)	11,5	Con. Sus	0,0026	masa Sustrato	0,03	
VH2O (mL)	8,5					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0015	MASAINOCULO	0,06	100.0
Vsustrato (mL)	9,2	Con. Sus	0,0033	masa Sustrato	0,03	
VH2O (mL)	10,8					

Suma total (mL)	60
-----------------	----

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0015	MASAINOCULO	0,06	80.0,211
Vsustrato (mL)	5,2	Con. Sus	0,0057	masa Sustrato	0,03	
VH2O (mL)	14,8					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0015	MASAINOCULO	0,06	80.0,1055
Vsustrato (mL)	4,6	Con. Sus	0,0065	masa Sustrato	0,03	
VH2O (mL)	15,4					
Suma total (mL)	60					

Vinoculo (mL)	40,0	Conc. Ino	0,0015	MASAINOCULO	0,06	80.0
Vsustrato (mL)	5,3	Con. Sus	0,0057	masa Sustrato	0,03	
VH2O (mL)	14,7					
Suma total (mL)	60					

Anejo 7, Mediciones de presión de los digestores. Presiones generadas por los BMP.

TIEMPO [HORAS]	120-0,211		120-0,11		120-0		100-0,211		100-0,11	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0,0										
16,0	-5,6	-5,1	3,9	0,1	0,3	8,3	0,1	0,1	-1,8	-2,0
23,5	4,2	4,0	1,0	1,4	2,5	2,7	2,4	3,0	4,2	5,2
42,5	9,1	0,9	5,0	3,7	4,6	5,6	4,6	5,4	6,2	7,6
90,5	3,0	4,2	5,9	5,1	3,3	4,9	4,3	0,7	3,0	1,0
114,5	14,6	15,0	4,6	1,8	9,4	11,3	6,0	5,2	10,7	13,5
138,5	6,3	5,5	8,9	6,6	4,2	1,6	7,8	5,8	6,2	6,6
162,5	0,9	1,1	0,2	0,2	0,2	0,4	2,4	1,8	0,6	0,0

100-0		80-0,211		80-0,11		80-0	
A	B	A	B	A	B	A	B
4,7	4,0	1,0	1,8	-5,9	-6,4	-6,9	-7,7
0,5	1,7	2,0	2,4	3,3	0,7	0,4	1,6
4,9	5,9	5,8	7,4	6,3	4,5	6,1	2,4
1,3	3,9	3,2	3,2	0,1	0,5	0,4	1,3
10,2	6,0	8,2	8,2	11,0	11,2	6,1	7,0
10,9	6,4	11,1	11,7	6,0	4,3	8,1	4,2
0,2	0,1	0,1	0,3	0,0	1,2	0,4	0,1

Se miden las presiones con el transductor de presiones calibrado acorde a la recta ya descrita previamente. Los resultados negativos se achacan a un mal sellado o un mal desoxigenado de los viales, por tanto se estiman 0.

Anejo 8, Presiones acumuladas.

TIEMPO [HORAS]	120-0,211	120-0,11	120-0	100-0,211	100-0,11	100-0	80-0,211	80-0,11	80-0
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16,0	0,00	57,91	202,67	202,67	202,67	349,31	384,56	384,56	366,95
23,5	137,21	222,82	448,14	532,48	692,34	862,91	963,62	1021,53	1024,07
42,5	308,39	540,65	940,94	1196,47	1599,26	1956,12	2288,44	2532,64	2678,05
90,5	426,72	849,04	1386,54	1718,85	2179,56	2616,99	3052,53	3290,44	3450,34
114,5	967,96	1493,50	2404,20	2930,36	3830,35	4556,02	5283,58	5923,03	6312,64
138,5	1173,13	1973,70	2976,29	3741,61	4865,66	5900,34	7040,76	7857,05	8461,27
162,5	1193,28	1993,85	2996,44	3823,45	4947,49	5982,18	7122,59	7943,93	8548,15

Anejo 9, Presiones de metano, estableciendo según literatura un 60% del total del gas.

TIEMPO [HORAS]	120-0,211	120-0,11	120-0	100-0,211	100-0,11	100-0	80-0,211	80-0,11	80-0
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16,0	0,00	34,75	121,60	121,60	121,60	209,59	230,74	230,74	220,17
23,5	82,32	133,69	268,88	319,49	415,40	517,75	578,17	612,92	614,44
42,5	185,04	324,39	564,56	717,88	959,56	1173,67	1373,07	1519,59	1606,83
90,5	256,03	509,43	831,92	1031,31	1307,73	1570,19	1831,52	1974,27	2070,20
114,5	580,77	896,10	1442,52	1758,22	2298,21	2733,61	3170,15	3553,82	3787,58
138,5	703,88	1184,22	1785,78	2244,97	2919,39	3540,20	4224,45	4714,23	5076,76
162,5	715,97	1196,31	1797,87	2294,07	2968,49	3589,31	4273,55	4766,36	5128,89

Anejo 10, Moles de metano a 37°C, temperatura de los baños con agitación.

TIEMPO [HORAS]	120-0,211	120-0,11	120-0	100-0,211	100-0,11	100-0	80-0,211	80-0,11	80-0
0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
16,0	0,00E+00	5,29E-05	1,85E-04	1,85E-04	1,85E-04	3,19E-04	3,51E-04	3,51E-04	3,35E-04
23,5	1,25E-04	2,03E-04	4,09E-04	4,86E-04	6,32E-04	7,88E-04	8,79E-04	9,32E-04	9,35E-04
42,5	2,81E-04	4,93E-04	8,59E-04	1,09E-03	1,46E-03	1,79E-03	2,09E-03	2,31E-03	2,44E-03
90,5	3,89E-04	7,75E-04	1,27E-03	1,57E-03	1,99E-03	2,39E-03	2,79E-03	3,00E-03	3,15E-03
114,5	8,83E-04	1,36E-03	2,19E-03	2,67E-03	3,50E-03	4,16E-03	4,82E-03	5,41E-03	5,76E-03
138,5	1,07E-03	1,80E-03	2,72E-03	3,41E-03	4,44E-03	5,39E-03	6,43E-03	7,17E-03	7,72E-03
162,5	1,09E-03	1,82E-03	2,73E-03	3,49E-03	4,52E-03	5,46E-03	6,50E-03	7,25E-03	7,80E-03

Anejo 11, Volumen de metano en condiciones normales.

TIEMPO [HORAS]	120-0,211	120-0,11	120-0	100-0,211	100-0,11	100-0	80-0,211	80-0,11	80-0
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16,0	0,00	1,27	4,45	4,45	4,45	7,67	8,44	8,44	8,06
23,5	3,01	4,89	9,84	11,69	15,20	18,95	21,16	22,43	22,48
42,5	6,77	11,87	20,66	26,27	35,11	42,95	50,24	55,60	58,80
90,5	9,37	18,64	30,44	37,74	47,85	57,46	67,02	72,24	75,75
114,5	21,25	32,79	52,78	64,34	84,10	100,03	116,00	130,04	138,59
138,5	25,76	43,33	65,34	82,15	106,83	129,54	154,58	172,50	185,77
162,5	26,20	43,78	65,79	83,94	108,62	131,34	156,38	174,41	187,67

Anejo 12, Datos empleados para obtener las tablas 8, 9, 10 y 11.

Ley Gases Ideales		$P \cdot v = n \cdot R \cdot t$
Condiciones BMP		$atm \cdot L/mol \cdot K$
R	0,08205746	
t(37°C)	310,15	K
v	0,04	atm/mmH_2O
Factor_P	0,00096784	
Condiciones Normales		
P	1	atm
T	293,15	K

Anejo 13, Ecuación de la cinética de primer orden para la generación de biogás utilizada para modelar los potenciales máximos de generación de cada experimento (B0) y su constante (k)

Ecuación de la cinética de primer orden de generación de biogás
$B_t = B_0 \times (1 - e^{-tk})$

Anejo 14, volúmenes según medición y modelado. Suma de errores cuadrados, B0 y K; datos empleados por la herramienta solver para modelar la ecuación no lineal de generación de gas para cada pretatamiento.

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
120-0,211	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	0,000	8,257	-8,257	68,175
	23,500	3,012	11,458	-8,445	71,323
	42,500	6,771	18,040	-11,269	126,996
	90,500	9,369	27,977	-18,608	346,275
	114,500	21,251	30,721	-9,470	89,673
	138,500	25,756	32,591	-6,835	46,714
	162,500	26,198	33,865	-7,666	58,774
Suma_Err. C					807,9304679

Se calcula un volumen estimado de generación de biogás, con el cual se calcularán los errores cuadrados respecto al volumen medido con el transductor. Serán esos errores cuadrados los que se minimicen a través de las constantes de primer orden de la ecuación de generación del gas.

Bo	36,589548
k	0,015984

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
120-0,11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	1,271	15,803	-14,532	211,179
	23,500	4,892	21,191	-16,299	265,674
	42,500	11,870	30,874	-19,004	361,140
	90,500	18,641	41,491	-22,851	522,150
	114,500	32,790	43,430	-10,640	113,209
	138,500	43,333	44,454	-1,121	1,257
	162,500	43,775	44,995	-1,219	1,487
Suma_Err. C					1476,095181

Bo	45,6
k	0,02659456

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
120-0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	4,450	26,797	-22,348	499,418
	23,500	9,839	35,353	-25,514	650,971
	42,500	20,658	49,730	-29,071	845,144
	90,500	30,441	63,228	-32,787	1074,992
	114,500	52,784	65,216	-12,432	154,560
	138,500	65,345	66,140	-0,795	0,632
	162,500	65,787	66,568	-0,781	0,611
Suma_Err. C					3226,328165

Bo	66,94
k	0,0319596

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
100-0,211	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	4,450	22,735	-18,285	334,343
	23,500	11,691	31,178	-19,487	379,741
	42,500	26,268	47,766	-21,497	462,133
	90,500	37,737	70,215	-32,477	1054,784
	114,500	64,336	75,619	-11,283	127,296
	138,500	82,147	78,999	3,148	9,912
	162,500	83,944	81,113	2,831	8,012
Suma_Err. C					2376,222295

Bo	84,645
k	0,0195486

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
100-0,11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	4,450	39,481	-35,031	1227,194
	23,500	15,200	52,786	-37,585	1412,654
	42,500	35,112	76,409	-41,297	1705,459
	90,500	47,852	101,601	-53,749	2888,937
	114,500	84,095	106,029	-21,934	481,081
	138,500	106,825	108,315	-1,489	2,218
	162,500	108,622	109,495	-0,873	0,762
Suma_Err. C					7718,304422

Bo	110,754
k	0,0275495

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
100-0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	7,669	59,393	-51,724	2675,410
	23,500	18,945	77,463	-58,518	3424,371
	42,500	42,947	106,387	-63,440	4024,650
	90,500	57,456	130,696	-73,240	5364,076
	114,500	100,027	133,749	-33,721	1137,119

	138,500	129,542	135,039	-5,497	30,219
	162,500	131,339	135,585	-4,246	18,028
	Suma_Err. C				16673,87248

Bo	135,984
k	0,035879

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
80-0,211	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	8,443	25,035	-16,591	275,276
	23,500	21,156	35,387	-14,230	202,499
	42,500	50,243	58,210	-7,967	63,479
	90,500	67,018	99,014	-31,996	1023,745
	114,500	116,001	112,836	3,165	10,016
	138,500	154,580	123,556	31,024	962,500
	162,500	156,376	131,869	24,508	600,626
	Suma_Err. C				3138,141262

Bo	160,59
k	0,010592106

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_estimado	V - Vest.	Err. Cuad
80-0,11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	8,443	50,202	-41,759	1743,799
	23,500	22,428	68,600	-46,172	2131,877
	42,500	55,604	104,246	-48,642	2366,032
	90,500	72,242	150,910	-78,669	6188,749
	114,500	130,040	161,675	-31,634	1000,742
	138,500	172,502	168,233	4,269	18,221
	162,500	174,409	172,229	2,180	4,753
	Suma_Err. C				13454,17146

Bo	178,46
k	0,020645

Digestor	Tiempo [h]	Volúmen (mL)	V_ estimado	V - Vest.	Err. Cuad
80-0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	16,000	8,056	72,446	-64,390	4146,027
	23,500	22,483	96,202	-73,719	5434,418
	42,500	58,797	137,218	-78,421	6149,872
	90,500	75,752	178,211	-102,459	10497,771
	114,500	138,594	184,800	-46,206	2135,023
	138,500	185,767	188,024	-2,257	5,095
	162,500	187,675	189,602	-1,927	3,714
Suma_Err. C					28371,91999

Bo	191,1131504
k	0,029784

Anejo 15, Mediciones de un presurímometro analógico de agua comparado con el transductor para su calibrado.

Calibracion Transductor		
mV	mmH2O	mmHg
1,100	24,000	1,765
1,600	44,000	3,236
1,900	56,000	4,119
2,100	64,000	4,708
2,500	78,000	5,737
3,000	95,000	6,988
3,400	110,000	8,091
4,000	132,000	9,709
4,300	146,000	10,739
4,600	157,000	11,548
5,000	172,000	12,652
5,400	184,000	13,534
6,000	209,000	15,373
6,500	224,000	16,477
7,400	260,000	19,125
8,300	291,000	21,405

8,800	312,000	22,949
10,200	363,000	26,701
10,700	386,000	28,393
11,200	404,000	29,717
11,800	426,000	31,335
12,700	461,000	33,909

Anejo 16, matriz normalizada del Box - Behnken con la matriz de variables respuesta Y, que generarán los parámetros de los pretratamientos para evaluar si son o no significativos.

Frasco	Matriz normalizada A						Matriz de Variables respuesta Y		
	b0	x1	x2	x1x1	x2x2	x1x2	CH4 [ml/gSSV]	Aumento DQO	Reducción SSV
120.0,211	1	1	1	1	1	1	36,590	6,436	0,915
120.0,11	1	1	0	1	0	0	45,600	4,496	0,895
120.0	1	1	-1	1	1	-1	66,940	3,976	0,820
100.0,211	1	0	1	0	1	0	84,645	3,256	0,572
100.0,11	1	0	0	0	0	0	110,754	3,536	0,423
100.0	1	0	-1	0	1	0	135,984	4,003	0,531
80.0,211	1	-1	1	1	1	-1	160,590	5,056	0,935
80.0,11	1	-1	0	1	0	0	178,460	2,616	1,061
80.0	1	-1	-1	1	1	1	191,113	4,643	0,998

Anejo 17, Modelo cuadrático de ajuste.

Modelo cuadrático de ajuste
$Y_0 = b_0 + b_1T + b_2C + b_{11}T^2 + b_{22}C^2 + b_{12}TC$

Para obtener los parámetros del modelo para cada variable, se emplea la siguiente matriz $B = (A^T \times A)^{-1} \times (A^T \times Y)$

Anejo 18, Matrices resueltas intermedias.

MATRIZ $(A^T \times A)^{-1}$					MATRIZ $(A^T \times Y)$				
0,556	0	0	-0,333	-0,333	0	1010,676	38,017	7,150	
0	0,167	0	0	0	0	-381,034	2,593	-0,364	
0	0	0,167	0	0	0	-112,213	2,127	0,072	
-0,333	0	0	0,500	0	0	679,293	27,223	5,623	
-0,333	0	0	0	0,500	0	675,862	27,369	4,771	
0	0	0	0	0	0,250	0,173	2,047	0,158	

Anejo 19, Matriz respuesta B e Intervalos de confianza.

MATRIZ B = $(A^T \times A)^{-1} \times (A^T \times Y)$			INTERVALOS DE CONFIANZA [IC]		
CH4 [B]	DQO [B]	SSV [B]	CH4 [\pm IC]	DQO [\pm IC]	SSV [\pm IC]
109,7684	2,9234	0,5075	139,4074	1,5344	0,1712
0,0000	0,4322	0,0000	76,3566	0,8404	0,0938
0,0000	0,3544	0,0120	76,3566	0,8404	0,0938
2,7544	0,9389	0,4284	132,2535	1,4557	0,1624
1,0389	1,0122	0,0021	132,2535	1,4557	0,1624
0,0432	0,5117	0,0395	93,5174	1,0293	0,1148

Anejo 20, resultados del modelo con su afeción en función del Intervalo de confianza.[-IC]

CH4 [B]	CH4 [\pm IC]	[+IC]	[-IC]	DQO [B]	DQO [\pm IC]	[+IC]	[-IC]	SSV [B]	SSV [\pm IC]	[+IC]	[-IC]
109,7684	139,4074	249,1758	-29,6391	2,9234	1,5344	4,4578	1,3890	0,5075	0,1712	0,6787	0,3363
0,0000	76,3566	76,3566	-76,3566	0,4322	0,8404	1,2727	-0,4082	0,0000	0,0938	0,0938	-0,0938
0,0000	76,3566	76,3566	-76,3566	0,3544	0,8404	1,1949	-0,4860	0,0120	0,0938	0,1058	-0,0818
2,7544	132,2535	135,0080	-129,4991	0,9389	1,4557	2,3946	-0,5168	0,4284	0,1624	0,5908	0,2660
1,0389	132,2535	133,2925	-131,2146	1,0122	1,4557	2,4679	-0,4435	0,0021	0,1624	0,1645	-0,1603
0,0432	93,5174	93,5605	-93,4742	0,5117	1,0293	1,5410	-0,5177	0,0395	0,1148	0,1544	-0,0753

Anejo 21, Promedio de lectura de presiones de gas generado por los tratamientos con adición de cenizas y las mismas presiones acumuladas en la parte de la derecha.

BMP Cenizas		Presión [mm H2O]						Presión acumulada [mm H2O]						
Día	Hora	B	0	50	75	100	150	B	0	50	75	100	150	hrs
27.09	15.00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	16.30	7,0	3,0	17,5	33,0	29,5	32,0	7,0	3,0	17,5	33,0	29,5	32,0	1,5
	20.15	8,5	13,0	18,5	7,5	17,5	11,0	15,5	16,0	36,0	40,5	47,0	43,0	5,3
28.09	14.15	3,0	28,0	39,5	35,0	33,5	39,0	18,5	44,0	75,5	75,5	80,5	82,0	23,3
29.09	15.50	11,0	70,0	65,0	67,0	63,0	53,0	29,5	114,0	140,5	142,5	143,5	135,0	48,8
03.10	16.00	-6,5	67,0	48,5	43,0	41,0	117,0	23,0	181,0	189,0	185,5	184,5	252,0	145,6
04.10	14.30	20,5	32,0	29,0	28,5	22,5	11,5	43,5	213,0	218,0	214,0	207,0	263,5	168,1
05.10	13.15	18,0	28,0	33,0	27,0	28,0	42,0	61,5	241,0	251,0	241,0	235,0	305,5	190,9
05.08	15.15	22,0	15,0	12,0	12,0	8,0	12,0	83,5	256,0	263,0	253,0	243,0	317,5	192,9
06.10	15.15	15,0	21,0	28,0	24,0	15,0	26,0	98,5	277,0	291,0	277,0	258,0	343,5	216,9
07.10	10.30	9,0	12,0	10,0	10,0	12,5	6,0	107,5	289,0	301,0	287,0	270,5	349,5	236,1
08.10	13.30	45,5	48,0	39,5	38,5	31,0	26,0	153,0	337,0	340,5	325,5	301,5	375,5	263,1
10.10	16.40	41,5	44,0	40,5	39,0	22,5	22,0	194,5	381,0	381,0	364,5	324,0	397,5	314,4
11.10	14.00	46,0	47,0	40,5	36,5	31,5	11,5	240,5	428,0	421,5	401,0	355,5	409,0	335,7

Anejo 22, moles, volumen real, volumen modelado, B0 y K ajustadas con la herramienta solver de Excel para concentraciones de 50 mg/L de cenizas.

Ley de Gases Ideales		Condiciones BMP					Condiciones Normales			
$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$		V	40 mL			T	293,15 K			
		R	0,0821 atm L / mol K			P	1 atm			
		T	310,15 K							
		Factor Presión	9,68E-04 atm / mmH2O							
Tiempo [h]	Presiones mmH2O		Moles		Volumen mL			Predicho		Residuos
	50.1	50.2	50.1	50.2	50.1	50.2	Promedio	V_ajustado mL	V_predicho mL	
0,0	0,0	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,5	6,0	29,0	9,13E-06	4,41E-05	0,2	1,1	0,6	0,4	0,2	0,2
5,3	34,0	38,0	5,17E-05	5,78E-05	1,2	1,4	1,3	0,8	0,6	0,2
23,3	76,0	75,0	1,16E-04	1,14E-04	2,8	2,7	2,8	2,1	2,3	-0,2
48,8	145,0	136,0	2,21E-04	2,07E-04	5,3	5,0	5,1	4,1	3,9	0,1
145,6	190,0	188,0	2,89E-04	2,86E-04	7,0	6,9	6,9	6,1	6,4	-0,3
168,1	222,0	214,0	3,38E-04	3,26E-04	8,1	7,8	8,0	6,4	6,5	-0,2
190,9	256,0	246,0	3,89E-04	3,74E-04	9,4	9,0	9,2	6,9	6,7	0,3
192,9	266,0	260,0	4,05E-04	3,96E-04	9,7	9,5	9,6	6,6	6,7	-0,1
216,9	297,0	285,0	4,52E-04	4,34E-04	10,9	10,4	10,6	7,0	6,8	0,3
236,1	308,0	294,0	4,69E-04	4,47E-04	11,3	10,8	11,0	7,1	6,8	0,3
263,1	349,0	332,0	5,31E-04	5,05E-04	12,8	12,1	12,5	6,9	6,9	0,0
314,4	395,0	367,0	6,01E-04	5,58E-04	14,5	13,4	13,9	6,8	6,9	-0,1
335,7	439,0	404,0	6,68E-04	6,15E-04	16,1	14,8	15,4	6,6	6,9	-0,3

Anejo 23, IDEM que tabla 22. Para 75 mg/L de cenizas.

Ley de Gases Ideales			Condiciones BMP				Condiciones Normales			
$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$			V	40 mL		T	293,15 K			
			R	0,0821 atm L / mol K		P	1 atm			
			T	310,15 K						
			Factor Presión	9,68E-04 atm / mmH2O						
Tiempo [h]	Presiones mmH2O		Moles		Volumen mL			Predicho		Residuos
	75.1	75.2	75.1	75.2	75.1	75.2	Promedio	V_ajustado mL	V_predicho mL	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,5	21,0	45,0	0,0	0,0	0,8	1,6	1,2	1,0	0,2	0,8
5,3	27,0	54,0	0,0	0,0	1,0	2,0	1,5	0,9	0,7	0,3
23,3	61,0	90,0	0,0	0,0	2,2	3,3	2,8	2,1	2,4	-0,4
48,8	125,0	160,0	0,0	0,0	4,6	5,9	5,2	4,1	4,1	0,1
145,6	166,0	205,0	0,0	0,0	6,1	7,5	6,8	5,9	6,1	-0,1
168,1	196,0	232,0	0,0	0,0	7,2	8,5	7,8	6,2	6,2	0,1
190,9	222,0	260,0	0,0	0,0	8,1	9,5	8,8	6,6	6,2	0,3
192,9	235,0	271,0	0,0	0,0	8,6	9,9	9,3	6,2	6,3	-0,1
216,9	262,0	292,0	0,0	0,0	9,6	10,7	10,1	6,5	6,3	0,2
236,1	270,0	304,0	0,0	0,0	9,9	11,1	10,5	6,6	6,3	0,2
263,1	307,0	344,0	0,0	0,0	11,2	12,6	11,9	6,3	6,3	0,0
314,4	349,0	380,0	0,0	0,0	12,8	13,9	13,3	6,2	6,4	-0,1
335,7	388,0	414,0	0,0	0,0	14,2	15,1	14,7	5,9	6,4	-0,5

Anejo 24, IDEM. Concentración 100 mg/L

Condiciones BMP		Condiciones Normales	
V	40 mL	T	293,15 K
R	0,0821 atm L / mol K	P	1 atm
T	310,15 K		
Factor Presión	9,68E-04 atm / mmH2O		

Moles		Volumen mL			Predicho		Residuos
100.1	100.2	100.1	100.2	Promedio	V_ajustado mL	V_predicho mL	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,6	1,5	1,1	0,8	0,2	0,6
0,0	0,0	1,2	2,3	1,7	1,2	0,8	0,4
0,0	0,0	2,3	3,6	2,9	2,3	2,7	-0,4
0,0	0,0	4,6	5,9	5,3	4,2	4,2	0,0
0,0	0,0	6,4	7,1	6,8	5,9	5,5	0,4
0,0	0,0	7,4	7,8	7,6	6,0	5,5	0,4
0,0	0,0	8,3	8,9	8,6	6,3	5,6	0,8
0,0	0,0	8,7	9,1	8,9	5,8	5,6	0,3
0,0	0,0	9,3	9,6	9,4	5,8	5,6	0,3
0,0	0,0	9,7	10,1	9,9	6,0	5,6	0,4
0,0	0,0	10,8	11,2	11,0	5,4	5,6	-0,2
0,0	0,0	11,7	12,0	11,9	4,7	5,6	-0,9
0,0	0,0	13,0	13,0	13,0	4,2	5,6	-1,4

Anejo 25, IDEM. Concentración 150 mg/L

Ley de Gases Ideales		Condiciones BMP					Condiciones Normales			
$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$		V	40 mL			T	293,15 K			
$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$		R	0,0821 atm L / mol K			P	1 atm			
		T	310,15 K							
		Factor Presión	9,68E-04 atm / mmH2O							
Tiempo [h]	Presiones mmH2O		Moles		Volumen mL			Predicho		Residuos
	150.1	150.2	150.1	150.2	150.1	150.2	Promedio	V_ajustado mL	V_predicho mL	
0,0	0,0	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,5	28,0	36,0	4,26E-05	5,48E-05	1,0	1,3	1,2	0,9	0,2	0,7
5,3	46,0	40,0	7,00E-05	6,08E-05	1,7	1,5	1,6	1,0	0,7	0,3
23,3	78,0	86,0	1,19E-04	1,31E-04	2,9	3,1	3,0	2,3	2,8	-0,4
48,8	118,0	152,0	1,79E-04	2,31E-04	4,3	5,6	4,9	3,9	4,8	-0,9
145,6	247,0	257,0	3,76E-04	3,91E-04	9,0	9,4	9,2	8,4	7,7	0,7
168,1	257,0	270,0	3,91E-04	4,11E-04	9,4	9,9	9,6	8,1	7,9	0,2
190,9	297,0	314,0	4,52E-04	4,78E-04	10,9	11,5	11,2	8,9	8,0	0,9
192,9	310,0	325,0	4,72E-04	4,94E-04	11,3	11,9	11,6	8,6	8,0	0,5
216,9	333,0	354,0	5,07E-04	5,38E-04	12,2	13,0	12,6	9,0	8,1	0,8
236,1	337,0	362,0	5,13E-04	5,51E-04	12,3	13,2	12,8	8,9	8,2	0,7
263,1	359,0	392,0	5,46E-04	5,96E-04	13,1	14,3	13,7	8,1	8,2	-0,1
314,4	378,0	417,0	5,75E-04	6,34E-04	13,8	15,3	14,5	7,4	8,3	-0,9
335,7	388,0	430,0	5,90E-04	6,54E-04	14,2	15,7	15,0	6,2	8,3	-2,1

Anejo 26, Recopilación de parámetros cinéticos de las anteriores mediciones.

Cenizas [mg/L]	Bo [mL]	k [1/h]	SSE
0,0	4,76	0,01000	3,56
50,0	6,93	0,01706	0,55
75,0	6,37	0,02074	1,27
100,0	5,59	0,02826	4,59
150,0	8,32	0,01737	9,66

Anejo 27, Modelo de mínimos cuadrados para generar los parámetros de la ecuación de optimización de generación de biogas tras añadir cenizas.

	X	Y	X2	X3	X4	XY	X2Y
	0,0	0,01	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,0	0,00E+00
	25,0	0,03	625,0	1,56E+04	3,91E+05	0,6	1,60E+01
	50,0	0,02	2500,0	1,25E+05	6,25E+06	0,9	4,27E+01
	75,0	0,02	5625,0	4,22E+05	3,16E+07	1,6	1,17E+02
	100,0	0,03	10000,0	1,00E+06	1,00E+08	2,8	2,83E+02
	150,0	0,02	22500,0	3,38E+06	5,06E+08	2,6	3,91E+02
SUMA	400,0	0,12	41250,0	4,94E+06	6,45E+08	8,5	8,49E+02

a0	a1	a2	Y
6,0	400,00	3,50E+05	0,12
400,0	41250,00	4,19E+09	8,48E+00
41250,0	4,94E+06	6,45E+08	8,49E+02

Δa0	0,1	4,00E+02	3,50E+05
	8,48E+00	4,13E+04	4,19E+09
	8,49E+02	4,94E+06	6,45E+08

Δa1	6,0	0,12	3,50E+05
	400,0	8,48E+00	4,19E+09
	4,13E+04	8,49E+02	6,45E+08

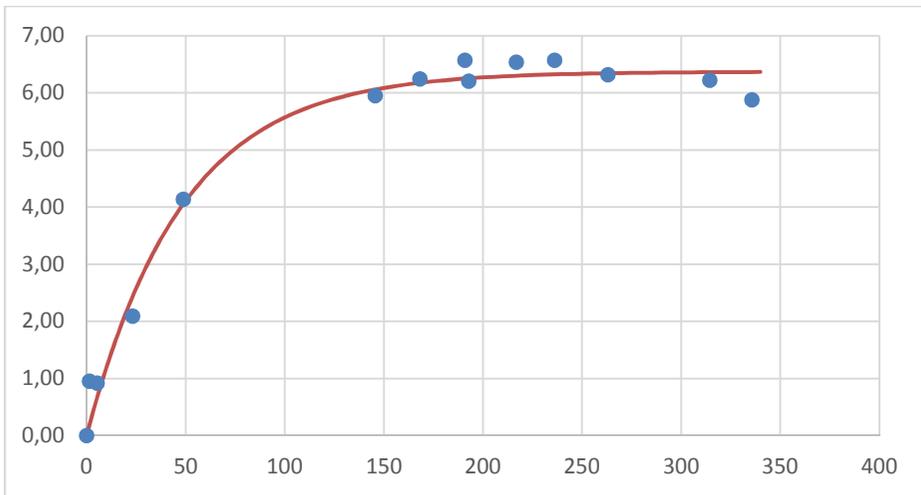
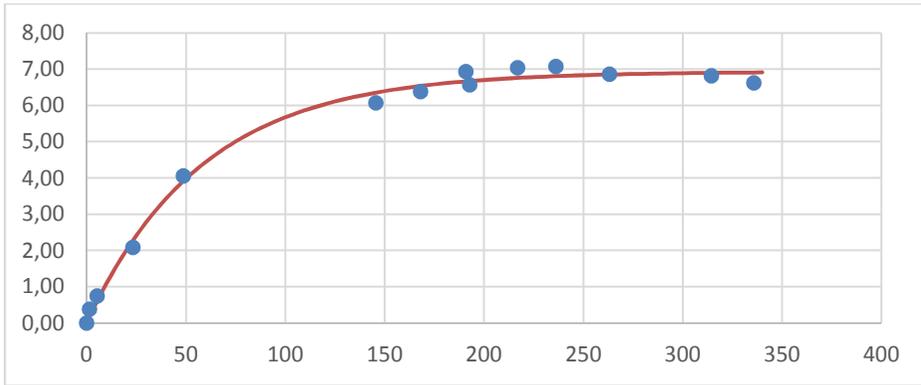
Δa2	6,0	400,00	0,1
	400,0	4,13E+04	8,5
	4,13E+04	4,94E+06	8,49E+02

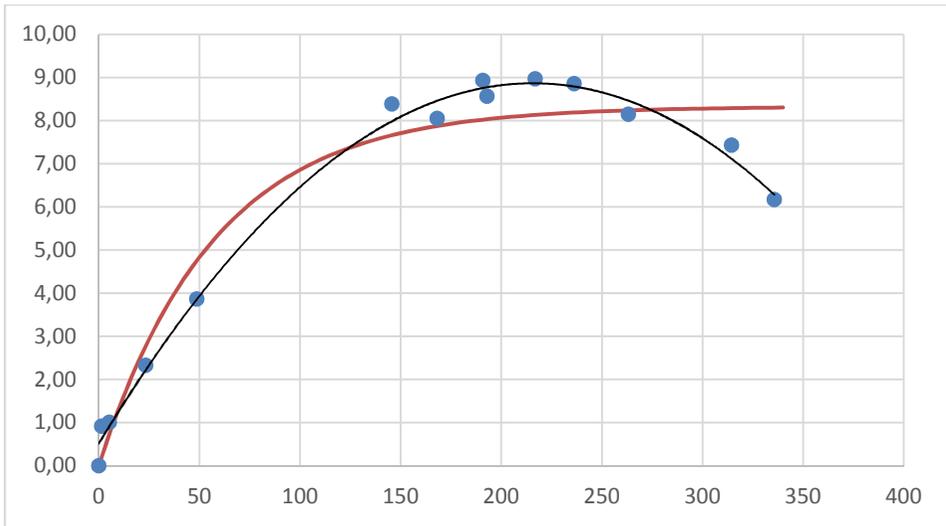
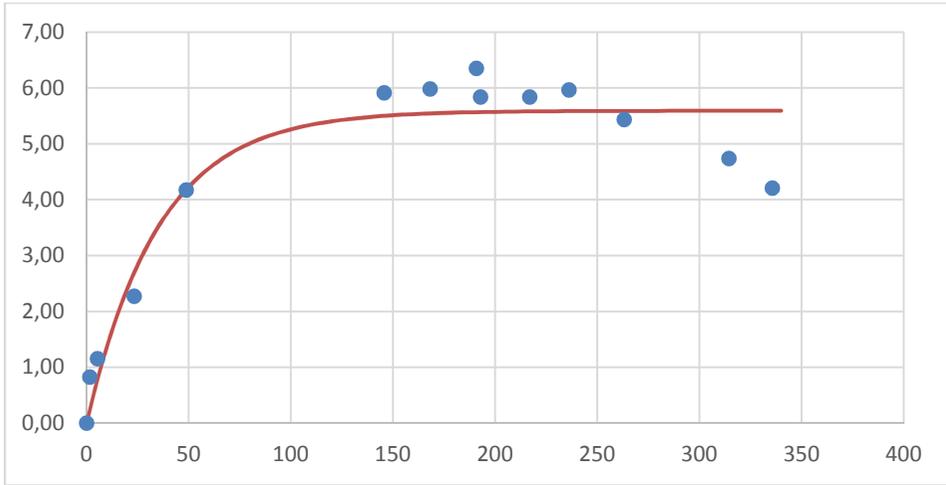
Δ	-1,95E+19
Δa0	-1,74E+17
Δa1	-5,86E+15
Δa2	3,48E+13

a0	8,90E-03
a1	3,00E-04
a2	-1,78E-06

$$\sum Y = a_0 \cdot N + a_1 \cdot \sum x + a_2 \cdot \sum X^2 \cdot \sum XY = a_0 \cdot \sum X + a_1 \cdot X^2 + a_2 \cdot \sum X^3 \cdot \sum X^2 Y = a_0 \cdot \sum x^2 + a_1 \cdot \sum x^3 + a_2 \cdot \sum x^4$$

Anejo 28, En orden descendente, representación gráfica del modelado de la máxima generación de gas de los viales con cenizas añadidas. En el eje de las X se encuentran las horas acumuladas. En el eje de las Y, los mL de gas generados.







Fotografía 1, Balanza digital y matraz aforado con sustrato.



Fotografía 2, Digestores discontinuos que Angelidaki et al, (2009) utilizan, junto con el septum que lo cierra.



Fotografía 4, medición de DQO. Matraz aforado con 25 mL de disolución, tiras de teflón para obtener un buen cierre de los tubos y tubos numerados para poner en la placa térmica a digerir.



Fotografía 3, Viales con los pretratamientos preparados para meter en el autoclave.



Fotografía 5, Mufla.



Fotografía 7, embudo generador de vacío.



Fotografía 8, Solución digestora y catalítica para el cálculo de la DQO.



Fotografía 9, Cenizas a utilizar en el trabajo.



Fotografía 6, Crisoles de porcelana.



Fotografía 13, baño móvil con regulador de temperatura.



Fotografía 12, tubos sellados y clasificados.



Fotografía 11, Inóculos Chile Tabaco y Aasa.



Fotografía 10, Sello para los septum de goma que tapan los digestores.