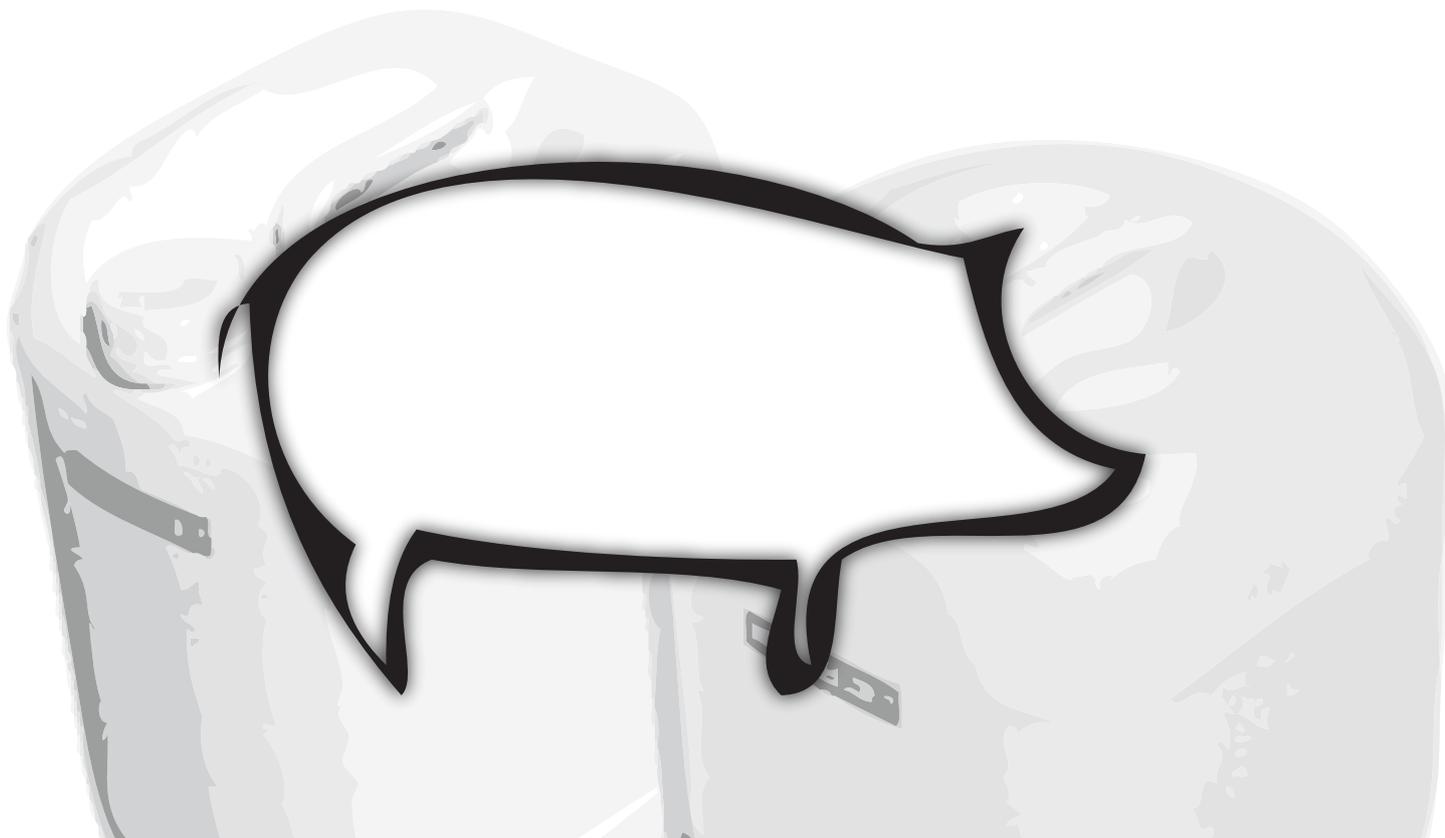


UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

Departamento de ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente



ESTUDIO DE LA CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA DE PURÍN CON Y SIN SEPARACIÓN PREVIA DE SÓLIDOS

TESINA FINAL DE MÁSTER
Verónica Moset Hernández

Director Académico
D. José Ferrer Polo

Codirectora
D. Alba Cerisuelo García



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

INDICE GENERAL

1.- Introducción

1.1.- Efecto de las emisiones de gases efecto invernadero y del amoniaco.....	1
1.1.1.- Gases de efecto invernadero.....	4
1.1.2.-Amoniaco.....	6
1.2.- Papel de los purines de cerdo en la contaminación atmosférica.....	7
1.2.1.-El proceso de descomposición de la materia orgánica en el purín.....	7
1.2.2.-Factores que afectan a la emisión de CH ₄ de los estiércoles y purines.....	9
1.- El sistema de almacenamiento.....	9
2.-El tiempo de almacenamiento.....	10
3.-La cantidad y el tipo de materia orgánica.....	10
1.2.3.-Cálculo de las emisiones de CH ₄ en la ganadería.....	12
1.3.-Tratamientos físico-químicos y biológicos más habituales sobre los purines de cerdo.....	17
1.3.1. La separación sólido-líquido.....	18
1.3.2.-La digestión anaerobia.....	18
1.3.3.-Otros tratamientos empleados en la gestión de los purines.....	19

2.-Objetivos.....22

3.-Materiales y Métodos.....23

3.1.-Obtención purín.....	23
3.2.- Toma de muestras del purín y medidas de gases.....	24
3.2.1- Toma de muestras del purín.....	24
3.2.2- Determinación de las emisiones de Gases.....	25
3.3 Análisis químicos.....	28

3.4.-Análisis estadístico.....	29
4.-Resultados.....	30
4.1.-Evolución de la composición del purín.....	30
4.2.- Evolución de las emisiones de gases.....	36
4.2.1.- Evolución puntual de las emisiones.....	36
4.2.2.- Producciones acumuladas de emisiones.....	42
4.3.- Relación entre la composición de los purines y las emisiones de GEI.....	45
5.-Discusión.....	49
6.-Conclusiones.....	58
7.- Bibliografía.....	60

INDICE TABLAS

- Tabla 1.1- Caracterización de los purines de cerdo.....21
- Tabla 3.1. Concentraciones máxima y mínima recomendadas para la medida de gases.....26
- Tabla 4.1.- Composición inicial, final y porcentaje de variación (%) de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), pH, nitrógeno total kjeldahl y nitrógeno total kjeldahl de la fase soluble (NTKt y NTKs), demanda química de oxígeno total y de la fracción soluble (DQOt y DQOs) y ácidos grasos volátiles (AGV). (n=3)30
- Tabla 4.2.- Emisiones acumuladas medias (n=3) de amoníaco (NH₃) agua (H₂O) dióxido de carbono (CO₂) y óxido nitroso (N₂O) de los purines (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....44
- Tabla 4.3.- Matriz de correlación entre los parámetros de estudio: nitrógeno total kjeldahl y nitrógeno total kjeldahl de la fase soluble (NTKt y NTKs) sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno total y de la fracción soluble (DQOt y DQOs), pH, ácidos grasos volátiles (AGV), temperatura ambiente (Tamb), temperatura del purín (Tpurín), humedad ambiental relativa (HR), amoníaco (NH₃), agua (H₂O), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y óxido nitroso (N₂O) para las 48 muestras tomadas.....48

INDICE FIGURAS

- **Figura 1.1.**-Densidad geográfica de la producción de estiércoles y purines en la Comunidad Valenciana.....1
- **Figura 1.2.**- Sistema de alojamiento típico des sector porcino intensivo.....2
- **Figura 1.3.**- Aspectos medioambientales relacionados con la actividad ganadera.....3
- **Figura 1.4.**- Espectros de absorción de cada gas efecto invernadero.6
- **Figura 1.5.**- Esquema del proceso de digestión anaerobia9
- **Figura 1.6.**-Factores de emisión de CH₄ (MCF) por gestión del purín para porcino de carne.14
- **Figura 1.7.**- Esquema de la dinámica más habitual que siguen los purines de cerdo en España16
- **Figura 3.1.** Prensa de tornillo *mecánica segalés*®.....23
- **Figura 3.2** –Detalle de la prensa de tornillo *mecánica segalés*®.....23
- **Figura 3.3.**- Detalle de las tapas de los bidones utilizados en el estudio.....24
- **Figura 3.4.**-Equipo para toma de muestras de líquidos Eijkelpamp®.....25
- **Figura 3.5.**-Diagrama del montaje.....26
- **Figura 3.6.**-Fotografía del montaje27
- **Figura 3.7.**-Detalle de la superficie de los bidones.....27
- **Figura 3.8.**-Bomba y caudalímetros.....27
- **Figura 3.9.**- Montaje bidones.....27
- **Figura 4.1.**-Evolución de la concentración media (n=3) de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) en los tanques del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....32
- **Figura 4.2.**-Evolución del pH medio del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....33
- **Figura 4.3.**-Evolución del contenido de nitrógeno kjeldahl medio de la fracción total (NTKt) y de la soluble (NTKs) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....34
- **Figura 4.4.**-Evolución de la demanda química de oxígeno (DQOt) media del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....35
- **Figura 4.5.**-Evolución de la demanda química de oxígeno de la fracción soluble (DQOs) media del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....35
- **Figura 4.6.**-Evolución del contenido en ácidos grasos volátiles (AGV) medio (n=3) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....36
- **Figura 4.7.**-Emisión de metano (CH₄)media (n=3) por superficie de emisión del purín purines (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....37

- **Figura 4.8.-** Emisión de metano (CH_4)media (n=3) por cantidad de demanda química de oxígeno inicial (DQOi) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....38
- **Figura 4.9.-** Emisión de amoníaco (NH_3)media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....39
- **Figura 4.10.-** Evaporación de agua (H_2O)media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....40
- **Figura 4.11.-** Emisión del dióxido de carbono (CO_2)media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....41
- **Figura 4.12.-** Emisión del óxido nitroso (N_2O)media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....42
- **Figura 4.13.-** Emisión acumulada media (n=3) de metano (CH_4) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....43
- **Figura 4.14.-** Relación entre las emisiones de metano (CH_4) y el pH del purín.....46
- **Figura 4.15.-** Relación entre las emisiones de metano (CH_4) y la cantidad de ácidos grasos volátiles (AGV) del purín.....46
- **Figura 4.16.-** Relación entre las emisiones de metano (CH_4) y la demanda química de oxígeno de la fracción soluble (DQOs) del purín.....47
- **Figura 5.1.-** Relación existente entre el pH del purín y el contenido en ácidos grasos volátiles (AGV) del mismo.....51
- **Figura 5.2.-** Porcentaje de carbono del metano (C- CH_4) sobre el total del carbono del biogás producido por los purines a lo largo del estudio. PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).....55
- **Figura 5.3.-** Relación entre el contenido en sólidos volátiles de un purín (SV) y las emisiones de metano (CH_4).....56

AGRADECIMIENTOS

La realización del diseño del experimento se elaboró con el grupo LIGAMA del Departamento de Producción Animal de la Universidad Politécnica de Valencia, por eso quiero agradecerles a Antonio Torres, María, Fernando, Salva, Yoli y todos los demás el tiempo invertido en esas reuniones que me ayudaron a marcar unos objetivos claros para encaminar este trabajo.

El protocolo experimental no se habría podido realizar sin las facilidades que me pusieron en el CITA, tanto Ernesto el director, como Pepe y Ángel que en todo momento me prestaron su ayuda. En especial quiero agradecerles a Arantxa, Irene y Alba que estuvieran a mi lado y se turnaran conmigo para permitirme coger unas pequeñas vacaciones este verano.

A lo largo de este trabajo surgieron un montón de imprevistos, como en todos imagino, por eso agradezco el apoyo y el consejo que me prestaron Salva, Fernando y María, para comprender *al bicho* un instrumentillo que me ha dado muchos quebraderos de cabeza.

El análisis de las muestras se realizó en el Departamento de Producción Animal, y quiero agradecerles a todos que me prestaran las instalaciones y que aguantaran con la mejor cara posible el mal olor de las muestras, en especial a Mila y Mari Carmen que me prestaron su ayuda en los análisis.

Quiero destacar el trabajo de mis tutores José Ferrer y Alba Cerisuelo, que me ayudaron a centrarme, a enfocar el trabajo y con los que he aprendido mucho.

Por último, no puedo olvidar el apoyo de mis amigos y mi familia que me han soportado en los peores momentos y han supuesto un gran alivio para seguir adelante. En especial a Cisco por su comprensión y apoyo incondicionales.

•

1. Introducción

La evolución actual de la ganadería europea va dirigida hacia una intensificación de las explotaciones lo que conlleva granjas más grandes y competitivas. Además existe una marcada concentración territorial de las mismas. En zonas de alta densidad ganadera se producen grandes cantidades de deyecciones que no pueden ser absorbidas de la manera tradicional (por medio de la valorización agronómica en forma de abonado) por el entorno más cercano y que consecuentemente, resultan un riesgo ambiental y de salud pública. Por ejemplo en la Comunidad Valenciana existen comarcas del interior de Castellón donde se superan las 7,5 Toneladas de estiércol por hectárea y año, como se observa en la siguiente figura (Figura 1.1).

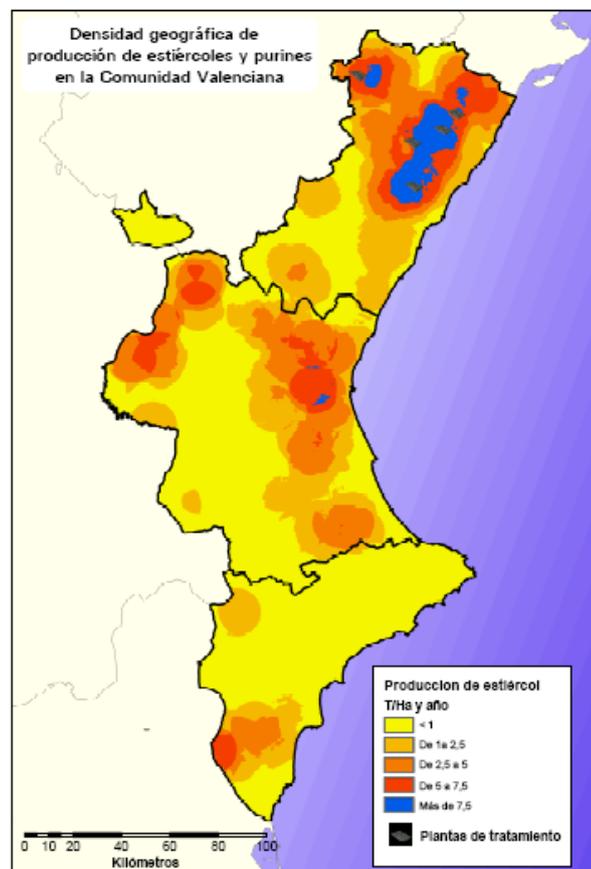


Figura 1.1.-Densidad geográfica de la producción de estiércoles y purines en la Comunidad Valenciana. Fuente Estellés et al., 2007.

En estos lugares las deyecciones producidas por la actividad ganadera representan problemas en cuanto a la a emisión de olores, la contaminación de aguas y a la producción de gases nocivos.

La mayoría de explotaciones porcinas intensivas de este país poseen un sistema de producción *sobre fosa*, es decir, los animales están alojados sobre *slats* de hormigón por los que caen las deyecciones, el agua de limpieza y el desecho, tanto de pienso como de agua de bebida de los animales (Véase figura 1.2). De manera que en estas explotaciones se produce una gran cantidad de estiércol denominado **purín** de consistencia casi líquida pero con una elevada carga en materia orgánica, nitrógeno y fósforo principalmente.

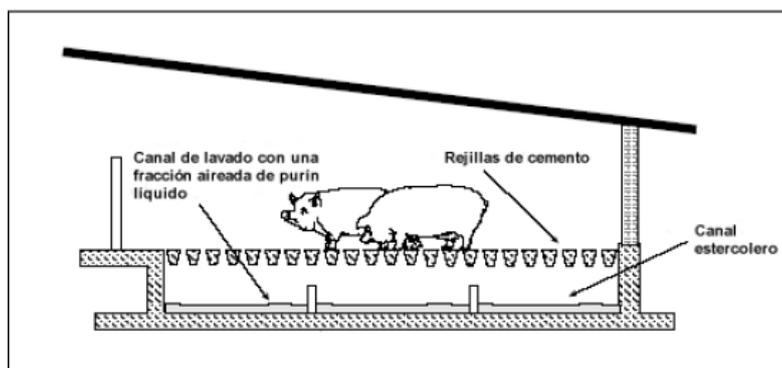


Figura 1.2.- Sistema de alojamiento típico del sector porcino intensivo. Fuente Guía de MTD del sector porcino, 2006. MAPA.

Los principales riesgos medioambientales asociados al almacenamiento, tratamiento y aplicación a campo de los purines son los siguientes:

- Contaminación difusa de aguas subterráneas por nitratos.
- Eutrofización de aguas superficiales.
- Acidificación de aguas y suelos producida por amoníaco.
- Problemas locales por el olor y el polvo.
- Dispersión en agua y suelos de metales pesados (Cu, Zn).
- Emisiones de gases efecto invernadero (GEI) a la atmósfera.

La siguiente figura esquematiza los problemas medioambientales que actualmente crea la ganadería:

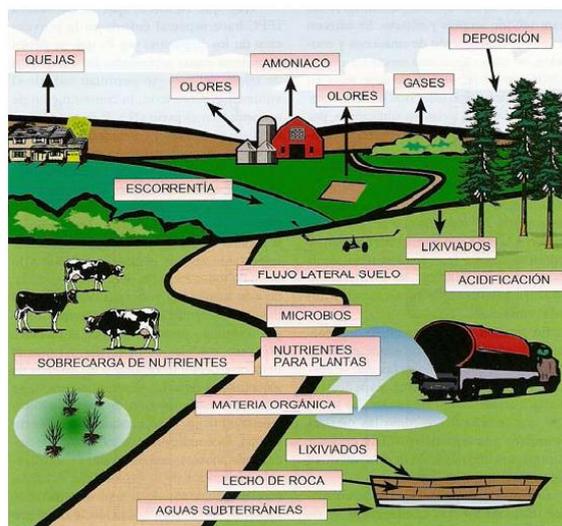


Figura 1.3.- Aspectos medioambientales relacionados con la actividad ganadera. Fuente Guía de MTD del sector porcino, 2006. MAPA.

Hoy en día, los gobiernos de la Unión Europea ejercen una presión cada vez más importante sobre los ganaderos, mediante la creación de leyes, para que éstos reestructuren y modernicen sus explotaciones ganaderas en lo referente a temas de medio ambiente. Algunos ejemplos de normativas que afectan a las explotaciones ganaderas en este sentido son: Directiva 85/337 de evaluación del impacto ambiental, Directiva 75/442 de residuos, Directiva 91/676 relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura, Directiva 81/2001 de techos nacionales de emisión para determinados contaminantes atmosféricos, Directiva relativa a la prevención y control integrado de la contaminación (incorporada por la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación)...

El mayor hándicap con respecto a la gestión sostenible de las deyecciones ganaderas se encuentra en el coste de inversión de las instalaciones que debe realizarse, coste que hasta el momento resultaba innecesario debido a que los estiércoles y purines se estaban aplicando a campo prácticamente sin ningún control.

1.1.- Efecto de las emisiones de gases efecto invernadero y del amoníaco

De entre los gases que se consideran más contaminantes a continuación se detallan los gases efecto invernadero y el amoníaco por su importancia en la ganadería.

1.1.1.- Gases de efecto invernadero

La atmósfera, capa exterior gaseosa que envuelve el planeta Tierra, en condiciones normales, deja pasar la gran mayoría de la radiación solar que llega, salvo la luz ultravioleta que es absorbida por el ozono. La radiación solar al alcanzar la superficie terrestre la calienta haciendo que emita ondas caloríficas que se conocen como rayos infrarrojos. La atmósfera absorbe una gran cantidad de estos rayos, como lo hacen las paredes de un invernadero, impidiendo que salgan al exterior y por tanto aumentando la temperatura del planeta Tierra. A este fenómeno atmosférico que provoca un calentamiento de la superficie terrestre se le conoce como **efecto invernadero**. Esto ocurre de manera natural y sin este aumento de la temperatura terrestre no existiría la vida tal y como hoy la conocemos.

Es importante señalar que el efecto invernadero afecta a todos los cuerpos planetarios del Sistema Solar dotados de atmósfera. Al final la cantidad de energía emitida al espacio es la misma que la absorbida, pero este equilibrio se alcanza a una determinada temperatura (temperatura de equilibrio) que depende de la composición de la atmósfera. Actualmente en la Tierra el efecto invernadero es responsable de un exceso de temperatura medio de 15°C sobre la temperatura de emisión (-18°C), pero en Marte la diferencia es de tan sólo 3°C y en Venus la diferencia alcanza los 466°C.

No todos los componentes de la atmósfera contribuyen al calentamiento terrestre, los gases conocidos como de efecto invernadero absorben los fotones infrarrojos emitidos por el suelo calentado por el sol. El exceso de energía es a continuación transferido a otras moléculas, por las colisiones moleculares, en forma de energía cinética, aumentando la temperatura del aire. Todas esas transiciones requieren cambios en el momento dipolar de las moléculas (modificaciones de la separación de cargas eléctricas en sus enlaces polares) lo que deja fuera de este papel a los dos gases principales en la composición del aire, nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂), cuyas moléculas, por estar formadas por dos átomos iguales, carecen de momento dipolar.

Los gases atmosféricos que poseen momento dipolar y que por tanto tienen la propiedad de absorber las longitudes de onda infrarroja que emite la superficie terrestre se conocen como gases

de efecto invernadero (GEI) y son: el vapor de agua (H_2O), el metano (CH_4), el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nitroso (N_2O), el ozono (O_3) y compuestos clorofluorocarbonados (CFCs).

Los GEI más abundantes en la atmósfera son H_2O y el CO_2 . Ambos se encuentran de manera natural en la atmósfera, el H_2O proviene de la evaporación de ríos y mares y el CO_2 de la respiración de los seres vivos y de la combustión. Se considera que el H_2O es el que contribuye de manera más significativa al calentamiento global, sin la presencia de este gas en la atmósfera no se habría podido desarrollar la vida en la Tierra tal y como la conocemos actualmente.

Sin embargo, a partir de la revolución industrial (segunda mitad del siglo XVIII y principios del XIX) las concentraciones de CO_2 aumentaron drásticamente, así como las de CH_4 y N_2O . En el caso del CO_2 se ha pasado de una concentración atmosférica de 280 ppm en la era preindustrial a 390 ppm en 2009. En la actualidad se estima que el 50% del CO_2 presente en la atmósfera es de origen antropogénico derivado de los combustibles fósiles (Young, B.A. 2002). Este aumento de la concentración de GEI en la atmósfera provoca un cambio en la temperatura de equilibrio entre la energía emitida al espacio y la absorbida por la tierra provocando un aumento anormal de la temperatura de la superficie terrestre.

La permanencia del CO_2 en la atmósfera es de más de 200 años pero su capacidad de absorción de la radiación infrarroja está restringida a un rango pequeño, prácticamente solo absorbe longitudes de onda superiores a $16 \mu m$ (véase *Figura 1.4*). Además debido a la elevada cantidad de este gas en la atmósfera se considera que se encuentra cerca de la saturación, es decir que refleja prácticamente toda la radiación que es capaz de reflejar, por lo que se considera que aumentos en las emisiones de CO_2 sólo afectan marginalmente al incremento del efecto invernadero (Young, B.A. 2002).

Las concentraciones de CH_4 y N_2O en la atmósfera tradicionalmente han sido muy bajas no existiendo saturación de sus espectros de absorción de las radiaciones infrarrojas, por lo que pequeños incrementos en la concentración de estos gases en la atmósfera provocan aumentos importantes del efecto invernadero. Por ejemplo, en el caso del CH_4 se considera que cualquier incremento en su concentración atmosférica provoca un efecto sobre el calentamiento global 50 veces superior al que provocaría el mismo aumento si fuera de CO_2 o de vapor de agua (Young, B.A. 2002).

El cuerpo de la ONU encargado del análisis de los datos científicos en lo referente al cambio climático se denomina IPCC, cuyas siglas en inglés son *Inter-Governmental Panel on Climate Change*.

Este cuerpo ha asignado un valor teórico a cada GEI en función de su efecto sobre el calentamiento global y su vida media con respecto al del CO₂. Este valor se conoce como poder de calentamiento global y para designarlo se utilizan sus siglas en ingles GWP (*global warming potencial*). El GWP sirve para realizar evaluaciones de la situación actual y marcar políticas encaminadas a disminuir el calentamiento global. Por ejemplo el CH₄ tiene un GWP 23 veces superior al del CO₂ y el N₂O 210 veces superior (IPCC,2006).

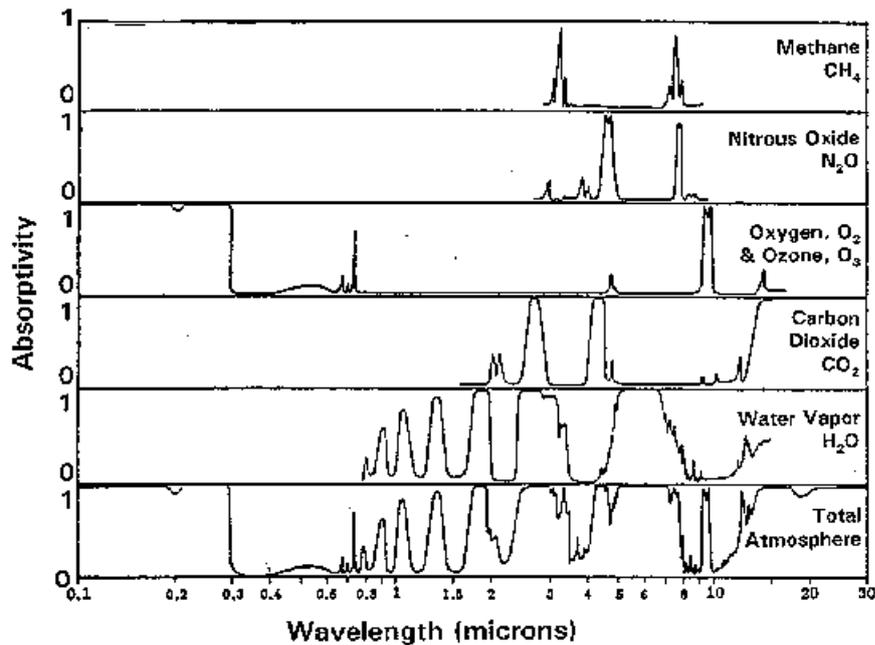


Figura 1.4.- Espectros de absorción de cada gas efecto invernadero. Fuente Seinfeld and Pandis (1998).

1.1.2.- Amoniac

El amoniac (NH₃) es un gas que se produce de forma natural en la troposfera como consecuencia de diversos procesos biológicos relacionados con el ciclo del nitrógeno. Sin embargo, el incremento en su producción por parte de la actividad humana lo convierte en gas contaminante en determinantes ámbitos.

El amoniac en la atmósfera puede convertirse en ácido nítrico y contribuir a la acidificación de suelo y aguas. La deposición de nitrógeno en forma de amoniac puede generar sobre-enriquecimiento en nitrógeno de ecosistemas acuáticos y provocar problemas serios de eutrofización (Aarnink, 1997).

1.2.- Papel de los purines de cerdo en la contaminación atmosférica

La actividad ganadera genera emisiones de GEI y NH_3 debido a las elevadas cantidades de nitrógeno amoniacal y materia orgánica que poseen las deyecciones ganaderas. Dentro de los GEI producidos por la ganadería, el CH_4 tiene una importancia relevante. Las dos fuentes más importantes de la emisión de CH_4 en la ganadería son, en primer lugar la fermentación entérica y en segundo lugar las deyecciones ganaderas (Seinfeld y Pandis 1998).

De las emisiones de CH_4 totales, se calcula que entre el 5-10% proceden de las deyecciones ganaderas (Steed y Hashimoto, 1994). En el caso de nuestro país, según la UNFCCC (2007) la gestión de las deyecciones ganaderas contribuye al 23% de las emisiones totales de CH_4 . Las mayores producciones del CH_4 procedente de la gestión del purín se producen en sistemas líquidos o semilíquidos, es decir en purines de cerdo y de vacuno (Monteny et al., 2001).

1.2.1.-El proceso de descomposición de la materia orgánica en el purín.

Los purines contienen parte de la microflora del intestino de los animales, además son una fuente rica en materia orgánica y nutrientes, lo que provoca que elevadas cantidades de microorganismos e insectos vivan en el purín y se nutran de él.

Existen tres grupos de microorganismos, diferenciados por el aceptor de electrones que utilizan para la oxidación del sustrato, que pueden estar presentes en el purín, éstos son: los microorganismos aerobios, los anaerobios y los facultativos. Los denominados aerobios sólo utilizan oxígeno como aceptor de electrones, los anaerobios únicamente pueden crecer en ausencia de oxígeno molecular y los facultativos utilizan oxígeno cuando está presente, pero pueden utilizar otro aceptor de electrones cuando no lo está (Ferrer-Polo y Seco-Tordecillas, 2003).

Existe una diferencia significativa entre los organismos aerobios y los anaerobios en cuanto a los productos resultantes de la degradación de la materia orgánica. Los organismos aerobios, emiten CO_2 a la atmósfera, gas que en agricultura no se considera de efecto invernadero porque es absorbido y metabolizado por las plantas. Sin embargo, el metabolismo de los microorganismos anaerobios produce CH_4 y CO_2 . A continuación se detalla el proceso de degradación anaerobia de la materia orgánica, conocido como digestión anaerobia. Es interesante resaltar este proceso debido a la importancia que tiene la ganadería como fuente de CH_4 a la atmósfera.

La digestión anaerobia es una descomposición sin presencia de oxígeno de la materia orgánica, en ella están implicados microorganismos anaerobios de diferentes especies. Éste es un

proceso complejo en el que pueden diferenciarse diferentes estadios con grupos bacterianos distintos que conviven en equilibrio:

1.- La **hidrólisis** consiste en la rotura de la materia orgánica a sustratos solubles, esto es la producción de monosacáridos provenientes de los carbohidratos, aminoácidos provenientes de las proteínas y ácidos grasos provenientes de los lípidos. Esta degradación es realizada por bacterias fermentativas que hidrolizan el sustrato. El proceso tiene lugar en el espacio extracelular por la acción de enzimas excretadas por las bacterias, por lo que puede resultar lento, ya que depende entre otros del tamaño de las partículas y de la concentración de las mismas. Cuanto más pequeño es el tamaño de las partículas más fácilmente resultan atacables por las enzimas y cuanto mayor es la cantidad de materia orgánica presente, más rápidamente comienzan a aparecer metabolitos intermedios.

2.- La **acidogénesis**, los metabolitos resultantes de este primer paso son absorbidos por las mismas bacterias hidrolíticas. Estas bacterias degradan los metabolitos a ácidos grasos volátiles (AGV) como el propiónico, butírico y acético en el caso de la glucosa y de isobutirato, valérico, 2-metilbutírico y 3-metilbutírico en el caso de la acidificación de los aminoácidos. La acidogénesis se define como una reacción ácida anaerobia sin aceptores dadores adicionales, este proceso lo sufren los monosacáridos y los aminoácidos, los ácidos grasos no son atacados por estas bacterias ya que para su degradación es necesario la presencia de electrones dadores.

3.- La **acetogénesis** es el tercer paso del proceso de digestión anaerobia, en el que los microorganismos oxidan los ácidos orgánicos a acetato, H_2 y CO_2 . Para ello, necesitan un electrón aceptor como un H^+ o un CO_2^+ , los procesos acetogénicos son energéticamente difíciles, por lo que necesitan ser ayudados por los organismos metanogénicos u otros consumidores de hidrógeno. En efecto según Campos-Pozuelo, E. (2001) la termodinámica del proceso es posible sólo en un rango muy estrecho de concentración de H_2 de ahí la dependencia entre los microorganismo acetogénicos y los metanogénicos que consumen hidrógeno.

4.-La **metanogénesis**, es el último paso del proceso de digestión anaerobia, consiste en la formación de CH_4 y CO_2 principalmente a partir del acetato producido en la etapa anterior. Las bacterias metanogénicas son muy sensibles a la temperatura, existiendo tres grupos de bacterias: las termófilas (45-65° C), las mesófilas (25-45° C) y las psicrófilas (>25° C) y al pH. Sus inhibidores más importantes son la presencia de oxígeno, los ácidos grasos volátiles y el amonio.

No toda la materia orgánica es descompuesta a CH_4 , la lignina es el compuesto orgánico más resistente a esta degradación, aunque otros compuestos como la celulosa, sobre todo cuando está asociada a la lignina o contienen inhibidores metanogénicos, también ofrecen resistencia, como la madera de pino o la de eucalipto (Chynowet et al., 1998).

La siguiente figura 1.5 esquematiza la degradación anaerobia de la materia orgánica:

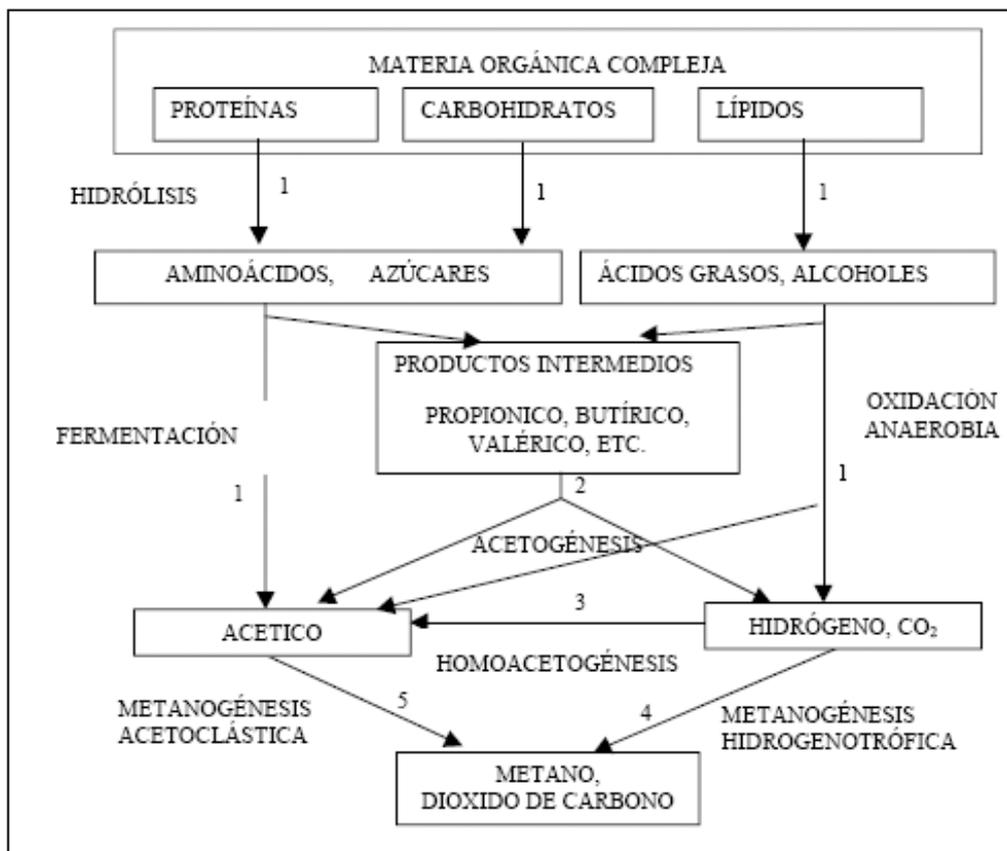


Figura 1.5.- Esquema del proceso de digestión anaerobia (Campos-Pozuelo, E. 2001). Los números indican la población bacteria responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2 y 3: bacterias acetogénicas, 4 y 5: bacterias metanogénicas.

1.2.2.-Factores que afectan a la emisión de CH_4 de los estiércoles y purines

1.- El **sistema de almacenamiento** condiciona la disponibilidad de oxígeno, parámetro que determina el tipo de bacterias que se desarrollarán. Actualmente en las explotaciones ganaderas hay dos sistemas de almacenamiento de los purines: dentro de las naves donde se alojan los animales (fosas), y en las balsas exteriores. Existen varias estrategias de gestión de este material, el ganadero puede vaciar periódicamente la fosa o realizar un único vaciado al final de cada ciclo. La elección de una u otra depende fundamentalmente de la época del año y del tamaño de las fosas. En este

sentido, el RD324/2000 exige una capacidad mínima para un almacenamiento de tres meses, aunque no especifica si este debe ser almacenamiento exterior o en fosa.

La elección del sistema de almacenamiento afecta de manera significativa el grado de anaerobiosis del purín puesto que éste condiciona parámetros tan importantes como: la profundidad de la balsa, el grado de ventilación de las fosas ubicadas bajo los animales y el grado de agitación del purín.

2.-El **tiempo de almacenamiento** es otro parámetro que afecta de manera significativa a la producción de CH_4 . Éste dependerá de la posibilidad de aplicación a campo, porque aunque el purín se produce continuamente, existen meses del año en los que su aplicación a campo está prohibida. La Orden del 12 de diciembre del 2008 de la Consellería, Pesca y Alimentación (Nº 5922), por la que se establece el Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables designadas en la Comunidad Valenciana, establece los periodos de prohibición de abonado nitrogenado en función del tipo de cultivo. Esta Orden determina que tanto en periodos de fuertes lluvias, como en los meses de latencia de los cultivos, está prohibida la aplicación de abonado nitrogenado, y por tanto de purines. Por ejemplo, en el caso de los frutales y los cítricos, se recomienda aplicar el abonado nitrogenado entre los meses de marzo a octubre, estando vetada su aplicación el resto del año.

Durante los periodos en los que está prohibida la aplicación a campo el ganadero debe almacenar el purín. Este almacenamiento le puede acarrear problemas en cuanto a que debe disponer de un volumen suficiente, además de una balsa impermeable y bien ubicada dentro de la explotación para evitar posibles desbordamientos por lluvias o infiltraciones. Además durante el almacenamiento exterior se produce la emisión de olores y gases nocivos que provocan el malestar de los vecinos de la zona y contribuyen a generar una mala imagen de la ganadería.

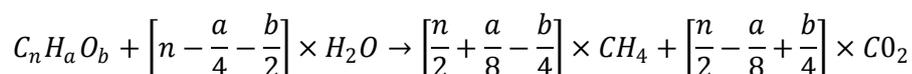
Es importante señalar que, como se ha indicado anteriormente, la producción de CH_4 por las bacterias es un proceso de degradación lento ya que implica la transformación de la materia orgánica a AGV. Además requiere el establecimiento de un equilibrio entre las diferentes poblaciones bacterianas. En este sentido, diferentes estudios que miden las emisiones de CH_4 de purines encuentran que prácticamente en las primeras 4 semanas no existe producción de CH_4 y a partir de la cuarta o la quinta semana se produce un pico de emisión (Osada et al., 1998; Blanes Vidal et al., 2008; Dinuccio et al., 2008;). Por tanto el tiempo de almacenamiento es un parámetro clave en las emisiones de CH_4 .

3.-La **cantidad y el tipo de materia orgánica** que posee un purín también son factores determinantes en la emisión de CH_4 . En cuanto a la cantidad de materia orgánica, los microorganismos obtienen la energía y el poder reductor de las reacciones de oxidación del sustrato,

así cuanto mayor es el contenido de materia orgánica de un sustrato mayor es la energía y el poder reductor que éste es capaz de suministrar (Ferrer-Polo y Seco-Tordecillas, 2003.) y por tanto mayores serán las emisiones de CH₄ generadas.

En cuanto al tipo de materia orgánica, cuanto más fácilmente biodegradable sea la materia orgánica más rápidamente será transformada a AGV, y lógicamente cuanto más materia orgánica posea un purín la producción de CH₄ será mayor.

Según la ecuación empírica de (Buswell y Mueller, 1952) si se conoce la estructura molecular de la materia orgánica a digerir se puede calcular la cantidad de CO₂ y CH₄ que se producirán por la ecuación siguiente:



Según esta fórmula y teniendo en cuenta que la materia orgánica está compuesta principalmente por carbohidratos (C₆H₁₀O₅), proteínas (C₅H₇NO₂) y lípidos (C₅₇H₁₀₄O₆), se puede estimar la cantidad de biogás y el porcentaje de CH₄ de cada uno de los constituyentes de la materia orgánica. Es importante señalar que estas producciones son teóricas, lo que se conoce como **potencial teórico de CH₄**. Por tanto, el potencial teórico de biogás y de CH₄ de cada una de ellas sería:

- 1gr carbohidratos = 1,1 gr de biogás con un 28,18% de CH₄.
- 1gr proteínas = 1,4 gr de biogás con un 34,6% de CH₄.
- 1gr lípidos = 1,5 gr de biogás con un 48,1% de CH₄.

La composición media de un purín según Sommer y Moller (2002) es: carbohidratos biodegradables (25%), proteínas (30%), grasa (10%) y carbohidratos no biodegradables (35%), pero estos porcentajes no son constantes, sino que dependen de parámetros como el estado fisiológico del animal, la dieta, etc. Por tanto estos factores que determinan la composición de un purín tendrán un efecto significativo sobre la producción de CH₄.

1.2.3.-Cálculo de las emisiones de CH₄ en la ganadería.

En el marco del protocolo de Kioto (1997), los países firmantes se comprometieron a reducir sus emisiones de gases efecto invernadero.

La estimación de las emisiones de CH₄ y N₂O es obligatoria y debe realizarse en los Inventarios Nacionales de Emisiones a la Atmósfera de cada país. El IPCC proporciona una serie de ecuaciones sencillas para el cálculo de las emisiones de estos gases.

Existen tres niveles para estimar las emisiones de CH₄ derivadas de la gestión del purín (IPCC, 2006):

El *nivel 1* es un método simplificado que sólo requiere los datos de la población de ganado por especie o categoría animal y de la temperatura media anual de la región.

El *nivel dos* debe emplearse cuando las emisiones procedentes de la gestión del purín representan una parte significativa de las emisiones de un país. Este método requiere información detallada sobre las características de los animales y las prácticas de gestión del purín con la finalidad de desarrollar factores de emisión específicos para las condiciones de cada país.

Algunos países en los que las emisiones de CH₄ y N₂O sean particularmente importantes pueden desarrollar modelos específicos del país o emplear métodos basados en mediciones para cuantificar los factores de emisión, lo que se conoce como *nivel 3*.

El método elegido depende de la disponibilidad de datos y de las circunstancias nacionales, aunque el IPCC recomienda utilizar el *nivel 2* empleando datos de factores de emisión específicos del país. Hasta 2008 en España las emisiones de CH₄ se calculaban aplicando este segundo nivel, y las fórmulas que se empleaban eran:

$$CH_4_{Estiercol} = \sum_T \frac{EF_{(T)} \times N_{(T)}}{10^6}$$

Donde:

CH₄_{Purín}= Emisiones de CH₄ por la gestión del purín, para una población definida, Gg CH₄/año.

EF_(T)= factor de emisión para la población de ganado definida $\left[\frac{Kg CH_4}{cabeza \text{ año}} \right]$

N_(T)= cantidad de cabezas de la especie/ categoría de ganado T del país.

T= especie/ categoría de ganado.

El factor de emisión (EF) se calcula según la fórmula siguiente:

$$Emisión CH_4 (kg / año) = \sum_{(T)} N_{(T)} \times \underbrace{\left[(VS_{(T)} \times 365) \times [B_{0i} \times 0,67 \times \sum_{S,k} \frac{MCF_{S,k}}{100} \times MS_{(T,S,k)}] \right]}_{EF_{(T)}}$$

Donde:

$N_{(T)}$ = número de animales de la categoría T ;

VS_T = producción diaria de sólidos volátiles para la clase de animales T [kg VS/día];

$B_{0(T)}$ = potencial de producción de CH_4 de los sólidos volátiles excretados [$m^3 CH_4/kg VS$]

MCF_{Sk} = porcentaje B_{0i} que se emite, en función de S y de k ;

S = sistema de gestión de los purines;

k = zona climática

MS_{Tsk} = proporción de animales de la población i que utilizan el sistema S en la zona climática k .

En base a estas ecuaciones son necesarios una serie de inputs o datos de actividad, algunos sencillos de obtener como por ejemplo el número de animales que se puede obtener consultando el anuario de estadística agroalimentaria del Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, mientras que otros resultaban algo más complejos como la excreción de sólidos volátiles o los factores de emisión.

La B_0 es la producción máxima de biogás que se puede obtener de un sustrato, ésta se determina en condiciones de laboratorio, puesto que en condiciones reales nunca se alcanza este valor. La B_0 que recomienda el IPCC es la obtenida de estudios como los de Steed y Hashimoto (1994), aunque como se ha comentado en apartados anteriores, este valor depende de la composición del purín.

En cuanto al factor de conversión del CH_4 (MCF), éste es uno de los *inputs* necesarios para el cálculo de las emisiones más complicados de determinar. Como se explica en la ecuación anterior, determina el porcentaje de CH_4 , con respecto al potencial máximo de producción, que se emite en función de la gestión de los purines que se realice y de la zona donde estén ubicados.

El IPCC afirma que los MCF de la gestión de purines de cerdo dependen principalmente del clima, sobretodo de la temperatura atmosférica y de la del purín, del tiempo de almacenamiento y de las características del purín. Por eso ofrece diferentes factores de emisión en función de la zona climática, el sistema de gestión y el tipo de animal. Por ejemplo en el caso del porcino distingue entre

emisiones derivadas de la gestión del purín para porcino de carne y reproductoras, aunque los factores de emisión son idénticos (Véase Figura 1.6). Es por ello que a pesar de ofrecer valores generales que pueden utilizar los diferentes países para estimar sus emisiones de CH₄, el IPCC recomienda la utilización de datos propios que se ajusten a la situación de cada país (nivel 2).

Cuadro 10A-8												
Derivación de factores de emisión de metano por gestión del estiércol para porcinos de cría												
Temperatura anual promedio (°C)		MCF del sistema de gestión del estiércol										
		Laguna ¹	Líquido/ Fango ¹	Almac. sólidos	Cebral engorda	Pozo <1 mes	Pozo ≥1 mes	Distrib. diaria	Digestor	Otros		
Frio	10	66%	17%	2,0%	1,0%	3,0%	17%	0,1%	10,0%	1,0%		
	11	68%	19%	2,0%	1,0%	3,0%	19%	0,1%	10,0%	1,0%		
	12	70%	20%	2,0%	1,0%	3,0%	20%	0,1%	10,0%	1,0%		
	13	71%	22%	2,0%	1,0%	3,0%	22%	0,1%	10,0%	1,0%		
	14	73%	25%	2,0%	1,0%	3,0%	25%	0,1%	10,0%	1,0%		
Templado	15	74%	27%	4,0%	1,5%	3,0%	27%	0,5%	10,0%	1,0%		
	16	75%	29%	4,0%	1,5%	3,0%	29%	0,5%	10,0%	1,0%		
	17	76%	32%	4,0%	1,5%	3,0%	32%	0,5%	10,0%	1,0%		
	18	77%	35%	4,0%	1,5%	3,0%	35%	0,5%	10,0%	1,0%		
	19	77%	39%	4,0%	1,5%	3,0%	39%	0,5%	10,0%	1,0%		
	20	78%	42%	4,0%	1,5%	3,0%	42%	0,5%	10,0%	1,0%		
	21	78%	46%	4,0%	1,5%	3,0%	46%	0,5%	10,0%	1,0%		
	22	78%	50%	4,0%	1,5%	3,0%	50%	0,5%	10,0%	1,0%		
	23	79%	55%	4,0%	1,5%	3,0%	55%	0,5%	10,0%	1,0%		
	24	79%	60%	4,0%	1,5%	3,0%	60%	0,5%	10,0%	1,0%		
Calido	25	79%	65%	4,0%	1,5%	3,0%	65%	0,5%	10,0%	1,0%		
	26	79%	71%	5,0%	2,0%	30,0%	71%	1,0%	10,0%	1,0%		
	27	80%	78%	5,0%	2,0%	30,0%	78%	1,0%	10,0%	1,0%		
	28	80%	80%	5,0%	2,0%	30,0%	80%	1,0%	10,0%	1,0%		
Región	Características de los porcinos de cría			Utilización del sistema de gestión del estiércol (MS%)								
	Maná ^a kg	B ₀ ^b m ³ CH ₄ /kg VS	VS ^c kg/ha/día	Laguna ¹	Líquido/ Fango ¹	Almac. sólidos	Cebral engorda	Pozo <1 mes	Pozo ≥1 mes	Distrib. diaria	Digestor	Otros
América del Norte	198	0,48	0,5	32,8%	18,5%	4,2%	4,0%	0,0%	40,6%	0,0%	0,0%	0,0%
Europa Occidental	198	0,45	0,46	8,7%	0,0%	13,7%	0,0%	2,8%	69,8%	2,0%	0,0%	3,0%
Europa Oriental	180	0,45	0,5	3,0%	0,0%	42,0%	0,0%	24,7%	24,7%	0,0%	0,0%	5,7%
Oceania	180	0,45	0,5	54,0%	0,0%	3,0%	15,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	28,0%
América Latina	28	0,29	0,3	0,0%	8,0%	10,0%	41,0%	0,0%	0,0%	2,0%	0,0%	40,0%
África	28	0,29	0,3	0,0%	6,0%	6,0%	87,0%	1,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Oriente Medio	28	0,29	0,3	0,0%	14,0%	0,0%	69,0%	0,0%	17,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Asia	28	0,29	0,3	0,0%	40,0%	0,0%	54,0%	0,0%	0,0%	0,0%	7,0%	0,0%
Subcontinente Indio	28	0,29	0,3	9,0%	22,0%	16,0%	30,0%	3,0%	0,0%	9,0%	8,0%	3,0%

Figura 1.6.-Factores de emisión de CH₄ (MCF) por gestión del purín para porcino de carne. Fuente: *Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases efecto invernadero.*

En general, los MCF que proporciona el IPCC son orientativos y no se ajustan a las condiciones reales de gestión de purines. Un ejemplo de ello es que el IPCC señala que cuando el tiempo de almacenamiento de un purín es inferior a un mes, se producen unas emisiones de CH₄ que equivalen al 3% del potencial máximo de producción de biogás. Sin embargo, si el tiempo de almacenamiento de ese mismo purín es superior a un mes, se producen según el IPCC, unas emisiones de CH₄ que equivalen al 19% del potencial máximo de producción de biogás (Figura 1.6). El IPCC marca esta diferencia tan significativa sin tener en cuenta el tiempo real de almacenamiento, ni

factores tan importantes para el desarrollo de las bacterias anaerobias como profundidad, diseño de la fosa, ventilación o época del año.

Otro aspecto a destacar es en cuanto a los factores de emisión que proporciona el IPCC para el almacenamiento exterior del purín. Éstos no distinguen entre balsas tapadas o sin tapar, entre balsas con costras naturales, artificiales o sin costra ni entre balsas de almacenamiento en las que el purín almacenado ha sufrido algún tipo de tratamiento, como por ejemplo una separación del sólido o una digestión anaerobia. Así Martínez et al. (2003) encontraron una disminución drástica en las emisiones de CH₄ procedentes de balsas que habían sufrido un tratamiento aerobio del purín comparándolo con las emisiones del mismo purín sin tratar. Del mismo modo Fanguero et al. (2008) hallaron una disminución significativa de las emisiones de CH₄ en balsas de almacenamiento que previamente habían sufrido un proceso de separación del sólido. Estos autores lo atribuyen a las menores concentraciones de carbono del purín tratado, aunque también indican que puede ser debido a que un purín con un contenido en sólidos más bajos posee una menor capacidad de formación de costra superficial, y por tanto las condiciones de anaerobiosis son menores. En consecuencia, parece evidente que los tratamientos del purín modifican de manera significativa los factores de emisión del CH₄ y que tendrían que considerarse en futuras revisiones del IPCC.

El cálculo de las emisiones de CH₄, según la metodología del IPCC es estática, se expresa como cantidad de CH₄ por sistema de gestión y año, sin tener en cuenta la complejidad del sistema de gestión ni la evolución de la composición del purín con el tiempo. En nuestro país resulta especialmente complicado debido a la gestión mayoritaria de las deyecciones de porcino, ya que el purín de un mismo ciclo productivo pasa por diferentes procesos concatenados: en primer lugar se produce un almacenamiento del purín en fosa, en algunos casos un tratamiento, posteriormente un almacenamiento exterior y finalmente una aplicación a campo (Véase Figura 1.7). Aunque se pueden dar una gran diversidad de sistemas. En cualquier caso los MCF de cada una de las etapas por las que pasa el purín son distintos no existiendo, con la metodología del IPCC actual, la posibilidad de fijar el tiempo de permanencia en cada uno de ellos.

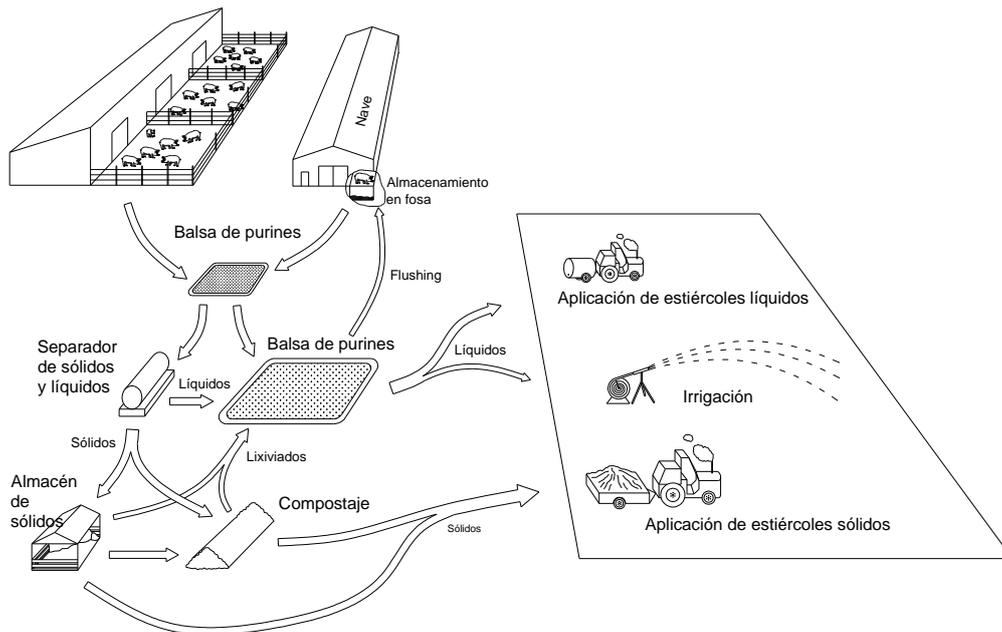


Figura 1.7.- Esquema de la dinámica más habitual que siguen los purines de cerdo en España. Fuente: Calvet, S. (2009).

Moset et al. (2008) propusieron unos algoritmos para estimar las emisiones de CH₄ y N₂O procedentes de la gestión del purín, siendo una modificación del nivel 2 para tener en cuenta el tiempo de permanencia del purín en cada sistema de gestión así como la evolución que éste sufre en el tiempo. Para el cálculo de las emisiones de CH₄, el algoritmo propuesto sería:

$$\text{Emisión } CH_4 (\text{kg/año}) = \left[(EF_{(T)/S1} \times t_{S1}) + \dots + (EF_{(T)/Sn} \times t_{Sn}) \right] \times N_{(T)}$$

EF, factor de emisión para cada S y t.

S_n Sistema de gestión

t Tiempo de permanencia del purín en cada sistema de gestión.

Siendo:

$$EF_{i/Sn} (\text{kg } CH_4 / \text{cabeza} / \text{día}) = VS_i \times \left[B_o \times 0,67 \times \sum_{S,k} \frac{MCF_{S,k}}{100} \times 1 \right]$$

Donde:

VS_i Cantidad de sólidos volátiles que entran en cada fase [Kg VS/día]

B₀ Potencial de producción del CH₄ de los sólidos volátiles [m³ CH₄/KgSV]

MCF_{sk} Porcentaje de B_{0i} que se emite en función de de S y de k

1 si toda la población i utiliza el sistema S,

Para utilizar estos algoritmos es necesario conocer la evolución de los sólidos volátiles en el tiempo. Por ejemplo en el caso más habitual de gestión de purines en porcino donde se da en el primer lugar un almacenamiento en fosa, los VS de la ecuación serían los sólidos volátiles excretados por el animal. Sin embargo, para sistemas de gestión o almacenamiento posteriores que sufra ese purín, debería estimarse su evolución para determinar los VS que entran en cada uno de los sistemas siguientes.

Actualmente el Ministerio de Medio Ambiente Medio Rural y Marino utiliza esta modificación de la metodología de IPCC para el cálculo de las emisiones de GEI derivadas de la gestión del purín en nuestro país.

1.3.-Tratamientos físico-químicos y biológicos más habituales sobre los purines de cerdo.

Teira et al. (1999) definieron *tratamiento de un residuo*, como la combinación de procesos unitarios cuyo objetivo es la modificación de las características del residuo para su adecuación a la demanda como producto de calidad. Esta adecuación puede servir para equilibrar oferta y demanda en el tiempo, para mejorar tanto el transporte y aplicación a campo del mismo como su composición.

La realización o no de un tratamiento y la elección del mismo, en el caso de los purines de cerdo, depende de la zona geográfica, de la calidad del producto final obtenido y de los costes económicos asociados. En cualquier caso el objetivo básico que se debe perseguir es el de aumentar la capacidad de gestión sobre el residuo.

Según (Flotats et al., 2000) en el caso de los purines, los objetivos principales de un tratamiento de gestión, deberían ser:

- Adecuar la producción de residuos a las necesidades estacionales de los cultivos.
- Transportarlo fuera de la zona de aplicación del plan de gestión.
- Valoración económica del residuo.
- Adecuar la composición a los requerimientos del entorno.
- Extraer y recuperar nutrientes valorizables (nitrógeno y fósforo).
- Higienizar, reducir o eliminar patógenos.

Los dos tratamientos actualmente más importantes en el tratamiento de los purines se detallan a continuación:

1.3.1. La separación sólido-líquido

Uno de los tratamientos más habituales del purín es la separación del sólido. Una vez que sale de la fosa y antes del almacenamiento en balsa se realiza la separación del material particulado más grueso. El método de separación comúnmente utilizado en las explotaciones ganaderas es mediante un tornillo de prensa, aunque el uso de centrifugas también está bastante extendido.

Los motivos principales que llevan a los ganaderos a implantar este sistema es debido a sus ventajas sobre la composición y manejo de los purines. La eliminación del material más grueso (generalmente son las fibras provenientes del pienso y del pelo de los animales) produce un sustrato más fácil de manejar, homogeneizar y aplicar a campo, con menos problemas de sedimentación y formación de costras, que disminuyen los costes de manejo posteriores (Haugen y Lindley, 1988).

En cuanto a los inconvenientes de este proceso decir que tiene un coste de inversión y de mantenimiento nada despreciables y que debido a que la mayor parte del nitrógeno se encuentra en la parte soluble y por tanto se queda en la parte líquida (Moller et al., 2000), este tratamiento prácticamente no disminuye las necesidades en cuanto a superficie para aplicación a campo del purín.

1.3.2.-La digestión anaerobia

Otro tratamiento que comienza a aparecer en las explotaciones más modernas y que, debido a la promoción por parte del estado, tiene un futuro prometedor es la digestión anaerobia para aprovechamiento energético del biogás. Existe un *Plan estatal de biodigestión de purines* (RD949/2009) que tiene como objeto conceder ayudas para fomentar la aplicación de procesos de fermentación anaerobia de los purines, tanto en las propias explotaciones (digestores rurales) sobre las balsas de almacenamiento exterior, como en grandes instalaciones (digestores industriales) que absorban la producción de purines de una o varias explotaciones para su valorización económica.

Las ventajas de la digestión anaerobia como tratamiento de los purines de cerdo son claras, por un lado reduce la cantidad de sólidos volátiles de un sustrato, los olores y destruye los patógenos (González-Fernández et al., 2008b) por otro evita las emisiones de CH₄ a la atmósfera, y además la producción y utilización de biogás procedente del proceso de digestión, es una fuente de energía renovable muy interesante.

Los nutrientes (nitrógeno y fósforo) del purín se mantienen prácticamente constantes tras el proceso de digestión anaerobia, puesto que el consumo de las bacterias es muy pequeño. Éstos

podrían ser reciclados para aplicación como abonado a los cultivos, en el caso del fósforo resulta muy interesante ya que es un recurso limitado.

El problema de este sistema es que actualmente las plantas de biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) que tratan con subproductos ganaderos, resultan poco rentables sin subvenciones a la instalación y sin subsidios del estado que compren la energía a un precio mayor del de mercado. Esto es debido a las bajas producciones de biogás que se alcanzan cuando se tratan únicamente residuos ganaderos. En el proceso de digestión anaerobia uno de los factores más importantes de los que depende el potencial de biogás es la cantidad de sólidos que son transformables en un periodo determinado de tiempo en CH_4 , los purines de cerdo poseen bajas cantidades de sólidos, es por ello que actualmente una digestión de residuos ganaderos sin codigestión con otros productos con elevada cantidad de carbono resulta prácticamente inviable (Moller et al., 2007). Además un gran porcentaje de sólidos que poseen los purines son compuestos fibrosos lentamente biodegradables, es por ello que se considera a la hidrólisis como el paso limitante de la digestión anaerobia de este tipo de sustratos (González-Fernández et al., 2008a).

1.3.3.-Otros tratamientos empleados en la gestión de los purines

Existen otros tratamientos aplicables a los purines, cuyas ventajas más significativas se detallan a continuación:

- **Incorporación de aditivos**, adsorbentes, minerales, fluidificantes, floculantes, enzimas o bacterias con el objetivo de reducir las emisiones de GEI y los olores, evitar la formación de costras superficiales, transformar el nitrógeno amoniacal en nitrógeno orgánico, favorecer la separación de fases o modificar la composición del purín.
- **Compostaje** con el fin de obtener un recurso valorizable (compost), estabilizar e higienizar el sustrato por el aumento de la temperatura, disminuir el peso y el volumen del sustrato para la descomposición de la materia orgánica y evaporar la humedad.
- **Lagunas de evaporación** con el fin de disminuir el volumen final del sustrato, recuperar nutrientes en la fase sólida y aprovechar la energía térmica procedente de una cogeneración.
- **Stripping**, con el fin de recuperar el nitrógeno amoniacal.

- **Nitrificación-Desnitrificación**, con el fin de eliminar el nitrógeno amoniacal y la materia orgánica en la fase líquida.
- **Ultrafiltración/Osmosis inversa** con el fin de reducir la conductividad y la presencia de materiales solubles en la fase líquida e higienizar el purín.
- **Ozonización**, con el fin de oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes.
- **Precipitación química**, con el fin de recuperar nitrógeno y fósforo en forma de estruvita y apatita, además de reducir la presencia de materiales solubles en la fase líquida.

Actualmente no existen estrategias de gestión que indiquen la mejor técnica en cada caso. Por ejemplo, para obtener el máximo beneficio en el proceso de digestión anaerobia los purines deben ser lo más frescos posibles para evitar la degradación y por tanto la pérdida de material biodegradable, sin embargo no existen referencias en cuanto al tiempo de almacenamiento máximo que podría sufrir un purín antes de someterse a un proceso de digestión anaerobia.

Uno de los motivos de la falta de información en cuanto a la elección del tratamiento es debido a la gran variabilidad existente en la composición del purín entre diferentes explotaciones, y en una misma explotación entre épocas del año. Como ya se ha comentado en este trabajo, la composición de un purín varía de manera significativa en función de parámetros como: el sistema de gestión en la explotación, el sistema de alimentación de los animales e incluso el tipo de animal. En la Tabla 1.1 se muestra la composición media mínima y máxima de los purines de cerdo de un estudio realizado en Cataluña en 2001. Aunque debido a los elevados tiempo de almacenamiento del purín en la explotación, que se dan de manera mayoritaria en las explotaciones de nuestro país, en general se obtienen unos purines *envejecidos*, es decir muy degradados por las bacterias, por lo que poseen una elevada relación de alcalinidad, materia orgánica hidrolizada y elevada concentración de ácidos grasos volátiles (Campos-Pozuelo, E. 2001).

Otra razón que podría explicar la falta de información en cuanto a la elección del tratamiento de gestión de los purines más adecuado en cada caso, es probablemente debido a que tradicionalmente los purines se han aplicado a campo sin prácticamente ninguna precaución y es desde hace relativamente pocos años cuando la administración ha comenzado a exigir una mayor atención en la gestión de los purines a un sector poco dinámico debido entre otras cosas al grado de envejecimiento del mismo. De hecho, en la guía de mejores técnicas disponibles para el sector porcino (MTDs del sector porcino) no se recomienda ningún tratamiento de gestión del purín,

simplemente se indica que la mejor técnica en cuanto a la gestión de los mismos es la aplicación a campo.

Debido a la situación actual del sector en cuanto a la problemática de los purines y al interés de la administración para solucionarlo, se espera que en el futuro aparecerán tanto nuevos tratamientos como mejoras del rendimiento de los actuales.

Tabla 1.1- Caracterización de los purines de cerdo. Fuente Bonmati, A. 2001.

Parámetro (símbolo)	Mínimo	Máximo	Media
Sólidos totales (ST) [g/kg]	13,8	169	62,6
Sólidos volátiles (SV) [g/kg]	6,45	121,34	42,33
Demanda química de oxígeno (DQO) [g/kg]	8,15	191,23	73,02
Ácidos grasos volátiles (AGV) [g/kg]	0,13	10,84	5,06
Nitrógeno kjendhal (NTK) [g/kg]	2,03	10,24	5,98
Fósforo (P) [g/kg]	0,09	6,57	1,38

2.-Objetivos

En este contexto surge la presente tesis de máster cuyos objetivos principales son:

1.- Evaluar el efecto del tratamiento de separación de la fracción sólida de un purín procedente de un ciclo completo de cebo y de su almacenamiento durante quince semanas sobre:

1.1.- La composición química (sólidos totales y volátiles, demanda química de oxígeno, ácidos grasos volátiles, pH y contenido en nitrógeno kjeldhal) del purín y su evolución a lo largo del tiempo.

1.2.- Las emisiones de metano, óxido nitroso, amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua a lo largo del periodo experimental.

2.-Determinar la relación existente entre las emisiones de gases y la composición química del purín.

3.-Materiales y Métodos

El estudio se realizó en el Centro de Tecnología Animal (CITA) de Segorbe, adscrito al Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA) de Moncada.

3.1.-Obtención purín

Para realizar este estudio se tomó un purín procedente de un ciclo completo de engorde de cerdos de cebo (19 semanas), realizado en las instalaciones experimentales de porcino del CITA. El periodo de engorde de los animales comenzó el 9 de febrero de 2009 y finalizó el día 18 de junio de 2009. Se utilizaron un total de 128 hembras de $20,85 \pm 2,797$ kg de peso inicial. Durante todo el periodo de engorde, los animales fueron alimentados con un pienso cuyas características medias fueron: 2425 kcal energía neta/kg, 15,1% proteína bruta, 5,8% grasa bruta y 3,9% de fibra bruta.

Al final del ciclo de cebo, se tomó una muestra de purín de aproximadamente 2000 L (un 2% de la producción total). El purín se extrajo de las fosas tras realizar una agitación enérgica de su contenido con una bomba de rodete Semison 268 LT (BBC Electropompe SRL, Fossombrone. Italia). Una parte de esta muestra de purín (2000L) se llevó a una prensa de tornillo marca *mecánica segalés*® con luz de paso de 0,5mm (Figura 3.1), para realizar sobre el mismo un proceso de separación del sólido, tal y como se realiza habitualmente en la explotaciones de porcino intensivo.



Figura 3.1. y 3.2 – Prensa de tornillo *mecánica segalés*® y detalle de la misma.

A partir de la muestra de purín sin tratar y la separada, se procedió al llenando seis bidones de 100L de capacidad cada uno, tres se llenaron con el purín sin tratar (PST) y tres con el purín tratado (PT). La cantidad que se depositó en cada bidón fue de 80L de purín, dejando un 20% del volumen del bidón libre para la medida de los gases.

Los tanques utilizados fueron de polietileno con tapa hermética para impedir la salida no forzada de aire (véase Figura 3.3). La tapa de estos tanques se perforó en un extremo para introducir un tubo de silicona conectado a la bomba de vacío. Al lado del tubo por donde se producía la salida de aire se colocaron los dos sensores que registraban datos de emisión de los gases. También se realizaron agujeros en el extremo opuesto para que se produjera la entrada natural de aire al bidón por depresión. En el centro de la tapa se insertó un sensor de temperatura para líquidos *HOBO®U12-013* (Onset Computer Corporation, Massachusetts, USA). este mecanismo mide y almacena datos de humedad relativa, temperatura ambiental y de temperatura del purín.



Figura 3.3.- Detalle de las tapas de los bidones utilizados en el estudio.

Los tanques estuvieron durante todo el proceso experimental en una sala en la que las ventanas permanecieron abiertas para simular condiciones exteriores.

3.2.- Toma de muestras del purín y medidas de gases

3.2.1- Toma de muestras del purín

El día que se procedió al llenado de los tanques (día 0 del experimento) y, posteriormente cada 15 días, se tomaron muestras de aproximadamente 200mL de purín. La toma de muestras de los bidones se realizó con el equipo denominado Eijkelkamp© (véase Figura 3.4). Este equipo permite tomar muestras de todo el perfil vertical del bidón, por lo que éstas resultan más representativas del contenido de los bidones. Una vez recogida la muestra de cada bidón, las muestras se homogeneizaron con un agitador magnético Minimagmix (Lovango SL, Barcelona.

España) y se recogieron un mínimo de tres alícuotas por bidón. Una de ellas se utilizó inmediatamente para la medición del pH utilizando un electrodo Crison Basic 20+ (Crison, Barcelona, España) . El resto de alícuotas se congelaron a -30°C hasta posteriores análisis.



Figura 3.4.-Equipo para toma de muestras de líquidos Eijkelkamp©.

3.2.2- Determinación de las emisiones de Gases

Para la determinación de los gases emitidos (CH_4 , NH_3 , H_2O , N_2O y CO_2) se utilizó un equipo de análisis fotoacústico por infrarrojos (INNOVA model 1412 photoacoustic field gas monitor. Air Tech Instruments, Ballerup. Denmark). Las mediciones de gases se realizaron semanalmente. En un mismo día se medían durante 24 horas cada pareja de bidones, un bidón PT y uno PST. Este procedimiento se repitió durante 3 días consecutivos por semana, de manera que todos los días hubiera medidas de gases de ambos tratamientos.

El equipo de medición de gases (INNOVA) posee 8 canales de medición de los cuales 4 se utilizaron para medir las concentraciones exteriores y 4 para medir las concentraciones de gases a la salida de los bidones. Para determinar las concentraciones de gases a la salida de los bidones se instalaron dos sensores del equipo de medición de gases en el interior de cada bidón por tratamiento.

Durante las 24 horas de medición, los bidones se cerraron herméticamente, forzando la salida del aire por medio de una bomba de vacío PTFE de caudal 38L/min y 75Mb (*Ilmivac, Ilmenau*.

Germany). El resto del tiempo los tanques permanecieron abiertos para simular el almacenamiento exterior. El caudal de la bomba se reguló y registró diariamente mediante un caudalímetro de vidrio de escala linear para gases y líquidos de flotación en zafiro (Aalborg Instriments and Controls, INC, New York. USA). La Figura 3.5 esquematiza el montaje de los bidones.

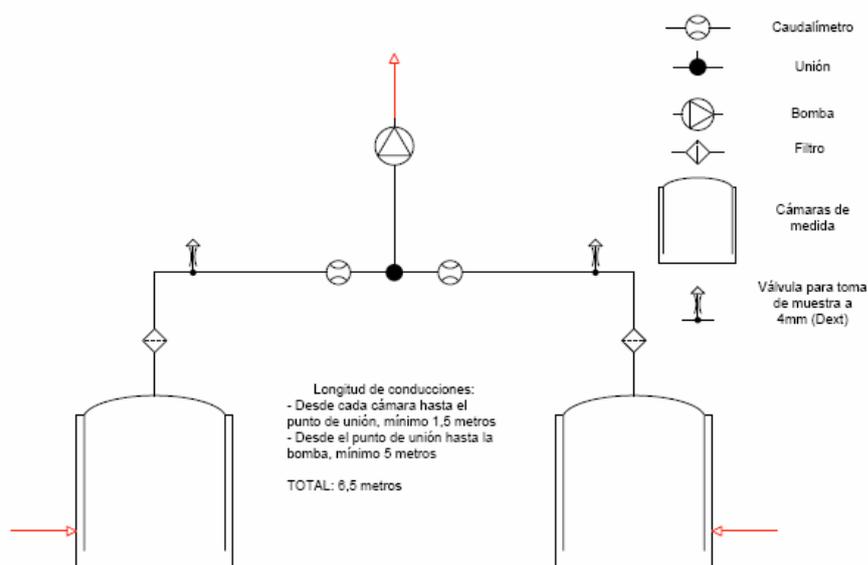


Figura 3.5.-Diagrama del montaje.

El INNOVA posee unos límites de detección y saturación determinado para gases (Tabla 3.1) y es importante mantener al equipo dentro de dicho rango.

Tabla 3.1. Concentraciones máxima y mínima recomendadas para la medida de gases

Gas	Límite inferior (mg/m ³)	Límite superior (mg/m ³)
NH ₃	2	50
CO ₂	0	10.000
CH ₄	4	50
N ₂ O	2	30

Fuente: Documentación técnica INNOVA 1412 Photoacoustic Field Gas-Monitor

La elección del caudal de la bomba depende de las producciones de gases esperadas de los purines. En este caso, el caudal inicial para cada bidón fue de 0,3 m³/h. Diariamente se hicieron comprobaciones para testar que el equipo se encontraba dentro de su rango óptimo de medida. En

caso de que hubiera un incremento de las concentraciones de los gases se aumentó el caudal de aire de succión de la bomba llegando a un caudal final de 1,03 m³/h.

Las emisiones de GEI se calcularon con la fórmula siguiente:

$$E = Q \times (C_s - C_e)$$

Siendo:

- E, Emisión en [mg/h] de cada gas efecto invernadero.
- Q, Caudal de la bomba [m³/h]
- C_s, Concentración de cada gas a la salida de los tanques [mg/m³]
- C_e, Concentración exterior o de entrada de cada gas [mg/m³].

Las fotografías 3.6-3.9 muestran el montaje de esta experiencia.



Figura 3.6.-Fotografía del montaje



Figura 3.7.-Detalle de la superficie de los bidones



Figura 3.8.-Bomba y caudalímetros.



Figura 3.9- Montaje bidones

3.3 Análisis químicos:

De cada muestra de purín se determinaron: los sólidos totales (ST), los sólidos volátiles (SV), la demanda química de oxígeno (DQO), el contenido en nitrógeno kjeldahl (NTK) y los ácidos grasos volátiles (AGV).

El contenido en sólidos totales (**ST**) y volátiles (**SV**) se determinaron por triplicado utilizando una estufa de aire forzado modelo 2000210 de Selecta (Selecta SA, Barcelona. España) a 105°C durante 24 h hasta conseguir un peso constante. Para la determinación de los SV se utilizó un horno mufla *Therm Concept* durante 6 horas a 550°C. Ambas determinaciones se determinaron según la metodología de la APHA (2005).

La **DQO** se analizó tanto de la fracción total como de la soluble. La fracción soluble se obtuvo tras una centrifugación a 2500rpm durante 15min. La DQO se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de la materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte, normalmente se expresa como mg O₂/l. Como oxidante es preferible el método de reflujo de dicromato. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Los métodos de reflujo cerrado o titulométricos son más económicos tanto en cuanto al uso de sales metálicas como al de reactivos. En este caso se utilizó un fotómetro HI 83099 (Hanna Instruments S.L. Spain). Esta metodología está aceptada por la APHA (2005).

El **NTK** indica el nitrógeno orgánico y amoniacal que contiene una muestra. Su determinación según la metodología de la APHA (2005) consiste en una digestión previa que transforma el nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal, digiriendo la muestra con ácido sulfúrico concentrado. Este proceso se realizó con un digestor 2020 Digestor FOSS (Tecator, Dinamarca). A continuación se debe realizar una destilación que consiste en que el ión amonio presente en la muestra digerida se transforma a amoniaco añadiendo un exceso de base fuerte (NaOH), el NH₃ es destilado y recogido nuevamente como NH₄ en un volumen conocido y con exceso de ácido bórico de concentración conocida formándose borato amónico. Por último el ión borato se valora utilizando un ácido fuerte (HCl) de normalidad conocida (0.1N) para cuantificar el nitrógeno kjeldhal presente en la muestra. Estos dos últimos procesos se realizaron con un Kjeltec 2300 FOSS (Tecator, Dinamarca)

La determinación de los **AGV** se realizó por cromatografía gaseosa siguiendo el método descrito por Jouany, J.P (1982) con una ligera modificación que consistió en la incorporación de un patrón interno (4-metil valérico). Se determinaron: acético, propiónico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico, n-caproico y heptanoico, aunque los resultados se expresan como AGV totales siendo éstos la suma de todos ellos.

3.4.-Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los datos se utilizó el paquete estadístico SAS® System Software (SAS, 2001)

La composición del purín se analizó mediante un ANOVA de una vía (PROC GLM de SAS) en el que el efecto principal considerado fue el tratamiento. Los resultados entre tratamientos fueron comparados mediante el test de comparación de medias Tukey.

La evolución de la composición química, el pH del purín y las emisiones de gases en el tiempo se analizaron mediante un análisis de medidas repetidas (PROC MIXED de SAS) donde el bidón se comportó como unidad experimental y el efecto principal estudiado fue el tratamiento.

Para evaluar la relación entre diferentes parámetros químicos del purín y las emisiones de gases se realizó un estudio exploratorio utilizando el procedimiento PROC CORR de SAS. Las correlaciones más significativas y relevantes que derivaron de este estudio se sometieron a un análisis de regresión no lineal (PROC NLIN de SAS) para testar el tipo de ajuste.

4.-Resultados

La Temperatura ambiente media durante las quince semanas de estudio fue de **24,78°C**, la temperatura ambiental mínima del periodo fue 18,02°C y la máxima de 27,93°C. La temperatura media del purín fue de 23,85°C, 19,47°C de mínima y 25,72°C de máxima. La humedad relativa media registrada en este periodo fue de 29,84%, siendo la mínima de 29,71% y la máxima de 29,92%.

4.1.-Evolución de la composición del purín.

La composición media de los dos purines (PT y PST) que de esta experiencia y los valores de pérdidas de los diferentes componentes en el global del estudio se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Composición inicial, final y porcentaje de variación (%) de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), pH, nitrógeno total kjeldahl y nitrógeno total kjeldahl de la fase soluble (NTKt y NTKs), demanda química de oxígeno total y de la fracción soluble (DQOt y DQOs) y ácidos grasos volátiles (AGV). (n=3)

Componentes	Unidades	PT	PST	SEM	P valor
ST iniciales	g/kg	31,27	37,09	2,47	0,170
ST finales	g/kg	30,8	42,12	4,18	0,128
%ST	%	49,57	40,76	3,9	0,1854
SV iniciales	g/kg	27,07	35,06	2,78	0,112
SV finales	g/kg	20,05	30,06	3,17	0,089
%SV	%	62,35	54,37	5,55	0,366
pH inicial		7,1	7,09	0,04	0,805
pH final		7,91	7,82	0,005	0,278
%pH	%	-11,36	-10,3	0,656	0,323
NTKt inicial	g/kg	3,5	4,13	0,16	0,055
NTKt final	g/kg	2,87	3,5	0,26	0,159
%NTKt	%	29,64	26,38	3,62	0,559
NTKs inicial	g/kg	2,6	3,07	0,09	0,020
NTKs final	g/kg	2,19	2,62	0,19	0,190
%NTKs	%	15,97	14,4	3,62	0,869
DQOt inicial	g/L	4900	5723,33	540,11	0,340
DQOt final	g/L	2946,67	4883,33	573,91	0,075
%DQOt	%	48,87	25,35	6,3	0,087
DQOs inicial	mg/L	2710	3020	108,47	0,113
DQOs final	mg/L	1280	1836,67	197,5	0,117
%DQOs	%	59,43	46,98	6,36	0,238
AGV iniciales	mmol/L	155,15	176,41	5,39	0,049
AGV finales	mmol/L	57,05	76,95	11,49	0,288
%AGV	%	63,87	56,22	6,88	0,475

PT: purín con separación del sólido; PST: purín sin tratar; SEM: error estándar de la media

En general, los valores finales de todos los parámetros estudiados fueron menores que los iniciales, por lo que se han producido pérdidas de todos los componentes con el tiempo, con excepción del pH que aumentó a lo largo del periodo experimental.

En cuanto al efecto del tratamiento del purín, los valores iniciales fueron numéricamente más elevados en el purín PST en comparación con el purín PT (excepto para el pH), sin embargo, las diferencias son únicamente significativas ($p < 0,05$) para las concentraciones iniciales de NTK de las fracciones solubles de los purines y el contenido inicial de AGV. En cuanto a los valores finales, éstos también resultaron numéricamente superiores en el PST. En este sentido, se observa una tendencia estadística en los SV del purín y en el contenido en DQO total, a ser superior en el purín PST ($p < 0,10$). En cuanto al porcentaje de desaparición de la DQO total, ésta tendió a ser inferior ($p < 0,10$) en el purín PT (Tabla 4.1)

A continuación se muestran los gráficos de la evolución de la composición de cada uno de los componentes medidos en ambos purines (Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.6).

En la figura 4.1 se muestra la evolución del contenido total en ST y SV de los bidones, teniendo en cuenta la pérdida de agua sucedida a lo largo de las 15 semanas que duró el estudio. En esta figura se observa una tendencia general tanto de los ST como de los SV a disminuir a lo largo del estudio en ambos purines (P-valor ST trat x dia =0,5391 y P-valor SV trat x dia =0,5632). Sin embargo, es durante las tres primeras semanas cuando esta disminución es más pronunciada, sobretodo en el purín PT, donde se produjo una disminución de casi 6 g de ST por bidón mientras que en el purín PT fue de 2,82 g de ST. Cabe destacar que en todo momento, los valores de ST y SV del PT fueron estadísticamente superiores ($p < 0,05$) que los del PT, en la semana 3 y debido a la mayor disminución de sólidos en el purín PT anteriormente citada, las diferencias entre tratamientos se vieron incrementadas ($p < 0,001$).

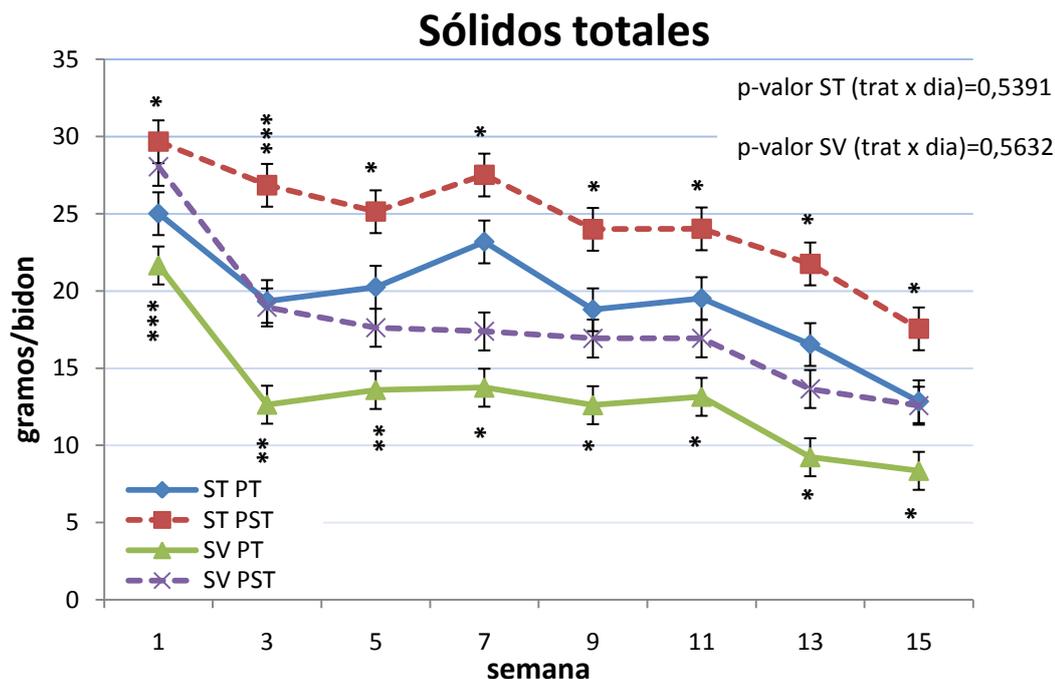


Figura 4.1.-Evolución de la concentración media (n=3) de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) en los tanques del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar) Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

En la Figura 4.2 se muestra la evolución del pH a lo largo de la experiencia. En ella se observa una disminución del pH que afecta a los dos purines (PT y PST) prácticamente por igual durante las tres primeras semanas del estudio y una subida posterior de pH que también es similar en ambos purines (PT y PST) (P-valor trat x dia =0,1088). En el caso del purín PT se puede observar que dicha subida es más pronunciada, mostrando valores significativamente superiores ($p < 0,05$) en el purín tratado en las semanas 9 y 11 del estudio.

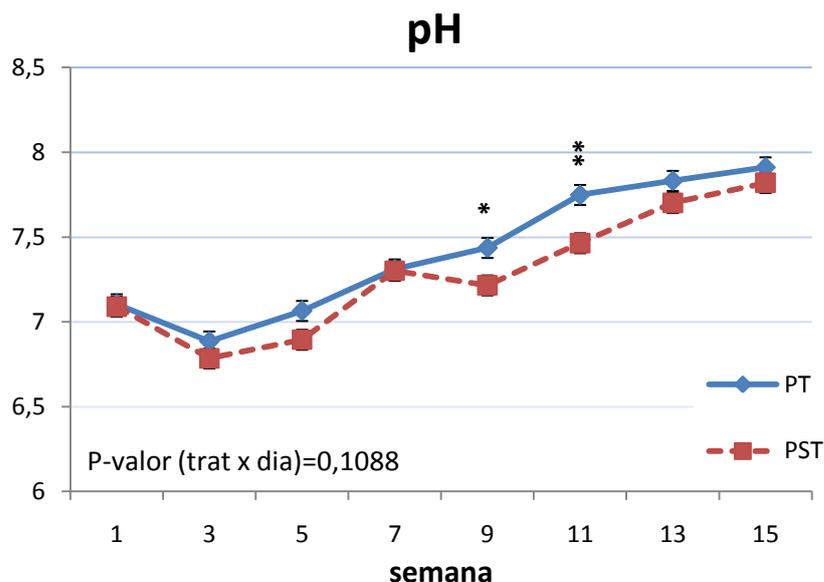


Figura 4.2.-Evolución del pH medio (n=3) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar) Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

En cuanto a los valores de NTK total y de la fracción soluble, en la figura 4.3 se observa que el NTK total de purín (NTKt) disminuye progresivamente durante toda la experiencia aunque muestra un momento de estabilidad entre las semanas 7 y 11 de estudio en ambos purines. Así, el NTK total se comporta de manera similar tanto en el purín PT como en el purín PST, no encontrándose diferencias significativas entre tratamientos (P-valor NTKt (trat x dia) =0,184).

En el caso del NTK de la fracción soluble (NTKs) en general se observa un cierto incremento inicial (semana 3) seguido de una bajada progresiva a lo largo del tiempo, aunque en este caso la pendiente no es tan pronunciada como en el NTKt. En este caso tampoco se observan diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos (P-valor NTKs (trat x dia)=0,9161). Los valores de NTK total en este estudio se sitúan en torno a los 3,5-4 g/kg inicialmente y se reducen hasta aproximadamente los 3-3,5 g/kg en los purines PT y PST, respectivamente. En cuanto al NTK de la fracción soluble, el general los valores disminuyen 0,2 g/kg entre el inicio y final del periodo de almacenamiento estudio en ambos purines.

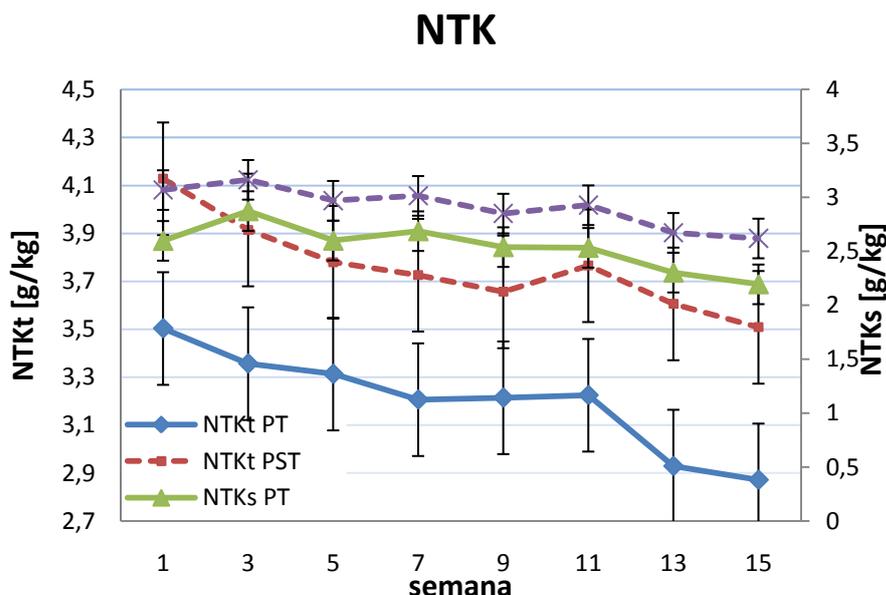


Figura 4.3.-Evolución del contenido de nitrógeno kjeldahl medio (n=3) de la fracción total (NTKt) y de la soluble (NTKs) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). P-valor NTKs (trat x dia)=0,9161, P-valor NTKt (trat x dia) =0,184

En la Figura 4.4 se muestra la evolución de la DQO de la fracción total (DQOt) de los dos purines utilizados en esta experiencia (PT y PST) y en la Figura 4.5 se muestra la evolución de la DQO de la fracción soluble (DQOs) de ambos purines.

Como se puede observar en la figura 4.4, existen dos momentos de pronunciado descenso de la DQOt, uno tiene lugar en la semana 7 y el otro en la semana 13 del estudio. Estos descensos se dan en ambos tratamientos (PT y PST) por igual. A partir de este segundo descenso (semana 13) se observa una recuperación en cuanto al contenido de DQOt del purín PST que sin embargo no se da en el purín PT, aunque estas diferencias no resultan significativas (P-valor (trat x dia)= 0,6199).

En cuanto a la evolución de la DQOs (Figura 4.5) en general, sus valores resultaron menores a los de la DQOt. En su evolución se observa, un incremento del contenido de DQOs durante las tres primeras semanas de estudio que es mucho más pronunciado en el purín PST. En este sentido, los valores de DQOs del purín PST fueron significativamente superiores ($p < 0,05$) a los del purín PT durante las semanas 3 y 5 del estudio. Los valores de DQOs, al igual que les ocurre a los de la DQOt, sufren una fuerte bajada en la semana 13 de estudio que resultó ser ligeramente más pronunciada en el caso del purín PT, aunque no se obtuvieron diferencias significativas en este punto.

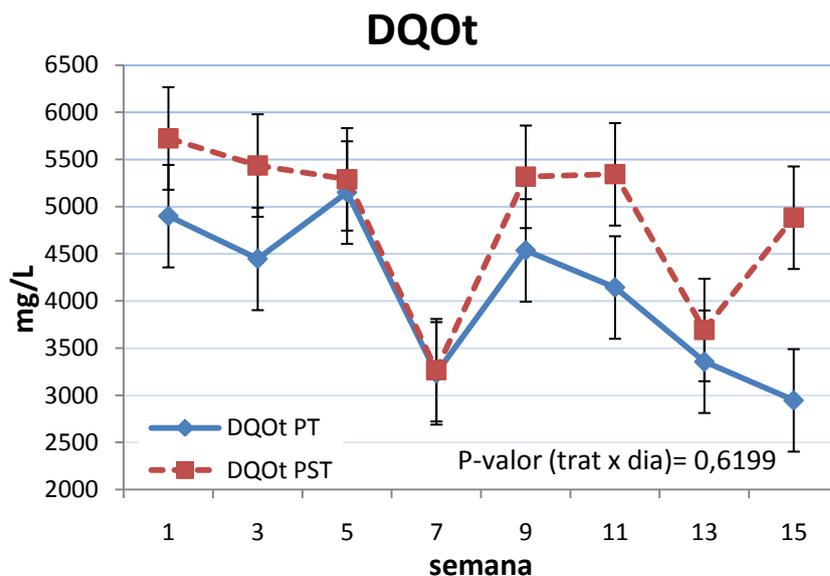


Figura 4.4.-Evolución de la demanda química de oxígeno (DQOt) media (n=3) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).

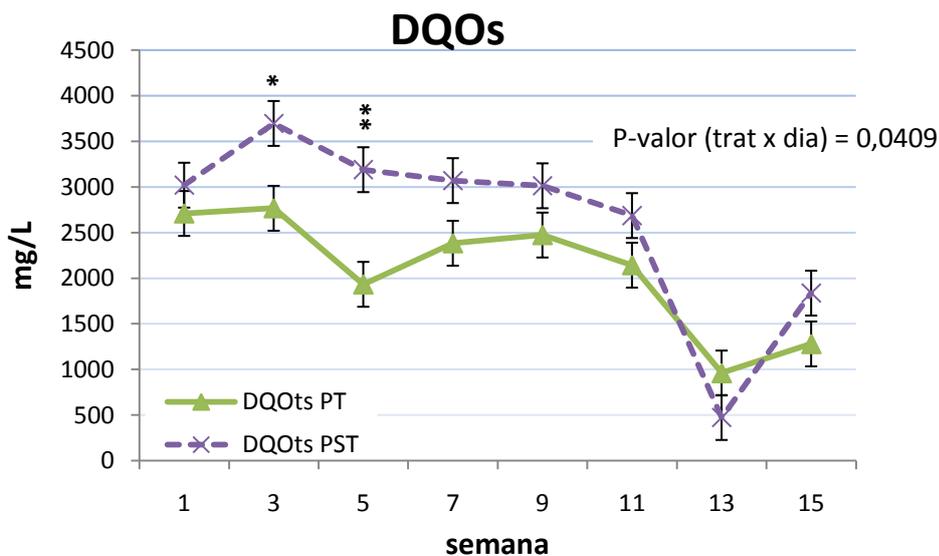


Figura 4.5.-Evolución de la demanda química de oxígeno de la fracción soluble (DQOs) media (n=3) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

En la Figura 4.6 se muestra la evolución del contenido total de AGV de los purines considerados en esta experiencia (PT y PST). Tal y como se observa en esta figura, durante las tres primeras semanas de almacenamiento se produjo un incremento de los AGV, siendo éste especialmente importante en el purín PST (p<0,05). Hasta la semana 5 del estudio, el total de AGV del purín PT siguió aumentando, mientras que los AGV del purín PST empezaron a disminuir de

manera importante a partir de la semana 3. A partir de este momento (semana 5), se produce una disminución progresiva en el contenido de AGV de ambos purines hasta el final del estudio. Cabe destacar, sin embargo, el aumento significativo ($p < 0,001$) del contenido de AGV que ocurre en el purín PST con respecto al purín PT durante la semana 11 de estudio.

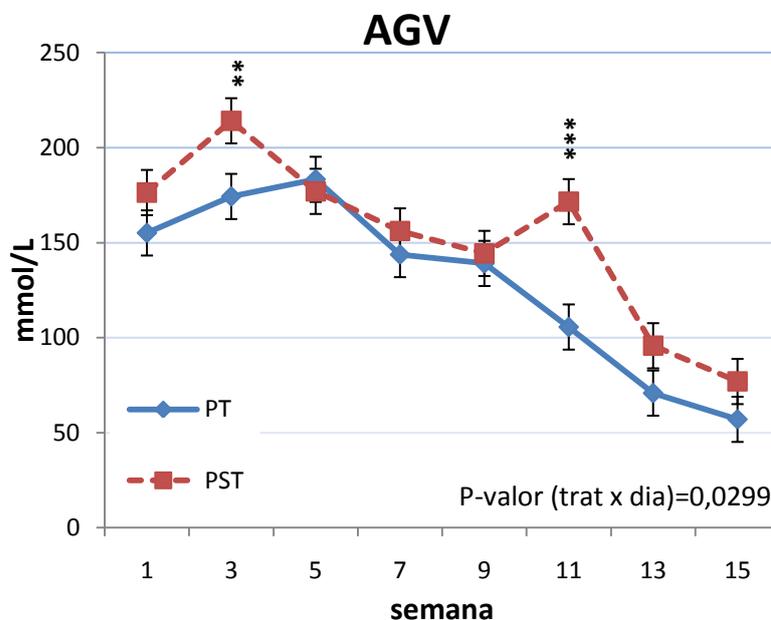


Figura 4.6.-Evolución del contenido en ácidos grasos volátiles (AGV) medio ($n=3$) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: *** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$ y * $p < 0,05$.

4.2.- Evolución de las emisiones de gases

4.2.1.- Evolución puntual de las emisiones

La evolución de los GEI y del NH_3 medidos semanalmente a lo largo del estudio se representa en las Figuras 4.7-4.12. Los valores de emisión de CH_4 se han representado tanto por superficie de emisión (m^2 ; Figura 4.7) como en función de su contenido en DQO inicial (DQOi; Figura 4.8) con el objetivo de eliminar el efecto potencial del contenido en materia orgánica del purín en los valores de emisión de CH_4 .

Es importante señalar que debido a problemas técnicos no se pudieron registrar datos de emisiones la semana 11 del estudio. Sin embargo, se ha optado por representar los datos de las emisiones de los gases en continuo, para una mejor visualización de los mismos.

En la Figura 4.7 se muestran las emisiones de CH₄ por superficie de emisión (mgCH₄/h/m²) para observar las diferencias netas entre bidones. Tal y como se observa en esta figura, las emisiones de CH₄ permanecieron constantes y casi nulas durante las cinco primeras semanas de almacenamiento del purín. Es a partir de la semana 5 cuando éstas comenzaron a aumentar, alcanzando el pico de emisión en la semana 10, en el caso de el purín PT, y en la semana 12, en el caso del purín PST, siendo el pico de emisión alcanzado por el purín PST superior al alcanzado por el purín PT. Las emisiones de CH₄ empezaron a aumentar antes (semana 6) en el caso del purín PT, aunque las diferencias entre tratamientos en este punto no son estadísticamente significativas. En el momento del pico de emisión de CH₄ del purín PT (semana 10) los valores de emisión fueron significativamente superiores que los del purín PST (3076,56 mg CH₄/m² para el purín PT frente 2306,6 mg CH₄/m² en el purín PST, p<0,001). Dos semanas más tarde (semana 12), cuando se observó el pico de emisión de CH₄ en el purín PST, los valores de éste fueron significativamente superiores que los del purín PT (3016,63 mg CH₄/m² en el purín PST frente 4721,41 mg CH₄/m² en el purín PT, p < 0,001). Durante la semana 13 de estudio, los niveles de emisiones de CH₄ continuaron siendo significativamente superiores en el purín PST (PST = 2333,19 mg CH₄/m² vs PT = 3421,06 mg CH₄/m², p < 0,001). Posteriormente, el nivel de emisiones disminuyó y se igualó entre tratamientos.

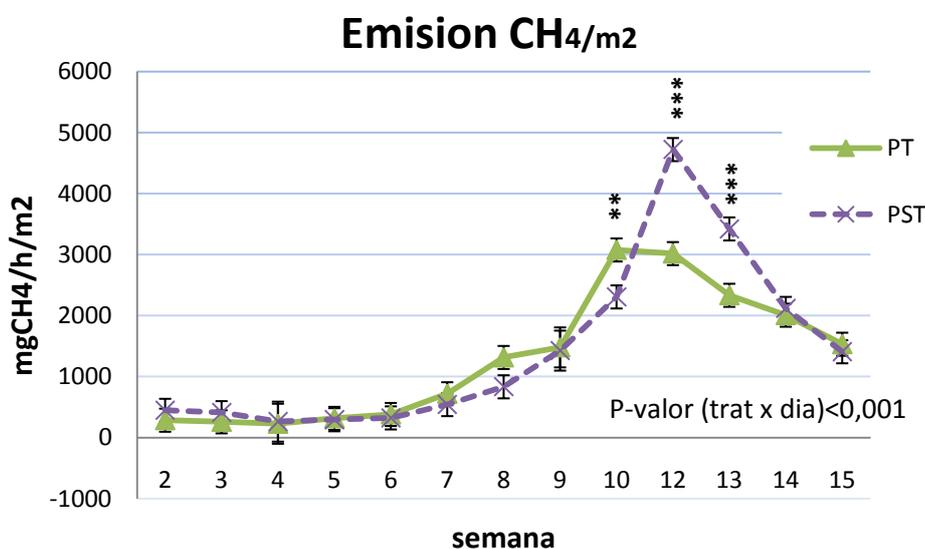


Figura 4.7.-Emisión de metano (CH₄) media (n=3) por superficie de emisión del purín purines (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

Cuando se presentan las emisiones de CH₄ en función del contenido de DQO inicial (Figura 4.8), se observa una tendencia similar a la anterior (Figura 4.7) aunque en la Figura 4.8, tanto los

picos de emisión, como las diferencias estadísticas entre tratamientos se ven atenuados por la corrección con respecto a la DQOi.

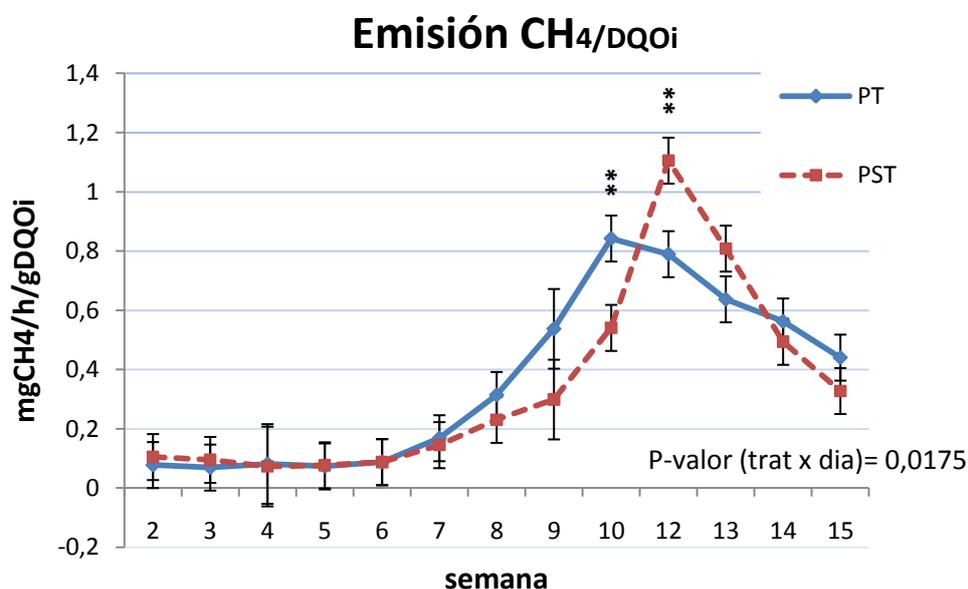


Figura 4.8.- Emisión de metano (CH_4) media ($n=3$) por cantidad de demanda química de oxígeno inicial (DQOi) del purín (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: *** $p<0,001$, ** $p<0,01$ y * $p<0,05$.

En cuanto a las emisiones de NH_3 , en la figura 4.9 se muestra su evolución en los dos purines utilizados en esta experiencia (PT y PST). En general, tal y como se observa en esta figura, las emisiones de NH_3 a lo largo del estudio se encuentran comprendidas entre los 200 y los 500 $\text{mg NH}_3/\text{m}^2/\text{h}$, no encontrándose diferencias significativas entre tratamientos. Salvo en la semana 3 del estudio donde las emisiones de NH_3 se dispararon en el purín PST resultando significativas en este momento las diferencias entre purines ($p<0,05$). En cuanto a su evolución a lo largo del periodo de almacenamiento cabe destacar que en la semana 8 se produce una disminución importante de las emisiones de NH_3 y la semana 12 se produce el pico de emisión más alto de todo el periodo experimental. Este comportamiento peculiar de las emisiones se produce de manera similar en ambos tratamientos (PT y PST).

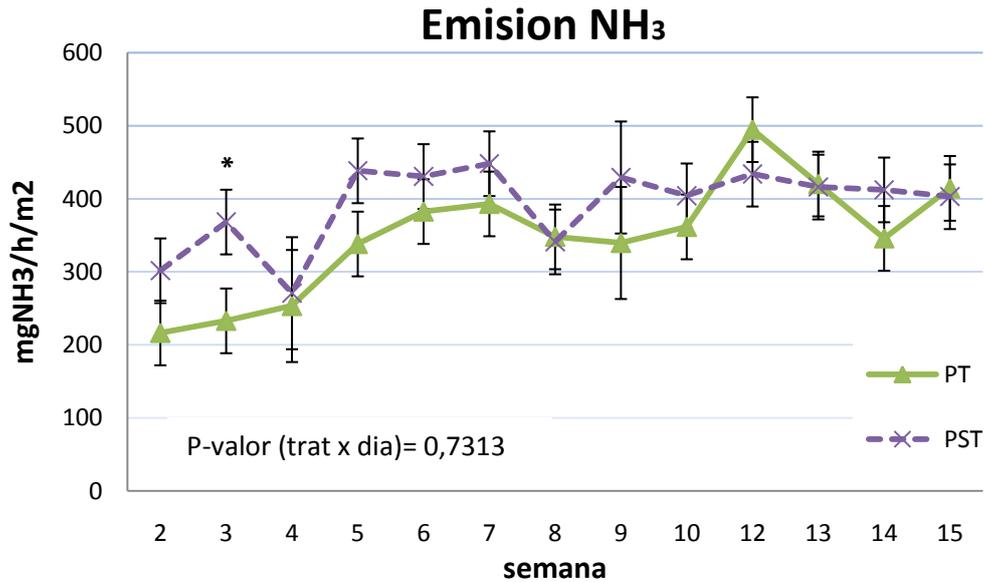


Figura 4.9.- Emisión de amoniaco (NH₃)media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

En la Figura 4.10 se representa la evaporación de agua producida a lo largo del estudio en los purines utilizados en esta experiencia (PT y PST). En los dos tratamientos se puede observar una evolución muy similar a la del NH₃, siendo los valores iniciales los más bajos del estudio. En este caso el pico de emisión se da en la semana 10 en ambos tratamientos (P-valor (trat x dia)= 0,7313). En el caso del H₂O únicamente se observaron diferencias significativas entre tratamientos en la semana 3 (p<0,05), debido a que en esta semana las emisiones de H₂O del purín PST sufrieron un aumento significativo con respecto a las del purín PT.

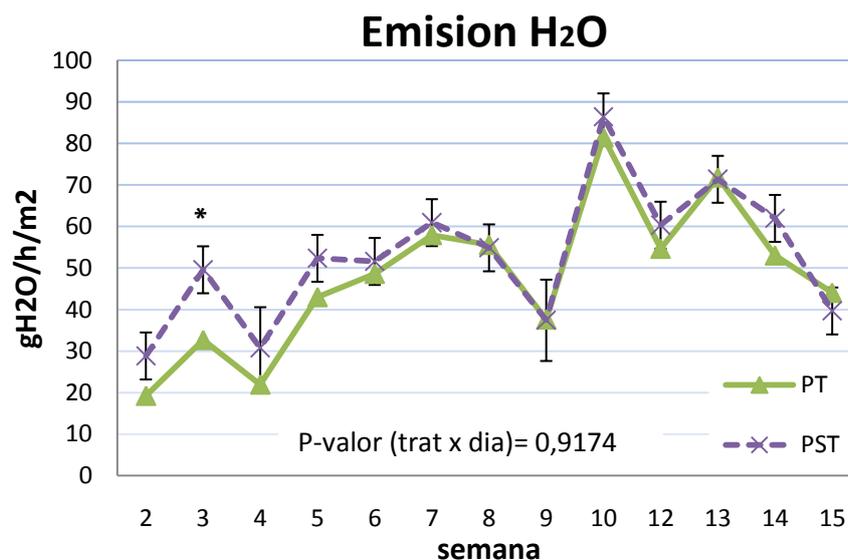


Figura 4.10.- Evaporación de agua (H₂O)media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

Finalmente, la evolución en el tiempo de las emisiones de CO₂ y N₂O se representan en las figuras 4.11 y 4.12, respectivamente. En la Figura 4.11 se observa cómo durante las primeras semanas (hasta la semana 3) de estudio hay un aumento en las emisiones de CO₂ en el purín PST. Posteriormente, las emisiones de este gas tienden a estabilizarse volviendo a incrementarse a partir de las semanas 9, 10 y 12 de estudio. Este segundo incremento es superior al de las primeras semanas y superior en el purín PST en comparación con el purín PT en la semana 12 de estudio (P<0,001).

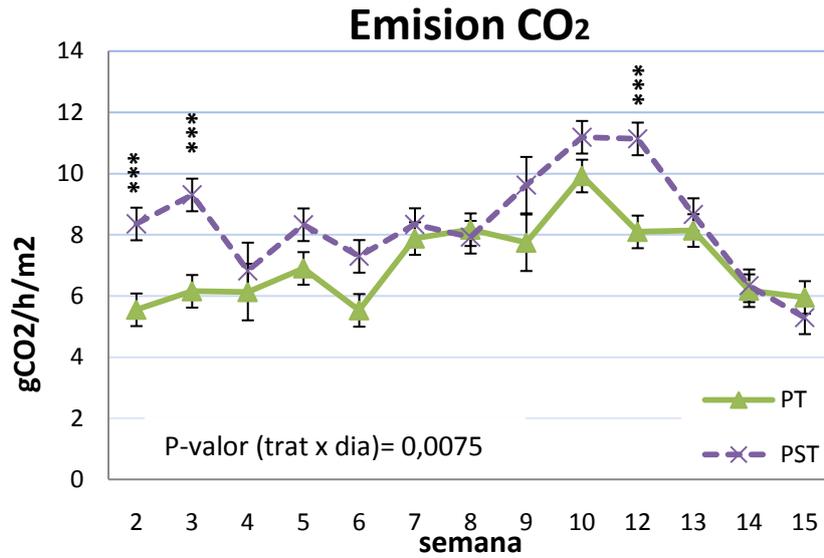


Figura 4.11.- Emisión del dióxido de carbono (CO₂) media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

En cuanto a las emisiones de N₂O (Figura 4.12), éstas tienen un comportamiento similar a las emisiones de H₂O y a las de CO₂, mostrando un aumento inicial durante las primeras 3 semanas y una posterior estabilización. En el caso del N₂O, al igual que ocurre en el CO₂, las emisiones durante la semana 3 de estudio fueron significativamente superiores en el purín PST en comparación con el purín PT (P<0,05). En la semana 9 se registraron las emisiones mínimas y en la semana 10 las máximas en ambos tratamientos.

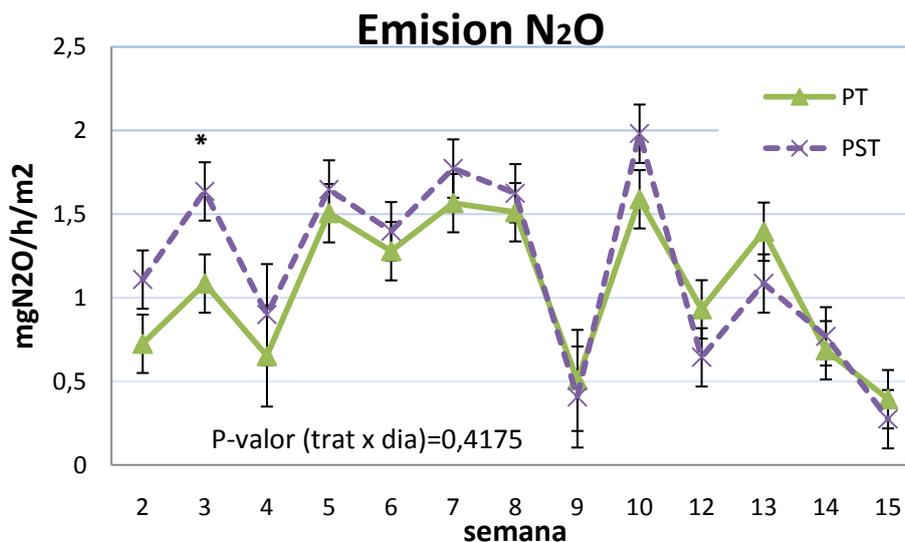


Figura 4.12.- Emisión del óxido nitroso (N₂O) media (n=3) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

4.2.2.- Producciones acumuladas de emisiones

Además de estudiarse la evolución de las emisiones horarias, con estos datos se han estimado las producciones acumuladas en el tiempo y por bidón (80L) de cada uno de los gases estudiados. Para ello, se ha considerado que las emisiones semanales fueron constantes e iguales al promedio de los tres bidones. La producción acumulada de CH₄ se muestra en la figura 4.13 y la del resto de los gases (NH₃, H₂O, CO₂ y N₂O) en la tabla 4.2.

La emisión de CH₄ (Figura 4.13) comenzó a producirse a partir de la semana 5 (tal y como se ha comentado con anterioridad, Figura 4.7). Entre las semana 9-13 las emisiones de CH₄ aumentaron de manera casi lineal en ambos tratamientos. La producción de CH₄ dejó de aumentar tan rápidamente a partir de la semana 13, puesto que las pendientes de las curvas de producción acumulada de CH₄ no fueron tan pronunciadas. Es a partir de esta semana (semana 13) cuando aparecen las diferencias significativas en la emisión acumulada de CH₄ entre tratamientos (PT y PST), siendo las emisiones acumuladas de CH₄ superiores (p<0,01) en el caso del purín PST. El acumulado de las emisiones de CH₄ podría estar llegando a un *plateau* a partir de la semana 13 de almacenamiento según se observa en la figura. Sin embargo, la duración del estudio no permite ver este fenómeno con claridad. Al final del estudio se estima que las emisiones totales de CH₄ por bidón (80 L) de purín fueron de 273 g y 303 g en el caso del purín PT Y PST respectivamente.

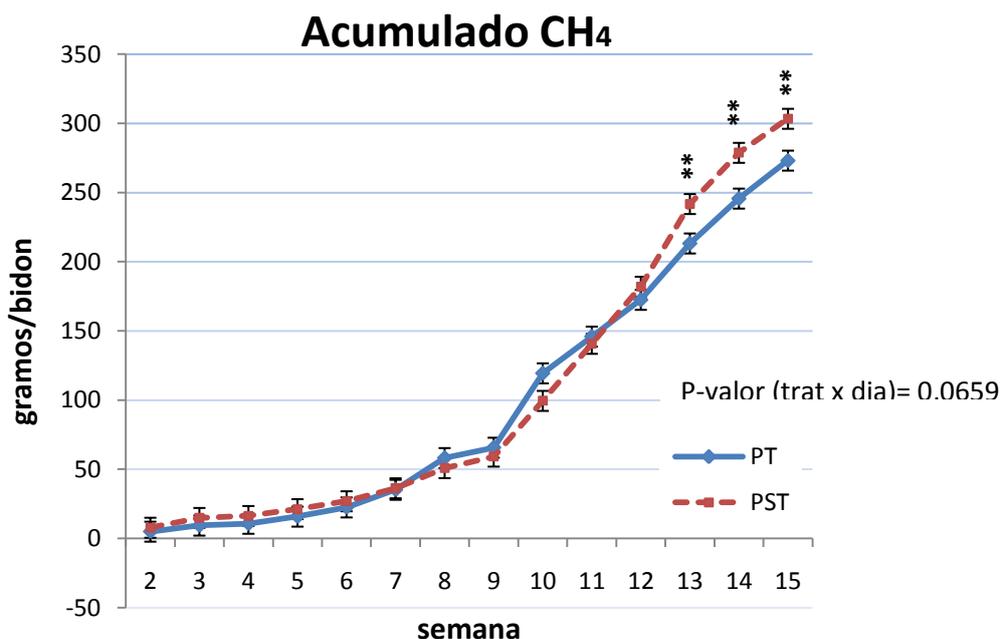


Figura 4.13.- Emisión acumulada media (n=3) de metano (CH₄) del purín. (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar). Las diferencias estadísticas se marcan con asteriscos siendo: ***p<0,001, **p<0,01 y *p<0,05.

En la Tabla 4.2 se muestra la evolución de las emisiones acumuladas de NH₃, H₂O, CO₂ y N₂O medias por tratamiento (PT y PST). Como datos más significativos cabe destacar que las emisiones totales de NH₃ producidas por el almacenamiento de 80 litros de un purín (PST) durante 15 semanas son de 81,19 g, mientras que las de un purín sometido a un tratamiento de separación (PT) son casi 10g menores, siendo esta diferencia estadísticamente significativa (p<0,05). Estas diferencias entre tratamientos comienzan a ser significativamente mayores en el purín PST a partir de la semana 6 de almacenamiento.

Las pérdidas de agua que se produjeron durante el almacenamiento de los purines ascendieron aproximadamente a 10,5L en total, no existiendo diferencias significativas entre tratamientos. En cuanto al CO₂, se emitieron un total de 1,4 kg de CO₂ en el caso de los purines PT y 1,7 kg de CO₂ en el caso de los purines PST, siendo estas diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos (p<0,001). Las diferencias entre tratamientos comienzan a ser significativas a partir de la semana 3 del estudio.

En cuanto al N₂O, las emisiones en general fueron muy bajas aunque también se dieron diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos (PT y PST) siendo las emisiones de N₂O totales al final del estudio superiores en el caso del purín PST (0,21 g vs 0,26g, p=0,001).

Las diferencias significativas entre tratamientos se dan a partir de la semana 8 del periodo de almacenamiento.

Tabla 4.2.- Emisiones acumuladas medias (n=3) de amoniaco (NH₃) agua (H₂O) dióxido de carbono (CO₂) y óxido nitroso (N₂O) de los purines (PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).

gas	semana	PT	PST	EEM ¹	P-valor	gas	semana	PT	PST	EEM	P-valor
g NH ₃	2	3,78	8,27	2,38	0,662	g CO ₂	2	96,93	145,93	31,73	0,282
	3	7,72	11,53	2,38	0,266		3	204,07	307,56	31,73	0,027
	4	9,30	13,77	2,38	0,194		4	239,90	347,27	31,73	0,022
	5	14,90	21,22	2,38	0,069		5	359,57	498,12	31,73	0,004
	6	21,58	28,74	2,38	0,041		6	473,64	625,56	31,73	0,002
	7	28,54	36,70	2,38	0,021		7	609,94	769,68	31,73	0,001
	8	34,62	42,65	2,38	0,023		8	752,60	908,15	31,73	0,001
	9	36,66	45,15	2,38	0,017		9	794,37	964,18	31,73	0,001
	10	42,98	52,21	2,38	0,010		10	967,70	1159,63	31,73	0,000
	11	47,30	55,95	2,38	0,015		11	1038,21	1256,61	31,73	<0,0001
	12	51,62	59,69	2,38	0,831		12	1108,71	1353,60	31,73	<0,0001
	13	58,96	66,95	2,38	0,024		13	1250,90	1504,88	31,73	<0,0001
	14	65,00	74,16	2,38	0,010		14	1369,71	1625,59	31,73	<0,0001
	15	72,19	81,19	2,38	0,012		15	1473,68	1718,07	31,73	<0,0001
	L H ₂ O	2	0,34	0,50	0,32		0,711	g N ₂ O	2	0,01	0,02
3		0,91	1,37	0,32	0,308	3	0,03		0,05	0,01	0,253
4		1,34	1,55	0,32	0,641	4	0,03		0,05	0,01	0,218
5		2,09	2,47	0,32	0,406	5	0,06		0,08	0,01	0,143
6		2,90	3,32	0,32	0,347	6	0,08		0,11	0,01	0,108
7		3,86	4,34	0,32	0,295	7	0,11		0,14	0,01	0,058
8		4,83	5,30	0,32	0,302	8	0,14		0,17	0,01	0,040
9		5,05	5,52	0,32	0,297	9	0,15		0,20	0,01	0,000
10		6,47	7,03	0,32	0,219	10	0,17		0,23	0,01	<0,0001
11		6,95	7,56	0,32	0,354	11	0,18		0,24	0,01	<0,0001
12		7,43	8,08	0,32	0,154	12	0,19		0,25	0,01	0,000
13		8,68	9,33	0,32	0,159	13	0,21		0,26	0,01	0,001
14		9,69	10,37	0,32	0,138	14	0,23		0,29	0,01	0,001
15		10,41	11,05	0,32	0,162	15	0,24		0,29	0,01	0,002

¹EEM:Error estándar de la media.

4.3.- Relación entre las emisiones de gases y la composición de los purines.

Se estudió la relación existente entre las emisiones de los distintos gases registrados en este estudio y la composición del purín. Para ello se realizó un primer análisis exploratorio de correlación entre todos los gases emitidos y todos los elementos de composición del purín (Véase Tabla 4.3).

De la Tabla 4.3 se muestran únicamente los valores significativos, resulta interesante destacar que aparentemente existe una correlación entre todos los componentes del purín salvo los SV y los AGV. Además la correlación entre DQOs y los SV es bastante baja ($p < 0,05$) comparada con el grado de significación de las demás.

Según la Tabla 4.3 las emisiones de CH_4 están correlacionados principalmente con: el pH ($p < 0,001$), la DQOs ($p < 0,05$), el contenido de AGV ($p < 0,05$) y los ST ($p < 0,05$). Dicha tabla también muestra que existen correlaciones entre todos los gases, siendo especialmente importantes ($p < 0,001$) las que existen entre el H_2O y el NH_3 y N_2O . También son muy significativas las existentes entre el CH_4 y el CO_2 . La temperatura ambiente y la temperatura del purín únicamente resultaron estar correlacionadas con las emisiones de CO_2 , H_2O y N_2O .

De todas las relaciones estudiadas, se seleccionaron las más relevantes en cuanto a la emisión de metano y se estudió el tipo de relación existente entre ellas. En este trabajo se representan: la relación entre las emisiones de CH_4 y el pH del purín (Figura 4.14), la relación entre las emisiones de CH_4 y el contenido en AGV del purín (Figura 4.15) y la relación entre las emisiones de CH_4 y el contenido en DQO de la fracción soluble (DQOs) del purín (Figura 4.16).

En la Figura 4.14 se observa que las emisiones de CH_4 se relacionan de manera exponencial con el pH del purín, con una $R^2 = 0,797$ ($p < 0,05$). Esto es, a mayor valor de pH, mayores resultan las emisiones de CH_4 . Sin embargo existe un valor de pH (6,7-6.8 aproximadamente) por debajo del cual las emisiones de CH_4 se mantienen cercanas a cero.

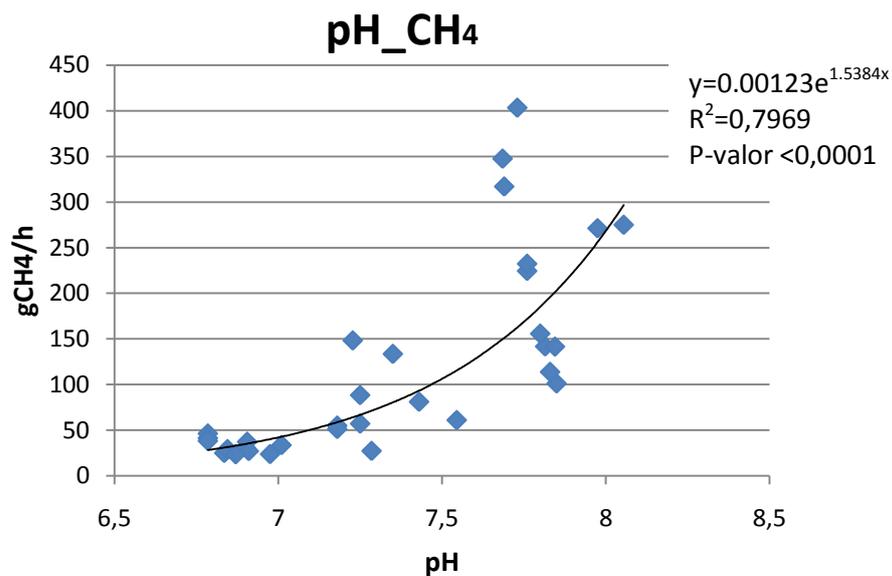


Figura 4.14.- Relación entre las emisiones de metano (CH₄) y el pH del purín.

En la Figura 4.15 se muestra la evolución de las emisiones CH₄ con respecto a la concentración de AGV del purín. Como se puede observar, a mayor contenido en AGV del purín menores resultan las emisiones de CH₄. Esta relación ajusta, como en el caso anterior, a una ecuación exponencial con una $R^2=0,77$ ($p<0,05$).

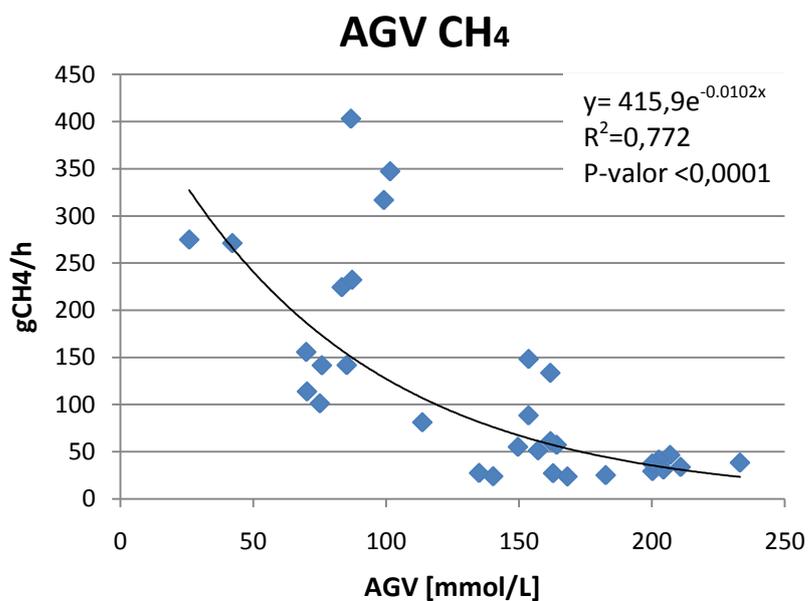


Figura 4.15.- Relación entre las emisiones de metano (CH₄) y la cantidad de ácidos grasos volátiles (AGV) del purín.

La figura 4.16 muestra la relación entre las emisiones de CH₄ y el contenido en AGV del purín. La ecuación logarítmica es la que mejor ajusta los datos existente dentro de los intervalos obtenidos en esta experiencia, de manera que a bajas concentraciones de DQOs las emisiones de CH₄ resultan elevadas.

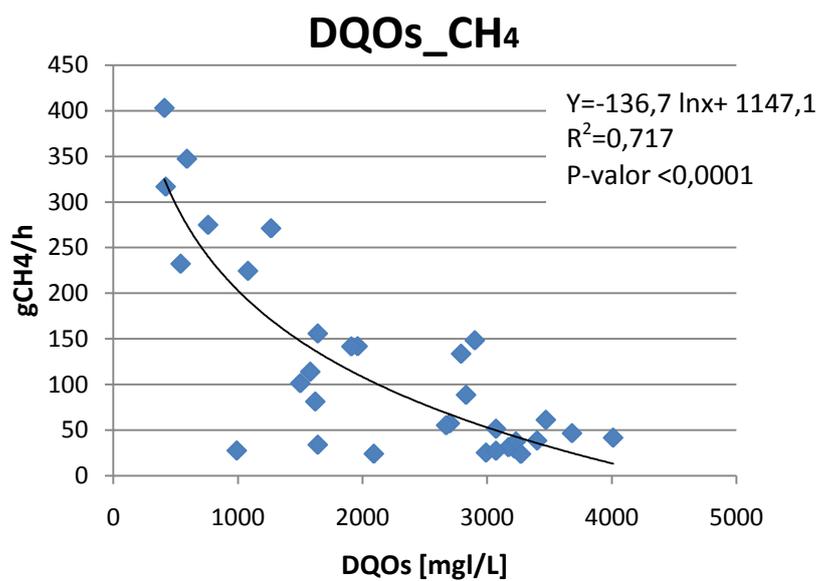


Figura 4.16.- Relación entre las emisiones de metano (CH₄) y la demanda química de oxígeno de la fracción soluble (DQOs) del purín.

Tabla 4.3.- Matriz de correlación entre los parámetros de estudio: nitrógeno total kjeldahl y nitrógeno total kjeldahl de la fase soluble (NTKt y NTKs) sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV),demanda química de oxígeno total y de la fracción soluble (DQOt y DQOs), pH, ácidos grasos volátiles (AGV), temperatura ambiente (Tamb), temperatura del purín (Tpurín), humedad ambiental relativa (HR),amoníaco (NH₃), agua (H₂O), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y óxido nitroso (N₂O) para las 48 muestras tomadas. *** <0,0001, **<0,01 *<0,05.

	NTKt	NTKs	ST	SV	DQOt	DQOs	pH	AGV	Tamb	Tpurin	HR	NH ₃	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
NTKt																
NTKs	0,934 ^{***}															
ST	0,709 ^{***}	0,548 ^{***}														
SV	0,778 ^{***}	0,569 ^{***}	0,831 ^{***}													
DQOt	0,665 ^{***}	0,591 ^{***}	0,322 [*]	0,526 ^{***}												
DQOs	0,607 ^{***}	0,699 ^{***}	0,312 [*]	0,291 [*]	0,577 ^{***}											
pH	-0,547 ^{***}	-0,647 ^{***}			-0,532 ^{***}	-0,755 ^{***}										
AGV	0,67427 ^{***}	0,765 ^{***}			0,591 ^{***}	0,779 ^{***}	-0,897 ^{***}									
Tamb		0,443 ^{**}				0,533 ^{***}	-0,647 ^{***}	0,704 ^{***}								
Tpurin		0,287 [*]				0,331 [*]	-0,452 ^{***}	0,519 ^{**}	0,931 ^{***}							
HR		0,391 [*]				0,462 ^{***}	-0,593 ^{***}	0,624 ^{***}	0,919 ^{***}	0,919 ^{***}						
NH ₃			0,421 ^{**}				0,397 ^{***}									
H ₂ O			0,293 [*]							0,39 ^{**}	0,301 [*]	0,497 ^{***}				
CH ₄			0,303 [*]									0,333 [*]	0,554 ^{***}			
CO ₂		0,35 [*]							0,496 ^{**}	0,58 ^{***}	0,484 ^{**}	0,351 [*]	0,579 ^{***}	0,506 ^{***}		
N ₂ O						0,327 [*]	-0,508 ^{**}	0,436 ^{**}	0,70 ^{***}	0,637 ^{***}	0,66 ^{***}		0,552 ^{***}		0,372 ^{**}	

5.-Discusión

El tratamiento de separación de sólidos que se aplicó en este estudio dio lugar a un purín con una menor concentración de SV, ST, NTK, DQO y AGV. Sin embargo, las diferencias en composición inicial con el purín sin tratar no resultaron significativas (excepto en el caso de los AGV y el NTKs) debido, probablemente al reducido número de muestras del que disponemos. Sin embargo, al tratar los resultados como medidas repetidas se observó un menor contenido en ST y SV en el purín PT en comparación con el purín PST durante las quince semanas de estudio. Aún así, las diferencias entre tratamientos y, por tanto, la eficiencia del proceso de separación de sólido en este estudio fue menor a la esperada con respecto a otros estudios similares (Moller et al., 2000). De hecho, las diferencias más significativas encontradas en la composición post-tratamiento de los purines se encuentran en la fracción soluble (NTKs y los AGV), parámetros que *a priori* no implican efectividad en el proceso de separación.

Una de las causas que podría estar implicada en la baja efectividad en el proceso de separación en esta experiencia es que el purín utilizado posee unas concentraciones de sólidos y nutrientes bajas en comparación con el purín utilizado en experiencias similares. Por ejemplo, el contenido en sólidos en esta estudio es de 37,9 g/kg, mientras que experiencias como la de Dinuccio et al. (2008) éstos parten de un purín de porcino con un contenido en ST de 59 g/kg. Así mismo, el purín utilizado por Vendrene et al. (2007) poseía un contenido en ST de 62,6 g/kg. El motivo del menor contenido en sólidos del purín utilizado en esta experiencia puede ser debido a que el final del ciclo de cebo se produjo en los meses de mayo y junio. En estos meses se registran temperaturas elevadas y los animales tienden a refrescarse con el agua de los bebederos produciéndose un aporte extra de agua a las fosas y diluyendo el contenido en ST y nutrientes del purín.

Otro motivo por el que se ha producido una baja eficiencia en el proceso de separación podría deberse a que, como afirman Zhu et al. (2000), en purines de cerdo los tratamientos de separación del sólido que separan tamaños de partícula iguales o mayores a 0,5 mm (caso de esta experiencia) deberían realizarse inmediatamente después de la excreción. Esto es debido a que a partir de los diez días de vida de un purín, la materia orgánica suspendida sufre una hidrólisis importante y, como resultado de este proceso, el tamaño medio de la materia orgánica del purín se ve reducido. Por ello, el proceso de separación en este tipo de sustratos no es suficientemente efectivo ni compensa económicamente y habría que buscar otros tratamientos que separasen tamaños de partícula más pequeños.

En este estudio se utiliza un purín relativamente envejecido (4,5 meses de engorde) por lo que es probable que parte de esta hidrólisis ya se haya dado en fosa reduciendo la concentración en ST y SV. Además, aunque en el presente estudio no se ha efectuado un análisis de granulometría del purín, sí se observó que durante las primeras semanas del periodo experimental se produjo una disminución de todos los constituyentes del purín estudiados, excepto los de la parte soluble en ambos purines (PS y PST). Esto es, los SV y los ST, el pH, el NTKt y la DQOt disminuyeron mientras que el NTKs y los AGV aumentaron en ambos purines. La DQOs únicamente aumentó en el caso del purín PST manteniéndose prácticamente constante en el caso del purín PT. Este cambio en la composición del purín seguramente es debido a la acción de las enzimas de las bacterias hidrolíticas que rompen las cadenas de las partículas más grandes aumentando el contenido en solubles. Esto demuestra, tal y como afirmaron Zhu et al. (2000), que en diez o quince días de almacenamiento del purín se produce una modificación de los sólidos por la actividad bacteriana.

Además, el aumento que se produce en el contenido en AGV durante las primeras semanas de estudio en ambos purines PS y PST (Figura 4.6) implica claramente una actividad bacteriana de acidogénesis de la materia orgánica disuelta. Esto es, las bacterias acidogénicas del purín absorben los metabolitos resultantes de la hidrólisis antes mencionada y los transforman a AGV. Aunque el aumento en AGV se da en ambos purines, en el purín PST este aumento es superior durante la semana 3, en este punto las diferencias entre tratamientos resultaron significativas ($p < 0.01$).

La actividad bacteriana que tiene lugar las primeras semanas queda también reflejada en el aumento de las emisiones de CO₂ que se producen en este periodo, aumento que es especialmente significativo ($p < 0,001$) en el purín PST con respecto al purín PT (Figura 4.11).

Además como se puede observar en la figura 5.1, a medida que aumenta el contenido en AGV del purín disminuye el pH del mismo en ambos purines.

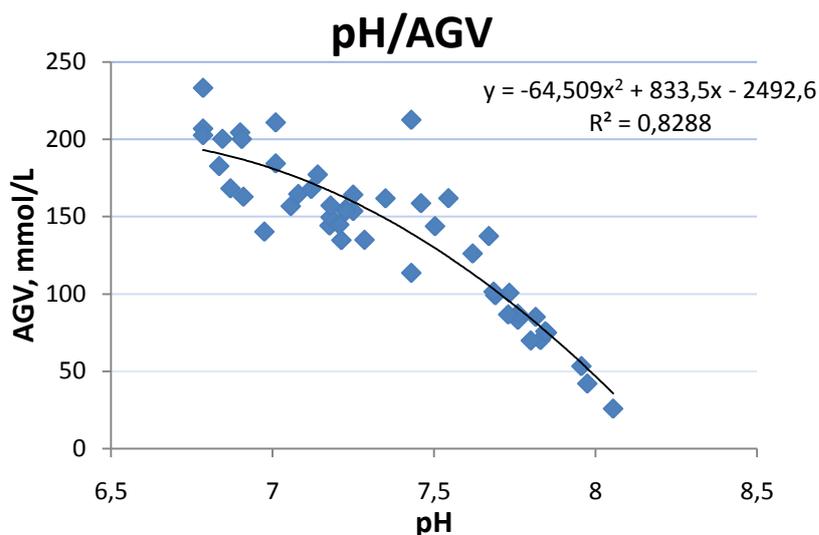


Figura 5.1.- Relación entre el pH del purín y el contenido en ácidos grasos volátiles (AGV) del mismo.

Como se puede observar en la Figura 5.1 la ecuación que mejor ajusta los datos en una polinómica de segundo grado ($R^2=0,83$). En este sentido, a medida que aumenta el contenido en AGV de un purín el pH del mismo se ve disminuido. Esto se da en nuestra experiencia en un rango de pH comprendido entre 6,5 y 8,2. La relación existente entre el pH de un purín y el contenido en AGV del mismo es conocida desde hace tiempo. De hecho, en el modelo de predicción de pH para purines creado por Sommer y Husted en 1995, el contenido de AGV del purín era una de las componentes clave. Así mismo, en 2004 Moller et al. detectaron similitudes entre la evolución del pH del purín y el contenido en AGV del mismo.

El efecto de los AGV en la modificación del pH del purín resulta especialmente significativo y ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía debido a la relación existente entre el pH de un purín y las emisiones de NH_3 del mismo. Una reducción del pH disminuye de manera significativa las emisiones de NH_3 de un purín (Verstegen et al., 1993). Debido al impacto ambiental que provocan las emisiones de NH_3 por su efecto sobre la acidificación y eutrofización del medio, desde hace unos años se están estudiando diferentes metodologías para disminuir las emisiones de NH_3 actuando sobre el pH de los purines. Una de las estrategias más efectivas en este sentido es la disminución del pH de las heces y orina mediante modificaciones en la dieta que se suministra a los animales (Canh et al., 1997). En estas estrategias, uno de los objetivos principales es el aumento de la excreción de AGV.

Los resultados del presente estudio también muestran que existe una correlación entre las emisiones de NH_3 y el pH del purín (Tabla 4.3), de hecho durante las tres primeras semanas donde el pH del purín fue más bajo que en el resto del estudio (cercano a $pH=7$) las emisiones de NH_3 que se

registraron fueron menores para ambos tratamientos (PT y PST) que las obtenidas en semanas posteriores cuando se produjo un aumento de pH.

En cuanto a las emisiones de CH₄, es importante recordar que la producción de CH₄ por las bacterias es un proceso de degradación lento que implica la transformación de la materia orgánica del purín a AGV. Además requiere el establecimiento de un equilibrio entre las diferentes poblaciones bacterianas por lo que generalmente y según la bibliografía, las emisiones de CH₄ de un purín no suelen ser importantes hasta las 3-4 semanas de almacenamiento (Osada et al., 1998; Blanes Vidal et al., 2008; Dinuccio et al., 2008;). En este sentido el IPCC (2006) recomienda unos factores de emisión de metano muy bajos para tiempos de almacenamiento de purines inferiores a un mes y mucho más elevados para tiempos de almacenamiento superiores a un mes (3% vs 19%).

En el presente estudio las emisiones de CH₄ comienzan a ser importantes a partir de la semana 5 del experimento, en ambos tratamientos (Figuras 4.7, 4.8 y 4.13), hecho que coincide tanto con datos de la bibliografía como con las indicaciones del IPCC. Aunque el IPCC únicamente ofrece dos factores de emisión para el purín en función del tiempo de almacenamiento (inferiores o superiores a un mes), estos factores de emisión de CH₄ no tienen en cuenta el tiempo de transcurrido a partir del mes de almacenamiento. Resulta interesante conocer la evolución de las emisiones de metano en el tiempo, para saber cuándo se produce el pico de emisión y cómo evolucionan las emisiones una vez se ha producido dicho pico.

En el presente estudio, el pico de emisión de CH₄ se alcanza antes en el purín sujeto a un proceso de separación (PT, semana 10) que en el purín PST (semana 12). Las diferencias entre tratamientos en este sentido se podrían deber a una hidrólisis de la materia orgánica que podría haber sufrido el PT durante el proceso de separación, y que provocaría una mayor accesibilidad de las bacterias a la materia orgánica. De hecho, autores como Gonzalez-Fernandez et al.,(2008a) afirman que el proceso de separación favorece la rotura molecular de la materia orgánica debido principalmente a la agitación que sufre el purín durante el tratamiento.

En este sentido, con el objetivo de mejorar el proceso de digestión anaerobia para aprovechamiento energético, Van Lier et al. (2001) demostraron que los pre-tratamientos de separación del sólido antes de un proceso de digestión anaerobia aumentan la materia orgánica suspendida optimizando el potencial de metanogénesis y por tanto aumentando la cantidad de CH₄ producida. Es por ello que, aparentemente, una separación del sólido podría resultar interesante en procesos de digestión anaerobia de estiércoles y purines para aprovechamiento del biogás, puesto que eliminaría la fracción más gruesa y lentamente biodegradable (compuesta principalmente por

fibras) y favorecería la hidrólisis de la materia orgánica, acortando el proceso de digestión. Sin embargo, autores como Rico *et al.* (2007), a pesar de recomendar un proceso de separación del sólido previo al proceso de digestión anaerobia, demostraron que debido al proceso de separación se producía una reducción de la cantidad de materia orgánica disponible por lo que la producción total de CH₄ disminuía.

En el presente estudio, los resultados obtenidos en cuanto al pico de emisión de CH₄ muestran que el purín PST tiene una emisión de CH₄ significativamente superior ($p > 0,001$) al del purín PT (Figura 4.7). Incluso determinando las emisiones de CH₄ en función de la materia orgánica inicial (DQOi), las emisiones de CH₄ en el pico de emisión resultaron significativamente superiores ($p < 0,01$) en el purín PST con respecto al purín PT (Figura 4.7). Esto es debido a que, tal y como advertían Rico *et al.* (2007), con el tratamiento de separación del sólido se produce una eliminación de materia orgánica de la fracción líquida, por lo que la producción total de CH₄ se ve afectada.

Además, expresando las emisiones de CH₄ en función del contenido inicial de DQO se sigue obteniendo una mayor producción de CH₄ en el purín PST que en el purín PT. Esto puede deberse a que al existir material fibroso en el purín PST, que flota debido a su baja densidad, existe una mayor probabilidad de formación de costra superficial en este purín hecho que favorecería las condiciones de anaerobiosis y la proliferación de bacterias metanogénicas (Fangueiro *et al.* 2008).

La estimación de la producción acumulada en el presente estudio también resultó ser significativamente superior ($p < 0,01$) en el caso del purín PST que en el purín PT (Figura 4.13). Por lo tanto, la recomendación de la aplicación de un pre-tratamiento de separación del sólido previo a un proceso de digestión anaerobia queda cuestionada en esta experiencia, porque aunque la separación del sólido aumenta la velocidad del proceso de digestión, las producciones finales se ven afectadas. Además, los purines son un sustrato con un bajo contenido en carbono por lo que eliminar materia orgánica mediante separación de sólidos no parece tener mucho sentido en digestión anaerobia si ésta no se efectúa mediante codigestión con otros sustratos que posean carbono fácilmente biodegradable (Chynowet *et al.*, 1998).

La producción acumulada de CH₄ estimada en este trabajo resulta útil para predecir el momento a partir del cual las emisiones de CH₄ comienzan a ser importantes, con el fin de recomendar unas mejores técnicas en cuanto a los tiempos máximos de almacenamiento exterior del purín previos a una aplicación a campo o a un tratamiento posterior. A partir de los resultados de este estudio se podría sugerir que un almacenamiento de cuatro o cinco semanas, anterior a una aplicación a campo, no provoca emisiones importantes de metano, y por tanto podría resultar el

tiempo máximo recomendable de almacenamiento de un purín. En cuanto a la realización de otro tipo de tratamientos sobre el purín, como por ejemplo digestión anaerobia para aprovechamiento energético, se recomendaría efectuar el tratamiento antes de las 4-5 semanas de almacenamiento del purín puesto que a partir de ahí comienzan a producirse pérdidas importantes de materia orgánica que pueden disminuir la efectividad del proceso.

En el momento que se producen los picos de emisión de CH_4 se produce también un aumento de las emisiones de CO_2 . Esto es debido a que ambos gases son el producto del metabolismo de las bacterias anaerobias y forman el denominado **biogás**. Para conocer la riqueza en CH_4 del biogás producido en cada semana en este estudio se ha estimado el porcentaje de carbono del CH_4 (C-CH_4) con respecto al total del carbono del biogás ($\text{C-CH}_4 + \text{C-CO}_2$) que se produce en el almacenamiento de los purines (Figura 5.2). Como se puede observar en la figura 5.2, en las semanas del pico de emisión del CH_4 (semana 9-13) el porcentaje de carbono que proviene del CH_4 supera el 40% del carbono total que forma el biogás, alcanzando en la semana 12 su valor máximo para los dos tratamientos (50,6% en el caso del purín PT y 54,13% en el caso del purín PST). Las diferencias entre el porcentaje de CH_4 de ambos tratamientos no resultaron significativas.

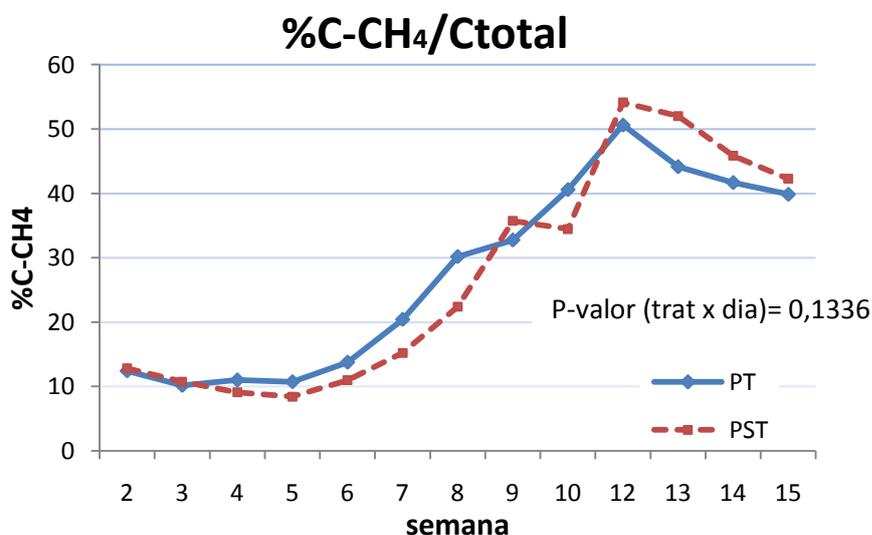


Figura 5.2.- Porcentaje de carbono del metano (C-CH_4) sobre el total del carbono del biogás producido por los purines a lo largo del estudio. PT: purín tratado; PST: purín sin tratar).

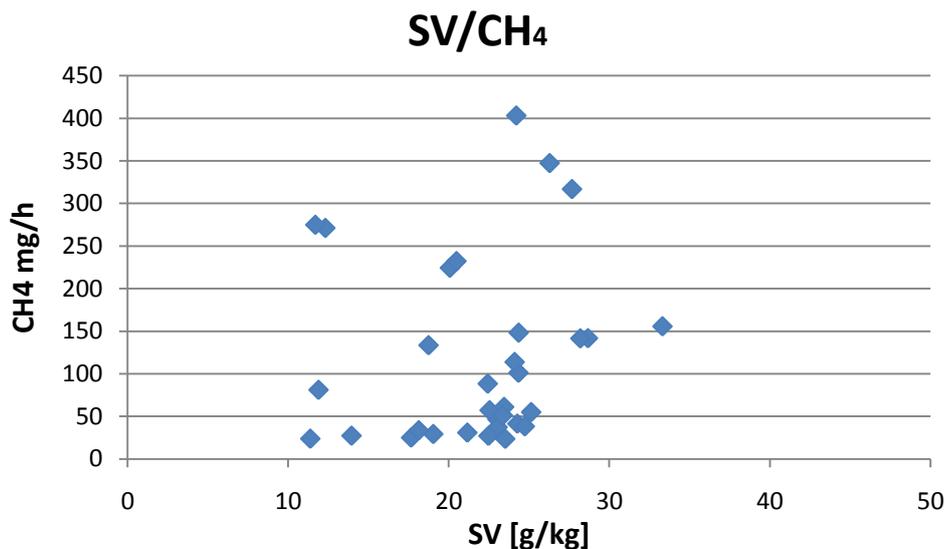
En digestores anaerobios de alta producción de biogás el porcentaje de carbono que proviene del CH_4 suele ser aproximadamente el 50-60% del carbono total (Hansen et al., 1998). Esto indica que en el momento de máxima producción de CH_4 en este estudio (semanas 9-12), el biogás producido tendría una riqueza en CH_4 suficiente para poder ser utilizado para producción energética,

en balsas de almacenamiento exterior, si éstas tuvieran algún mecanismo de recogida y aprovechamiento del biogás.

Conocer la cantidad de biogás producida y el porcentaje en CH_4 del mismo en cada caso puede resultar muy interesante ya que actualmente existe un Plan estatal de biodigestión de purines (RD949/2009) que tiene como objeto conceder ayudas para fomentar la aplicación de procesos de fermentación anaerobia de los purines. Uno de los supuestos que refleja este plan es la recogida y aprovechamiento del biogás que se produce por el almacenamiento exterior de los purines en la propia explotación.

En cuanto a la composición del purín, en el momento en el que se produce el pico en las emisiones de CH_4 (semana 9-12), se produce una fuerte disminución tanto del contenido DQOt, como de DQOs, (Figura 4.4 y 4.5). Esto es debido a que la producción de CH_4 es el producto resultante del consumo de materia orgánica por las bacterias metanogénicas, es decir, se produce una transformación del carbono presente en la materia orgánica al carbono presente en el CH_4 y el CO_2 . Los AGV también sufren una bajada considerable las semanas del pico (Figura 4.6) debido a que el acetato es la principal fuente de carbono de las bacterias metanogénicas (Campos-Pozuelo, 2001).

Actualmente, los países determinan sus emisiones de CH_4 derivadas del estiércol en función del contenido en SV bajo el supuesto de que la desaparición de la materia orgánica está directamente relacionada con la actividad bacteriana y la producción de CH_4 . Sin embargo, el método de determinación de los SV no permite la cuantificación de los AGV, siendo éstos una fracción importante en procesos de degradación anaerobia. Autores como Rico et al. (2007) observaron que en el secado en estufa a 105°C durante 24 horas del purín (paso previo a la determinación de los SV) se pueden llegar a perder el 25% de los AGV del purín. El presente estudio refleja por una parte, que la correlación existente entre las emisiones de CH_4 y los SV es muy baja (Figura 5.3) y por otra, la baja relación existente entre la DQO y los SV (Tabla 4.3). En este sentido se puede afirmar que los SV no constituyen un buen estimador de la materia orgánica cuando el contenido en volátiles es elevado y además que se deberían tener en cuenta otros parámetros como la DQO o los AGV para futuras estimaciones de las emisiones de CH_4 derivadas de la gestión del estiércol.



días de almacenamiento exterior (Figura 4.7). Además de la temperatura, el tipo de explotación condiciona las características del purín y esto puede ser un factor determinante en las emisiones de CH₄. Martínez et al. (2003) realizaron cuatro experiencias con purines de cuatro explotaciones distintas de la misma región. Estos autores encontraron grandes diferencias entre la emisión de CH₄ en función de la explotación.

En un intento de investigar qué parámetros de la composición son los más altamente relacionados con las emisiones de CH₄ en el presente estudio se realizó una matriz de correlaciones (Tabla 4.3) de la cual se extrajeron los componentes más relacionados con las emisiones de CH₄ y se estudió el ajuste de las curvas. Los parámetros más relacionados con las emisiones de CH₄ en este estudio fueron: los AGV, el pH, y la DQOs. A efectos prácticos, estas relaciones aportan información en cuanto a la evolución del proceso de digestión anaerobia de un purín. Además, estos parámetros resultan mucho más sencillos y económicos de obtener que las emisiones de CH₄. De este modo, según la figura 4.14, las emisiones de CH₄ empiezan a ser importantes cuando el pH supera el valor de 7,2. A partir de estos resultados se puede sugerir que si el pH de un purín es muy elevado el proceso de metanogénesis estará muy avanzado y seguramente ya se habrán producido emisiones elevadas de CH₄. Por lo tanto, un proceso controlado de digestión anaerobia para aprovechamiento del biogás en este purín no resultaría rentable.

Es importante señalar que los resultados y estimaciones de este trabajo únicamente son extrapolables a purines que posean una composición química similar y en épocas y climas parecidos. Es necesario, por tanto, continuar las investigaciones en este sentido para poder ampliar el rango de variabilidad a fin de poder obtener una mejor estimación de las emisiones de gases efecto invernadero derivadas de la gestión del estiércol. Aún así los datos obtenidos en este estudio sirven para testar futuros modelos necesarios para estimar de las emisiones de gases efecto invernadero, puesto que en la actualidad prácticamente no existen estudios de este tipo bajo condiciones mediterráneas.

6.-Conclusiones

Como conclusiones de este trabajo se puede afirmar que bajo las condiciones de este trabajo:

1. Los tratamientos de separación del sólido que separan tamaños de partícula iguales o superiores a 0,5mm resultan menos eficaces en cuanto a la separación del contenido en sólidos totales y volátiles de purines de cerdo si éstos poseen tiempos de almacenamiento previos de más de 4 meses, debido a un avanzado proceso de hidrólisis de la materia orgánica que reduce el tamaño de las partículas.

2. Existe una relación importante entre el contenido de ácidos grasos volátiles de un purín y el pH del mismo, de manera que a medida que aumentan los ácidos grasos volátiles disminuye el pH del purín en el rango de pH de este estudio (6,5-8,3). Esto puede afectar a las emisiones de amoníaco que se ven disminuidas con las bajadas de pH.

3. Durante las tres primeras semanas de almacenamiento se produce una pérdida de materia orgánica y nitrógeno de la fracción total (ST, SV, DQOt, NTKt) y un aumento de estos compuestos en la fracción soluble (AGV, DQOs, NTKs), aumento que se da de manera más pronunciada en el caso del purín que no está sometido a un proceso de separación del sólido que en el purín tratado. También se observa durante las primeras semanas una bajada del pH del purín. Estos cambios en la concentración de nutrientes implican una actividad bacteriana importante.

3.El momento de máxima producción de metano en purines sometidos a un almacenamiento exterior, se alcanza con anterioridad (semana 10 de almacenamiento exterior) en purines sometidos a un proceso de separación del sólido de 0,5mm que en purines que no hayan sufrido ningún tratamiento (semana 12). Sin embargo, tanto las emisiones acumuladas de metano, como la riqueza en metano del biogás producido, son mayores en purines sin separación previa de sólidos que en purines tratados. Aun así, en ambos purines entre las semanas 9 y13 de almacenamiento exterior, el biogás producido posee suficiente riqueza en metano como para un aprovechamiento energético del mismo.

4. En el cálculo de las emisiones de metano derivadas de la gestión del estiércol, los sólidos volátiles no son un una buena estimación de la materia orgánica, puesto que el contenido en volátiles de este sustrato es elevado. Se debería tener en cuenta otros parámetros como la demanda química de oxígeno de la fracción soluble o los ácidos grasos volátiles, que según este trabajo poseen una mayor correlación con las emisiones de metano que los SV.

5. El pH podría recomendarse como indicador de la actividad metanogénica de las bacterias de un purín debida a la buena relación existente entre ambos.

7.- Bibliografía

- Aarnink, A.J.A. (1997). Ammonia emission from houses for growing pigs affected by pen design, indoor climate and behavior. Tesis doctoral. University of Wageningen.
- APHA (2005). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21th Edn. Greenberg A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A.D. (Eds.) American Public Health Association, Washintong DC, USA.
- Blanes-Vidal, V.; Hansen, M. N.; Pedersen S.; Rom, H. B.; (2008). Emissions of ammonia, methane and nitrous oxide from pig houses and slurry: effects of rooting material, animal activity and ventilation flow. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **124**: 237-244.
- Bonmati, A. 2001. Usos de L'Energia tèrmica per a la millora del procés de digestió anaeròbia de purins de porci i per a la recuperació de productes d'interès. Tesis doctoral. Universidad de Lleida.
- Bushell, A. M. and Mueller, H.F. (1952). Mechanism of methane fermentation. *Industrial and Engineering chemistry*. **44**(3): 550-552.
- Calvet, S. Curso de Ingeniería Ambiental en la Ganadería Intensiva. Gestión del estiércol como punto clave. Jornadas del CTL Acciones cofinanciadas por el Fondo Social Europeo en un 70% (para Objetivo 1) y por la Fundación Biodiversidad, en el marco de los Programas Operativos de "Iniciativa Empresarial y Formación Continua" 2006-2009 impartidas en la Universidad Politécnica Valencia noviembre 2009.
- Campos-Pozuelo, E. (2001). Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria. Tesis doctoral. Universidad de Lleida.
- Canh, T.T.; Verstegen, M.W.A.; Aarnink, A.J.A.; Schrama, J.W. (1997). Influence of dietary factors on nitrogen partitioning and composition of urine and feces of fattening pigs. *Journal of Animal Science* **75**:700-706.
- Chynoweth, D.P., Wilkie, A. C., Owens, J. M. (1998). Anaerobic Process of piggery wastes: a review. *Management of Feed Resources and Animal Waste for Sustainable Animal. Production in Asia-Pacific Region Beyond 2000* Eighth World Conference on Animal Production June 28 - July 4, 1998. Seoul, Korea.
- Dinuccio, E., Berg, W., Balsari, P. (2008). Gaseous emissions from the storage of untreated slurries and the fractions obtained after mechanical separation. *Atmospheric Environment* **42**: 2448-2459.
- Estellés F (P)., Moset V, Gallego A., Lázaro M, Torres A. Análisis estadístico espacial de la producción de estiércoles y purines en la Comunidad Valenciana. IV Congreso Nacional de Agoringeniería. Albacete 4 al 6 de septiembre de 2007.

- Fangueiro, D., Coutinho, J., Chadwick, D., Moreira, N., Trindade, H. (2008). Effect of Cattles Slurru Separation on Greenhouse Gas and mmonia Emissions during Storage. *Journal of Environment and Qulity*. **37**: 2322-2331.
- Ferrer- Polo, J. Y Seco-Tordecillas, A. (2003). Tratamientos biológicos de las aguas residuales. Universidad Politecnica de Valencia (Eds.) PP. 151.
- Flotats, X.; Bonmatí, A.; Campos-Pozuelo, E.; Teira, M.R. (2000). El proceso de secado de purines en el marco de la gestión integral de residuos ganaderos. *Residuos*. Vol 53 pag 40-46.
- González-Fernández, C., León-Cofreces, C., García-Encina, P.A. (2008b). Different pretreatments for increasing the anaerobic biodegradability in swine manure. *Bioresource Technology*. **99**:8710-8714.
- González-Fernández,C., Nieto-Diez,P.P, León-Cofreces,C, García-Encina,P.A. (2008a). Solids and nutrients removals from the liquid fraction of swine slurry through screening as flocculation treatment and influence of these processes on anaerobic biodegradability. *Bioresource Technology*. **99**:6233-6239.
- Hansen, K.H.; Angelidaki, I.; Ahring, B.K.(1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research Technology*. **32**(1):5-12.
- Haugen, V.J. and Lindey, J.A. (1988). *Transactions of the ASAE*. **31** (6): 1782-1786.

http://unfcc.int/mational_reports/annex_i_ghg_inventories/national_inventories_submissions/items/3929.php. Accedido en 17 de octubre de 2007.

<http://www.mapa.es/ganaderia/pags/IPPC/GuiaMTDsSectorPorcino.pdf> Accedido en 30 de noviembre de 2009.

- Husted, S. (1994). Seasonal variation in methane emission from stored slurry and solid manures. *Journal of Environment Quality*. **23**:585-592.
- IPCC, 2006. Emissions from livestock and manure management. En: 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 4. Agriculture, Forestry and Land Use. Kanagawa, Japon, IGES:
- Jouany J P (1982). Volatile fatty acid and alcohol determination in digestive contents, silage juices, bacterial cultures and anaerobic fermentor contents. *Sciences des aliments*. **2**(2): 131-144.
- Martinez, J., Guiziou, F., Peu, P., Gueutier, V. (2003). Influence of Treatment Techniques for Pig Slurry on Methane Emissions during Subsequent Storage. *Biosystems Engineering* **85** (3): 347-354.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2006). Asistencia Técnica para la implantación de la Directiva IPPC en España. Documento Técnico sobre Mejores Técnicas Disponibles en España para el sector porcino. En:
- Moller, H.B., Lund, I., Sommer, S. G. (2000). Solid-Liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresource Technology* **74**:223-229.

- Moller, H.B.; Sommer S.G.; Ahring, B.K. (2004). Biological degradation and greenhouse gas emission during pre-storage of liquid animal manure. *Journal of Environment Quality* **33**:27-35.
- Moller, H.B; Nielsen, A.M; Nakakubo, R; Olsen, H.J. (2007). Process performance of biogás digester incorporating pre-separated manure. *Livestock Science*. **112**:217.223.
- Monteny, G.J.; Groenestein, C. M.; Hilhorst, M. A.; (2001). Nutrient Cycling in Agroecosystems **60**: 123-132.
- Moset, V.; Cambra-López, M.; Calvet, S.; Cristóbal, A.; Rodríguez, A.; Torres, A. G. (2008). Algoritmos de cálculo de las emisiones de metano y óxido nítrico de la gestión de los purines en explotaciones porcinas bajo condiciones españolas. I Congreso de deyecciones ganaderas. Barcelona 16-18 abril 2008.
- Osada, T.; Rom, H. B.; Dahl, P. (1998). Continuous Measurement of Nitrous Oxide and Methane Emission in Pig units by Infrared Photoacoustic Detection. *American Society of Agricultural Engineers*. **41** (4):1109-1114.
- Rico, J.L.; García, H.; Rico, C.; Tejero, I. (2007). Characterization of solid and liquid fractions of Dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresource Technology*. **98**:971-979.
- SAS. (2001). SAS User's Guide: Statics. SAS Institute Inc..
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*.2, John Wiley & Sons (Eds.). pp. 1326.
- Sommer, S. G.; Moller, H. B. (2002). Reduction in methane and nitrous oxide emission from animal slurry through anaerobic digestion. (Pag 475-479) *Non-CO2 Greenhouse Gases*, Van Ham, Baede, Guicherit and Williams- Jacobse (Eds.) Millpress, Rotterdam.
- Sommer, S.G.; Husted, S. (1995). A simple model of pH in slurry. *Journal of Agricultural Science* **124**:447-453.
- Steed, J.; Hashimoto, A.G (1994). Methane emissions from typical manure management systems. *Bioresource Technology* **50**, 123-130.
- Teira, M.R.; Flotats, X.; Casañé, A.; Magrí, A.; Martín, P.; Montané, L.; Tarradas, J.; Campos-Pozuelo, E.; Bonmatí, A. (1999). A case study on livestock waste management: Juncosa de les Garrigues, Catalonia, Spain. *Jornadas Internacionales de Ingeniería Ambiental*. Cartagena, 9-10 septiembre 1999.
- UNFCC. (2007). *Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera en base al Manual de Referencia IPCC y UNFCC. Submissions 2007. Spain. CRF. Inventory 2005*. En:
- van Lier, J.B.; Tilche, A.; Ahring, B.K.; Macarie, H.; Moletta, R.; Dohanyos, M.; Hulshoff Pol, L.W.; Lens, P.; Verstraete, W. (2001). New perspectives in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. **43**(1):1-18.

- Vendrene, F.; Béline, F.; Dabert, P.; Bernet, N. (2007). The effect of incubation conditions on the laboratory measurement of the methane producing capacity of livestock wastes. *Bioresource Technology*. **99**(1):146-155.
- Verstegen, M.W.A.; den Hartog, L.A.; van Kempen, G.J.M.; Metz J.H.M. (1993). Nitrogen flow in pig production and environmental consequences. *Proceedings of the First International Symposium on Nitrogen Flow in Pig Production and Environmental Consequences*. 8-11 June Wageningen The Netherlands.
- Young B. A. Greenhouse gases and the animal industries (Pag 9). *Greenhouse Gases and Animal Agriculture* (2002). J. Takahashi and B. A. Young (Eds.) Elsevier Science B. V. PP. 362
- Zhu, J.; Ndegwa, P.M.; Luo, A. (2000). Changes in swine manure solids during storage may affect separation efficiency. *American Society of Agricultural Engineers*. **16**(5): 571-575.