

A close-up photograph of laboratory glassware and metal components, including a large stainless steel vessel with a lid and several smaller vessels with red caps, set against a blurred background of a laboratory window.

Biometanización en fases de temperatura de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU)

**I PREMIO AL MEJOR TRABAJO CIENTÍFICO
SOBRE TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS UNIA-RESUR 2012**

Juana Fernández Rodríguez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos.
Facultad de Ciencias.

Biometanización en fases de temperatura de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU)

I PREMIO AL MEJOR TRABAJO CIENTÍFICO
SOBRE TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS UNIA-RESUR 2012

Juana Fernández Rodríguez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos.
Facultad de Ciencias.

Biometanización en fases de temperatura de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU)

EDITA

Universidad Internacional de Andalucía

AUTORES

Nombre de los autores

COAUTORES

Nombre de los autores

MAQUETACIÓN Y DISEÑO

María Dolores Lobo, Olga Serrano y Manuel López

FECHA

2012

ISBN

978-84-7993-232-9

DEPÓSITO LEGAL

SE 4486-2012

IMPRESIÓN

Coria Gráfica

COPYRIGHT DE LA PRESENTA EDICIÓN

Universidad Internacional de Andalucía

COPYRIGHT

Los autores

Edición de 500 ejemplares

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCÍA

Monasterio de la Cartuja. Calle Américo Vespucio, 2.
Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla
www.unia.es



Grupo de Investigación TEP-181
Universidad de Cádiz

El trabajo experimental recogido en esta memoria ha sido desarrollado en la UNIVERSIDAD DE CÁDIZ, en el marco de la línea de investigación denominada TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE RESIDUOS (TBR) que pertenece al Grupo de Excelencia del Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI) “TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE (TEP-181)” dirigido por el Dr. D. Diego Sales Márquez.

Los doctores **D. Luis Isidoro Romero García**, Catedrático de Universidad del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos, y **D^a. Montserrat Pérez García**, Catedrática de Universidad del Departamento Tecnologías del Medio Ambiente han dirigido este trabajo de investigación.

Reconocimiento de los apoyos institucionales

El soporte económico para el desarrollo de las diferentes actividades vinculadas con el trabajo experimental proviene fundamentalmente de los siguientes proyectos obtenidos al amparo de convocatorias públicas:

- Proyecto CTM2010-17654/TECNO, titulado “Potenciación de la producción de bio-hidrógeno a partir de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos y biosólidos” (2010-2013) correspondiente al Subprograma de proyectos de investigación fundamental no orientada. Plan Nacional de I+D+i 2008-2011 (convocatoria 2010) del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- Proyecto CTM2007-62164/TECNO, titulado “Tratamiento biológico integral de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos: potenciación de la producción de hidrógeno mediante la separación de las fases anaerobias” (2007-2010) correspondiente al programa Ciencia y Tecnologías Medioambientales del Plan Nacional de I+D+I y financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (mec) y cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- Proyecto P07-TEP-02472, titulado “Producción y valorización de bio-hidrógeno a partir de residuos sólidos urbanos” (19/12/2007-20/12/2012), en el marco de los Proyectos de Investigación de Excelencia en Grupos de Investigación de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa (Junta de Andalucía) y cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Además, agradecer a la empresa Aguas de Jerez que, a través de sus instalaciones, la Estación Depuradora de Aguas Residuales “Guadalete” y el Centro Integral de Tratamiento de Residuos “Las Calandrias”, ha proporcionado los residuos para llevar a cabo este estudio. Asimismo, agradecer a la UTE Sufi-Verinsur, que gestiona la planta de las Calandrias, por el apoyo prestado en el desarrollo de este estudio.



Índice

Reconocimiento de los apoyos institucionales

1. Resumen .15

2. Objetivos .19

Acrónimos .23

3. Antecedentes .25

- 3.1. La generación de residuos: una problemática de actualidad .26
 - 3.1.1. Situación actual de la producción de RSU .27
 - 3.1.2. Características generales de los RSU .28
 - 3.1.3. Legislación aplicable .32
 - 3.1.4. Sistemas de gestión .38
 - 3.1.5. Estrategias de tratamiento .44
 - 3.2. El proceso de la digestión anaerobia de la FORSU .50
 - 3.2.1. Etapas del proceso microbiológico y bioquímico .51
 - 3.2.2. Variables de estado y control del proceso .56
 - Efecto del pH .56
 - Efecto de la acidez volátil y de la alcalinidad .58
 - Efecto de la producción de biogás .59
 - 3.2.3. Variables de operación .60
 - Nutrientes e inhibidores .61
 - Velocidad de carga orgánica .64
 - Tamaño de partícula .64
 - Grado de mezcla .66
 - Tipo de inoculación .67
 - Temperatura .68
 - 3.2.4. Influencia de la temperatura en la digestión anaerobia seca de FORSU .69
 - Digestión anaerobia en fases de temperatura (proceso DAFT) .72
 - 3.3. Tecnologías aplicables a la digestión anaerobia de FORSU .76
 - 3.3.1. Configuración de sistemas anaerobios para el tratamiento de FORSU .77
 - 3.3.2. La Biometanización a escala industrial en Europa3.4. Modelos cinéticos de la degradación anaerobia de FORSU .81
 - 3.4. Modelos cinéticos de la degradación anaerobia de FORSU .83
 - 3.4.1. Modelo de Romero (1991) .89
 - Procesos discontinuos .90
 - 3.4.2. Otros modelos aplicables .94
-

4. Material y métodos .101

- 4.1. Residuos utilizados .102
 - 4.2. Equipos experimentales .104
 - 4.2.1. Objetivos .105
 - 4.2.2. Objetivos .106
 - 4.3. Técnicas analíticas .107
 - pH .109
 - Sólidos totales (ST) .109
 - Sólidos volátiles (SV) .110
 - Carbono Orgánico Disuelto (COD) .110
 - Demanda Química de Oxígeno Soluble (DQO) .111
 - Nitrógeno total .113
 - Nitrógeno amoniacal .113
 - Fósforo total .114
 - Alcalinidad .115
 - Acidez volátil .115
 - Volumen de biogás .117
 - Composición del biogás .118
 - 4.4. Soporte informático y estadístico .120
-

5. Resultados y Discusión .123

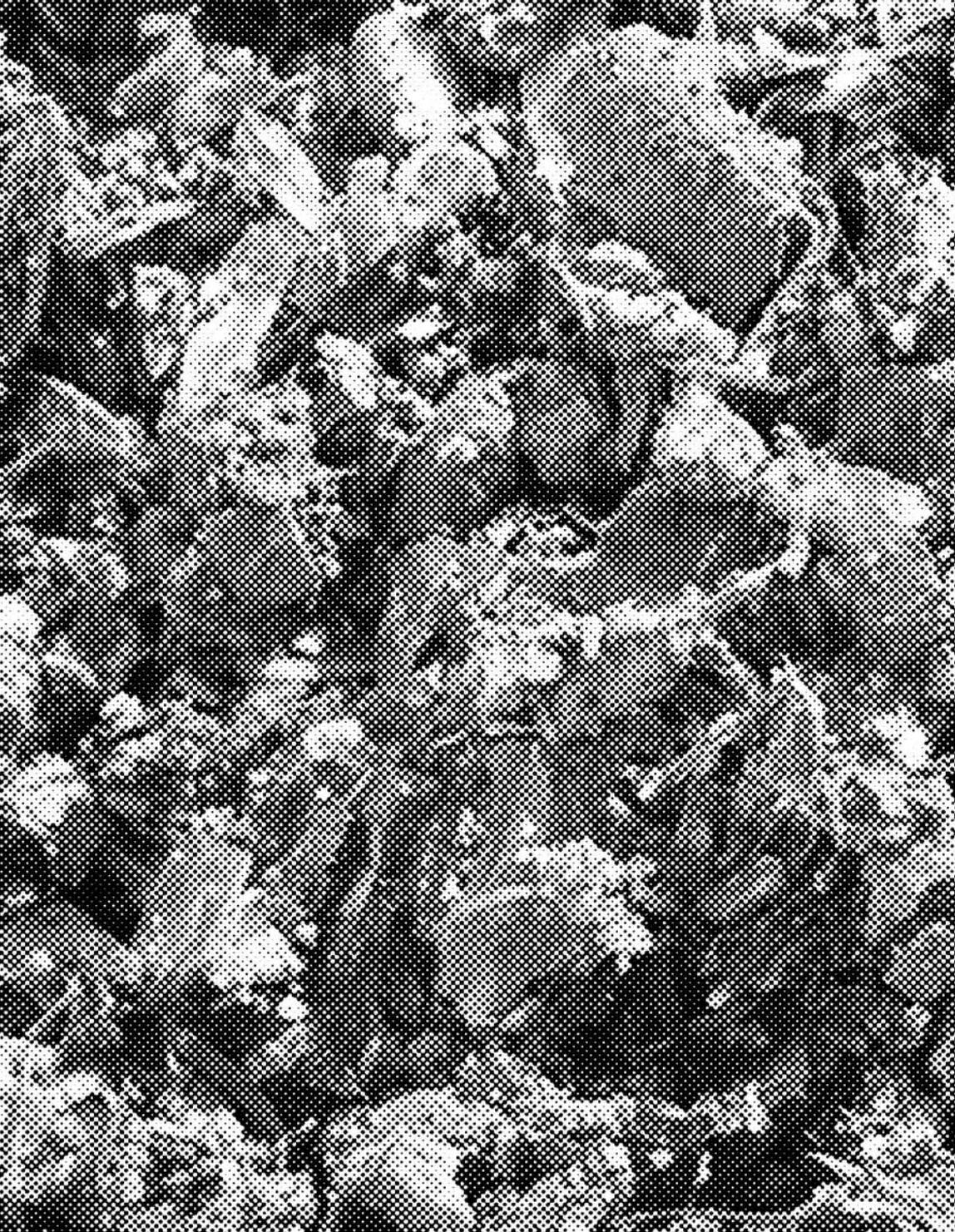
- 5.1. Ensayos de biometanización de FORSU en reactores discontinuos termofílico y mesofílico .125
 - 5.1.1. Objetivos .125
 - 5.1.2. Material y Métodos .125
 - 5.1.2.1. Etapas experimentales .125
 - 5.1.2.2. Caracterización de los residuos .126
 - 5.1.2.3. Equipos empleados .126
 - 5.1.3. Estudios de biometanización seca de FORSU en régimen mesofílico y termofílico .127
 - 5.1.3.1. Caracterización del proceso mesofílico: estudio del efecto de la concentración de sólidos .127
 - 5.1.3.1.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso .128
 - pH .128
 - Demanda Química de Oxígeno soluble (DQO) .129
 - Ácidos Grasos Volátiles (AGV) y Acidez Total .130
 - Relación acidez/alcalinidad .132
 - Producción diaria biogás .133
 - Composición de biogás .135
 - 5.1.3.1.2. Caracterización cinética del proceso .136
 - Ajuste del Carbono Orgánico Disuelto (COD) .136
 - Ajuste de la producción de metano .138
 - Análisis de los resultados de la modelización cinética .140
 - 5.1.3.1.3. Comparación de los resultados obtenidos en reactores anaerobios mesofílicos con distinto contenido en sólidos .143
 - 5.1.3.2. Comparación del proceso de digestión anaerobia mesofílica y termofílica en régimen discontinuo .145

- 5.1.3.2.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso .147
 - pH .147
 - Acidez total y alcalinidad .148
 - Producción diaria de biogás, acumulada de metano y composición de biogás .149
- 5.1.3.2.2. Caracterización cinética del proceso .150
 - Ajuste del Carbono Orgánico Disuelto (COD) .150
 - Ajuste de la producción de metano .152
 - Análisis de los resultados de la modelización cinética .153
- 5.1.3.2.3. Comparación de los resultados obtenidos en reactores anaerobios discontinuos bajo distinto rango de temperatura, mesofílico y termofílico .156
- 5.2. Ensayos de biometanización de FORSU en reactores anaerobios discontinuos en fases de temperatura .159
 - 5.2.1. Objetivos .159
 - 5.2.2. Material y Métodos .160
 - 5.2.2.1. Etapas experimentales .160
 - 5.2.2.2. Caracterización de los residuos .160
 - 5.2.2.3. Equipo empleado .161
 - 5.2.3. Estudios de biometanización seca de FORSU en fases de temperatura: termofílico-mesofílico .161
 - 5.2.3.1. Análisis del periodo hidrólisis-acidogénesis del reactor termofílico en una sola fase .162
 - 5.2.3.2. Estudios preliminares del proceso DAFT en discontinuo .163
 - 5.2.3.2.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso .163
 - Carbono Orgánico Disuelto (COD) .164
 - Relación acidez/alcalinidad .164
 - Metano acumulado .166
 - 5.2.3.2.2. Análisis de los resultados preliminares del proceso DAFT discontinuo .167
 - 5.2.3.3. Estudios para la optimización del proceso DAFT en discontinuo .168
 - 5.2.3.3.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso .168
 - pH .168
 - Carbono Orgánico Disuelto (COD) .169
 - Acidez Total .170
 - Relación acidez/alcalinidad .171
 - Producción diaria de biogás .172
 - 5.2.3.3.2. Caracterización cinética del proceso .173
 - Ajuste de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) .173
 - Ajuste de la producción de metano .174
 - Análisis de los resultados de la modelización cinética .176
 - 5.2.3.3.3. Análisis de los resultados de optimización del tiempo en termofílico en el proceso DAFT discontinuo .177
- 5.3. Ensayos de biometanización de FORSU en operación semicontinua y régimen mesofílico y termofílico .180

5.3.1. Objetivos	.180
5.3.2. Material y Métodos	.181
5.3.2.1. Etapas experimentales	.181
5.3.2.2. Caracterización de los residuos	.181
5.3.2.3. Equipo empleado	.183
5.3.3. Estudios de biometanización seca termofílica y mesofílica de FORSU en semicontinuo	.183
5.3.3.1. Seguimiento de los parámetros característicos del proceso semicontinuo en el reactor mesofílico bajo diferentes TRS	.183
• pH	.184
• Acidez Total	.185
• Relación acidez/alcalinidad	.186
• Carbono Orgánico Disuelto (COD)	.186
• Producción diaria de biogás	.187
• Metano acumulado	.188
5.3.3.2. Seguimiento de los parámetros característicos del proceso semicontinuo en el reactor termofílico bajo diferentes TRS	.189
• pH	.190
• Relación acidez/alcalinidad	.190
• Carbono Orgánico Disuelto (COD)	.191
• Producción diaria de biogás	.192
• Metano acumulado	.192
5.3.3.3. Análisis conjunto de los procesos semicontinuos, mesofílico y termofílico bajo diferentes TRS	.194
5.4. Ensayos para la optimización de la digestión anaerobia semicontinua de FORSU en fases de temperatura	.200
5.4.1. Objetivos	.200
5.4.2. Material y Métodos	.201
5.4.2.1. Etapas experimentales	.201
5.4.2.2. Caracterización de los residuos	.202
5.4.2.3. Equipo empleado	.202
5.4.3. Estudios de digestión anaerobia semicontinua de FORSU en fases de temperatura	.203
5.4.3.1. Estudio y análisis de las principales variables implicadas en el proceso en fases de temperatura	.203
• pH	.204
• Acidez Total	.204
• Relación acidez/alcalinidad	.206
• Carbono Orgánico Disuelto (COD)	.207
• Demanda Química de Oxígeno (DQO)	.207
• Producción diaria de biogás y metano acumulado	.208
5.4.3.2. Estudio del sistema global en fases de temperatura (análisis de caja negra)	.211
5.4.3.3. Comparación de los sistemas en fases de temperatura con los sistemas individuales en rango mesofílico y en rango termofílico	.213

6. Conclusiones .219

7. Bibliografía .225



1. Resumen

La generación de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) es una de las principales problemáticas ambientales en la sociedad actual. Los graves impactos ambientales que provoca, conlleva la propuesta de medidas de gestión que permitan minimizar dicho impacto negativo. En este sentido, las últimas medidas legislativas adoptadas proponen la valorización biológica de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos, gracias a su alto contenido en materia orgánica (entorno al 44%), frente a su deposición en vertederos. Entre los tratamientos biológicos propuestos destaca la biometanización.

La digestión anaerobia o biometanización es una tecnología que permite la valorización energética de residuos orgánicos. El proceso genera un biogás enriquecido en metano y un residuo estabilizado biológicamente, que puede ser utilizado como enmienda orgánica en terrenos agrícolas

Uno de los parámetros fundamentales en el proceso de biometanización es la temperatura. En general, los procesos se desarrollan en rango mesofílico (30-37°C) y en rango termofílico (50-57°C), cada uno de ellos presenta ventajas e inconvenientes. Con el fin de aunar las ventajas de ambos rangos, se ha planteado el uso de un sistema en Fases de Temperatura, especialmente en el tratamiento de lodos de EDAR.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio para la optimización de la digestión anaerobia, con alto contenido en sólidos, en fases de temperatura en el tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU). El proceso consiste en una etapa de degradación inicial del residuo en termofílico (55°C) y la degradación final en mesofílico (35°C). Con esta configuración se consiguen mayores velocidades de la etapa limitante, la hidrólisis, junto con una mayor higienización del efluente, aspecto a considerar para un posible uso agronómico. Además, se alcanzan mayores tasas de degradación de los ácidos grasos volátiles y, en consecuencia, mayores tasas de degradación del residuo, con menores costes energéticos.

El proceso en fases de temperatura ha mostrado ser viable con residuos que tienen alto contenido en sólidos y alta heterogeneidad, como es la FORSU y competitivo frente a los tratamientos individuales mesofílico y termofílico, pues en similares tiempos de retención, el proceso en fases resulta más eficaz en cuanto a depuración del contenido orgánico del residuo y a la producción de metano, susceptible de una valorización energética más eficaz.



2. Objetivos

El objetivo central de este trabajo de investigación es optimizar la digestión anaerobia seca de FORSU en reactores tipo tanque agitado en fases de temperatura. Este objetivo general puede desglosarse en los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar la degradación anaerobia mesofílica y termofílica de la FORSU operando en discontinuo a escala de laboratorio.

Para alcanzar este objetivo se parte de la experiencia de los estudios previos desarrollados por el grupo de investigación sobre degradación anaerobia termofílica de FORSU y otros residuos y la degradación mesofílica de vinazas de vino y lodos de depuradora.

Como ha quedado expuesto en trabajos previos, los lodos digeridos de EDAR en rango mesofílico han mostrado ser un inóculo efectivo para el arranque del proceso tanto mesofílico como termofílico de degradación de lodos de EDAR y de otros residuos como la FORSU. En el presente trabajo se va a ensayar el arranque de reactores anaerobios en régimen mesofílico y termofílico. Además, se estudiará el efecto de la concentración de sólidos sobre el proceso de digestión anaerobia seca y se comparará la evolución del proceso de la digestión anaerobia seca de la FORSU en los dos rangos de temperatura, termofílico y mesofílico.

En este punto se plantean las siguientes etapas experimentales:

- a. Estudio del efecto de la concentración en ST en la degradación anaerobia mesofílica de FORSU.
- b. Estudio comparativo del proceso de digestión anaerobio mesofílico y termofílico de FORSU con el mismo contenido en ST.

2. Estudiar la degradación anaerobia discontinua de la FORSU en fases de temperatura termofílica-mesofílica a escala de laboratorio.

Teniendo en cuenta las ventajas descritas en la bibliografía por diferentes autores de los tratamientos secuenciales en fases de temperatura frente a los tratamientos anaerobios individuales termofílico y mesofílico, se desarrolla un estudio comparativo de la citada alternativa frente a los tratamientos individualizados. A partir de los resultados previos obtenidos en el apartado anterior se diseñan estudios preliminares de digestión en fases de temperatura con FORSU: se estudia la degradación secuencial de FORSU en régimen discontinuo y rango

termofílico (durante diferentes períodos de tiempo) y la posterior degradación del efluente en condiciones mesofílicas. Este estudio va a informar sobre los tiempos más adecuados de degradación en cada fase del proceso que permitan alcanzar una determinada reducción de materia orgánica y productividad de biogás.

Para ello se procederá a desarrollar las siguientes etapas experimentales:

- a. Estudio preliminar de la degradación anaerobia en fases de temperatura y régimen discontinuo.
- b. Estudio de optimización de los mejores tiempos obtenidos en el apartado c), para determinar el tiempo óptimo de degradación en termofílico.

3. Estudiar la degradación anaerobia mesofílica y termofílica de la FORSU en régimen de alimentación semicontinuo a escala de laboratorio bajo diferentes Tiempos de Retención de Sólidos (TRS).

Para cumplir con este objetivo se desarrollan estudios de digestión de FORSU en régimen semicontinuo y bajo los rangos de temperatura termofílico y mesofílico. Se aplicarán tiempos de retención considerados como óptimos en estudios previos del Grupo de Investigación y en la bibliografía. Una vez estabilizados los sistemas a los TRS óptimos, se disminuirá gradualmente el TRS incrementando la carga orgánica hasta provocar la inestabilidad de los mismos. Esto permitirá determinar la máxima carga orgánica que es capaz de asumir cada sistema de forma individual. Posteriormente se procederá al acoplamiento del proceso en fases de temperatura.

Para dar cumplimiento a este objetivo se procederá al estudio de la digestión anaerobia semicontinua de FORSU en termofílico y mesofílico bajo diferentes Tiempos de Retención de Sólidos (TRS).

4. Estudiar la degradación anaerobia semicontinua de la FORSU en fases de temperatura termofílica-mesofílica a escala de laboratorio.

Estudios previos realizados en el grupo de investigación en el que se enmarca esta memoria han demostrado la viabilidad del proceso anaerobio en condiciones termofílicas. Algunos de estos estudios se realizaron utilizando una modificación de la tecnología SEBAC

(Sequential Batch Anaerobic Composting), operando en discontinuo y en rango termofílico. También se han llevado a cabo estudios en semicontinuo con FORSU sintética e industrial en rango termofílico, haciendo hincapié en el efecto del pretratamiento de la materia orgánica alimentada al sistema. En base a los resultados previos, en este trabajo se estudiarán nuevas condiciones de operación: reactores de tanque agitado operando en régimen semicontinuo y con una secuencia de temperaturas termofílica/mesofílica. Una vez alcanzadas las máximas cargas orgánicas aplicables a cada reactor en el estudio anterior, se pretende caracterizar el proceso de digestión anaerobia de la FORSU mediante el sistema en fases de temperatura (el efluente del reactor termofílico será la alimentación del mesofílico). Con esta información se podrán determinar los TRS óptimos de operación en cada etapa del proceso y, de este modo, establecer las correspondientes comparaciones operativas con los sistemas individuales termofílico y mesofílico operando a TRS similares a los establecidos en el sistema en fases.

En este apartado se va a proceder a al estudio de la digestión anaerobia semicontinua de FORSU en fases de temperatura.

Acrónimos

AGV	Ácidos Grasos Volátiles
CE	Comunidad Europea
CEE	Comunidad Económica Europea
CID	Carbono Inorgánico Disuelto
COD	Carbono Orgánico Disuelto
DAFT	Digestión anaerobia en fases de temperatura
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRANCO	Compostaje Anaerobio Seco (<i>Dry Anaerobic Composting</i>)
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
FORSU	Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos
INE	Instituto Nacional de Estadística
MBT	Tratamiento Mecánico Biológico (<i>Mechanical-Biological Treatment</i>)
MCyT	Ministerio de Ciencia y Tecnología
MEC	Ministerio de Educación y Ciencia
OMS	Organización Mundial de la Salud
PCI	Poder Calorífico Inferior
PNIR	Plan Nacional de Integrado de Residuos
PNRU	Plan Nacional de Residuos Urbanos
RD	Real Decreto
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
RU	Residuos Urbanos
SEBAC	Compostaje Anaerobio Secuencial Discontinuo (<i>Sequential Batch Anaerobic Composting</i>)
ST	Sólidos Totales
SV	Sólidos Volátiles
THR	Tiempo Hidráulico de Retención
TR	Tiempo de Retención
TRS	Tiempo de Retención de Sólidos



3. Antecedentes

3.1. La generación de residuos: una problemática de actualidad

El medio ambiente es la fuente de recursos naturales, materias primas y energía necesarios para alcanzar el desarrollo humano. No obstante, hay que buscar un desarrollo acompasado a la capacidad del ambiente en cuanto a suministro de materias primas y a la asimilación de residuos. Así, en el artículo 3 de la Declaración nacida de La Conferencia de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo celebrada en Río de Janeiro en 1992 se acuñó el término de **desarrollo sostenible**: “el derecho al desarrollo ha de concretarse de tal modo que se satisfagan de igual manera las necesidades de desarrollo y medio ambiente de las actuales y futuras generaciones”. Además, el Sexto Programa de Acción de la Comunidad Europea en materia de Medio Ambiente, para el período 2001-2010, incluye distintas estrategias sobre el uso sostenible de los recursos naturales.

El crecimiento económico futuro, supone una amenaza para el planeta en cuanto a suministro de materias primas y asimilación de residuos. Por ello, se pretende que en los procesos productivos se obtengan la mayor cantidad y calidad de productos, utilizando menos recursos y generando menos residuos. La prevención en la producción de los desechos, su reciclado y aprovechamiento, se convierten en objetivos fundamentales en la gestión de los residuos. De hecho en el ámbito español, el Plan Nacional Integrado de Residuos para el periodo 2008-2015 (PNIR 2008-2015), aprobado por el Consejo de Ministros el 26 de febrero de 2009, tiene como finalidad promover una política adecuada en la gestión de los residuos, disminuyendo su generación e impulsando un correcto tratamiento de los mismos: prevención, reutilización, reciclaje, valorización y eliminación. Asimismo persigue la implicación de todas las Administraciones públicas, consumidores y usuarios, con objeto de que asuman sus respectivas cuotas de responsabilidad, impulsando la creación de infraestructuras que garanticen este correcto tratamiento y gestión de los residuos en los lugares más próximos a su generación.

Algunas de las principales fuentes de contaminación por residuos domésticos en las ciudades son el incremento demográfico en los centros urbanos, la utilización de bienes materiales de poca vida útil y el uso cada vez más generalizado de envases sin retorno, fabricados con materiales no degradables. Además, cada vez más en estos residuos aparecen fracciones de materiales inertes (plásticos, metales, vidrio,...) así como distintos contaminantes químicos (metales pesados,

productos fitotóxicos, etc.). De esta manera, resulta más complicada la reintroducción en la cadena productiva de los residuos orgánicos con aprovechamiento agrario.

El enterramiento en vertederos controlados, la incineración y el reciclaje y valorización de los residuos son las medidas más comunes. En este sentido, los vertederos han sido el método más económico y rápido de gestión de la creciente generación de RSU. Sin embargo, el concepto de desarrollo sostenible está en oposición a la utilización como vía única o principal de gestión de residuos urbanos de esta alternativa de gestión. Además, en las sociedades desarrolladas se está extendiendo la concienciación ambiental hacia la eliminación de residuos vía vertedero, promoviendo alternativas más sostenibles como el reciclaje. De hecho, el PNIR 2008-2015, establece una reducción del depósito en vertedero de los Residuos Municipales Biodegradables (RMB), de manera que la cantidad máxima permitida para su vertido debe reducirse al 25% (en 2006), al 50% (en 2009) ó al 35% (2016) con respecto a la cantidad que se vertió en 1995.

3.1.1. Situación actual de la producción de RSU

El I Plan Nacional de Residuos Urbanos (PNRU, 2000-2006), situaba la generación de Residuos Urbanos (RU) en 17,2 millones de toneladas (dato del año 1996); el informe del Instituto Nacional de Estadística (octubre de 2004) indicaba una generación de 24,0 millones de toneladas para el año 2002; y el PNIR 2008-2015 sitúa la generación de RU en 22,7 millones de toneladas en el año 2004. El 14% de los RU procede de contenedores específicos en puntos limpios y el 86% es recogido de forma mezclada. Estas cifras ponen de manifiesto que los programas de prevención y recogida selectiva comienzan a ser efectivos en los últimos años (INE, 2002).

Según se recogía en la versión preliminar del PNIR 2008-2015, en el Anexo I que correspondía al II Plan Nacional de Residuos Urbanos (2008-2015) la producción media, en 2004, por habitante y día fue 1,447 kg/hab/día. Además, la generación de residuos no tiene una distribución uniforme en el territorio nacional: las tasas más bajas se producen en Galicia con 0,910 kg por habitante y día y las más altas en Baleares y Canarias con 2,020 y 2,010 kg por habitante y día.

Concretamente en el caso de la comunidad andaluza, se ha incrementado significativamente la producción de residuos urbanos por habitante y año entre 1987 y 2004 (Consejería de Medio Ambiente

de la Junta de Andalucía, 2004). La producción media de residuos en el año 1996 fue de 1,13 kg/hab/día (I PNRU 2000-2006), y ascendió hasta 1,780 kg por habitante y día y representando el 18,90% de la producción total en los años 2004-2005 (Versión preliminar del PNIR 2008-2015, Anexo I).

En estudios recientes realizados por la Universidad de Cádiz dentro del “Plan de Calidad ambiental del Campo de Gibraltar” se han obtenido ratios de generación de 1,73 kg por habitante y día en 2003 en la Bahía de Algeciras (Quiroga y Álvarez- Gallego, 2003).

3.1.2. Características generales de los RSU

La cantidad de residuos sólidos urbanos producidos en una ciudad depende esencialmente de factores tales como el hábitat, nivel de vida y costumbres de la población, época del año, movimiento estacional, clima, nuevos métodos de acondicionamiento de mercancías, tipologías de envases y embalajes, etc. (Costa y cols., 1991).

En función de su origen, los diferentes tipos de residuos urbanos, se pueden agrupar de la siguiente forma (Tchobanoglous, 1994):

- **Residuos domésticos o domiciliarios:** Son los residuos producidos en las viviendas que suelen incluir restos de comida, papel, cartón, plásticos, textiles, cuero, madera, vidrio, latas y otros elementos comunes de la actividad de consumo residencial. En este grupo también pueden incluirse los residuos que tienen servicios especiales de recogida como los artículos voluminosos, electrodomésticos, baterías, etc.
- **Residuos comerciales:** Son los constituidos por los residuos de actividades relacionadas con los servicios empresariales a la comunidad como tiendas, restaurantes, mercado, edificios de oficinas, hoteles, imprentas, gasolineras, talleres mecánicos, etc.
- **Residuos institucionales:** Se trata de los residuos generados en centros públicos como escuelas, hospitales, cárceles, centros gubernamentales y de la misma naturaleza que los anteriores.
- **Residuos de construcciones y demolición:** Son los residuos que proceden de actividades de construcción, reparación, derribos, etc. y se componen en su mayoría de fragmentos de acero, hormigón, cerámicas, madera, etc.
- **Servicios municipales** (excluyendo plantas de tratamiento): Son los originados en la limpieza de calles, paisajismo, limpieza de cuencas, parques, plazas y zonas de recreo. Una fracción

importante, incluida en este tipo de residuos, son los restos vegetales.

- **Plantas de tratamiento:** Son los residuos que derivan de plantas de tratamiento de aguas potables y residuales y procesos de tratamiento industrial. Están compuestos principalmente por fangos de depuración.
- **Residuos industriales:** Son los residuos que se generan en actividades industriales como la construcción, fabricación ligera y pesada, refinerías, plantas químicas, centrales térmicas, etc.

Los residuos en los que se centra este trabajo son los **Residuos Domésticos** o **Urbanos (RU)** y que en general se conocen como **Residuos Sólidos Urbanos (RSU)** y aquellos que aunque pudieran tener un origen comercial o industrial sean asimilables a este tipo y hayan sido objeto de un mismo modelo de gestión en su recogida. Se excluyen específicamente los residuos especiales (voluminosos, electrodomésticos, baterías, etc.) que poseen un circuito de recogida diferenciado.

Para realizar una adecuada gestión y tratamiento de los residuos, es necesario conocer algunas de las propiedades de los mismos. Los residuos urbanos han sido caracterizados en cuanto a las propiedades físicas como las propiedades químicas. Dentro de las propiedades físicas de los residuos sólidos urbanos, destacan las siguientes:

- **Humedad.** Oscila alrededor del 40% en peso, con un margen que puede situarse entre el 25 y el 60%. La máxima aportación de humedad la proporcionan las fracciones orgánicas, y la mínima, las fracciones inorgánicas.
- **Peso específico o densidad.** Es un dato fundamental para dimensionar los recipientes de recogida. En los contenedores de residuos urbanos, la densidad oscila entre 0,1 y 0,3 kg/L, mientras que en los camiones compactadores puede alcanzarse la cifra de 0,6 kg/L.
- **Granulometría.** Es necesario conocer el tamaño de los componentes de los RSU para el dimensionado de los procesos mecánicos de separación y, en concreto, para definir cribas, trómeles y elementos similares que basan su separación exclusivamente en el tamaño. En concreto, en una primera fase, la luz de paso más utilizada en los equipos de separación de materia orgánica suele ser de 80 mm. En ocasiones se realiza un segundo cribado por luces de paso más pequeñas, de 30 mm o 15 mm, según la posterior valorización de las distintas fracciones.

Algunas de las propiedades químicas de los RU son factores condicionantes para determinados procesos de recuperación y tratamiento final. Entre las propiedades químicas más importantes destacan:

- **Composición química.** Los RSU tienen una composición química muy variada, debido a la heterogeneidad de los materiales que lo componen. Especial cuidado hay que tener con los metales pesados, de cara a estudiar su aplicabilidad como enmienda orgánica.
- **Poder energético.** En general, el poder calorífico de los RSU sin seleccionar está comprendido entre 1.500 y 2.200 kcal/kg.
- **Relación C/N.** Es un parámetro que presenta una alta variabilidad dependiendo fundamentalmente de la fracción papel-cartón que contenga el residuo, que hace que dicha relación aumente. Como valor óptimo para la valorización biológica adecuada se considera el rango 20-35. En países desarrollados tiene valores superiores a 34, mientras que en los demás es inferior a 28.

Un estudio de fraccionamiento de RSU (Kiely, 1999) estableció dos fracciones principales: una parte orgánica y otra inorgánica. Dentro de cada una se pueden distinguir diferentes elementos:

- Residuos orgánicos:
 - Alimentos putrescibles: Constituidos por los restos de comidas.
 - Papel y cartón: en sus múltiples presentaciones y variaciones.
 - Plásticos: Polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE), Cloruro de Polivinilo (PVC), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Polietileno Tereftalato (PETE) y otros plásticos multicapa.
 - Ropas y telas: Productos textiles, alfombras, gomas, pieles.
 - Residuos de jardín: Restos de poda y follaje.
 - Madera: Fragmentos, serrín, etc.
 - Otros restos orgánicos: Huesos, cueros, etc.
- Residuos inorgánicos:
 - Vidrio: Tanto incoloros como coloreados.
 - Metales: Latas, metales ferrosos y no ferrosos, piezas de aluminio.
 - Tierra y cenizas: Tierras, sólidos de desbaste, piedras, ladrillos y cenizas.
 - Otros no clasificados.

En el Anexo I de la versión preliminar del PNIR 2008-2015, se recoge la composición media de los Residuos Urbanos en España, en datos de 2004 (Tabla 1). Se puede apreciar que el componente principal de

los residuos es la materia orgánica, con una proporción de un 44%, conocida como FORSU (Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos) y puede ser objeto de tratamientos biológicos para la obtención de productos valorizables como el compost y el biogás.

Componente	Composición media (%)
Materia orgánica	44
Papel-cartón	21
Plástico	10,6
Vidrio	7
Metales férricos	3,4
Metales no férricos	0,7
Maderas	1
Otros	12,3
Total	100

Tabla 1: Composición de los Residuos Urbanos en España.

Fuente: Versión Preliminar PNIR (2007-2015) – Anexo I (II PNIR)

En este trabajo de investigación se estudia la valorización de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) procedente de sistemas de gestión que no cuentan con separación en origen ni recogida selectiva, por lo que es común encontrar otras fracciones residuales de vidrio, cartón, madera, metales, etc., que dificultan la valorización energética y agronómica de la FORSU.

El destino mayoritario de los RSU en Andalucía durante el año 2004 fue el compostaje, seguido del depósito en vertedero controlado (Figura 1), según datos de la Consejería de Medio Ambiente de 2005. En cuanto a su composición, casi la mitad de los RSU es fracción orgánica, lo que posibilita una valorización agronómica y/o energética. Aproximadamente una quinta parte es papel y cartón y un 12% es material plástico. En menor concentración hay vidrio, metales y textil (Figura 2).

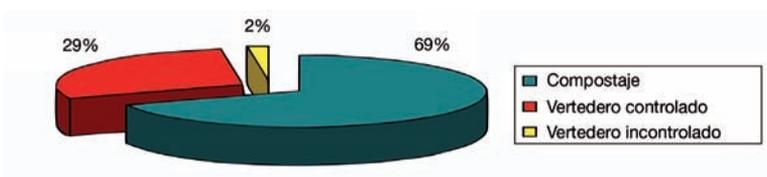


Fig 1. Destino de los RSU en Andalucía (Fuente: Consejería de Medio Ambiente, 2005)

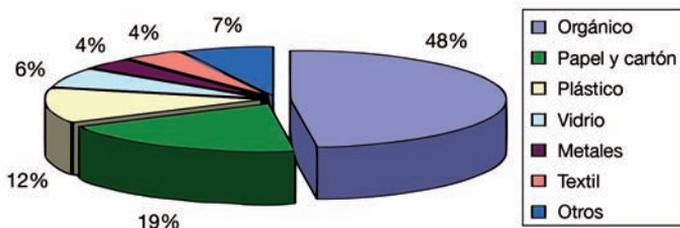


Fig 2. Composición de los RSU en Andalucía (Fuente: Consejería de Medio Ambiente, 2005)

Los estudios llevados a cabo sobre los RSU muestran que la composición de los mismos varía con el poder adquisitivo de la sociedad. Cuanto más desarrollada está, mayor es la tendencia a consumir los bienes elaborados reduciendo la fracción orgánica e incrementando las fracciones complementarias de vidrio, papel, cartón y plásticos.

Los objetivos establecidos en la sociedad actual en lo relativo a RSU se centran en la importancia de llevar a cabo un tratamiento respetuoso con el medio ambiente y que permita la valorización de las diferentes fracciones de los mismos. En este sentido, la FORSU ha mostrado ser un residuo adecuado para el tratamiento mediante procesos biológicos entre los que se encuentra la biometanización, fomentándose dicho tratamiento sobre FORSU procedente de un sistema con separación en origen (PNIR 2008-2015).

3.1.3. Legislación aplicable

La creciente generación de los RU, motivada principalmente por los hábitos de consumo y de vida actuales de la sociedad ha promovido iniciativas desde la Unión Europea (Tabla 2), el gobierno español (Tabla 3), las comunidades autónomas (Tabla 4) e incluso desde los propios Ayuntamientos, con el objetivo de controlar y reducir el consumo de bienes que, al final de su vida útil, son convertidos en desechos (García-Ramos, 1998).

Normativa	Legislación	Principios y objetivos
Unión Europea	Directiva 1975/442/CEE, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos	Norma marco que sirve de base al desarrollo de las posteriores normativas europeas y nacionales.
	Directiva 1991/156/CEE, de 18 de marzo de 1991	Norma común para los residuos (generales y peligrosos), que podrá ser completada con una regulación específica
	Directiva 1994/62/CE, de 20 de diciembre de 1994	Envases y residuos de envases
	Directiva 1996/61/CE, de 24 de septiembre de 1996.	Prevención y control integrados de la contaminación (IPPC)
	Resolución del Consejo de 24 de febrero de 1997.	Estrategia Comunitaria de Gestión de Residuos
	Directiva del Consejo 1999/31/CE relativa al Vertido de Residuos	Limitar el vertido de determinados residuos, con especial mención de los RSU biodegradables. Regulación de vertederos.
	Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo de 4 de diciembre de 2000.	Incineración de residuos.
	Decisión 2001/118/CE de la Comisión, de 16 de enero de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE	Lista de residuos
	Decisión 2001/573/CE del Consejo de 23 de julio de 2001 por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE de la Comisión	Lista de residuos
	Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero	Operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos
	Reglamento (CE) No 1013/2006 del Parlamento y del Consejo, de 14 de junio.	Traslados de residuos
	Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo 2006/12/CE de 5 de abril de 2006 relativa a los residuos	Fomentar la valorización de residuos mediante reciclado, recuperación o la utilización de los residuos como fuente de energía.
Resolución del Parlamento 2009/C66E/05, de 12 de marzo de 2008, sobre la agricultura sostenible y el biogás.	Relativa al desarrollo de la producción de biogás y la revalorización agronómica de los residuos orgánicos.	

Tabla 2: Legislación europea aplicable a residuos

Normativa	Legislación	Principios y objetivos
Nacional	Ley 42/1975, de 19 de diciembre	Sobre recogida y tratamiento de los desechos y residuos sólidos urbanos
	Ley 11/97, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases, que transpone la Directiva 94/62/CE	Establece los principios de prevención, reutilización y reciclado de los envases y residuos de envases y establece los sistemas de recogida selectiva
	Ley 10/98, de 21 de abril, de Residuos, que transpone la Directiva 91/156/CEE	Concepto de Residuo Urbano y marca competencias en gestión de los mismos
	RD 782/1998, de 30 de abril	Desarrollo y ejecución de la Ley 11/97 de Envases y Residuos de Envases.
	RD 1378/1999, de 27 de agosto	Gestión de los policlorobifenilos y aparatos que los contengan
	RD 1481/2001 de 27 de diciembre, que traspone de la Directiva 1999/31/CE	Regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero
	RD 1383/2002 de 20 de diciembre	Gestión de vehículos al final de su vida útil
	RD 653/2003 de 30 de mayo, que traspone de la 2000/76/CE	Incineración de residuos
	RD 9/2005, de 14 de enero	Contaminación de suelos
	RD 208/2005, de 25 de febrero	Aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos
	RD 1619/2005, de 30 de diciembre	Gestión de neumáticos fuera de uso
	RD 256/2006 de 3 de marzo, que modifica el RD 782/1998	Revisa los objetivos de reciclado y valorización establecidos en la Ley 11/1997
	RD 228/2006, de 24 de febrero, que modifica el RD 1378/1999	Eliminación y gestión de los PCB's, PCT's y aparatos que los contengan
	Plan Nacional de Residuos Urbanos 2000-2006, (7 de enero de 2000)	Políticas de reutilización y reciclaje de la gestión y tratamiento de RU
	Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015, (26 de febrero de 2009)	Incorpora la estrategia de Reducción de Vertido de Residuos Biodegradables con el fin de reducir la emisión de gases de efecto invernadero

Tabla 3: Legislación española aplicable a residuos

Normativa	Legislación	Principios y objetivos
Regional	Ley 7/1994 de 18 de mayo, de Protección Ambiental	Necesidad de actuar en la gestión de residuos con la intervención de las administraciones autonómicas y locales.
	Decreto 283/1995 de 21 de noviembre	Gestión de residuos, la reducción de la producción, y el fomento del reciclaje y reutilización cuando sean posibles
	Decreto 218 de 26 de octubre de 1999, por el que se aprueba el Plan Director Territorial de Residuos Urbanos de Andalucía	Gestión de los residuos en la comunidad autónoma y marca el instrumento de apoyo de los entes locales.
	Plan de Medio Ambiente de Andalucía: 2004 – 2010, aprobado el 14 de septiembre de 2004	Figura de planificación integradora, para diseñar la política ambiental de la comunidad autónoma
	LEY 7/2007, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental.	Recoge los instrumentos de prevención y control ambiental aplicables a las actividades que puedan afectar al medio ambiente de la Comunidad andaluza. Además crea la autorización ambiental unificada, que tiene como objetivo prevenir, evitar o reducir las emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo.

Tabla 4: Legislación andaluza aplicable a residuos

La Ley 10/98 de Residuos del 21 de abril tiene por objeto prevenir la producción de residuos, establecer su régimen jurídico de producción y gestión y fomentar, por este orden, su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización.

En ella se definen los residuos urbanos o municipales como “los generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la clasificación de peligrosos y que, por su naturaleza o composición, puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades.

Tendrán también la consideración de residuos urbanos los siguientes:

- Residuos procedentes de la limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas.
- Animales domésticos muertos, así como muebles, enseres y vehículos abandonados.
- Residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria.”

Además, en su Artículo 5, indica que la Administración General del Estado deberá elaborar diferentes Planes Nacionales de Residuos, mediante “la integración de los respectivos Planes Autonómicos, en los que se fijarán los objetivos específicos de reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización y eliminación”. En base a esto, la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente, en colaboración con las Comunidades Autónomas, elaboran y aprueban el 7 de enero de 2000 el Plan Nacional de Residuos Urbanos (PNRU) 2000-2006. El PNRU 2000-2006 adopta el llamado “principio de jerarquía” contemplado en el artículo 1.1 de la Ley 10/1998 y tiene por objeto prevenir la producción de residuos, establecer sus sistemas de gestión y promover, por este orden, su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización.

Como se ha comentado, actualmente está en vigor el Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015 (PNIR, 2008-2015), que es la continuación del anterior Plan y que tiene como objetivo general disminuir la generación de residuos y su toxicidad al tiempo que se incrementen las tasas de reciclaje y valorización en todas sus modalidades. Además, incorpora la **Estrategia de Reducción de Vertido de Residuos Biodegradables** con el fin de disminuir su impacto sobre el entorno. En este sentido se plantea la oportunidad de tratamiento de los RMB mediante las técnicas biológicas, entre las que se encuentra la digestión anaerobia o biometanización. Además, la reducción de vertido de este tipo de residuos puede contribuir a la reducción de gases de efecto invernadero. En este sentido, tiene en cuenta la contribución de los residuos al cambio climático y hace especial hincapié en los objetivos y en las medidas que incidan de forma significativa en la reducción de gases de efecto invernadero.

Entre los objetivos generales del PNIR 2008-2015 se incluyen:

- Modificar la tendencia actual del crecimiento de la generación de residuos.
- Erradicar el vertido ilegal.
- Disminuir el vertido y fomentar de forma eficaz: la prevención y la reutilización, el reciclado de la fracción reciclable, así como otras formas de valorización de la fracción de residuos no reciclable.
- Completar las infraestructuras de tratamiento y mejorar el funcionamiento de las instalaciones existentes.
- Obtener estadísticas fiables en materia de infraestructuras, empresas gestoras y producción y gestión de residuos.
- Evaluar los instrumentos económicos y en particular los fiscales que se han puesto en práctica para promover cambios en los sistemas de gestión existentes. Identificar la conveniencia de su implantación de forma armonizada en todas las Comunidades Autónomas.

En base a la Ley autonómica 7/1994 de Protección Ambiental y a la Ley estatal 10/1998 de Residuos, se aprueba el Plan Director Territorial de Residuos Urbanos de Andalucía, 1999-2008 que constituye el principal instrumento de apoyo para que las entidades locales consigan una gestión de los residuos urbanos lo más correcta posible. Además, contempla la creación de la infraestructura necesaria y recoge distintos principios como la responsabilidad del productor, por la que el productor de los residuos debe asumir los costes derivados de su gestión, y el acceso a la información, por lo que se garantiza la información sobre la gestión de los Residuos Urbanos en la Comunidad Autónoma de Andalucía.

Las definiciones de los objetivos en los que se basa el Plan Director Territorial de Gestión de Residuos Urbanos son:

- **Minimización:** Acciones tendentes a reducir o suprimir la producción de desechos y residuos o que posibiliten el reciclado o la reutilización, hasta niveles económicos y técnicamente factibles.
- **Prevención:** El conjunto de medidas destinadas a evitar la generación de residuos o a conseguir su reducción, o a la de la cantidad de sustancias peligrosas o contaminantes presente en ellos.
- **Aprovechamiento:** Todo proceso industrial cuyo objeto sea la recuperación o transformación de los recursos contenidos en los residuos.

- **Valorización:** Todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos, sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan perjudicar al medio ambiente.
- **Reutilización:** El empleo de un producto usado para el mismo fin para el que fue diseñado originariamente.
- **Reciclado:** Proceso que tiene por objeto la recuperación de forma directa o indirecta de los componentes que contienen los residuos.
- **Compostaje:** Proceso de descomposición biológica de la materia orgánica contenida en los residuos sólidos urbanos en condiciones controladas, transformándose en abono o enmienda orgánica.
- **Eliminación:** Aquellos procedimientos que no impliquen aprovechamiento alguno de los recursos, como el vertido controlado o la incineración sin recuperación de energía y que no causen perjuicios al medio ambiente.

En la recuperación de la materia orgánica de los residuos, el Plan Director Territorial de Gestión de Residuos Urbanos determina como objetivo la obtención de compost o bien la utilización de otros sistemas de valorización, como la biometanización. La Consejería de Medio Ambiente promoverá convenios con las Administraciones para el uso del compost, preferentemente en restauración de suelos degradados.

La provincia de Cádiz dispone de su propio Plan Director Provincial de Residuos Sólidos Urbanos (1997), elaborado por la Junta de Andalucía y que queda integrado en el Plan Director Territorial de Gestión de Residuos Urbanos de Andalucía que contempla la gran mayoría de los principios recogidos en la legislación tanto nacional como europea anterior a la fecha de aprobación del mismo. En él se proyectaron y han sido construidas tres grandes plantas de reciclaje de RU. También la creación de diversas plantas de transferencia que permitan la recepción y transporte de los residuos generados en las diferentes localidades hasta las mencionadas plantas de tratamiento, potenciando la eliminación y recuperación de los actuales vertederos incontrolados dispersos por la provincia.

3.1.4. Sistemas de gestión

En la Conferencia de Río de 1992, la denominada Cumbre de la Tierra, se estableció que la **Gestión de Residuos** debía ser contemplada en un modelo de desarrollo sostenible. Según Tchobanoglous y cols., (1998) la **Gestión del Residuo Urbano** es un conjunto de operaciones

realizadas desde su generación hasta su destino final. Comprende las cuatro fases descritas a continuación (Fernández y Ollay, 1997):

- 1. Pre-recogida:** constituye la primera fase del proceso de gestión en la que los residuos son envasados para su evacuación, donde se utilizan bolsas o sacos desechables, cubos de basura, contenedores de ruedas o de gran capacidad.
- 2. Recogida:** comprende un conjunto de operaciones hasta descargar los residuos en un centro de tratamiento. Los parámetros de operación, tales como rutas, frecuencias de recogida, horarios, equipos y personal, son decisivos en el coste global (60-80%) de la gestión. Esta fase se clasifica como: recogida tradicional (basuras en bolsas plásticas o cubos), recogida hermética (camión recoge de forma automática los contenedores), y recogida neumática.
- 3. Transporte:** Existen distintas formas de realizar el transporte de los RSU, pudiendo realizarse en los propios camiones de recogida o bien utilizando instalaciones intermediarias denominadas estaciones de transferencia en las que se realiza un trasvase y compactación de las basuras.
- 4. Tratamiento:** comprende un conjunto de operaciones destinadas a la eliminación, reducción o aprovechamiento de los recursos que contienen las basuras. Los métodos más utilizados son el vertido controlado, la incineración, el reciclado, el compostaje y más recientemente la biometanización.

Tradicionalmente, en España el modelo de gestión de Residuos Urbanos (RU) predominante ha sido la recogida no selectiva y su posterior eliminación mediante depósito en vertedero. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la aparición de nuevas leyes ha implicado una mayor conciencia ciudadana y de hecho, desde las administraciones competentes se pretende fomentar la separación selectiva de las fracciones de los residuos urbanos susceptibles de valorización y su reintroducción en los mercados de materias primas o de energía. En el caso del reciclado de la fracción orgánica, la calidad del compost obtenido depende fundamentalmente de la eficacia de esta recogida selectiva en origen.

Concretamente en la Comunidad Andaluza, los datos del Plan de Medio Ambiente de Andalucía 2004-2010, indican que en el año 1987, un 58% de los residuos urbanos en Andalucía se eliminaban mediante vertido incontrolado. Actualmente la existencia de estos puntos es absolutamente marginal (3,26%) y está ligada en la mayoría de los casos a la eliminación de escombros y restos de obras menores.

En el periodo 1994-2003 se han clausurado 386 vertederos incontrolados y vertederos que no disponían de garantías suficientes de operación (Informe de Medio ambiente de Andalucía, 2003). Además, se observa que la eliminación de residuos mediante vertido pasa de significar un 72% en el año de referencia 1996 a un 26,3% en el 2006, lo que supone una reducción del 45,7% de la cantidad total de RU vertida. Además el vertido actual va a ajustarse mayoritariamente a lo exigido por la Directiva 99/31/CE de vertido de residuos y su posterior transposición en el RD 1481/2001, mientras que la casi totalidad del 72% vertido en 1996 lo fue en vertederos que no cumplían lo exigido por la citada Directiva.

Con el PNIR 2008-2015, se fijan los siguientes objetivos de reducción de RMB, en porcentaje respecto a los RMB generados en 1995:

- A fecha de 16/07/2006 à 75%
- A fecha de 16/07/2009 à 50%
- A fecha de 16/07/2016 à 35%

El modelo de gestión que se ha implantado a raíz de la normativa emanada en los últimos años cataloga los residuos urbanos como residuos urbanos de origen domiciliario. Éstos deberán ser separados por los productores en, al menos, cuatro fracciones: Fracción orgánica y compostable (FORSU), envases y resto de basuras, recogida selectiva de vidrio y recogida selectiva de papel-cartón. Estas fracciones deben ser gestionadas por los entes locales.

Actualmente, hay un sistema de recogida selectiva de determinadas fracciones de RSU:

- **Vidrio:** El vidrio es un residuo idóneo para ser reutilizado, ya que una de sus cualidades es que no pierde propiedades con el uso. El contenedor es de color verde.
- **Papel-cartón:** El contenedor para recogida de papel es el azul.
- **Envases:** La recogida selectiva de envases incluye distintos plásticos (HDPD, PET, PP, etc.), los bricks y metales (férricos, no férricos y aluminio). Los contenedores son de color amarillo.
- **Materia orgánica:** El contenedor de recogida de la FORSU es de color gris.

En los núcleos urbanos es habitual encontrar Ecopuntos, que son los lugares habilitados por los ayuntamientos para la recogida selectiva de las diferentes fracciones de residuo. Con la recogida selectiva se

pretende conseguir una mayor reutilización y reciclaje de los residuos domiciliarios mediante la implantación de contenedores con una distribución de un mínimo de un contenedor por cada 500 habitantes, tanto para la recogida del papel-cartón como para la recogida del vidrio (PNRU, 2000-2006).

Para la valorización biológica de la FORSU es necesario un tratamiento de separación previo de la fracción inorgánica que la acompaña. La implantación y desarrollo de la recogida selectiva de residuos ha permitido mayor calidad en la obtención de la FORSU y, así, la mejora de las características del efluente de los tratamientos biológicos, tanto el biogás como el compost, pero aún queda mucho por hacer como muestran los datos de composición de fracción orgánica en los RSU, 44% según el anexo I de la versión preliminar del PNIR 2008-2015.

También existen circuitos específicos de recogida de otros residuos como enseres voluminosos, baterías, pilas, electrodomésticos, etc. En la Universidad de Cádiz (UCA) existen los denominados Puntos Verdes, en los que se lleva a cabo la recogida selectiva de papel, envases, vidrio, tinta, pilas y tóner. Además también se efectúa la recogida selectiva de los residuos de los laboratorios, como residuos biológicos, ácidos, bases, vidrios contaminados, jeringas, etc. (Figura 3).

a)



b)



Fig 3. Recogida selectiva de residuos en la UCA: a) Punto Verde, b) Residuos de laboratorio

Las instalaciones de gestión de los Residuos Urbanos para los residuos domiciliarios en Andalucía son las siguientes (PDTRA, 1999):

- **Estaciones de transferencia:** Tienen por objeto facilitar la recogida y concentración de las áreas de gestión de los residuos domiciliarios, al objeto de rentabilizar las instalaciones. En principio y como criterio básico, se recomienda que todo municipio que esté a una distancia superior a 30 km, de un centro de recuperación y compostaje utilice en la recogida de sus residuos las estaciones de transferencia.
- **Plantas de clasificación:** Permiten la correcta gestión de los residuos obtenidos mediante separación domiciliaria, de forma que se realice la recuperación, reciclado y valorización de los residuos constituidos por envases y otros inertes mediante su clasificación por separación manual o mecánica, para su posterior tratamiento.
- **Vertederos controlados:** Entendidos como vertederos de apoyo a las plantas de clasificación y de recuperación y compostaje para la fracción de rechazo generada y acorde a las exigencias del RD 1481/2001.
- **Plantas de recuperación y compostaje:** Estas plantas permitirán el tratamiento de forma diferenciada de la recogida de envases y la fracción orgánica. En las unidades de separación manual y mecánica se obtienen, por una parte, vidrio, papel, cartón, acero, aluminio y plásticos que serán entregados a centros para su posterior recuperación, reciclado y valorización; por otro lado, la materia orgánica se destinará a un tratamiento biológico, preferentemente para la obtención de compost. Los rechazos del proceso son destinados a vertedero controlado. Este es el tipo de Planta de la que se va a obtener la FORSU para llevar a cabo este trabajo. El residuo procede en concreto de la planta de tratamiento de RSU “Las Calandrias”, ubicada en Jerez de la Frontera.
- **Planta de recuperación y compostaje “Las Calandrias”**

El día 4 de abril de 1.997 se firmó, entre la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y el Ayuntamiento de Jerez, un convenio de cooperación para la implantación de un complejo medioambiental en el término municipal de Jerez. La planta se construyó con la finalidad de recibir los residuos de todo el sector al que pertenece Jerez de la Frontera, según el Plan Director Provincial de Gestión de Residuos, comprendiendo toda la zona Norte de la Provincia de Cádiz, abarcando las comarcas de Jerez de la Frontera, costa Noroeste y comarca de la Sierra, además de la población de El Puerto de Santa María, afectando a una población de 480.000 habitantes. La capacidad de la planta es de 80 Tm_{residuos}/hora.

El desglose general del proceso para la línea de tratamiento de Residuos bruto, se describe a continuación (www.aguasdejerez.com):

1. Pesado de los vehículos de recogida municipal y descarga en los fosos de recepción.
2. Transporte desde la zona de recepción hasta los alimentadores que transportan el residuo, por medio de dos puentes grúas.
3. Los residuos son conducidos a la nave de proceso, donde los materiales voluminosos y que podrían dañar el equipo, son separados del resto y acoplados en contenedores, así como, el papel-cartón y vidrio, en un triaje primario. Los envases y embalajes entran en lo que se conoce como Línea de tratamiento de envases y embalajes. Tras el triaje primario para la selección de voluminosos (0,6%), vidrio (2%) y papel-cartón (1,2%), llega un porcentaje del 96,34% de los RSU iniciales al cribado primario.
4. Seguidamente, el residuo entra en el trómel, que es una criba cilíndrica horizontal y giratoria, que selecciona el material por tamaños como máximo de la medida de la luz de paso, en este caso es de 80 mm. Se ha diseñado para que abra las bolsas de residuos mediante unas púas o cuchillos acoplados en su interior. La fracción de menor tamaño cae a través de los agujeros del cilindro, y corresponde con la materia orgánica. Aquí se produce una separación entre la fracción orgánica (FORSU) y la fracción no utilizable para la fabricación del compost. Esta FORSU, que constituye aproximadamente el 50% del material de partida, es la que se ha utilizado en este trabajo de investigación como alimentación de los reactores anaerobios.
5. Tras el cribado en el trómel y la separación de los inorgánicos, la materia orgánica pasa a la etapa de fermentación, mediante un sistema de cintas transportadoras, que permiten llevar la fracción orgánica de cada trómel a ambas mitades del parque de fermentación, haciendo uso de dos cintas reversibles. Previamente, se realiza la separación del férrico (1,48% de los RSU de entrada) contenido en la fracción orgánica, por medio de dos cintas magnéticas situadas antes de la entrada de la nave de fermentación quedando situadas por encima de la FORSU. Los materiales recuperados son transportados hasta la prensa de férricos.
6. Al retirar el férrico de pequeño tamaño, que viene junto a la materia orgánica, se obtiene un precompost y pasa a fermentación (40% de los RSU de entrada). En esta etapa se produce la degradación biológica de la materia orgánica por la acción de microorganismos termofílicos. La masa alcanza altas temperaturas, asegurándose la destrucción de organismos patógenos y posibilitando su valorización agronómica. El proceso de fermentación consiste en volteos periódicos durante 7 semanas.

7. Transcurrida la etapa de fermentación, el compost pasa a la fase de afino, a través de dos trómeles con tamaño de malla de 20 mm aproximadamente. Las fracciones mayores se transportan como rechazo.
8. Una segunda etapa dentro de la fabricación del compost, es la maduración, etapa complementaria de la fermentación. Dura varios meses antes de la venta del producto. El compost se apila en bloques no superiores a 4 metros de altura y que periódicamente son volteadas para favorecer la estabilización del producto (17% del material de partida).
9. La fracción inorgánica separada de la orgánica en el trómel pasa por un triaje secundario mediante cinta transportadora, donde se recuperan manualmente los productos comercializables como, plástico, papel-cartón, y vidrio. Las velocidades de las cintas varían entre 3 y 20 m/min. Del 94% de residuos inertes que llegan al triaje secundario, se obtiene, para reciclado, un 13,4% de papel-cartón, 3,9% de plástico vario, 2,6% de polietileno de alta densidad de color, 2,6% de polietileno de alta densidad claro, 3,1% de PET, 2,7% de vidrio, 5,2% de polietileno de baja densidad y 4,8% de tetra-brik. También se separa el material férrico que se transporta mediante una cinta hasta la prensa de férricos, obteniéndose un 11,75% y un 1,95% de aluminio.
10. El resto del material de las cintas constituye el rechazo que será llevado a través de dos cintas hasta las prensas de rechazo, situadas en las proximidades de la nave de proceso.

3.1.5. Estrategias de tratamiento

En base a la gestión llevada a cabo con los RSU, se pueden establecer diferentes tratamientos para este tipo de residuo: separación y procesamiento, tratamientos térmicos, compostaje y/o biometanización y depósito en vertedero.

Los RSU no seleccionados son biológicamente inestables, pueden ser olorosos, y son esencialmente no útiles (Tchobanoglous, 1994). Así, algunas de las operaciones de procesamiento que se detallan a continuación son necesarias para la aplicación posterior de otras tecnologías de tratamiento.

• Separación y procesamiento

Las operaciones básicas empleadas en la separación y procesamiento son:

- **Reducción de tamaño:** Se utiliza esta operación para procesar materiales para su utilización directa como el caso del compost o como parte de una instalación de recuperación de fracciones valorizables.
- **Separación por tamaño:** Implica la separación de una mezcla de materiales en dos o más porciones mediante el uso de superficies de criba.
- **Separación por densidad:** Se ha aplicado en la separación de RSU triturados en base a dos componentes principales: fracción ligera (papel, plásticos y orgánicos) y fracción pesada (metales y madera entre otros).
- **Separación por campo electromagnético:** Su aplicación directa es la recuperación y separación de metales féreos y no féreos.
- **Compactación:** Su principal objetivo es aumentar la eficacia del almacenamiento y transporte de materiales.
- **Tratamientos térmicos**

Los tratamientos térmicos de residuos se pueden clasificar en base a sus requisitos de oxígeno. Si tiene lugar con un déficit de oxígeno, combustión parcial, parte de la energía almacenada en forma de energía química del material orgánico, quedará liberada como gases de combustión. Este proceso se denomina gasificación. Si la gasificación es destilación seca (calentamiento sin entrada de aire, oxígeno o vapor) el proceso se denomina pirólisis (Kiely, 1999). Por otra parte, la conversión térmica de RSU con exceso de oxígeno se denomina incineración. Los sistemas de pirólisis y gasificación de RSU son minoritarios y no se encuentran tan extendidos como la incineración.

Una de las ventajas de los tratamientos térmicos es la reducción del espacio requerido en comparación con otras tecnologías. El aspecto más problemático es, sin embargo, las emisiones gaseosas generadas. Las incineradoras de RSU vienen siendo cuestionadas principalmente por las emisiones de gases ácidos, metales pesados, PCB's, y sobre todo, por la potencial carcinogenicidad de dioxinas y furanos (Domínguez, 2000).

Por otro lado, la incineración necesita una alta inversión económica, ya que requiere un elevado aporte de energía externa, puesto que estos residuos tienen un poder calorífico bastante bajo. Asimismo, es preciso

prever la posible contaminación derivada de los gases de combustión. El proceso de incineración se efectúa entre 800 y 1.000 °C, por lo que los residuos deben tener un PCI mínimo de 1.000 kcal/kg que permita que el sistema sea autosuficiente térmicamente (Bueno, 1997).

En este sentido, la Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo ha limitado la aplicación de tratamientos térmicos como no deseable cuando otra tecnología de recuperación de materia orgánica sea posible y su campo de aplicación al RSU se va a restringir a situaciones especiales y al aprovechamiento energético de la fracción de rechazo como alternativa a su deposición en vertedero (PNIR 2008-2015).

• Depósito en vertedero

Aunque el método tradicional más utilizado era el confinamiento en vertederos no controlados, el nuevo PNIR (2008-2015), promueve, como se ha comentado, la disminución de esta vía para la gestión de residuos urbanos, fomentando otras estrategias de tratamiento más respetuosas con el medio ambiente. Durante las dos últimas décadas se han desarrollado nuevas prácticas de vertido que incluyen programas de seguimiento de los residuos entrantes, de gases, de lixiviados, etc., con el fin de controlar la contaminación del entorno circundante, especialmente de las aguas subterráneas, las superficiales y de la atmósfera.

Los riesgos para la salud pública debidos a la potencial exposición a agentes patógenos, sustancias tóxicas, y gases, unidos a las molestias derivadas de los malos olores, la migración de gases y de los lixiviados fuera de los límites del vertedero y su liberación al medio ambiente circundante, plantean una serie de importantes cuestiones ambientales entre las que se incluyen la posibilidad de incendios y explosiones, daños a la vegetación, contaminación atmosférica, contribución al efecto invernadero, etc. (El-Fadel y cols., 1997).

La Directiva 1999/31/CE del Consejo traspuesta a través del RD 1481/2001 de 27 de diciembre, clasifica los vertederos en tres categorías: para residuos peligrosos, residuos no peligrosos e inertes. Además, engloba no sólo la explotación sino la clausura y la gestión del vertedero post-clausura.

• Compostaje

El compostaje es el proceso de descomposición biológica prioritario utilizado para la conversión de la fracción orgánica de los RSU a

un material húmico estable de aplicación agrícola. El objetivo es su transformación en un producto orgánico denominado compost que se utiliza como “enmienda” de suelos para la agricultura (Fernández y Ollay, 1997).

En el proceso de elaboración de compost intervienen numerosos y variados microorganismos, en condiciones de humedad adecuadas y con sustratos orgánicos heterogéneos en estado sólido, implicando el paso por una etapa termofílica y una producción temporal de fitotoxinas. Al final se producen productos de degradación, dióxido de carbono, agua y minerales, así como una materia orgánica estabilizada (compost), libre de fitotoxinas, y adecuada para su empleo en agricultura sin que provoque fenómenos adversos. Durante el proceso se pueden diferenciar dos etapas. La primera de ellas está caracterizada por una elevada actividad microbiana y en ella se metabolizan los sustratos fácilmente biodegradables, alcanzándose valores elevados de temperatura. Posteriormente, tiene lugar la fase de estabilización/maduración, durante la cuál desciende la actividad celular, limitándose a reacciones de humificación por policondensación y polimerización, que dan lugar, finalmente, al compost. No obstante, según Gatón (2002) el proceso de compostaje se resume en las siguientes fases:

- **Alimentación:** llegada de residuos a la zona de recepción y almacenamiento para comenzar el sistema de tratamiento.
- **Clasificación:** separación de la fracción orgánica de rechazo.
- **Fermentación:** el proceso metabólico empleado por los diferentes tipos de microorganismos excreta enzimas que hidrolizan y transforman en el exterior los distintos compuestos complejos, para su posterior difusión a través de la membrana y su utilización en el interior celular.
- **Maduración:** el compost se apila en bloques que periódicamente son volteadas para favorecer la estabilización del producto.
- **Afino:** el compost se separa de los componentes inertes para mejorar su calidad.
- **Rechazo:** la fracción de rechazo se lleva a un vertedero controlado o a otros procesos para aprovechamiento de otras fracciones.

Además de los aspectos relacionados con la microbiología los factores que tienen mayor incidencia en este proceso son: tamaño de partícula del residuo, porcentaje de humedad, aireación, temperatura, acidez y alcalinidad. Las principales consideraciones de operación asociadas con la descomposición biológica aerobia de los residuos sólidos son las siguientes:

- **Relación C/N:** que debe situarse en el rango de 25 a 50 para evitar que el N sea limitante o, por el contrario, evitar la formación de amoníaco.
- **Contenido en humedad:** que debe estar en el rango entre 50 y 60% durante el proceso, con un valor óptimo del 55%.
- **Agitación y removido:** previene el secado, aglomeración y canalizaciones en la circulación del aire. La frecuencia de esta operación depende del tipo de operación de compostaje seguido.
- **Agente desaglutinante:** se añade para favorecer la porosidad de la masa a compostar y la circulación de aire en su interior (virutas de madera, materiales plásticos, etc.).

Las primeras instalaciones de compostaje utilizaban el proceso de “apilamiento y volteo” (wind-row). En este proceso la mezcla se coloca en largos apilamientos y, periódicamente, se procede a su removido y mezclado mecánico para introducir aire, que tiene la doble función de suministrar el oxígeno necesario para el proceso y eliminar el exceso de calor generado. No obstante, el principal mecanismo de aireación consiste en el efecto natural tipo “chimenea” a través del apilamiento. Aunque existen otros sistemas (pilas estáticas aireadas y compostaje en reactor) el sistema wind-row sigue utilizándose en muchas instalaciones debido a su bajo coste.

Con las últimas tendencias en recogida selectiva domiciliaria, el proceso de elaboración del compost de calidad a partir de RSU adquiere gran importancia tal y como se ha comentado. Además, el compost obtenido de RSU tiene unos niveles de metales pesados más bajos que los que tiene el compost que se obtiene de lodos de depuradora por lo que resulta una alternativa más aconsejable para la aplicación agrícola (Delgado, 2003). En base a esto, en la Unión Europea se ha planteado una nueva definición de compost en la que se descarta la utilización de fangos de depuradora en su producción. Esta medida conlleva un impulso para la utilización de la fracción orgánica de los RSU para su aplicación agrícola.

En la provincia de Cádiz existe un mercado interesado en el compost de RSU, pues existen grandes explotaciones agrarias ligadas al cultivo de la vid y la remolacha sobre suelos especialmente pobres en materia orgánica y nutrientes. Tal y como se recoge en el Plan Director Provincial de Residuos de Cádiz (1997) fueron proyectadas y construidas, entre 1997 y 2002, tres grandes plantas de compostaje en la Provincia:

- Planta de recuperación y compostaje “Las Calandrias” en Jerez de la Frontera con una capacidad de 183.030 toneladas anuales y una producción de compost de 29.300 toneladas anuales, que

- ha sido detallada anteriormente, por ser la planta de la que se ha obtenido la FORSU para la realización de los estudios que se exponen en este trabajo.
- Planta de recuperación, biometanización y compostaje “Miramundo” en Medina Sidonia con una capacidad de 266.363 toneladas anuales, una producción de compost de 42.618 toneladas anuales y una capacidad de recuperación energética de 7,53 MW anuales.
 - Planta de recuperación y compostaje “Sur de Europa” en Los Barrios con una capacidad de 285.000 toneladas anuales y una producción de compost de 43.000 toneladas anuales.

• Biometanización

Desde hace pocos años se viene utilizando en el sector de tratamiento de residuos orgánicos el término biometanización para referirse a la digestión anaerobia de este tipo de residuos. La biometanización es una tecnología biológica para transformar la materia orgánica en productos finales (CH_4 , CO_2 , H_2O , N_2 , etc.) a través de las complejas reacciones bioquímicas que tienen lugar en un cultivo microbiológico realizado en las adecuadas condiciones ambientales (ausencia de oxígeno atmosférico, adecuado pH y temperatura y suficiente tiempo de retención).

La justificación del empleo de esta técnica es la capacidad que tiene de producir un biogás con alto poder calorífico, y por tanto, con posible aprovechamiento energético. Aunque el compostaje aerobio se está imponiendo como tecnología biológica preferencial en la gestión de FORSU, algunas de las plantas de compostaje que existen en España constan de una unidad de biometanización previa a la unidad de compostaje aerobio.

El proceso de compostaje aerobio requiere una aportación neta de energía. En cambio, la biometanización no sólo no consume energía, sino que es productor de la misma. Además, este tipo de tratamiento contribuye por un doble motivo a la disminución de la producción de gases con efecto invernadero si el metano producido sustituye una fuente no renovable de energía (Flotats y cols., 2000). El balance energético positivo incide en una notable reducción de los costes de operación en la planta de tratamiento (Chugh y cols., 1997; Milán y cols., 2001)

Como contrapartida, la biometanización es una tecnología más compleja, en el sentido que requiere un mayor número de etapas de tratamiento. Esto repercute en un encarecimiento de la inversión inicial

para su implantación. Hay que indicar, como inconveniente añadido, que el efluente a la salida del digestor anaerobio no está plenamente estabilizado y que, para obtener un compost de calidad, es precisa una etapa final de compostaje. El tiempo de estabilización y el volumen de residuo a tratar en ésta última etapa habrán disminuido en comparación con un proceso aerobio, debido al tratamiento anaerobio previo.

Si comparamos ambos procesos respecto a la transformación global que tiene lugar y del producto final obtenido, la digestión aerobia elimina entre 50 y 80% de la materia orgánica en forma de biomasa microbiana y entre el 20 y 50% restante en forma de anhídrido carbónico y agua. En cambio, la digestión anaerobia transforma la materia orgánica en una mezcla de entre un 5 y 10% de biomasa y un 90-95% de metano y dióxido de carbono, en forma de biogás susceptible de aprovechamiento y valorización económica (Muñoz Valero y cols., (1987); Lissens y cols., (2001). En la Figura 4 se muestra un esquema de los balances de ambos procesos. Durante los últimos años algunos autores han estudiado la combinación de ambas tecnologías como mejora del proceso en su conjunto (Walker y cols., 2009).

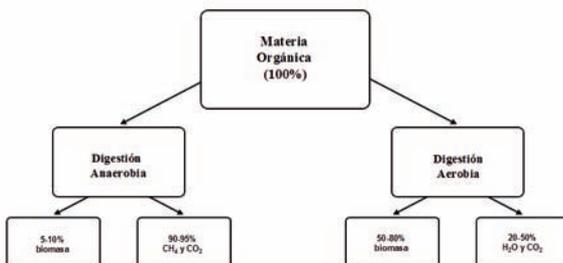


Fig 4. Balance de los procesos biológicos aerobio y anaerobio.

Las diferentes tecnologías de biometanización, serán tratadas en mayor profundidad más adelante en el apartado 2.3 de este trabajo, por ser el tema central de este proyecto.

3.2. El proceso de la digestión anaerobia de la FORSU

Los tratamientos de degradación anaerobia de fracciones orgánicas se fundamentan en la oxidación biológica de la materia orgánica mediante la actuación de microorganismos específicos y en ausencia de oxígeno molecular. Como consecuencia de este proceso, la materia orgánica se transforma en productos finales estables e inertes, al mismo tiempo que se genera biogás (fundamentalmente metano y dióxido de carbono) con un potencial energético considerable.

Técnicamente, la digestión anaerobia es un proceso microbiológico degradativo en el que parte de los materiales orgánicos de un sustrato son convertidos en biogás, mezcla de dióxido de carbono y metano con trazas de otros elementos, por un consorcio de microorganismos que son sensibles al oxígeno. Este proceso anaerobio tiene lugar en la naturaleza de forma espontánea, como por ejemplo, el gas metabólico producido en el estómago de los rumiantes o el gas de los pantanos.

La digestión anaerobia permite convertir gran cantidad de residuos, vegetales, estiércoles, efluentes de la industria alimentaria y fermentativa, de la industria papelera y de algunas industrias químicas, en subproductos útiles.

La digestión anaerobia de los RSU no separados en origen no suele ser adecuada directamente a causa de la presencia de plásticos, vidrios, metales, productos textiles, etc. La FORSU en España puede representar un 40-45% de los RSU no separados en origen como se ha expuesto anteriormente, aunque la aplicación de los sistemas de recogida selectiva de papel-cartón, vidrio y envases está aumentando esta proporción. El RSU separado en origen y aquel no separado pero sometido a los tratamientos previos de clasificación y separación que se realizan en las plantas de tratamiento de RSU puede resultar apto para tratamientos biológicos. De hecho en el PNIR vigente (2008-2015) queda expuesta la idoneidad de la FORSU procedente de recogida selectiva para el tratamiento mediante biometanización.

3.2.1. Etapas del proceso microbiológico y bioquímico

El proceso de la digestión anaerobia consta de una serie de etapas conectadas en serie y/o paralelo, en las que cada grupo microbiano, relacionado tróficamente, aprovecha como sustrato los productos generados por el metabolismo de los microorganismos responsables de la etapa anterior. En este proceso están implicadas un número considerable de especies microbianas.

Antiguamente había sido considerado un proceso de dos etapas en las que estaban implicados dos grupos microbianos: las bacterias acidogénicas (formadoras de ácidos) y las *Archaea* (consumidoras de ácidos y formadoras de metano) (McCarty, 1981).

Hoy en día esta teoría está en desuso y se acepta una descripción más detallada que considera hasta cuatro etapas (Figura 5): hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Breure, 1986; Brock y cols.,

1994; Barlaz, 1998). Con la salvedad de que la homoacetogénesis sólo es aceptada por algunos autores (Schink, 1997; Chynoweth e Isaacson, 1987).

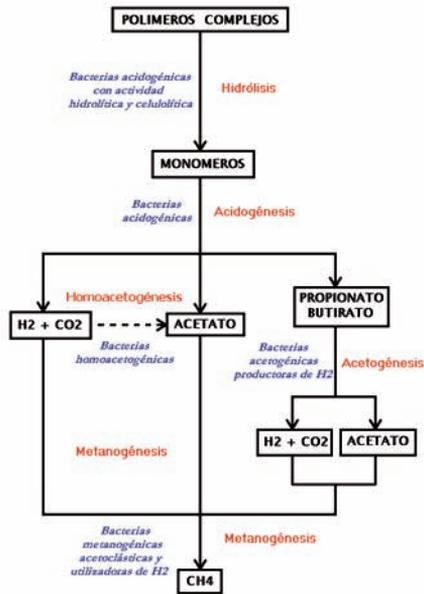


Fig 5. Digestión anaerobia: Etapas y grupos microbianos implicados (Barlaz, 1998)

• Hidrólisis

La hidrólisis se produce por la acción de exoenzimas secretadas por las bacterias de la microbiota acidogénica y supone la ruptura de las macromoléculas orgánicas hasta subunidades pequeñas que puedan atravesar la pared celular. Así las proteínas son degradadas a aminoácidos, los polisacáridos a monómeros de azúcares y las grasas a polioles y ácidos grasos de cadena larga. La degradación de los polímeros depende de la naturaleza del inóculo empleado, pues las diferentes cepas de microorganismos hidrolíticos poseen determinadas enzimas o pueden llegar a inducirlas.

La etapa de hidrólisis es limitante de la biodegradabilidad de la FORSU, pues conjuntamente con la materia orgánica más asequible a la acción de las exoenzimas, existe una fracción de materia orgánica muy refractaria, constituida por las celulosas (Mino y cols., 2000), hemicelulosas y ligninas que proceden de los restos vegetales y el papel que acompaña al RSU. Recientemente, Burrell (2004) y Sytsubo

y cols., (2004) han identificado los microorganismos responsables de la actividad celulasa en los géneros *clostridium* y *firmicutes* que colonizan la superficie de los sustratos celulósicos.

Por otra parte, la hidrólisis está condicionada por la granulometría y grado de trituración de la FORSU, que resultan determinantes de la velocidad del proceso (Palmowski y Müller, 2000). Con el objetivo de facilitar la degradación inicial de la materia orgánica contenida en el RSU y por tanto la velocidad de hidrólisis, se ha ensayado la aplicación de pretratamientos químicos, físicos y biológicos previos al tratamiento anaerobio (Fdez-Güelfo, 2008).

• Acidogénesis

La siguiente etapa en la degradación anaerobia es la acidogénesis. Consiste en metabolizar los productos de la hidrólisis en el interior celular. De este modo se obtienen los ácidos orgánicos (acetato, propionato, butirato, lactato, etc.) y alcoholes, además de otros subproductos importantes para etapas posteriores (amoníaco, hidrógeno, dióxido de carbono, etc.).

Las bacterias acidogénicas producen principalmente ácidos grasos volátiles a partir de hidratos de carbono, lípidos y proteínas, cuando la presión de hidrógeno es alta, y CO_2 e H_2 cuando la presión de hidrógeno es baja. Algunas vías metabólicas sólo son posibles a bajas presiones de H_2 y a 5-50 ppm de H_2 existe una preferencia en la formación de acetato. Sin embargo, altas presiones de H_2 pueden dar lugar a que predominen el propionato y el butirato (Mosey, 1983). Incluso, la presión excesiva de hidrógeno puede dar lugar a la inhibición del sistema (Sparling y cols., 1997).

Hay que reseñar que en el caso de la degradación de los RSU se producen grandes cantidades de H_2 durante su hidrólisis y acidogénesis, alcanzándose proporciones de hasta un 20-25% respecto del volumen del biogás generado. La producción de hidrógeno puede ser tan alta que, incluso, se han realizado estudios en los que se ha forzado la degradación incompleta del residuo para obtener H_2 como producto final del proceso en lugar de CH_4 . Lay y cols., (1999) han mostrado rendimientos de 140-180L H_2 /kg de FORSU. Por otra parte, la temperatura puede incrementar la producción de H_2 , en un proceso termofílico frente a un proceso mesofílico (Valdez-Vázquez y cols., 2005).

Las dos etapas anteriores están estrechamente relacionadas en el proceso de digestión anaerobia de FORSU como demuestran

diferentes trabajos: Zoetemeyer, 1982; Wuelfert, 1985; Verrier, 1987; Hanaki y cols., 1987; Dinopoulou y cols., 1988; Ghosh y cols., 1991; Zhang y Noike, 1994.

• Acetogénesis

Los productos finales de la microbiota acidogénica se transforman en acetato, en la etapa acetogénica o acetogénesis. Esta etapa puede desarrollarse a partir de dos rutas diferentes. Por un lado, la deshidrogenación acetogénica, que genera acetato a partir de otros ácidos grasos y algunos alcoholes. Como se indicó anteriormente, la formación de acetato depende de la concentración de H_2 existente, pero además, la degradación del propionato a acetato se paraliza cuando existen concentraciones de H_2 del orden de 500-50.000 ppm en el biogás.

Por otra parte, la ruta de la hidrogenación acetogénica, en la que las bacterias homoacetogénicas sintetizan acetato a partir de H_2 y CO_2 sólo es admitida por algunos autores (Schink, 1997; Chynoweth e Isaacson, 1987) que han postulado la existencia de este grupo de bacterias homoacetogénicas, que pueden realizar la función de las metanogénicas utilizadoras de H_2 , cuando estas están inhibidas debido a un pH bajo.

Boone y cols., (1987) han descrito dos tipos de bacterias que realizan la deshidrogenación acetogénica: acetogénicas reductoras obligadas de protones y fermentativas acidogénicas. Ambas producen sustrato metanogénicos (H_2 , CO_2 y acetato). La diferencia estriba en que las bacterias fermentativas crecen independientemente de que el H_2 producido en su metabolismo sea oxidado o eliminado del medio, ya que cuando no se produce esta eliminación, los electrones se consumen por otras vías. Las bacterias fermentativas producen AGV cuando la presión de H_2 es elevada y el par H_2/CO_2 cuando es pequeña. Las bacterias acetogénicas protón-reductores obligadas forman acetato y sólo crecen en condiciones de bajas concentraciones de hidrógeno.

• Metanogénesis

La metanogénesis es el último paso del proceso de degradación anaerobia de la materia orgánica. En esta etapa, la mayor parte de la energía química contenida en el sustrato es convertida en metano por la actuación de las *Archaea* metanogénicas. Este grupo no bacteriano requiere unas condiciones ambientales más estrictas para su desarrollo que las necesarias para los microorganismos acidogénicos. Este

grupo es el formador de metano a partir de H_2 y CO_2 , acetato, metanol y mono-, di- y tri-aminas fundamentalmente.

La inhibición por acidez generada en la etapa anterior se puede evitar por el consumo de los ácidos por las metanogénicas. En ausencia de la metanogénesis, el sistema podría alcanzar niveles excesivos de acidez e inhibirse completamente.

Se pueden distinguir dos grandes grupos de microorganismos metanogénicos:

- *Archaea* acetoclásticas.
- *Archaea* utilizadoras de hidrógeno.

Entre ambos grupos y otros anteriormente mencionados, se establecen sinergias de crecimiento a través de delicados equilibrios relacionados con los niveles de ácidos e H_2 . Algunas *Archaea* metanogénicas pueden consumir el H_2 generado en las etapas anteriores consiguiendo mantenerlo en un nivel bajo de modo que se pueden desarrollar algunos grupos acidogénicos que sólo crecen en estas condiciones. Tal es el caso de la asociación de las bacterias acetogénicas protón-reductoras.

Las *Archaea* que utilizan el acetato para generar metano se denominan acetoclásticas. La reacción acetoclástica, cuyos productos finales son el metano y el dióxido de carbono, es llevada a cabo por dos únicos géneros de *Archaea*: *Methanosarcina* y *Methanotrix*. En un estudio llevado a cabo en nuestro grupo de investigación por Montero (2006) se ha observado que durante la etapa inicial de funcionamiento de un reactor alimentado con FORSU, la relación porcentual entre metanógenas utilizadoras de H_2 y acetoclásticas ha sido 92:8. La fase estable del reactor mostró un porcentaje de metanógenas acetoclásticas de 82% sobre el total de la población metanogénicas. Esto estaría en consonancia con lo postulado por otros autores como Mountfort y Asher, (1978) que establecieron que el 75% de metano en los reactores anaerobios en fase estable se forma a partir de acetato.

Los requerimientos nutricionales de los microorganismos metanogénicos son variados, algunos son autótrofos, y otros necesitan factores de crecimiento muy complejos o trazas minerales muy concretas.

En general, la degradación metanogénica de cada sustrato depende tanto de la naturaleza inicial del mismo como de la ruta metabólica

seleccionada por los microorganismos para su degradación. El acetato participa en el 70% de las fermentaciones que producen metano, mientras que la vía de H_2+CO_2 representa el 30% restante (Jeris y McCarty, 1965). Las grandes producciones de H_2 en la degradación anaerobia de los RSU favorece inicialmente la vía de la metanogénesis de las utilizadoras de H_2 .

El potencial de metano asociado a la fracción celulósica de los RSU es muy alto como han demostrado los estudios realizados sobre el potencial de metano de las diferentes fracciones, por Chynoweth y cols., (1991) y por Choo (1995), y se sitúa en el entorno de 0,3-0,35 $m^3 CH_4/kg SV$. Sin embargo, para un RSU tipo, sin estas fracciones, el potencial de metano podría establecerse en el entorno de 0,18-0,22 $m^3 CH_4/kg SV$.

3.2.2. Variables de estado y control del proceso

La estabilidad y el rendimiento del proceso de degradación anaerobia de la FORSU está condicionada por determinadas variables de estado que permiten conocer y estudiar el proceso en sus diferentes fases. A continuación se exponen: el efecto del pH, efecto de la acidez volátil y de la alcalinidad y el efecto de la producción de biogás sobre el proceso anaerobio.

• Efecto del pH

Los procesos de biodegradación están influenciados por el pH del medio de reacción, ya que afecta a la velocidad del proceso y determina el tipo de microorganismos que se pueden desarrollar (Ratledge, 1991), además cada uno de ellos presenta una evolución diferente en función del pH del medio (Gray, 1989). Los microorganismos anaerobios presentan dificultades de desarrollo fuera del intervalo de 5,0-8,5. La actividad coordinada del conjunto de microorganismos provoca que el pH del medio se establezca en valores ligeramente alcalinos, en un rango 7,4-8,0. Los valores del pH de trabajo en condiciones mesofílicas se sitúan en el entorno de 7,2 a 7,5, mientras que para condiciones termofílicas el rango oscila entre 7,5 y 8,0.

Las *Archaea* metanogénicas y las bacterias acetogénicas son los microorganismos con velocidades de crecimiento más bajas de todos los implicados en el proceso y más sensibles a los cambios en las condiciones del sistema. Por el contrario, las bacterias de la fase acidogénica son menos sensibles a dichas variaciones y, por tanto,

continuarán produciendo ácidos, dióxido de carbono, hidrógeno, etc., provocando una importante disminución del pH del medio y, como consecuencia, la inhibición de la actividad metanogénica y acetogénica.

El proceso de acidificación del reactor, visto anteriormente, es muy común en los estadios iniciales de arranque de sistemas de digestión anaerobia de FORSU que no han sido sometidos a control de pH. Para determinados tipos de FORSU con alto contenido orgánico, como la FORSU seleccionada en origen de mercados, hostelería e instalaciones de gestión de alimentos procesados, se han descrito en la bibliografía como usuales los procesos de acidificación en el arranque de los reactores, por el mayor contenido de materia orgánica (Forster, 2005; Fdez-Güelfo, 2008). Este efecto es más acusado en rango termofílico que en mesofílico (Bernal, 1992), debido al incremento de la velocidad de crecimiento de microorganismos. De hecho la FORSU seleccionada en estas fuentes, son sustratos utilizados en sistemas en los que se prefiere potenciar la acidogénesis frente a la metanogénesis (Sans y cols., 1995; Traverso y cols., 2001).

Por otra parte, un pH demasiado alcalino, puede originar la inhibición del sistema debido al aumento de la toxicidad por el amoníaco presente, como se ha comentado previamente, dependiendo a su vez de la temperatura del proceso. Algunos autores consideran que existe una relación lineal entre ambos parámetros. Este hecho supone que los procesos termofílicos pueden desarrollarse en rangos de pH más elevados que los mesofílicos (Romero, 1991).

El efecto del pH en el reactor debe considerarse asociado a la concentración de ácidos grasos volátiles, potencial redox, presión parcial de H_2 y alcalinidad. Cuando el pH del residuo con el que se alimenta un reactor disminuye, se produce una disminución asociada de la alcalinidad. La disminución de la alcalinidad se puede explicar a partir del equilibrio $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$. A bajos valores de pH, el dióxido de carbono es menos soluble y la presión parcial de CO_2 es mayor, provocando un incremento en la producción de biogás. Al disminuir el pH de la alimentación, disminuye el nivel de alcalinidad con el correspondiente descenso del pH del efluente del reactor (Britz, 2000). También el pH se asocia al potencial de producción de metano. Un estudio llevado a cabo por Cun-Fang y cols., (2008) desarrolló un modelo acerca de la producción de metano cuando el pH es óptimo en un proceso de digestión anaerobia de FORSU. De los resultados de este estudio se extrae que la producción de metano se incrementa un 35% cuando se trabaja en condiciones de pH óptimo para las

metanogénicas a diferentes temperaturas y contenidos en sólidos totales.

Bolzonella y cols., (2003), concluyeron que la medida de AGV, alcalinidad a pH 4, el contenido en metano y la alcalinidad a pH 6 son parámetros que describen la estabilidad del sistema mejor que el pH. Aún así, el pH es un parámetro muy fácil de medir y que permite actuar rápidamente en un reactor que presente problemas de acidificación (Pérez y cols., 1997).

• Efecto de la acidez volátil y de la alcalinidad

Uno de los parámetros específicos de la inestabilidad de un sistema anaerobio es el incremento en la concentración de acidez volátil en el reactor, que es indicativo del fallo de la población metanogénica como consecuencia de una sobrecarga orgánica o la entrada de sustancias tóxicas en el digestor. La acumulación de ácidos supone un desajuste en las cinéticas de las reacciones de producción por parte de la microbiota acidogénica y eliminación por la microbiota metanogénica.

Como se había comentado anteriormente los ácidos grasos más tóxicos son, generalmente, los de cadena larga por lo que se considera que el acetato es el ácido graso menos tóxico. Sin embargo, el propionato es más inhibitorio que el butirato. Esto se debe a que la conversión de butirato a acetato es lenta y se lleva a cabo en presencia de acetato, pero hasta que todo el butirato y el acetato no han sido degradados, el propionato no se degrada a acetato y se acumula en el reactor (Öztürk, 1991, Fdez-Rguez, 2008).

También se ha demostrado que la ratio entre los ácidos propiónico y acético es uno de los indicadores más sensibles para impedir el fallo de un digestor por sobrecarga orgánica (Marchaim y Krause, 1993). Tras un proceso de sobrecarga, la relación acético/propiónico disminuye inmediatamente antes de que se observe el cambio en otros parámetros tales como la producción y composición de biogás o pH.

Aunque Hill (1998) propone que niveles de acético superiores a 800 mg/L o relaciones propiónico/acético superiores a 1,4 indican la proximidad de un fallo del digestor, Pullammanappallil y cols., (2001) exponen que la operación en valores de esta relación de 56 y concentraciones de propiónico de hasta 2750 mg/L no afectó de forma adversa a la producción de metano en la digestión de RSU.

En un reactor maduro estable, la concentración de ácidos grasos volátiles suele ser inferior a 500 mg/L. Con un adecuado control de

pH, la inhibición no se alcanza hasta 5 g/L de ácidos grasos volátiles, aunque se han descrito operaciones estables a niveles muy superiores: 13 g/L (Ghosh y cols., 1997). En estos casos, conviene aumentar, por tanto, el tiempo de residencia y facilitar la degradación de estos compuestos.

La alcalinidad es una medida de la capacidad de asimilación de acidez de los residuos sometidos a digestión. Si la acidez volátil aumenta, la alcalinidad debe ser suficiente para contrarrestar este aumento y favorecer la estabilidad del proceso.

La relación ácidos volátiles/alcalinidad es indicativa del contenido en ácidos y de la capacidad de tamponamiento del sistema. Pueden distinguirse distintos rangos para la razón acidez volátil/alcalinidad, así valores entre 0 y 0,1 son deseables en cualquier sistema anaerobio e indica condiciones óptimas. Valores entre 0,1 y 0,5 ponen de manifiesto fallos en el comportamiento y por encima de 0,5 el sistema está inhibido.

La recuperación de un digester acidificado se puede acelerar mediante la neutralización de los ácidos con sustancias alcalinas tales como la sosa cáustica o cal. Esta neutralización eleva el pH al valor óptimo para el crecimiento de los microorganismos formadores de metano y aumenta la capacidad tampón, ayudando a mantener la relación ácidos volátiles/alcalinidad y el pH requeridos.

• Efecto de la producción de biogás

En un reactor anaerobio estable, la materia orgánica se trasforma en CH_4 y CO_2 , pero cuando el sistema se desestabiliza, las cantidades y porcentajes producidos se alteran drásticamente. El porcentaje de metano producido depende del estado de oxidación del compuesto que se degrada.

Por la misma razón, la cantidad de metano producida por cantidad de materia degradada depende, también, del grado de oxidación. Como valores orientativos para la producción de metano se estiman las que los hidratos de carbono producen entre 0,42-0,47 $\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$, las proteínas entre 0,45-0,55 $\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ y las grasas 1 $\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ aproximadamente.

Tomando como base la DQO de la alimentación, la producción de metano de referencia es de 0,35L $\text{CH}_4/\text{g DQO}_{\text{eliminado}}$. Las variaciones en la producción de CO_2 presente en el biogás, son síntoma de variaciones en el comportamiento del digester, y la persistencia de la

variación un síntoma claro de inestabilidad. Como es un parámetro de respuesta rápida y de fácil análisis, el porcentaje de CO₂ en el biogás puede ser tomado como índice de estabilidad (Fdez-Polanco y García-Encina, 2000).

Cun-fang y cols., (2008) han llevado a cabo un estudio en el que se relaciona el coeficiente de producción de metano y el pH utilizando FORSU como sustrato orgánico. La relación de ambos parámetros se lleva a cabo bajo diferente temperatura y diferente contenido en sólidos. Las conclusiones del estudio ponen de manifiesto la influencia de las fracciones con diferente biodegradabilidad de la FORSU en la producción de metano y en el pH. En este sentido, Maya-Altamira y cols., (2008) estudiaron la diferente productividad de metano obtenida con diferentes aguas residuales de procesado de comida. Este parámetro se ha estudiado recientemente en otros residuos como el derivado del procesamiento del aceite de girasol (Raposo y cols., 2008) y los residuos de ganadería (Vedrenne y cols., 2008).

3.2.3. Variables de operación

Cada uno de los distintos grupos microbianos que forman parte del proceso de digestión presenta unas condiciones óptimas para su crecimiento. Sin embargo, las condiciones globales de operación han de ser tales que todos los grupos bacterianos puedan coexistir, siendo de especial importancia, el equilibrio entre la velocidad de generación de productos por parte de un grupo y la de consumo de este producto por el siguiente grupo trófico. Este equilibrio se ve favorecido por la capacidad tampón del medio, condicionado por el pH. Si las condiciones no son las adecuadas, se pueden producir alteraciones en los niveles enzimáticos, o un aumento o descenso en la actividad metabólica de las poblaciones implicadas en la degradación (García-Morales, 1997). Las variables de operación son diferentes para sistemas anaerobios con régimen de alimentación en discontinuo y para los que operan en semicontinuo. Las principales variables para procesos discontinuos son: Nutrientes e inhibidores, tamaño de partícula, grado de mezcla, tipo de inoculación y temperatura. En el caso de los sistemas en régimen semicontinuo, son: Velocidad de Carga Orgánica (VOC), nutrientes e inhibidores, tamaño de partícula, grado de mezcla y temperatura. A continuación se describen estas variables de operación:

• Nutrientes e inhibidores

Los requerimientos de nutrientes son menores en los procesos anaerobios que en los procesos aerobios. Los principales nutrientes a considerar son el nitrógeno y el fósforo pues una célula posee una composición promedio de un 12,5% de N y 2% de P. Otro parámetro importante es la ratio C/N.

Como valor promedio orientativo para el correcto desarrollo de la degradación anaerobia se pueden establecer unos requisitos que respondan a las siguientes ratios:

$DBO_5/N/P$ 100/0,5/0,1 (Fdez-Polanco y García-Encina, 2000)
 $C/N/P$ de 100/2,5/0,5 (Rajeshwari y cols., 2000)

Un proceso adecuado de fermentación de materia orgánica procedente de residuos sólidos urbanos debe tener un índice C/N en la masa fermentable entre 25 y 35. Para valores menores, deben agregarse materiales ricos en carbono, y en el caso contrario, materiales ricos en nitrógeno (estiércoles, lodos de depuradora, etc.). Un fango digerido activado, por ejemplo, presenta una concentración de nitrógeno variable entre el 4 y 7%, y una relación C/N entre 14 y 16, por lo que su mezcla con los RSU, puede disminuir la ratio C/N de los RSU deficitarios de nutrientes.

La relación C/N de los RSU es muy variable dependiendo de su composición, que depende, en último lugar, del proceso de selección llevado a cabo. Así Bernal (1992) establece una ratio de 39,4 para FORSU domiciliario separado en origen y un valor muy similar, (40,7) ha sido establecido por Rodríguez-Iglesias y cols., (1998). Sans y cols., (1995) para FORSU separada mecánicamente indica un valor de 37,5, por lo que la ratio C/N obtenida está íntimamente ligada a la eficacia de la recogida selectiva.

Durante el proceso de digestión, la relación C/N disminuye hasta valores entre 12 y 18 por pérdidas de carbono como dióxido de carbono. Si el material final obtenido, tras la fermentación, tiene un valor C/N alto, indica que no ha sufrido una descomposición completa y, si el índice es muy bajo, puede ser por una excesiva mineralización.

El empleo del efluente de la digestión anaerobia como compost exige el cumplimiento de una serie de propiedades que garanticen su calidad, entre ellos, la relación C/N que es una de las más importantes, ya que tanto el carbono como el nitrógeno son dos elementos esenciales para la nutrición de cualquier especie vegetal.

Además de N, P y C, la actividad microbiana requiere de la presencia de algunos compuestos en concentraciones traza. Así, los microorganismos necesitan pequeñas cantidades de iones tales como: sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruro y sulfato. Asimismo, muchos microorganismos requieren cantidades trazas de hierro, cobre, manganeso, cinc, molibdeno y vanadio para su crecimiento. La mayoría de estos compuestos forman precipitados de baja solubilidad con los sulfuros. Dependiendo de la concentración del elemento, éste puede actuar como nutriente o como tóxico y para ello tiene que estar solubilizado en el medio.

La exposición de la microbiota anaerobia a algunos tóxicos durante un periodo de tiempo elevado, provoca la aclimatación del cultivo al compuesto tóxico y permite que el sistema sea capaz de alcanzar un funcionamiento estable incluso para concentraciones del tóxico muy superiores a las admitidas normalmente.

Los principales compuestos tóxicos que afectan al proceso anaerobio son:

- **Nitrógeno amoniacal.** El amonio es un nutriente importante para el crecimiento microbiano de forma que concentraciones de nitrógeno amoniacal de 200 mg/L resultan beneficiosas para el proceso anaerobio (Sung y Liu, 2001). No obstante, altos niveles del mismo en el medio inhiben el metabolismo metanogénico (Koster y Lettinga, 1994; Sung y Liu, 2001). El aumento de la concentración de amonio libre está favorecido para altos valores de pH (de acuerdo al equilibrio de disociación) y de temperatura. Así, con poblaciones bien aclimatadas, es posible alcanzar niveles de 4 gNH₄⁺/L a pH 8. Lay y cols., (1998) han mostrado que los niveles de tolerancia, antes de la inhibición total, pueden alcanzar hasta 5,5 gNH₄⁺/L. Estos valores han sido corroborados por Poggi-Valardo y cols., (1997), por Li (2004) y por Benabdallah El Hadj y cols., (2009) en procesos de codigestión de FORSU y lodos de depuradora. Sin embargo, sin aclimatación de la población, Eldem (2004) ha detectado que se producen descensos de la velocidad específica de producción de metano a partir de 260 mg/L. El incremento de la inhibición de amonio con la temperatura, está relacionado con que se registran mayores concentraciones de ácidos grasos volátiles en los digestores termofílicos que en los mesofílicos (Zeeman y cols., 1985). De este modo, la temperatura máxima tolerable por el sistema puede verse reducida por el efecto tóxico asociado a la presencia de altas concentraciones de amonio como han constatado Angelidaki y Ahring (1994) y Li (2004). La formación de estruvita, que retira nitrógeno del medio en forma

de sal insoluble, ha sido descrita por Jewell y cols., (1999) en el desarrollo de procesos de digestión anaerobia seca de estiércol de vaca con niveles de nitrógeno amoniacal de hasta 1,9 g/L.

- **Metales pesados.** La digestión anaerobia de FORSU se inhibe por los metales pesados, que son tóxicos para las *Archaea* metanogénicas. Así, una clasificación en orden decreciente de inhibición del proceso podría ser: Ni > Cu > Cd > Cr > Pb. También resultan tóxicos para la degradación de ácidos grasos volátiles según la siguiente serie descendente: Cd > Cu > Zn > Pb > Ni. Los niveles de metales pesados en la FORSU no son tan altos como los que se suelen encontrar en los lodos de depuración de aguas residuales urbanas, por lo que no suelen existir este tipo de inhibiciones en la digestión anaerobia de RSU. Estudios recientes (Zitomer y cols., 2008) han demostrado que la adicción de metales pesados en trazas puede favorecer el proceso de digestión anaerobia, incrementando la degradación de acético y propiónico y el potencial de producción de metano.
- **Sulfatos.** La reducción de este compuesto es más favorable energéticamente que la producción de metano, así las bacterias reductoras de sulfato competirán con las *Archaea* metanógenas por sustratos como H₂ (Hao, 1996). A su vez, el sulfato puede metabolizarse a sulfuro, compuesto que inhibe la producción de biogás a concentraciones de 50 mgS⁻²/L, llegando a una inhibición severa cuando se exceden concentraciones de 150 a 200 mgS⁻²/L (Karhadkar y cols., 1990).
- **Ácidos grasos de cadena larga.** Rinzema y cols., (1994), Pullammanappallil y cols., (2001) y James y cols., (1998) entre otros autores han estudiado los límites de tolerancia de sistemas anaerobios a los distintos AGV de cadena larga. De forma general, la acidez total admitida en la degradación anaerobia seca de FORSU es notablemente superior a la tolerada en medios líquidos, así se han observado valores de hasta 13 g/L de acidez total en forma de acético por Ghosh y cols., (1997) sin producirse reducciones de la metanogénesis.
- **Oxígeno,** que de forma accidental puede penetrar en el reactor. La entrada masiva de este compuesto puede inhibir el proceso, pero puede recuperarse cuando el O₂ se elimina por desplazamiento o por acción de microorganismos facultativos. De hecho, en la digestión seca de RSU, el O₂ se consume en superficie y no se solubiliza en la masa de residuo.

- **Velocidad de carga orgánica**

Éste es una variable de operación en sistemas anaerobios con régimen de alimentación semicontinuo, tal como se ha indicado. La carga orgánica alimentada al sistema determina la cantidad de sustrato disponible por la biomasa presente. Cuando la concentración de sustrato es muy baja los microorganismos la utilizan básicamente para el mantenimiento de la población existente (metabolismo basal) y, en consecuencia, no se produce generación neta de microorganismos; por el contrario, cuando la concentración de sustrato es muy elevada, se modifica la fuerza iónica del medio y la población no es suficiente para asumir la degradación del sustrato, originando periodos de latencia y suponiendo la inhibición del sistema.

El tiempo de retención (TR) se define como el tiempo necesario para renovar todo el contenido del reactor en un proceso continuo. El tiempo de retención de sólidos (TRS) hace referencia al tiempo de permanencia de sólidos y/o microorganismos, mientras que el tiempo hidráulico de retención (THR) se refiere al tiempo de retención de la alimentación líquida del digester. En un reactor ideal de mezcla completa, TR, TRS y THR son iguales. Estos parámetros tienen unidades de tiempo, siendo usual la utilización de días en los procesos de digestión anaerobia con alto contenido en sólidos.

La velocidad de carga orgánica es la relación entre la carga orgánica y el tiempo hidráulico de retención. Se expresa como la ratio entre ambos conceptos, por lo que posee unidades de cantidad de materia orgánica por unidad de volumen y tiempo. Es un parámetro decisivo para el correcto funcionamiento del reactor, ya que si es alto, los microorganismos no permanecen el tiempo suficiente en contacto con el sustrato y, por lo tanto, no degradan toda la materia orgánica presente. Cuando es muy bajo se puede producir el metabolismo basal debido a la carencia de sustrato.

Las distintas poblaciones microbianas implicadas en la degradación anaerobia se ven influenciadas de distinta manera ante un cambio de TRS. La población metanogénica presenta una lenta recuperación tras una disminución del tiempo de retención (Wang, 1997). Sin embargo, afecta en menor medida a la actividad de las bacterias hidrolíticas y de las acidogénicas productoras de H_2 . Al disminuir el tiempo de retención se produce el lavado de las *Archaea* metanógenas utilizadoras de acetato (Zhang y Noike, 1994), por lo tanto, la metanogénesis es función directa del tiempo de retención y por la temperatura de operación (Halalsheh y cols., 2001), siendo necesarios mayores

tiempos para trabajar en rango mesofílico, entre 20 y 30 días, que en rango termofílico, entre 15 y 10 días.

Montero (2006) observó una correlación positiva durante la estabilización de un reactor de FORSU entre las poblaciones más abundantes y la velocidad de carga orgánica consumida y la eliminación de sólidos totales. Sin embargo, una sobrecarga orgánica puede provocar un aumento de la concentración de H_2 y CO_2 en el biogás, como consecuencia del aumento de la hidrólisis y por tanto, aumento de la producción de biogás con carácter temporal antes de que la metanogénesis se vea afectada. En el caso de que se sobrepase la capacidad máxima de asimilación por parte de las *Archaea* metanogénicas podría ocurrir:

- Disminución del pH
- Consumo de alcalinidad de bicarbonato lo que se traduce en una modificación de los valores de alcalinidad global.
- Síntesis de ácidos grasos volátiles de cadena larga, incluso de sus isómeros, que resultan más tóxicos que los de cadena corta.
- Cese total de la metanogénesis.
- Acidificación del reactor.

El fenómeno de acidificación del reactor está determinado por el incremento de la acidez volátil en el medio que implica una disminución del pH y la inhibición de las metanógenas, que no pueden consumir estos ácidos que se acumulan en el sistema. Se produce de forma muy gradual, lo cuál posibilita tomar medidas para evitar el deterioro del proceso, tales como: adición de agentes neutralizantes como la NaOH, reinoculación parcial con microorganismos activos, disminución del TRS en procesos en continuo, etc. No obstante, es necesario disponer de los indicadores o parámetros de control adecuados (Pullammanappallil y cols.; 1998; Vavilin y cols., 2002).

• **Tamaño de partícula**

Como se ha comentado previamente, para residuos sólidos la etapa limitante de la velocidad del proceso puede ser la transferencia de materia de las partículas sólidas del residuo sólido orgánico al medio líquido en fermentación (Noike, 1985). La reducción del tamaño de partícula supone el aumento de la superficie disponible y mejora el proceso biológico en dos sentidos:

- Incrementa el rendimiento de la producción de biogás.
- Reduce los tiempos necesarios para la digestión.

Además, la reducción del tamaño de partícula de la FORSU mejora la deshidratación posterior del material tras su codigestión con lodos de depuración (Palmowski y Müller, 2000).

En el caso de la degradación de FORSU, el tamaño de partículas insolubles depende de la selección en origen, tipo de recogida y concentración de residuos y tratamientos de triaje en los trómeles de separación, que puede originar nuevas superficies para el ataque a las partículas, fomentado su hidrólisis. También, los sistemas de recogida selectiva pueden incorporar sistemas de compactación para el abaratamiento del transporte de los residuos, que implican un aumento de la densidad y un ataque inicial de la materia orgánica. Además la generación de lixiviados durante el transporte, puede suponer una pre-hidrólisis del residuo orgánico antes del inicio del proceso anaerobio.

• Grado de mezcla

La agitación de los reactores anaerobios tiene diversos objetivos (Noone, 1990):

- Poner en contacto el sustrato con la población bacteriana.
- Favorecer la salida de los gases.
- Proporcionar una densidad uniforme de población bacteriana.
- Prevenir la formación de capa superficial y la sedimentación en el reactor.
- Prevenir la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor, y la formación de caminos preferenciales.
- Mantener una temperatura uniforme en el reactor.

La velocidad de agitación es un parámetro que puede influir en el desarrollo del proceso, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de agregados bacterianos (Fannin y Biljetina, 1987). Una disminución del 60% de mezcla puede provocar una disminución del 50% de eficiencia del tratamiento (Bello-Mendoza y Sharratt, 1999). Una velocidad de agitación alta, por encima de 700 rpm, puede disminuir la producción de biogás (Stafford, 1982), por ruptura de agregados bacterianos. Stroot y cols., (1996 y 2001) han estudiado el arranque y estabilización de la codigestión de FORSU y lodos de depuración bajo condiciones de agitación o no agitación. El análisis microbiológico del sistema indicó que la agitación, a altas velocidades de carga orgánica, puede ser inhibitoria durante el arranque por el estrés hidráulico que produce y porque favorece una hidrólisis demasiado abrupta que aumenta los niveles de AGV por

encima de lo deseado. Además el propionato puede ser eliminado con mayor facilidad en sistemas que no presenten agitación (Kim y cols., 2002).

De entre los numerosos sistemas de agitación existentes en la actualidad pueden destacarse los siguientes:

- **Agitación por recirculación mediante bombas.** Se establece una relación directa entre el volumen del digestor y el caudal de recirculación de la bomba, situada en el exterior. La descarga del reciclado se suele producir por una salida situada en el fondo de la parte cilíndrica del digestor.
- **Agitación con gas.** El gas producido en el digestor es almacenado en el gasómetro y posteriormente comprimido e impulsado de nuevo al digestor. Este sistema de agitación es poco eficaz en sistemas con alto contenido en sólidos.
- **Agitación con turbinas y/o palas.** Indicado para evitar la formación de espumas en la superficie del reactor. Homogeneiza la temperatura, ayudando al mismo tiempo a que las burbujas de gas de la masa se liberen y fluyan hacia la superficie. Suelen estar situadas en el centro del reactor. Este es el tipo de agitación que se va a emplear en los estudios desarrollados en este trabajo.

• Tipo de inoculación

La materia orgánica puede ser degradada por inóculos viables de cualquier ambiente en el que se produzca la degradación anaerobia de forma natural, como por ejemplo sedimentos anaerobios de lagos y heces animales entre otros. Estos microorganismos también pueden encontrarse en digestores de lodos de depuración de aguas. A partir de estas fuentes se pueden desarrollar inóculos viables para varios sustratos orgánicos en un periodo razonable de 2-4 meses (Chynoweth e Isaacson, 1987).

El potencial de biodegradación de un inóculo mejorará después de un periodo de aclimatación al sustrato, pues las enzimas hidrolíticas para el inicio del proceso de digestión anaerobia necesitan ser inducidas. Esto puede condicionar el tiempo de arranque. Además otro parámetro importante para el correcto funcionamiento del proceso anaerobio es la ratio inóculo/sustrato – F:M- (Hashimoto, 1989), pues una baja concentración de sustrato resulta negativa para el crecimiento de los microorganismos, que no disponen de sustrato para desarrollar su metabolismo. Altas concentraciones de sustrato pueden inhibir el proceso debido a la liberación de ácidos al medio, disminuyendo el pH

e inhibiendo la microbiota metanogénicas (Fdez-Rguez y cols., 2008). El arranque del proceso de la digestión anaerobia es considerado crítico en la evolución posterior del proceso. Se han llevado a cabo diferentes estudios relacionados con el arranque del proceso anaerobio de RSU en codigestion con otros residuos, mostrando resultados exitosos en el empleo de lodos de depuración digeridos y estiércol de vaca u otros residuos de ganadería como inóculos del proceso (Stroot y cols., 1996; Poggi-Varaldo y cols., 1997; Griffin y cols., 1998; Ortega y cols., 2004; Vendrenne y cols., 2008).

En lo que respecta al régimen de alimentación, en los sistemas tipo batch o discontinuos no existe la posibilidad de lavado celular y la inoculación puede desarrollarse en menor proporción que en los sistemas en continuo, en los que los tiempos de arranque pueden ser periodos muy largos (Stronach y cols., 1986). La inoculación propiamente dicha sólo es una variable para procesos discontinuos. La operación en continuo o semicontinuo considera la inoculación como variable de operación.

En este estudio se van a utilizar lodos digeridos mesofílicos de EDAR para la puesta a punto del proceso mesofílico y el efluente de un reactor estable termofílico alimentado con FORSU para iniciar el proceso termofílico. Ambos inóculos han mostrado ser adecuados para la puesta a punto del proceso de la digestión anaerobia según la experiencia previa del grupo y lo recogido por distintos autores en bibliografía. Concretamente, el inóculo mesofílico consistente en lodos digeridos de EDAR aporta ventajas al proceso como (Sosnowski y cols., 2003):

- Un arranque eficaz del proceso de digestión anaerobia
- Diluye el potencial tóxico de los residuos
- Mejora el balance de nutrientes
- Mejora la producción de biogás

• **Temperatura**

La temperatura es un parámetro fundamental a la hora de planificar un tratamiento de biometanización sobre un residuo orgánico, pues condiciona los balances energéticos que pueden posibilitar o impedir la aplicación de las técnicas anaerobias.

Wilson y cols., (2008) han realizado un estudio acerca de la influencia de la temperatura en el proceso de digestión anaerobia en la generación de metabolitos intermedios generados en el propio

proceso. Los resultados muestran que una mayor temperatura genera mayor cantidad de ácidos y de hidrógeno, así como que la mayor temperatura limita la actividad de las metanogénicas acetoclásticas y por tanto esto podría ser responsable de la mayor inestabilidad de este tipo de sistemas frente a los que trabajan con menor temperatura.

Por ser el tema central de este trabajo de investigación, esta variable de operación será desarrollada ampliamente en el siguiente apartado.

3.2.4. Influencia de la temperatura en la digestión anaerobia seca de FORSU

Los microorganismos anaerobios se desarrollan en un amplio rango de temperaturas, que oscila entre los -5°C y los 80°C (Bayley & Ollis, 1986). En general se clasifican en tres grandes grupos según el rango óptimo para su crecimiento (Mosey, 1983; Angenent y cols., 2002):

- psicrófilicos ($T < 20^{\circ}\text{C}$) à óptima 15°C
- mesófilicos ($20 < T < 45^{\circ}\text{C}$) à óptima 35°C
- termófilicos ($T > 45^{\circ}\text{C}$) à óptima 55°C

La temperatura óptima indica la máxima actividad microbiana y, por tanto, las condiciones en las que se alcanza la máxima eficacia depurativa para unas características del proceso dadas. Al igual que ocurría con el pH que se ha expuesto con anterioridad, la temperatura óptima para el desarrollo de las diferentes poblaciones en un reactor anaerobio termófilico es distinta (Ahring, 1994). Este aspecto es consecuencia de que las reacciones biológicas de transformación de los sustratos en productos, por parte de los microorganismos, son dependientes de la temperatura de operación, así se puede comprobar que la mayoría de las reacciones de biodegradación requieren menores energías a altas temperaturas, lo cuál implica un proceso de digestión más rápido (van Lier, 1993).

La pérdida de eficacia depurativa disminuye por debajo de 35°C y por debajo de 15°C prácticamente cesa toda actividad. La digestión psicrófilica requiere siempre, mayores tiempos de retención cuando se opera en continuo. Así, para que se lleve a cabo la metanogénesis a 15°C se necesita un TRS de entre 30 y 50 días, aunque para obtener valores de hidrólisis del 24% se necesitan TRS de 75 días (Halalsheh y cols., 2001); para temperaturas menores de 15°C se necesitan tiempos de retención de sólidos superiores a 100 días para que se lleven a cabo tanto la metanogénesis como la hidrólisis (Zeeman y Lettinga, 1999). Aunque la metanogénesis se puede producir a temperaturas próximas

a 4°C, no se han descrito *Archaea* metanogénicas psicrófilas (Fernández-Polanco y García-Encina, 2000). Para temperaturas de 25°C la metanogénesis ocurre entre 5 y 15 días de TRS (Halalsheh y cols., 2001), si bien el máximo de hidrólisis, que para estas temperaturas es el paso limitante, tiene lugar a 75 días de TRS y es del 50%. Miron y cols., (2000) obtuvieron que a 25°C, la metanogénesis tiene lugar para TRS superiores a 8 días.

Otro inconveniente de la digestión anaerobia a bajas temperaturas es la formación de nata superficial, si bien ésta depende tanto de la temperatura como del TRS (Halalsheh y cols., 2001). Entre los 45°C y los 50°C, el proceso de digestión es prácticamente nulo (Hobbson y Wheatley, 1993, De la Rubia, 2003), y por encima de los 50°C vuelve a existir una importante actividad degradativa hasta los 70°C.

En la Figura 6 se muestra una comparación de las velocidades de crecimiento de los microorganismos en los rangos psicrófilo, mesófilo y termófilo de temperatura (Romero y cols., 2002). Como se aprecia, en cada rango, la velocidad de crecimiento de los microorganismos aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a partir del cual se produce un brusco descenso de la misma.

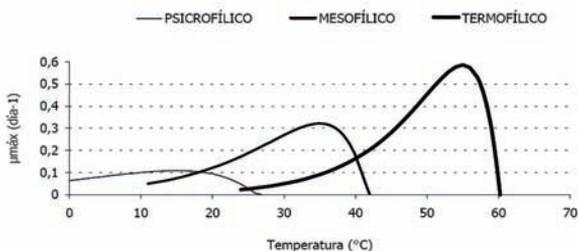


Fig 6. Relación entre la velocidad específica máxima de crecimiento y la temperatura en los distintos rangos de temperatura (Romero y cols., 2002)

Este fenómeno se debe a que la velocidad máxima de crecimiento específica puede interpretarse como la diferencia entre dos funciones exponenciales: una contempla el aumento de actividad celular debido al aumento de temperatura mientras que la otra considera la inactivación o muerte térmica de microorganismos como consecuencia de la desnaturalización de las proteínas del protoplasma celular (Sinclair, 1990).

El control adecuado de la temperatura de operación puede evitar fallos importantes en el sistema (Kiyohara y cols., 2000). Una disminución de

la temperatura provoca una disminución en la actividad de todos los microorganismos implicados y el choque térmico provoca un aumento en la relación carga orgánica/actividad microbiana, pudiendo llegar a bloquear todas las etapas del proceso (Soto y cols., 1993).

Cambios en la temperatura, tanto aumentos como descensos, pueden afectar negativamente al proceso de digestión (Parkin y Owen, 1986). Un repentino cambio causa un simultáneo incremento en la concentración de todos los ácidos grasos volátiles, especialmente en los ácidos acético y propiónico (Dohanyos y cols., 1985). El alcance del impacto depende de factores como la magnitud del cambio de temperatura aplicado, el tiempo de exposición y la composición microbiana del lodo (Visser y cols., 1993; van Lier y cols., 1996). Si la temperatura excede su valor máximo, disminuye la velocidad de crecimiento de los microorganismos, lo que puede desembocar en un descenso de la actividad del lodo y en consecuencia de la eficiencia del reactor (Visser y cols., 1993).

Algunos estudios se han centrado en estudiar la estabilidad de los sistemas en los rangos de temperaturas mesofílico y termofílico. A los organismos mesofílicos les afecta de forma más severa un aumento que un descenso de temperatura mientras que los microorganismos termofílicos parecen ser más resistentes a los aumentos de temperatura que los organismos mesofílicos (Ahn y Forster, 2002).

Por otra parte, cabe mencionar que la estructura de muchos compuestos celulares depende de la temperatura óptima de crecimiento de las bacterias (Brock, 1986). Para resistir altas temperaturas se producen modificaciones en el DNA y RNA de la mayoría de los microorganismos termofílicos. Los ribosomas termofílicos son más estables que los mesofílicos y se han identificado varios compuestos que actúan como termoestabilizadores de los enzimas y de los ácidos nucleicos (van Lier, 1993).

Cuando la temperatura alcanza valores de 65°C, todas las bacterias, de forma general, disminuyen su cantidad de RNA en comparación con un blanco universal. Esta disminución va desde el 78 hasta el 64%, mientras que *Archaea* aumenta desde 18-23% hasta 34- 36%. Esto se puede explicar por el aumento de la actividad de *Archaea* debido al incremento de temperatura (Ahring y cols., 2001). De hecho, estudios recientes, ponen de manifiesto el uso de un rango termofílico extremo (65-70°C) para el tratamiento de residuos orgánicos (Nielsen y cols., 2007; Bolzonella y cols., 2007; Lee y cols., 2008), enfocados principalmente a la producción de hidrógeno (Liu y cols., 2008; Kotsopoulos y cols., 2009; Zhao y cols., 2009).

La temperatura también tiene un efecto sobre las propiedades físico-químicas del medio de la reacción:

- **Mejor sedimentabilidad** de las partículas a altas temperaturas debido a la disminución de la viscosidad del medio.
- **Disminución en la solubilidad de los gases** en el medio acuoso.
- **Aumento en la concentración de sales disueltas** así como la cantidad de iones no disociados en el medio. Así, aumenta la concentración de AGV, NH_3 , H_2S , con el consiguiente efecto tóxico asociado a los mismos (Van Lier y cols., 1993).

El Grupo de Investigación en el que se enmarca este trabajo se ha centrado en la investigación en el campo de la degradación anaerobia termofílica y mesofílica para el tratamiento de vinazas de vino, lodos de EDAR, residuos acuo-oleosos, residuos agrícolas y ganaderos y FORSU (Romero, 1985; Valcárcel, 1985; Ramírez, 1989; Romero, 1991; Nebot, 1992; García, 1994; Pérez, 1995; García, 1997; Solera, 1999; De la Rubia, 2000; Rodríguez, 2001; Álvarez, 2005; Forster, 2005; Montero, 2006; Fdez-Rodríguez, 2006; Fdez-Güelfo, 2008; Riau, 2008; De Vicente, 2008; Romero, 2008, Zahedi, 2009; Jiménez, 2009; Aboudi, 2009; García, 2009), utilizando sistemas de tanque agitado (con y sin separación de fases) y procesos de crecimiento adherido (filtro anaerobio y lecho fluidizado anaerobio), etc. El proceso anaerobio ha mostrado ventajas operativas significativas frente a los tratamientos depurativos de tipo físico-químico, así como a los tratamientos desarrollados en condiciones aerobias (Valcárcel, 1985; Galván, 1986; Álvarez, 1998), y dentro del proceso anaerobio se han expuesto las ventajas de un rango de temperaturas frente a otro (Valcárcel, 1985; Romero 1985 y De la Rubia, 2000). Este trabajo de investigación tiene por objetivo estudiar el proceso de digestión anaerobia de FORSU en fases de temperatura, termofílico-mesofílico.

- **Digestión anaerobia en fases de temperatura (proceso DAFT)**

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la digestión anaerobia seca de FORSU en fases de temperatura (Digestión Anaerobia en Fases de Temperatura-DAFT). El fundamento del proceso es que permite aunar las ventajas de los dos rangos de operación: termofílico y mesofílico. En general, las principales ventajas que ofrece el tratamiento anaerobio **termofílico** son:

- **Alta velocidad de crecimiento microbiano.** Así, la velocidad de crecimiento de los microorganismos a 55°C puede llegar a

- ser tres veces superior a la de organismos comparables a 35°C (Van Lier y cols., 1993), lo cual supone mayores velocidades específicas, reactores más pequeños y/o menores tiempos hidráulicos de retención. En caso de reactores de nueva construcción, el digestor termofílico puede ser más pequeño que el mesofílico convencional, lo que supone disminución de costes.
- **Mayores velocidades específicas de producción de biogás.** Cecchi y cols., (1991), han mostrado como la digestión anaerobia de RSU seleccionado en origen ofrece velocidades específicas de producción de biogás de hasta el doble en rango de operación termofílico (0,41-0,43 m³/kg SV añadido) que en rango mesofílico (0,2 m³/kg SV añadido) y aumentos en la eliminación de sólidos volátiles.
 - **Mayor velocidad de actividad enzimática**, dando lugar a un proceso más viable por suponer una mayor estabilidad en la fase de arranque (Shu-Guang y cols., 2007). Además, la velocidad de digestión puede ser de hasta 2,5 veces más rápida que en el rango mesofílico (Hedge y Pullammanappallil, 2007).
 - **Elevado grado de eliminación de patógenos y de virus** (Rojas y cols., 2001; Aitken y cols., 2005; Iranpour y Cox, 2006; Aitken y cols., 2007; Lang y Smith, 2008; Viau y Peccia, 2009) por la alta tasa de putrefacción de microorganismos mesofílicos a altas temperaturas. Se ha demostrado que la eliminación de patógenos se debe a la combinación de la temperatura termofílica y el ambiente anaerobio (Lund y cols., 1996) y resulta fundamental de cara a la posterior valorización agronómica del efluente de los reactores.
 - **Baja generación de fango.** A pesar de la alta velocidad de crecimiento microbiano, la cantidad de fango generado en los procesos termofílicos es pequeña. Además, el fango generado tiene una mejor capacidad de secado que el fango del proceso mesofílico (Garber y cols., 1975; Rimkus y cols., 1982; Peddie y cols., 1996; Bivins y Novak, 2001).
 - **Reducción de la viscosidad de los líquidos**, favoreciendo el grado de mezcla y la sedimentabilidad de las partículas formadas (Van Lier y cols., 1993).
 - **Favorece la hidrólisis** de compuestos orgánicos complejos.
 - **Reduce la formación de espumas** frente al proceso mesofílico por la eliminación de microorganismos filamentosos (Sung y Liu, 2001; Zaplatilkova, 2001).

Sin embargo, la comparación de ambos rangos de operación también revela inconvenientes del proceso de digestión anaerobia en termofílico. Así, las principales ventajas de la operación en rango **mesofílico** son:

- **Disminución del nivel de ácidos grasos volátiles** en el digestato, que originan un efluente con menor poder contaminante. El efluente de los reactores termofílicos, comparado con los mesofílicos, puede presentar una alta concentración de ácido propiónico que puede ser inhibidor del proceso (Speece y cols., 2006).
- **Menor sensibilidad a cambios ambientales** como pH, temperatura, etc., por lo que resulta un proceso más estable.
- **Disminución de la concentración de DQO** (Duran y Speece, 1997). En este sentido, se puede afirmar que el efluente de un reactor mesofílico presenta un efluente de mayor calidad en cuanto a contenido orgánico soluble y AGV.
- **Menor efecto inhibidor del amonio** (Sung y Liu, 2001) por la disminución de la concentración de la forma tóxica, NH_3 , al disminuir la temperatura (Angelidaki y Ahring, 1994; Hansen y cols., 1998). Benabdallah El Hadj y cols., (2009) plantean que el efecto inhibidor causado tanto por el amoniaco libre como por el ión amonio se acentúa con la temperatura y puede suponer una disminución de la producción de biogás de hasta el 50% para concentraciones de $3860 \text{ mgNH}_4^+/\text{L}$ y de $5600 \text{ mgNH}_3/\text{L}$.
- **Menor tasa de hidrólisis de proteínas** en el rango mesofílico en ausencia de amonio y por tanto menor riesgo de inhibición por generación de AGV de cadena corta (Gallert y cols., 1998).
- **Menores requerimientos energéticos** para la calefacción del proceso, que supone un ahorro energético y, por lo tanto, ahorro económico.

Actualmente, no hay acuerdo establecido sobre si un aumento de la temperatura de operación, con el consiguiente incremento de la actividad biológica, compensa el mayor coste que supone alcanzar y mantener esas condiciones (Cecchi y cols., 1991). Es preciso realizar un estudio económico de cada caso particular y, aunque la mayoría de las instalaciones a nivel industrial operan en el rango mesofílico, no se descarta la posibilidad de que sea más rentable trabajar en el rango termofílico como proponen muchos autores (Garber y cols., 1975; Rimkus y cols., 1982; Peddie y cols., 1996; Ahring y cols., 2001).

Los estudios en fases de temperatura, como se ha comentado, se fundamentan en una combinación de dos rangos de temperatura. Los primeros estudios se realizaron por Welper y cols., (1997) y de Han y cols., (1997), en sistemas con residuos con bajos contenido en sólidos como suero de leche o lodos activos. En este tipo de sistemas consigue incrementar la estabilidad del proceso y la capacidad de tratamiento del residuo orgánico por día, presentando una mayor eficiencia en la producción de biogás referida a cantidad de materia

orgánica alimentada al sistema o consumida por el mismo (Ke y cols., 2005). Actualmente se están desarrollando trabajos con el objetivo de conseguir estas ventajas asociadas al tratamiento anaerobio de residuos orgánicos diversos y con diferentes combinaciones de rangos de temperaturas: hipertermofílico (70°C) –termofílico (55°C) (Nielsen y cols., 2007; Bolzonella y cols., 2007; Lee y cols., 2008) ó termofílico (55°C)- mesofílico (35°C), que son los más comunes y fundamento de la tecnología que se va a utilizar en este trabajo. De hecho algunos autores recomiendan el régimen termofílico para la inicio del proceso de digestión anaerobia por considerarlo más efectivo (Shu-guang y cols., 2007) que el arranque en mesofílico. La combinación de ambos procesos puede dar lugar a un proceso más eficaz (Duran y Speece, 1997) que permita aunar las ventajas de los dos rangos de temperatura en primer lugar en rango termofílico para favorecer la hidrólisis del residuo y después en rango mesofílico para asegurar mayor estabilidad en el proceso.

En definitiva, como se ha comentado, generalmente, se opera en termofílico en el reactor hidrolítico-acidogénico y en mesofílico en el reactor metanogénico. En este sentido, hay que destacar los trabajos de Schmit y Ellis (2001), que comparó la eficiencia de la separación de fases termofílica frente a la separación de secuencia de temperatura en la codigestión de lodos de depuración y FORSU, encontrando mayor eficiencia en la destrucción de sólidos volátiles y en la velocidad de producción de metano en el sistema de dos temperaturas.

Los trabajos más comunes utilizando este tipo de tecnología son los que tratan lodos de EDAR. La fase termofílica no sólo acelera la etapa limitante de la digestión anaerobia, sino que también consigue la esterilización del residuo de organismos patógenos (Aitken y cols., 2005; Viau y Peccia, 2009; Riau y cols., 2009; Riau y cols., 2010), lo que posibilita el uso posterior del efluente del proceso como aplicación agronómica. Asimismo el sistema en fases de temperatura también puede mejorar la deshidratabilidad del lodo (Bivins y Novak, 2001; Zhou y Mavinic, 2003). En esta línea también se han desarrollado los trabajos de Demirer y Othman (2008), que estudiaron la digestión anaerobia de lodos activos de EDAR en reactores termofílicos acidogénicos y el paso del efluente a reactores mesofílicos metanogénicos. Se ha trabajado a un TRS de 2 a 4 días en el reactor termofílico y la consiguiente degradación en mesofílico en reactores discontinuos. La separación de fases permite una eliminación superior, del orden de 26% al 49% en valores de DQO.

Asimismo se han publicado estudios de codigestión con otros residuos en un sistema en fases de temperatura. Hay que destacar los trabajos de Kim y cols., (2004) que utilizaron residuos de comida en codigestión con lodos de EDAR en un sistema en fases de temperatura. Lee y cols., (2009) han desarrollado un modelo matemático para un sistema en fases de temperatura en el que se ha tratado comida de perro mezclada con harina de maíz y que presenta un buen ajuste con los datos experimentales.

Estudios recientes muestran nuevas tendencias en el tratamiento de residuos en fases de temperatura. Kobayashi y cols., (2009) han publicado un estudio acerca del tratamiento de lodos activos en un sistema en fases de temperatura con un proceso de ozonización intermedio. La ozonización mejora la hidrólisis del lodo para el proceso anaerobio posterior (Weemaes y colaboradores, 2000). La comparación del sistema en fases de temperatura y el sistema con el proceso intermedio de ozonización, muestra que éste es un sistema más eficaz que el primero y que consigue mayor producción de metano y mejora la deshidratabilidad del lodo final.

En el presente trabajo se estudia la digestión anaerobia en fases de temperatura de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU). Como inóculos para arrancar los sistemas termofílico y mesofílico se ha utilizado, respectivamente, el efluente de un reactor termofílico alimentado con FORSU y lodos digeridos de EDAR en condiciones mesofílicas, que como se ha expuesto con anterioridad, aportan ventajas al proceso (Sosnowski y cols., 2003). A pesar de que se están publicando trabajos sobre reactores en fases de temperatura para el tratamiento de residuos orgánicos, pocos de ellos son sobre residuos con alto contenido en sólidos y de difícil tratamiento como es la FORSU. De ahí la innovación de este trabajo, que pretende caracterizar y optimizar las condiciones de operación del tratamiento anaerobio en fases de temperatura de la FORSU, residuo con alto contenido en sólidos.

3.3. Tecnologías aplicables a la digestión anaerobia de FORSU

En los últimos años se ha producido un incremento significativo en el tratamiento de la FORSU mediante digestión anaerobia. El documento de la OMS sobre gestión de los RSU (1991) estableció que la producción de energía de los RSU se puede optimizar incluyendo la

digestión anaerobia en los sistemas integrados de tratamiento de RSU. La aceptación de este tratamiento se refleja en el número de plantas a escala industrial que están operativas actualmente, además también se ha establecido como una tecnología viable para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos de mercados, restaurantes, residuos verdes de jardinería y otros residuos industriales orgánicos, como los residuos ganaderos.

3.3.1. Configuración de sistemas anaerobios para el tratamiento de FORSU

En función de las variables de operación, se establecen diferentes clasificaciones para las tecnologías de biometanización que se aplican a nivel industrial; esto es, temperatura de operación, contenido en sólidos, etapas del proceso, mezcla de residuos o configuración del reactor.

En función de la **temperatura de operación**, se pueden encontrar tecnologías a escala industrial mesofílicas (33-37° C) y termofílicas (55-60° C). Las tecnologías psicrófilas sólo han suscitado interés en latitudes extremas, como atestiguan los trabajos desarrollados por Vavilin y cols.(1998) en Rusia y a escala de laboratorio.

Tradicionalmente la tecnología implantada a nivel industrial ha sido la mesofílica, por sus menores requerimientos energéticos y su mayor estabilidad, pero actualmente hay plantas operando en termofílico por presentar algunas ventajas (Cecchi, 1992). Recientemente Karagiannidis y cols., 2009, han publicado un trabajo en el que se estudian diferentes tecnologías con implantación industrial bajo un método multicriterio de selección.

Valorga (con plantas en Francia, Italia, Alemania, Holanda, Suiza, Bélgica y España), Bio-Stab (con plantas en Alemania y España) o BTA (con plantas en Alemania, Italia, Bélgica y Dinamarca) operan en rango mesofílico. DRANCO (con plantas en Bélgica, Austria, Alemania, Italia y España) o KOMPOGAS (con plantas en Suiza, Alemania, Austria y España), llevan a cabo la digestión anaerobia en rango termofílico.

En función de la **concentración de sólidos** (expresada como porcentaje en sólidos totales o materia seca) en el interior del reactor, se puede distinguir:

- **Digestión anaerobia húmeda:** Con un contenido en sólidos de entre el 4 y el 10%.
- **Digestión anaerobia semihúmeda o semiseca:** Con un contenido en sólidos de entre el 10 y el 20%.
- **Digestión anaerobia seca:** Con un contenido en sólidos de entre el 20 y el 35%. La mayoría de las tecnologías de digestión anaerobia de RSU suelen operar en el rango de alto contenido en sólidos.

Tradicionalmente se ha trabajado con sistemas de digestión húmeda. Actualmente, la digestión seca a escala industrial representa el 60% del total, superando así a los sistemas de digestión húmeda.

La **codigestión de varios sustratos** o residuos orgánicos conjuntamente suple las carencias de unos residuos con otros. Una práctica común es utilizar residuos orgánicos ganaderos, tipo estiércol, para añadir nutrientes en el proceso de digestión anaerobia. Sin embargo, la adición de los residuos ganaderos a las plantas de tratamiento de FORSU no ha sido habitual, debido a las inversiones adicionales para tanques de recepción y sistemas de bombeo. A nivel industrial los residuos ganaderos únicamente se han empleado como fuente de inóculo para el arranque del proceso. Los lodos digeridos de EDAR son una buena fuente de microorganismos para la degradación de distintos tipos de residuos orgánicos, como por ejemplo los residuos de pastelería (Lafitte-Trouqué y Forster, 2000). De hecho, la práctica más común en el tratamiento de FORSU es la codigestión con lodos de EDAR. Se han desarrollado numerosos estudios que prueban las ventajas del proceso de codigestión, tanto cuando se utiliza FORSU seleccionada en origen como no seleccionada, con este tipo de lodos, independientemente de que sean primarios o secundarios y digeridos o sin digerir. Stroot y cols., (1996), Kayhanian y Rich, (1996) y Kiely y cols., (1997) han obtenido los mejores resultados con los lodos primarios. Bujoczek (2002) puntualiza que la adición de lodos primarios aumenta la velocidad específica de producción de metano, pero provoca problemas de eliminación de agentes patógenos si la digestión opera en rango mesofílico.

En lo que se refiere a la **configuración espacial de los reactores**, se pueden citar (Lissens y cols., 2001):

- **Reactores de tanque agitado** (tipo mezcla completa): aplicable a sistemas de digestión húmeda. Ha sido la configuración más utilizada tradicionalmente a escala industrial. Son sistemas sensibles a elementos extraños, que habitualmente acompañan

a la FORSU, y que implican la pérdida inevitable de 15-25% de SV antes de la digestión (Farneti y cols., 1999) por las exhaustivas separaciones previas necesarias.

- **Reactores tubulares** (tipo flujo-pistón o plug-flow): Se trata de reactores tubulares en los que la masa de residuo se desplaza al unísono a través del reactor quedando determinado su tiempo de residencia por el tiempo necesario para recorrer el reactor completo en la dirección de avance. En ellos se lleva a cabo digestión anaerobia seca.
- **Reactores en dos fases:** Suelen utilizarse en residuos con alto contenido en materia orgánica refractaria de tal modo que en el primer reactor se busca mejorar el rendimiento hidrolítico del sistema y el segundo reactor suele ser un sistema de biomasa inmovilizada para mejorar el rendimiento de metanización. Este tipo de sistemas ha sido utilizado por Bouallagui y cols., (2004) en estudios de degradación de residuos vegetales.
- **Sistemas tipo batch estáticos:** Son los más simples y económicos. Los reactores se llenan con el residuo y, una vez finalizada la digestión, se vacían para poder continuar la operación en cargas individuales. En el proceso discontinuo se produce la separación espontánea de las diferentes fases de la digestión, diferenciándose unas de otras claramente en el tiempo. Recientemente se ha publicado un protocolo sobre cómo llevar a cabo de una forma adecuada los ensayos tipo batch con residuos sólidos orgánicos (Angelidaki y cols., 2009). Según el régimen de recirculación que se establezca se puede dirimir entre:
 - o Sistemas de etapa simple: El lixiviado se recircula directamente al propio reactor toda la operación.
 - o Sistema secuencial (Sequential Batch Anaerobic Composting, SEBAC): Se intercambian los lixiviados producidos por un reactor con residuo sin digerir y otro reactor con residuo digerido. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con el sistema SEBAC para el tratamiento de FORSU, con varios trabajos relacionados con protocolo para el arranque y estabilización del proceso (Forster, 2005; Forster y cols., 2004) y el efecto del contenido en sólidos (Álvarez, 2005) entre otros.
 - o Sistema híbrido simple-UASB: Se utiliza un lecho estático con recirculación parcial de sus lixiviados y trasiego parcial a un sistema de alta carga metanogénico como un reactor tipo UASB.

Según las **etapas** en las que se desarrolla el proceso:

- **Reactor monoetapa:** El proceso de la digestión anaerobia tiene lugar en un mismo reactor, estableciéndose un equilibrio entre las velocidades metabólicas de los diferentes grupos microbianos implicados.
- **Reactores selectivos o en fases separadas:** El proceso se desarrolla en dos o más etapas, se dispone de varios digestores en serie que se especializan biológicamente (Sanjoy y cols., 1995; De Gioannis y cols., 2009).

El 90% de las instalaciones industriales en Europa poseen sistemas monoetapa, a pesar de los estudios sobre la operación en fases separadas. De Baere (2000) resalta que los beneficios adicionales de incrementar las velocidades de hidrólisis y metanización frente a un proceso en una sola etapa no han sido suficientemente probados. Los trabajos de Ghosh y cols., (1997), utilizando reactores acidogénicos estáticos con transporte de los lixiviados generados a un reactor de biomasa inmovilizada metanogénico, muestran mejoras respecto a los sistemas monoetapa, pero De Baere cuestiona que los costes adicionales de implantación y operación de un sistema de dos fases limita su incorporación al mercado industrial y, añade, que se han observado altas velocidades de operación en sistemas monoetapa.

Algunas de las configuraciones ensayadas y aplicadas a la digestión de FORSU de diferentes tipologías son: sistema de reactor de tanque agitado acidogénico (Traverso y cols., 2001) y reactores metanogénicos tubulares inclinados (Dinsdale, 2000); sistema de reactor estático con recirculación parcial de lixiviados y trasiego a un reactor metanogénico tipo UASB (ensayado por O'Keefe, 2000); sistema de reactor tubular inclinado acidogénico y lecho estático metanogénico (Ghosh y cols., 2000) y dos reactores de tanque agitado (Pavan y cols., 2000).

La separación de fases microbiológicas puede coincidir con la operación en fases de temperatura. En este sentido se han desarrollado los trabajos ya comentados de Demirer y Othman (2008), que estudiaron la digestión anaerobia de lodos activos de EDAR en reactores termofílicos acidogénicos y el paso del efluente a reactores mesofílicos metanogénicos.

Además puede haber separación de fases considerando una de las fases anaerobias y la siguiente fase aerobia en régimen mesofílico en el tratamiento de lodos activos de EDAR, consiguiendo una reducción más elevada de SV, comparado con el sistema en una sola fase

anaerobia mesofílica (Ros y Zupancic, 2003). Estudios similares se han desarrollado con vinazas (Pagilla y cols., 2000). Otra configuración que se ha estudiado para el tratamiento de FORSU en termofílico, es la llevada a cabo por Walker y cols., (2009), que han propuesto un sistema de tres fases: aerobio, anaerobio y finalmente aerobio, con el objetivo de aprovechar las ventajas que presenta cada uno de las condiciones. Los resultados muestran mejoras con respecto a los sistemas en una sola fase.

3.3.2. La Biometanización a escala industrial en Europa

El crecimiento de la biometanización en Europa ha sido tan importante, que en el periodo 1990-1995 se incrementó la capacidad de tratamiento en unas 30.000 toneladas cada año, mientras que en los cinco años siguientes este incremento se situó en 150.000 toneladas más cada año. Más de la mitad de la capacidad de tratamiento actual fue desarrollada en el periodo 2000-2006. De Baere (2004) identificó un total de 87 plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos en Europa, que estaban en funcionamiento o en construcción, con una capacidad total de tratamiento de 2,5 millones de toneladas anuales, en un trabajo publicado en el año 2004

El impulso de la biometanización en los últimos 15 años viene condicionado por (Nichols, 2004):

- el desarrollo de los sistemas de recogida selectiva de los RSU, que ha minimizado los problemas iniciales, aumentando la calidad de los productos finales
- la menor aceptación de las técnicas de incineración, por las emisiones de dioxinas
- el reciclaje de la materia orgánica para agricultura
- la potenciación de la producción de energía renovable
- su impacto positivo sobre las emisiones de efecto invernadero
- la falta de áreas para vertederos
- el endurecimiento de la legislación (Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo 2006/12/CE de 5 de abril de 2006 relativa a los residuos).

La primera planta tipo MBT (mechanical-biological treatment) que incorporaba la biometanización como elemento principal fue construida a escala de demostración en Alemania en 1997. Desde entonces, el número de plantas MBT con biometanización se ha incrementado, aunque el compostaje aerobio sigue siendo la tecnología mayoritaria para el tratamiento de la FORSU. La biometanización debe orientarse

a la obtención de un producto que origine un compost de calidad y la producción de energía y, por eso en la mayoría de las plantas con biometanización, el compost obtenido pasa por un tratamiento final de compostaje aerobio (Figura 7). El producto obtenido se puede destinar a enmienda de suelos agrícolas, restauración de suelos degradados, reforestación, regeneración de canteras, jardinería y paisajismo, así como otros posibles usos que supusieran un retorno ecológico de la materia orgánica al suelo.

Actualmente el 2,4% de todos los residuos orgánicos producidos en Europa son digeridos anaeróbicamente mientras que entre el 10 y el 15% son compostados aeróbicamente. El futuro de la biometanización está ligado a la capacidad de incluir esta tecnología en las plantas MBT donde el compostaje aerobio está fuertemente implantado. Alemania es el país de Europa que cuenta con mayor número de instalaciones (37 plantas, año 2004) con una capacidad total de 683.000 toneladas anuales. En 2005, el 7% de la FORSU se ha destinado a plantas que cuentan con un tratamiento de digestión anaerobia en su proceso.

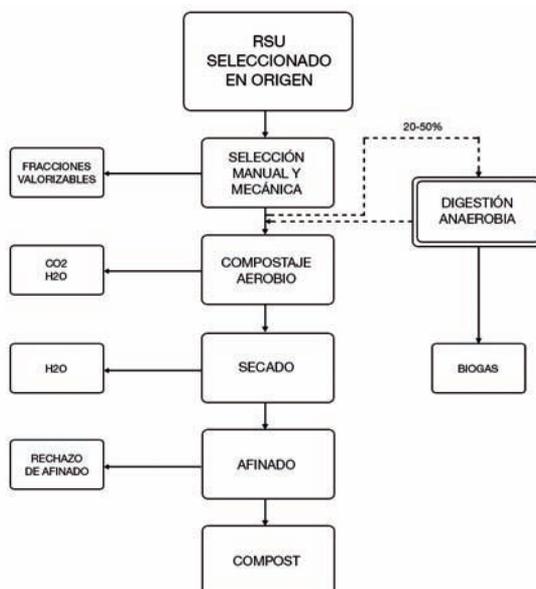


Fig 7. Esquema típico de planta MBT para RSU con biometanización.

3.4. Modelos cinéticos de la degradación anaerobia de FORSU

La cinética global de un proceso fermentativo incluye tanto las etapas de transporte físico como las etapas de reacción. En estos casos, si los procesos individuales que afectan a la velocidad global transcurren por caminos paralelos e independientes, la velocidad global será la suma de las diferentes velocidades individuales. Sin embargo, si el proceso global requiere que las diferentes etapas individuales se efectúen sucesivamente (en serie), la velocidad global del proceso vendrá dada por la correspondiente a aquella etapa que transcurre a menor velocidad. En estado estacionario, todas las etapas transcurrirán, por tanto, a la velocidad de la etapa más lenta. Considerando las características específicas del proceso de degradación anaerobia se deduce que:

1. La degradación anaerobia de la materia orgánica es un proceso heterogéneo y, por tanto, la ecuación cinética global ha de considerar tanto la velocidad intrínseca de reacción como la velocidad de transferencia de materia entre las fases reaccionantes. En el caso de la digestión anaerobia de RSU la transferencia de materia suele ser la etapa más lenta.
2. Desde un punto de vista general, la degradación anaerobia se puede considerar como un conjunto de reacciones en serie y paralelo. El esquema representativo de las reacciones bioquímicas específicas que dan lugar a la transformación deseada comprende la actividad de varios grupos de microorganismos. Las reacciones pueden visualizarse tanto desde el punto de vista de la utilización del sustrato como de la producción de metano (el sustrato se utiliza en paralelo para la síntesis de los microorganismos de cada grupo bacteriano y en serie para la formación de metano; el metano se genera en serie en cada una de las dos vías fundamentales de producción: acetoclástica y utilizadora de hidrógeno, pero ambas vías están conectadas en paralelo).

Desde el punto de vista cinético, la modelización de los procesos microbianos presenta obstáculos variados. Aunque las responsables últimas de las transformaciones que sufren los sustratos asimilados por los microorganismos son las enzimas celulares, la cinética enzimática no es directamente aplicable al trabajo con los microorganismos. Las principales diferencias mecanicistas entre procesos enzimáticos y los biológicos son:

- Las reacciones enzimáticas pueden ocurrir en una sola fase, mientras que en la cinética microbiana hay que considerar los fenómenos de transporte ligados a la transferencia de materia.
- Las enzimas son inmutables en su especificidad por el sustrato, mientras que los microorganismos se adaptan a las condiciones del medio.
- Las enzimas no se reproducen y además se desactivan con el tiempo, mientras que los microorganismos aumentan su población constantemente.

Desde esta perspectiva, se puede considerar a un microorganismo como un “pool” de enzimas que realizan una actividad interrelacionada con el fin de obtener la materia y la energía necesaria para su supervivencia.

A diferencia de las reacciones químicas, los procesos biológicos no pueden cuantificarse en función de unos coeficientes estequiométricos inmutables para unas condiciones determinadas. En su lugar se utilizan los denominados factores de rendimiento (Aiba, 1973).

Los factores de rendimiento hacen referencia a la proporción macroscópica que relaciona el consumo y/o producción de dos determinadas especies en un proceso biológico. Normalmente, se presentan como “Y” con el subíndice de las dos especies que relaciona (factor de rendimiento biomasa - sustrato, $Y_{x/s}$):

$$Y_x = \frac{\text{Cantidad } d \text{ biomasa producida}}{\text{Cantidad } d \text{ sustrato consumido}} = \frac{X}{S}$$

En general, el consumo de sustrato por parte de los microorganismos se puede representar a partir del esquema de una reacción autocatalítica:



Desde el punto de vista del crecimiento microbiano, el proceso de desarrollo de una población microbiológica en un sistema cerrado atraviesa las siguientes fases o etapas: fase de latencia, fase de aceleración, fase exponencial de crecimiento, fase de deceleración y fase de muertes. En la Figura 8 se pueden observar las diferentes fases del crecimiento microbiano que se detallan a continuación.

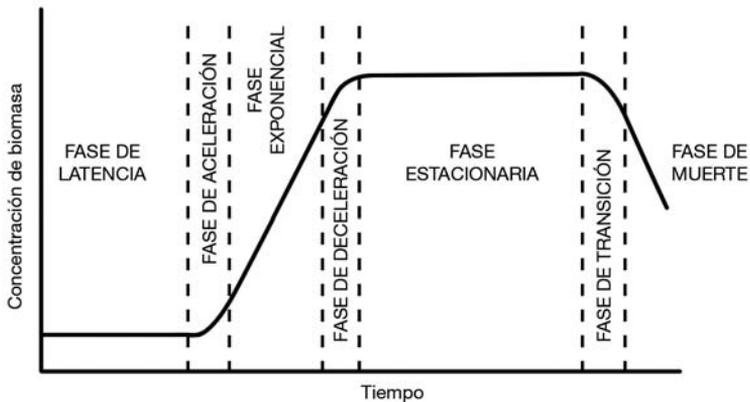


Fig 8. Fases del crecimiento microbiano

- **Fase de latencia**

Es una etapa de adaptación de los microorganismos al medio, en la que se da un crecimiento neto de la población microbiana prácticamente nulo. Esta fase corresponde con un periodo de inducción enzimática durante el cual la célula produce las concentraciones de enzimas necesarias para abordar las transformaciones que requiere la asimilación de los nuevos sustratos del medio. En medios mixtos, con varios sustratos, es posible observar diferentes fases de latencia correspondientes a las etapas de aclimatación a cada uno de los sustratos. El tiempo de adaptación depende de la magnitud del cambio en la composición entre el medio original en el que se encontraba el microorganismo y el nuevo, la edad del inóculo de los microorganismos (nivel de actividad) y el porcentaje de inoculación del nuevo medio.

- **Fase de aceleración**

Es un periodo de transición entre la fase de latencia y la fase exponencial, en el que la concentración microbiana aumenta considerablemente en un espacio de tiempo extremadamente corto.

- **Fase exponencial**

Es la fase del crecimiento de los microorganismos en cultivos discontinuos de mayor relevancia. La tasa de generación de microorganismos supera ampliamente a la de muerte. Esta fase ha sido ampliamente estudiada y modelizada (Monod, 1949), debido a

su mayor facilidad de seguimiento, y en ella se producen grandes cambios en las características del sistema.

El desarrollo de la fase exponencial de crecimiento puede ser descrito por la ley de Malthus, según la cual, la velocidad de crecimiento de las células es función de las células presentes y puede representarse por la siguiente ecuación:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X$$

Donde “X” es la concentración microbiana en unidades de masa por unidad de volumen; “t” es el tiempo y “μ” es la velocidad específica de crecimiento, en unidades de tiempo⁻¹. En forma integrada esta ecuación resulta:

$$X_t = X_0 \cdot e^{\mu t}$$

Donde “X_t” es la concentración de biomasa en el instante t, en unidades de masa por unidad de volumen; “X₀” es la concentración de biomasa en el instante inicial, en unidades de masa por unidad de volumen. “μ” y “t” poseen la significación anteriormente expresada.

Durante la fase exponencial, los microorganismos crecen a su máxima velocidad específica de crecimiento (μ_{MÁX}) según las condiciones físicas del medio.

La ecuación de crecimiento exponencial predice que el crecimiento continuaría de forma indefinida. Sin embargo, el crecimiento neto de la población de microorganismos se ralentiza e incluso se detiene debido al agotamiento de algún recurso limitado del medio, como las fuentes carbonadas (sustrato limitante) o los nutrientes esenciales y/o la acumulación de algún tóxico generado por el propio metabolismo de los microorganismos.

• Fase de deceleración

Esta fase del crecimiento posee una existencia formal como periodo de transición entre la fase exponencial de crecimiento y la fase estacionaria. El crecimiento celular neto se ralentiza hasta alcanzar valores nulos o casi nulos al comienzo de la fase estacionaria.

La disminución de la velocidad de crecimiento debida al descenso en la concentración del sustrato limitante puede ser descrita a partir de la expresión de Monod (1949) que relaciona la velocidad específica de crecimiento “ μ ” y la concentración del sustrato limitante “S”:

$$\mu = \frac{\mu_{MAX} S}{K_s + S}$$

Donde K_s es la constante de saturación por sustrato, numéricamente igual a la concentración de sustrato para la cual la velocidad específica alcanza la mitad de su valor máximo, y es una medida de la afinidad del microorganismo por el sustrato.

Formalmente, esta expresión concuerda con la ecuación de Michaelis-Menten de cinética enzimática. No obstante, como se había apuntado anteriormente, no es posible establecer una analogía mecanística.

El modelo empleado por Monod es fenomenológico o de caja negra y considera que los parámetros de la región de control son inmutables (los microorganismos poseen una composición fija). Estas condiciones son solamente válidas en sistemas de crecimiento extremadamente lento y en las que no se afecta la composición global del medio: es el denominado crecimiento balanceado. La composición del medio varía lentamente permitiendo que la composición de los microorganismos se modifique del mismo modo y, a efectos de modelización, puedan considerarse como especies de composición constante.

El modelo de Monod es útil para modelizar las fases exponencial y de deceleración, pues si $S \gg K_s$ la velocidad específica de crecimiento será prácticamente constante ($\mu \approx \mu_{MAX}$) y si $S \ll K_s$ la velocidad será directamente proporcional a la concentración de sustrato que será limitante del crecimiento ($\mu = \mu_{MAX} S/K_s$).

- **Fase estacionaria**

En esta fase se equilibran las velocidades de generación y de muerte de los microorganismos. Es una fase muy dinámica, en la que se da la mayor disparidad de estados celulares. Además, muchos productos excretados por los microorganismos se generan en este periodo.

- **Fase de transición**

Al igual que las fases de aceleración y de deceleración, sólo posee una existencia formal.

• **Fase de muerte**

Tras el agotamiento gradual de los recursos, los microorganismos entran en una dinámica de consumo de los productos de la lisis celular de otros microorganismos para asegurar su subsistencia. Esta actividad es deficiente energéticamente y la población microbiana se va reduciendo progresivamente.

Hay que denotar que las diferentes fases del crecimiento celular no se dan al mismo tiempo en los diferentes microorganismos que conforman la microbiota anaerobia. De este modo hay que hablar de fracciones crecientes de población que van alcanzando las diferentes etapas.

Los modelos clásicos así como sus correspondientes ecuaciones de diseño para procesos continuos y discontinuos han sido ampliamente utilizados en la bibliografía. En la Figura 9 se recogen los modelos cinéticos comúnmente utilizados en procesos de digestión anaerobia.

$$\begin{array}{l}
 \text{Primer orden} \\
 \mu = \frac{k S}{S_0 + S} - b \quad -\frac{dS}{dt} = kS \quad S = \frac{S_0}{1 + k\theta_c} \\
 \\
 \text{Monod, 1949} \\
 \mu = \frac{\mu^* S}{K_s + S} - b \quad -\frac{dS}{dt} = \frac{\mu^* X S}{Y (K_s + S)} \quad S = \frac{K_s (1 + b\theta_c)}{\theta_c (\mu^* - b) - 1} \\
 \\
 \text{Contois, 1959} \\
 \mu = \frac{\mu^* S}{B X + S} - b \quad -\frac{dS}{dt} = \frac{\mu^* X S}{Y (B X + S)} \quad S = \frac{B Y S_0 (1 + b\theta_c)}{B Y (1 + b\theta_c) + \theta_c (\mu^* - b) - 1} \\
 \\
 \text{Chen y Hashimoto, 1978} \\
 \mu = \frac{\mu^* S}{K S_0 + (1 - K) S} - b \quad -\frac{dS}{dt} = \frac{\mu^* X S}{K X + Y S} \quad S = \frac{K S_0 (1 + b\theta_c)}{(K - 1)(1 + b\theta_c) + \mu^* \theta_c}
 \end{array}$$

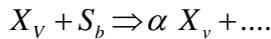
Fig 9. Modelos cinéticos utilizados en la caracterización cinética de los procesos anaerobios.

En general, la cinética del crecimiento biológico está basada en dos relaciones fundamentales: la velocidad de crecimiento de los microorganismos y la velocidad de utilización de sustrato. Los modelos de Contois (1959) y Chen y Hashimoto (1978, 1980) consideran que la concentración de sustrato en el efluente (S) está relacionada con la concentración del mismo en la alimentación (S₀). Esta es una modificación frente al modelo de Monod, en donde S es independiente de S₀. En esencia, los modelos anteriores tienen en cuenta la carga orgánica implicada en el proceso como parámetro decisivo sobre el funcionamiento del reactor.

3.4.1. Modelo de Romero (1991)

En el modelo se proponen las ecuaciones representativas de la cinética de crecimiento de los microorganismos y las de utilización del sustrato por los mismos en las reacciones biológicas. El modelo parte de la base de que el proceso fermentativo puede representarse mediante el esquema correspondiente a una reacción autocatalítica, en la que los microorganismos son los que confieren dicho carácter autocatalítico debido a su capacidad reproductiva.

Genéricamente el proceso puede expresarse como:



Siendo “ X_v ” la concentración de microorganismos activos o viables; “ S_b ” la concentración de sustrato biodegradable o metabolizable por los microorganismos y “ α ” el coeficiente que refleja el crecimiento de la población de microorganismos ($\alpha > 1$).

Si se asume el anterior esquema:

$$(-r_s) = \left(-\frac{d}{dt} \right) = K \cdot S_b \cdot X_v = K \cdot (S_t - S_{nb}) \cdot X_v$$

Siendo $(-r_s)$ la velocidad de consumo de sustrato; K la constante de velocidad del proceso autocatalítico; S_t la concentración de sustrato total (biodegradable y no biodegradable) y S_{nb} la concentración de sustrato no biodegradable.

Admitiendo la existencia de proporcionalidad entre las velocidades de consumo de sustrato y de crecimiento de microorganismos expresada por el factor de rendimiento biomasa-sustrato, $Y_{x/s}$:

$$(-r_s) = \left(-\frac{d}{dt} \right) = \frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \left(\frac{dX_v}{dt} \right)$$

$$X_v = X_{v0} + Y_x \cdot (S_0 - S_t) \quad \text{y} \quad X_v = Y_x \cdot \left[\frac{X_{v0}}{Y_x} + (S_0 - S_t) \right]$$

Por simplicidad, resulta conveniente definir la constante “h” del siguiente modo:

$$h = \frac{X_{V0}}{Y_X} + S_{t0} \Rightarrow X_V = Y_X \cdot (h - S_t)$$

El significado de “h” es la máxima concentración de sustrato que puede invertirse en la formación de biomasa. Así, el primer sumando del segundo término corresponde a la concentración de sustrato invertida en la formación de la biomasa inicial.

La velocidad máxima de crecimiento de los microorganismos (m_{MAX}) puede definirse a partir de las siguientes expresiones:

$$(-r_S) = \left(-\frac{d}{dt} \right) = \frac{1}{Y_{X/S}} \mu \cdot X_V = K \cdot (S_t - S_b) \cdot X_V$$

$$\mu_{MAX} = K \cdot Y_{X/S} \cdot (S_0 - S_b) \Rightarrow K \cdot Y_{X/S} = \frac{\mu_{MAX}}{(S_0 - S_b)}$$

Sustituyendo este resultado en la expresión de la velocidad de consumo de sustrato, se obtiene la ecuación general del modelo:

$$(-r_S) = \left(-\frac{d}{dt} \right) = \mu_{MAX} \cdot \frac{(S_t - S_b)(h - S_t)}{(S_0 - S_b)}$$

Como puede observarse fácilmente dicha ecuación corresponde a un polinomio de segundo grado respecto de la concentración de sustrato presente en el medio, como proponía la ecuación empírica de Quiroga y Sales (1991) para la degradación de tensioactivos en el medio marino.

• Procesos discontinuos

Para procesos en discontinuo la expresión del modelo de Romero que relaciona la concentración del sustrato con el tiempo de incubación, pueden obtenerse integrando la ecuación de velocidad:

$$S_t = \frac{h \cdot (S_0 - S_b) + S_b \cdot (h - S_0) \cdot \exp(\mu_{MAX} \cdot t)}{(S_0 - S_b) + (h - S_0) \cdot \exp(\mu_{MAX} \cdot t)}$$

El modelo considera la existencia de cuatro parámetros con significación física: S_0 , S_{nb} , h y m_{MAX} . El parámetro " S_0 " representa la concentración inicial de sustrato; " S_{nb} " corresponde a la concentración de sustrato no biodegradable del ensayo; " h " representa la máxima cantidad de sustrato disponible en el medio para formar biomasa (incluyendo la cantidad ficticia de sustrato equivalente que se emplearía en la formación de la biomasa inicial del ensayo). Finalmente, " m_{MAX} " es la velocidad específica de crecimiento de los microorganismos en unas condiciones determinadas

El trabajo desarrollado por Romero (1991) recoge la significación fisicoquímica de cada parámetro del modelo y es aplicable tanto a procesos en discontinuo como en continuo y en condiciones estacionarias o transitorias. Así, dicho modelo ha sido utilizado para predecir la cinética de biodegradación de tensioactivos bajo diferentes condiciones experimentales (Pérez, 1993) y el comportamiento de la degradación anaerobia de vinazas de vino en procesos continuos y discontinuos, tanto en lo relativo a la concentración de sustrato como a la generación de metano (García-Morales, 1994) y en procesos con inmovilización de biomasa tanto continuos como discontinuos (Romero, 1991; Nebot, 1992; García-Morales, 1994).

Asimismo, el modelo ha sido validado mediante la simulación del comportamiento de una planta piloto tipo filtro anaerobio que operaba en continuo, para condiciones de operación en estado estacionario y en estados transitorios (Romero, 1991). Pérez (1995) utilizó dicho modelo para predecir el comportamiento de reactores del tipo filtro anaerobio y lecho fluidizado así como para deducir los valores de la concentración de microorganismos adheridos al soporte de los mismos. Recientemente el modelo ha sido utilizado para predecir la cinética de la degradación de materia orgánica durante el proceso de compostaje (Delgado, 2003), degradación anaerobia termofílica de residuos acuo-oleosos (Rodríguez-Cano, 2003) y lodos de depuración (De la Rubia, 2003) y en la degradación anaerobia termofílica de FORSU en sistemas discontinuos (Álvarez, 2005) y semicontinuos (Fdez-Güelfo, 2008).

Ha de considerarse un caso especial que se presenta en aquellos sistemas en los que la concentración inicial de microorganismos es muy superior a la que podría formarse en el transcurso del propio proceso fermentativo:

$$X_{v0} > Y_x (S_{i0} - S_b) \Rightarrow \frac{h - S_i}{h - S_b} \cong 1$$

De ello se desprende que:

$$(-r_s) = \left(-\frac{dS}{dt} \right) = \mu_{MAX} \cdot (S_t - S_b)$$

Esta ecuación es de primer orden respecto de la concentración de sustrato metabolizable o biodegradable presente en el medio. Este tipo de ecuaciones han sido ampliamente utilizadas para modelar la cinética de utilización de sustrato en procesos fermentativos.

En este caso el modelo se denomina **modelo simplificado** y la expresión que relaciona el sustrato en el medio de ensayo con el tiempo de incubación no incluye el parámetro "h" y matemáticamente se presenta como:

$$S_t = (S_{t_0} - S_b) \cdot \exp(-\mu_{MAX} \cdot t) + S_b$$

En el caso de la digestión anaerobia, referida a la producción de ácidos grasos volátiles o metano, la mayoría de los autores suponen que se comporta como una fermentación con crecimiento asociado y, en consecuencia, que la velocidad de crecimiento de microorganismos es proporcional tanto a la velocidad de desaparición de sustrato como a la de formación de productos, por lo que estas dos últimas se relacionan directamente.

Utilizando un modelo asociado con el crecimiento, que implica que el sustrato se convierte estequiométricamente en producto, se puede expresar que:

$$\frac{dP}{dt} = -\alpha \cdot \left(\frac{dS}{dt} \right)$$

Donde P representa la concentración de producto (AGV, amonio, componentes del biogás u otro producto de la actividad microbiológica), S la concentración de sustrato, y α es el coeficiente estequiométrico correspondiente que relaciona ambas velocidades. De esta expresión se deriva que:

$$P = P_0 + \alpha \cdot (S_0 - S)$$

Considerando que la concentración inicial de producto es cero y sustituyendo la expresión general del modelo queda:

$$P = \alpha \cdot \left[S_0 - \frac{h \cdot (S_0 - S_b) + S_b \cdot (h - S_0) \cdot \exp(\mu_{MAX} \cdot t)}{(S_0 - S_b) + (h - S_0) \cdot \exp(\mu_{MAX} \cdot t)} \right]$$

Reordenando los términos:

$$P = \alpha \cdot \left[\frac{\exp(\mu_{MAX} \cdot t) - 1}{\frac{1}{(h - S_0)} + \frac{1}{(S_0 - S_b)} \cdot \exp(\mu_{MAX} \cdot t)} \right]$$

El término $(h - S_0)$ es equivalente a (X_{V0}/Y_{XS}) ; es decir, la cantidad de biomasa activa inicial, expresada en términos de concentración de sustrato, y $(S_0 - S_{nb})$ es equivalente al sustrato inicial biodegradable (S_{0b}). Y la expresión quedaría:

$$P = \frac{\exp(\mu_{MAX} \cdot t) - 1}{\frac{Y_X}{\alpha \cdot X_{V0}} + \frac{1}{\alpha \cdot S_{0b}} \cdot \exp(\mu_{MAX} \cdot t)}$$

Al producto $(\alpha \cdot S_{0b})$ se le puede asociar con la productividad máxima, si todo el sustrato inicial biodegradable se convirtiese en el producto i , y se representa como γ_{MAX} . La expresión quedaría:

$$P = \gamma_{MAX} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_{MAX} \cdot t)}{\frac{Y_X \cdot S_{0b}}{X_{V0}} \cdot \exp(-\mu_{MAX} \cdot t) + 1}$$

Si no existe periodo de latencia, podría proponerse también la utilización de la expresión del sustrato del modelo simplificado.

La expresión de la velocidad de producción de productos, para un crecimiento asociado, quedaría:

$$P = \alpha \cdot (S_0 - [(S_0 - S_b) \cdot \exp(-\mu_{MAX} \cdot t) + S_b])$$

$$P = \alpha \cdot (S_0 - S_{nb}) \cdot [1 - \exp(-\mu_{MAX} \cdot t)]$$

Reordenando los términos:

Se podría hacer la misma consideración que anteriormente respecto del valor de la diferencia $S_0 - S_{nb}$, que sería equivalente al sustrato inicial biodegradable (S_{ob}) y la expresión resultaría:

$$P = \alpha \cdot (S_{ob}) \cdot [1 - \exp(-\mu_{MAX} \cdot t)] = \gamma_{MAX} \cdot [1 - \exp(-\mu_{MAX} \cdot t)]$$

3.4.2. Otros modelos aplicables

Son numerosos los modelos matemáticos aplicados y desarrollados para la degradación anaerobia de los RSU. Algunos limitan su campo de aplicación a la fase de hidrólisis o a la etapa acidogénica, pero los intentos para abarcar el proceso global han sido bastante exitosos. En estos modelos, la cinética global del proceso suele responder a la cinética de la etapa de hidrólisis, que en la degradación anaerobia seca es la etapa controlante de la velocidad global del proceso, pero también se amplían con sub-modelos de producción de metano e hidrógeno.

El metano producido en un proceso de digestión seca de FORSU sigue un patrón de producción típicamente sigmoideal y ha sido modelizado por algunos autores utilizando una cinética tipo Monod (Mata-Álvarez, 1987; Ghosh y Lall, 1988; Kayhanian y cols., 1996). Con menos frecuencia, se han aplicado modelos empíricos como la ecuación de Gompertz para obtener parámetros como la duración de la fase de latencia, la máxima velocidad de producción de metano y el rendimiento de metano (Lay, 1998).

La literatura indica que el modelo de Monod provee de buenos resultados para todas las etapas del proceso excepto para la hidrólisis, para la que los modelos de cinética de primer orden parecen más apropiados (Vavilin, 2004).

Los modelos de primer orden, de Monod y de Chen-Hashimoto han sido probados por Martínez-Viturtia y Mata-Álvarez (1996) a un sistema continuo de fases separadas (reactor hidrolítico + reactor metanogénico) para la degradación de FORSU seleccionado en origen en mercados, y consistentes fundamentalmente en residuos de frutas y verduras. El modelo de Chen-Hashimoto resultó el más adecuado y de su aplicación se obtuvo una μ_{MAX} de 0,2887 días⁻¹ y K de 1,227 que son del orden de las observadas en bibliografía.

Para un proceso similar, aunque desarrollado en dos fases temporales consecutivas, Viéitez (2000) ha aplicado un modelo tipo Monod para la formación de metano, pero aplicando un modelo de primer orden a la fase hidrolítica. La constante de hidrólisis obtenida en la cinética de primer orden resultó 0,017 días⁻¹.

El sistema ensayado por Viéitez ha permitido el estudio extendido en el tiempo de cada una de las etapas del proceso. En una primera fase, se utilizó un reactor estático, tipo landfill, que se sometió a la recirculación de sus propios lixiviados constituyéndose en un reactor hidrolítico y acidogénico. Posteriormente, se acopló su recirculación a la de otro reactor, ya en fase metanogénica obteniéndose mediante la modelización tipo Monod una velocidad máxima de crecimiento de 0,24 días⁻¹.

La aplicación de un modelo de cinético de primer orden ha permitido a Christ (2000) obtener las constantes de hidrólisis correspondientes a los componentes químicos de la FORSU (lípidos, proteínas e hidrocarburos). Los resultados de la aplicación de esta modelización se muestran en la Tabla 5.

Proceso	Valor mínimo (días-1)	Valor máximo (días-1)
Hidrólisis de lípidos	0,005	0,010
Hidrólisis de proteínas	0,015	0,075
Hidrólisis de carbohidratos	0,025	0,200

Tabla 5: Constantes de hidrólisis por componentes químicos de la FORSU.

La degradación de la FORSU está fuertemente afectada por la composición del residuo y por el porcentaje de materia orgánica biodegradable presente. Cuando este porcentaje es muy alto se puede producir una importante acumulación de ácidos con el correspondiente descenso del pH hasta valores anormalmente bajos, que terminan inhibiendo el proceso tras la hidrólisis. Las constantes de hidrólisis obtenidas por Borzacconi (1997) en condiciones de inhibición son del orden de 10⁻³ días⁻¹, que son muy similares a las observadas en el comportamiento hidrolítico presente en vertederos reales (Barlaz, 1989).

En los sistemas hidrolíticos y acidogénicos que han sido conducidos para favorecer la producción de hidrogeno frente a la producción de metano por su alto poder calorífico como combustible gaseoso (Sans y cols., 1995; Sparling y cols., 1997) se ha ensayado la aplicación de modelos empíricos, para predecir las características cinéticas del

sistema, por parte de Lay y cols., (1999). El modelo empírico basado en la ecuación de Gompertz y en la ecuación modificada de Haldane se ha empleado para el cálculo del potencial y la velocidad de producción de hidrógeno. Cada gramo de FORSU produjo entre 140-180 mL de H₂ en condiciones normales, con porcentajes de H₂ en el biogás de más del 60%.

Otra interesante aportación es la modelización realizada por Cecchi, Pavan y Mata-Álvarez (1997) que han aplicado un modelo difusional por etapas, basándose en los patrones de generación de biogás en un sistema estable producidos en los momentos posteriores a su alimentación. Los componentes químicos de la FORSU han sido agrupados en cuatro grupos de compuestos, de modo que la degradación de cada uno de estos grupos es asimilable a un modelo de primer orden con parámetros diferentes en cada grupo. En la Figura 10, se puede observar el planteamiento por etapas del modelo, con los cuatro grupos de compuestos que se citan a continuación:

- Grupo A: Acetato y metanol
- Grupo B: Etanol y ácidos orgánicos volátiles de más de 3 átomos de carbono.
- Grupo C: Materia orgánica simple.
- Grupo D: Materia orgánica compleja.

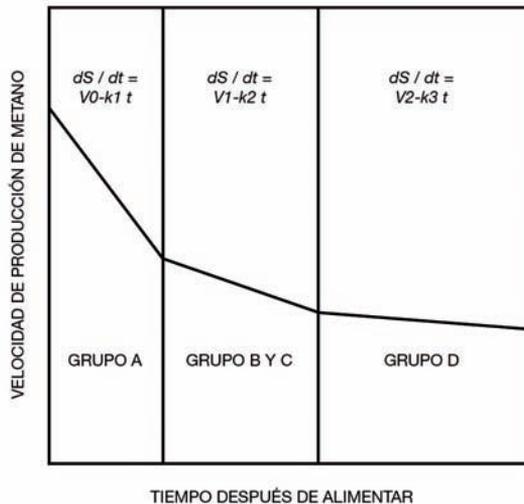


Fig 10. Esquema de degradación de los principales grupos de compuestos de acuerdo a un modelo difusional por etapas.

Este modelo explica convenientemente el patrón de producción de biogás después de la alimentación, en un reactor continuo que digiere un residuo mixto consistente en la FORSU seleccionada mecánicamente y la FORSU parcialmente degradada por compostaje aerobio.

En el proceso denominado SEBAC, Clarke y Pullammanappallil (1995) han desarrollado un modelo basado en una expresión cinética tipo Monod para obtener el valor de la velocidad máxima de crecimiento de las bacterias hidrolíticas, fijando el valor de la constante K_S y asignándole un valor muy pequeño al considerarse despreciable frente a la concentración inicial de sustrato insoluble durante la fase de hidrólisis, que es muy superior en los sistemas de digestión seca o tipo landfill. El valor obtenido de $\mu_{MÁX}$ es de $0,015 \text{ días}^{-1}$, bastante inferior al observado por Giraldo-Gómez (1991) en la para un proceso similar ($0,12\text{-}0,17 \text{ días}^{-1}$).

Los estudios llevados a cabo en la línea de investigación en la que se encuadra este trabajo han mostrado resultados satisfactorios en cuanto al ajuste cinético de los datos experimentales. Se han obtenido distintos resultados en función del residuo empleado, la temperatura de operación, el régimen de alimentación, etc. A continuación se muestran extractos de los principales resultados obtenidos:

- Estudios de modelización cinética del proceso de digestión anaerobia húmeda, trabajando con vinazas de vino, indican que la velocidad máxima de crecimiento de las *Archaea* acetoclásticas es $0,3 \text{ días}^{-1}$ en rango mesofílico (Valcárcel, 1985) y $0,6 \text{ días}^{-1}$ en rango termofílico (Romero, 1985).
- Estudios de modelización cinética del proceso de digestión anaerobia húmeda en rango termofílico con lodos de depuradoras en un reactor tipo tanque agitado a escala de planta piloto alimentado en régimen semicontinuo (De la Rubia Romero, 2003) indican que, la velocidad máxima global de crecimiento de los microorganismos oscila entre $0,146$ y $0,195 \text{ días}^{-1}$.
- Los estudios de modelización cinética del proceso de degradación anaerobia termofílica (55°C) seca de FORSU (Álvarez, 2005) indican que la velocidad máxima de crecimiento de las poblaciones microbianas involucradas en la hidrólisis oscilan entre $0,08\text{-}0,18 \text{ días}^{-1}$; en la etapa acidogénica entre $0,13$ y $0,16 \text{ días}^{-1}$; para las *Archaea* metanogénicas acetoclásticas se sitúa en el entorno $0,23\text{-}0,28 \text{ días}^{-1}$; mientras que para las *Archaea* utilizadoras de hidrógeno el rango es $0,33\text{-}0,40 \text{ días}^{-1}$.

- Estudios de caracterización de la digestión anaerobia seca, en rango mesofílico, de la FORSU (Fdez-Rguez, 2006) indican que la velocidad máxima de crecimiento de las *Archaea* metanogénicas acetoclásticas se sitúa en el entorno 0,11-0,19 días⁻¹; mientras que para las *Archaea* utilizadoras de hidrógeno el rango es 0,18-0,24 días⁻¹.
- Los estudios de modelización cinética del proceso de degradación anaerobia termofílica (55°C) seca de FORSU en régimen semicontinuo (Fdez-Güelfo, 2008) indican que la velocidad máxima global de las poblaciones microbianas involucradas oscilan en un rango de 0,326-0,581 días⁻¹, trabajando con FORSU sintética y la velocidad es menor, entre 0,166 y 0,1888 días⁻¹, cuando se trabaja con FORSU industrial, puesto que este residuo presenta un menor contenido orgánico.

Los resultados que se obtengan en este estudio van a permitir establecer comparaciones con los obtenidos por estos autores de cara a establecer las oportunas consideraciones en la evolución del proceso.



4. Material y Métodos

En este apartado de la memoria se expone la metodología empleada en el desarrollo del trabajo experimental y el conjunto de materiales, equipos y técnicas utilizadas en la realización de la misma.

4.1. Residuos utilizados

La FORSU utilizada en este trabajo procede de la planta de reciclaje y compostaje “Las Calandrias” situada en Jerez de la Frontera. El esquema de funcionamiento de la planta ha sido descrito en apartados previos de esta memoria. En esta planta la FORSU sufre una serie de cribados por diferentes tamaños de paso de luz. En concreto, la FORSU utilizada en los ensayos realizados ha sido FORSU industrial procedente del trommel de 30 y de 15 mm de la Planta de compostaje y reciclaje. La FORSU obtenida del trommel de 30 mm fue seleccionada manualmente, descartando los materiales inorgánicos de mayor tamaño como vidrios, metales, plásticos, etc.

Para trabajar en los equipos discontinuos disponibles en el Grupo de Investigación ha sido necesario realizar un pretratamiento del residuo seleccionado que ha consistido en la trituración del mismo hasta un tamaño máximo de partícula de 10mm.

El porcentaje de sólidos de la muestra de FORSU seleccionada es de 57%, lo cual le confiere un alto grado de humedad. Para facilitar el desarrollo del experimento ha sido necesario reducir el tamaño de partícula original por lo que se procede a un secado previo de la muestra de FORSU. Para ello, la muestra fue extendida y secada en una caseta modular prefabricada REMSA (modelo M4 de 4m x 2,44 m de planta) aislada térmicamente (Figura 11). Esta caseta dispone en su interior de un sistema de calefacción y control de temperatura constituido por tres calefactores murales (S&P PC2000) por convección de 2000W cada uno, ubicados en la paredes de la caseta a un metro de altura del suelo, un termostato digital CEBEK I86 con ajuste de respuesta tipo PID. No obstante, en los ensayos realizados, se decidió realizar el secado a temperatura ambiente, sin accionar el dispositivo de control de temperatura. En estas condiciones el secado requirió un período de 7 días, registrándose una temperatura máxima de 24°C y una temperatura mínima de 5°C mediante una sonda de temperatura digital TFA 30.1012. Para conseguir la homogeneización de la temperatura en el interior de la caseta, ésta dispone de un ventilador industrial (S&P Turbo 3000) conectado a un programador que lo hace funcionar en ciclos de 4 minutos de operación y 1 minuto de reposo. La pérdida de humedad alcanzada con el tiempo se refleja en la Tabla 6.

El porcentaje de Sólidos Totales (ST) se ha calculado sobre el residuo bruto acondicionado y el porcentaje de sólidos volátiles sobre el residuo inicial en estufa a 105°C durante 24 h (Capítulo 3: Técnicas analíticas). A la vista de la Tabla se puede observar que no hay pérdidas de carbono a lo largo del acondicionamiento de la FORSU, pues aumenta el porcentaje de ST, permaneciendo prácticamente constante el de SV desde el primer día de secado.

	ST (%)	SV (%)
FORSU bruta	57,17	25,88
Secada 1 día	59,51	30,17
Secada 2 días	61,13	33,01
Secada 3 días y triturada	72,02	34,27
Secada 7 días y triturada	84,75	32,51

Tabla 6: Acondicionamiento de la FORSU previa a los ensayos

En 7 días se produce una pérdida de humedad de 65% aproximadamente. Posteriormente, la FORSU se tritura con un molino Retsch SM 2000, mostrado anteriormente, especial para cargas difíciles y se hace pasar por una rejilla de 10 mm de paso de luz. De esta forma se consigue aumentar la superficie específica colonizable por los microorganismos y se obtiene una muestra más homogénea que permite realizar una caracterización del residuo representativa del conjunto (Figura 12).

En este experimento se han utilizado dos tipos de inóculos: inóculo mesofílico, que procede de la línea de recirculación de lodos de los digestores anaerobios de la EDAR Guadalete ubicada en Jerez de la Frontera, e inóculo termofílico, consistente en el efluente de un reactor termofílico semicontinuo que operaba de forma estable en la degradación de FORSU a un TRS de 15 días, tiempo óptimo según estudios previos en el grupo de investigación (Fdez-Güelfo, 2008). En este sentido, las poblaciones de microorganismos contenidas en los diferentes inóculos están adaptadas a la temperatura a la que se va a desarrollar el ensayo, por lo que se prevé que el arranque de los reactores sea rápido y eficaz.



Fig 11. Secado de la FORSU



Fig 12. FORSU

4.2. Equipos experimentales

Los montajes experimentales desarrollados a lo largo de este trabajo han respondido a dos tipologías diferentes: reactores discontinuos o tipo “batch” para la caracterización de parámetros físico-químicos y cinéticos del proceso y reactores semicontinuos para el estudio de degradación anaerobia con aporte diario de materia orgánica.

4.2.1. Reactores de tanque agitado discontinuos

El equipo experimental utilizado en los ensayos en régimen discontinuo ha sido diseñado y patentado por el grupo de investigación (WO/2006/111598, PCT/ES2006/000196). El equipo consiste en una batería de 6 reactores, sumergidos en un baño termostático, con una capacidad de 45L (Figura 13). Dicho baño tiene un panel eléctrico incorporado, que permite el funcionamiento de cada reactor independientemente. Sobre el baño descansa una plancha de PVC perforada con el contorno de los reactores, que los sujeta y minimiza la evaporación del agua. Junto al baño, hay conectado un depósito de agua con una electroválvula con un flotador que indica el nivel de agua en el baño y va reponiendo la cantidad que se evapora

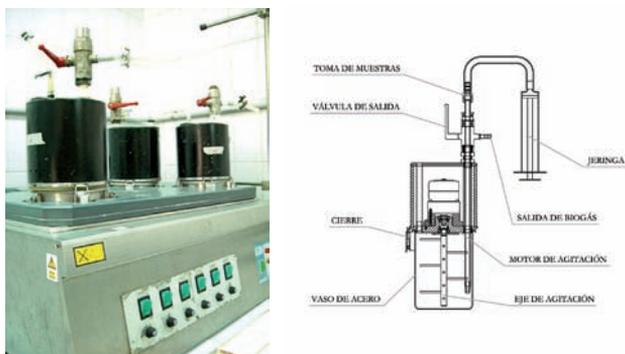


Fig 13. Reactores anaerobios tipo Batch: Esquema

Cada reactor consta de un vaso de acero inoxidable de volumen total de 2L y volumen útil de 1,7L, dotado de los siguientes componentes:

- a) **Sistema de agitación:** está formado por un motor de reducción compacto que acciona el eje de agitación. Las palas son horizontales tipo espita. Posee en total 11 aspas cilíndricas dispuestas a distintas alturas y en ángulo de 90° respecto al eje. Dicho eje gira a 10 rpm y cambia de sentido mediante un temporizador
- b) **Sistema de cierre:** cada reactor consta de 5 cierres y una junta de neopreno de 3 mm de espesor situada entre el vaso de acero y el motor, manteniendo las condiciones anaerobias del medio
- c) **Sistema de aberturas:** la tapa superior de la cabeza agitadora presenta 2 aberturas. Una de ellas lleva insertada una válvula de 3 vías de acero inoxidable con dos posiciones: abierta y cerrada.

La posición abierta se utiliza para la toma de muestras del reactor, por succión mediante una jeringa de 100 mL a través de una varilla de acero. La posición cerrada se utiliza para la salida del biogás generado en el proceso. La otra abertura se utiliza para crear una atmósfera inerte, haciendo pasar nitrógeno por la superficie del reactor que queda libre desplazando de este modo el oxígeno que pueda entrar al abrir la válvula de toma de muestras

La recogida de biogás se realiza en bolsas Tedlar. El tedlar es un polímero plástico (floruro de polivinilo) con una porosidad y permeabilidad al H_2 muy baja. Las bolsas están dotadas de una conexión con válvula y un septum que permite la toma de muestra de gases del interior utilizando una jeringa para gases Dynatech Gastight de 1 mL.

4.2.2. Reactores de tanque agitado en régimen semicontinuo

El equipo consta de un reactor agitado, calefactado mediante la recirculación de agua a través de una camisa termostática. Se utilizó un baño modelo PRECISTERM 6000142/6000389 de la marca SELECTA S.A. con capacidad para 5 litros de líquido refrigerante (Figura 14).

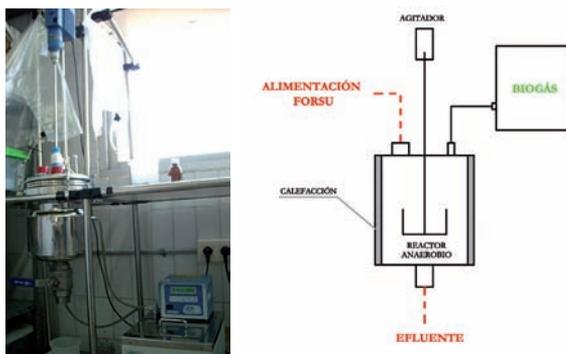


Fig 14. Fotografía y esquema del reactor anaerobio semicontinuo

El reactor consiste de un vaso de acero inoxidable con una capacidad total de 5L y una tapa que le proporciona la condición de estanqueidad, y se dotó de los siguientes componentes:

- Sistema de aberturas en la tapa:** la tapa es de acero inoxidable de 200 mm de diámetro, con 7 salidas (salida del biogás, sonda de pH, sonda de temperatura, dos entradas para corrección de pH (ácido/base), entrada de la alimentación y sistema de agitación); la parte inferior del reactor contiene una llave de

- descarga de 40 mm de paso de luz, utilizada para toma de muestra del interior del reactor.
- b) **Sistema de cierre:** el reactor posee cuatro cierres de rosca en acero que hacen cuerpo con una abrazadera entre la tapa y el cuerpo del reactor, permitiendo así la estanqueidad del mismo.
 - c) **Sistema de Agitación:** está compuesto por un motor de agitación (modelos IKA EUROSTART Power Control P4 o Heidolph RZR 2102 Control) que permite la homogenización del residuo, a una velocidad en el rango de 14-530 rpm, mediante una pala de acero inoxidable con rascadores. La conexión entre la pala de agitación y el interior del reactor tiene lugar mediante un cierre hidráulico de vidrio o de teflón que asegura la estanqueidad del sistema.

El sistema posee, además, un sistema de recogida de biogás. El biogás es almacenado diariamente a presión atmosférica y temperatura ambiente en una bolsa Tedlar de 40 L, marca SKC serie 232. Cada bolsa dispone de un ojal metálico central situado en la parte superior para facilitar su instalación y en la parte inferior, se encuentra una válvula de polipropileno, con septum de Teflón, que asegura la estanqueidad de la bolsa y que posibilita la toma de muestras mediante una jeringa para gases como la descrita anteriormente. Las dimensiones de la bolsa son 29,8 cm de ancho y 45,7 cm de largo.

4.3. Técnicas analíticas

En este apartado se expone la metodología empleada en el desarrollo del trabajo y el conjunto de materiales, equipos y técnicas utilizadas. Las determinaciones analíticas se realizaron de acuerdo con los métodos estandarizados (*APHA, AWWA, WPCF, 1989*), para aguas residuales adaptados a residuos de alta carga orgánica. No obstante, es importante señalar que la heterogeneidad de las muestras de FORSU incide negativamente en la representatividad del análisis de los parámetros físico-químicos representativos del proceso de digestión anaerobia con alto contenido en sólidos.

Para el seguimiento del proceso de digestión anaerobia se han realizado determinaciones analíticas tanto del biogás generado (volumen y composición) como de la alimentación y del efluente del proceso. En primer lugar se ha procedido a la caracterización de los residuos que se utilizan en los distintos ensayos y la periodicidad de muestreo ha sido de tres veces por semana en el caso del efluente del proceso y diariamente se ha medido volumen y composición de biogás. La caracterización inicial de la alimentación utilizada ha

incluido las determinaciones de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Ácidos Grasos Volátiles (AGV), Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Alcalinidad, pH, Nitrógeno Total y Amoniacal, Fósforo y Demanda Química de Oxígeno (DQO). En las muestras de efluente se han determinado los siguientes parámetros: Carbono Orgánico Disuelto (COD), Ácidos Grasos Volátiles (AGV), Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Alcalinidad, pH, Nitrógeno Amoniacal y Demanda Química de Oxígeno (DQO).

El pH, Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV) son medidos en las muestras extraídas directamente del reactor, para el resto de los parámetros es necesaria una lixiviación de la muestra semisólida previa a la determinación analítica. Las muestras fueron tratadas según un protocolo de extracción de componentes por lixiviación para su análisis en fase líquida desarrollado por el Grupo de Investigación en estudios anteriores (Álvarez, 2005). La optimización de la extractabilidad de estos componentes se realizó mediante la aplicación de ensayos de lixiviación en los que se tomaron muestras a diferentes tiempos para determinar el tiempo necesario para la optimización del proceso. Los ensayos realizados mostraron que la extracción del 99% de la materia orgánica como COT y la estabilidad en el valor de la conductividad se alcanzaba antes de los 30 minutos de lixiviación. No obstante, en general, se realizaron ensayos de lixiviación de 2 horas para asegurar la total liberación de las sustancias solubles.

El protocolo consiste en preparar una dilución del residuo en una proporción 1:10 (p:v), según lo cuál 5 g de FORSU son mezclados con 50 mL de agua destilada Milli RO. Se homogeneiza la mezcla durante 2 horas mediante agitación magnética (P Seleta Multimatic-9S). De la muestra lixiviada se extraen dos alícuotas para la medida de N amoniacal y alcalinidad. Posteriormente se deja decantar la muestra lixiviada durante 30 minutos, se procede al filtrado de la misma mediante filtros Albert de 47mm de microfibra de vidrio sin ligantes. En la muestra filtrada se analiza COD, DQO y AGV. En la Figura 15 se muestra un esquema del procedimiento analítico seguido para el efluente semisólido de los reactores anaerobios:

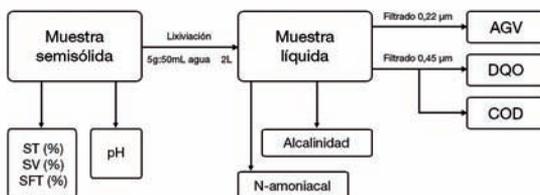


Fig 15. Diagrama del procedimiento analítico seguido en las muestras de efluente del residuo sólido

En lo relativo al esquema analítico del biogás generado en el proceso de digestión anaerobia, se refleja en la Figura 16:

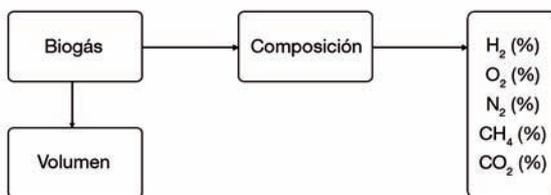


Fig 16. Diagrama del procedimiento analítico seguido en el seguimiento y control del biogás

A continuación se muestra el detalle de las muestras analíticas utilizadas en el seguimiento de los reactores anaerobios que se han estudiado en este trabajo.

- **pH**

La medición se realiza de forma directa de acuerdo al método normalizado 4500B de la APHA-AWWA-WPFC, por inmersión del electrodo de pH en la muestra convenientemente agitada. La determinación se realizó mediante una técnica de medida potenciométrica utilizando un pHmetro de sobremesa Crison GLP21 con un electrodo de vidrio de diafragma cerámico y sistema de referencia Ag/AgCl normalizado, provisto de sonda de compensación automática de temperatura. Para la correcta medida del parámetro, el equipo debe estar calibrado y para ello posee un sistema autocalibrante de reconocimiento de soluciones patrón de pH 4,01, 7,00 y 9,18.

En los residuos empleados en este trabajo, el lodo y el efluente procedente de reactor de FORSU se realizó la medida de pH directo sobre la muestra. En el caso de la FORSU al tratarse de un residuo sólido, se procedió a su lixiviación según se ha explicado anteriormente y se midió el pH en el líquido resultante de la lixiviación.

- **Sólidos totales (ST)**

La determinación se realizó mediante una técnica gravimétrica utilizando una balanza autocalibrante Gram Precision con una precisión de 0,001 g, de acuerdo con el método normalizado 2540B de la APHA-AWWA-WPFC. El método consiste en la evaporación total del agua contenida en la muestra en un crisol pesado y secado, hasta peso constante, en una estufa Indelab a 105°C. El aumento de peso sobre el peso del crisol vacío representa los sólidos totales.

- **Sólidos volátiles (SV)**

La determinación se realizó de acuerdo con el método normalizado 2540E de la APHA-AWWA-WPFC, mediante una técnica gravimétrica utilizando una balanza autocalibrante Gram Precision con una precisión de 0,001 g. Se calcinó el residuo producido en la determinación de sólidos totales hasta peso constante en un horno de muffle Carbolite ELF 14 a una temperatura de 550°C durante 2 horas.

La disminución de peso del crisol tras la incineración del residuo seco (ST), anteriormente mencionada, representa el contenido en sólidos volátiles. La medida de ST y de SV debe llevarse a cabo en el momento de la extracción de la muestra, evitando la conservación, para no alterar el resultado final del análisis.

- **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

Este parámetro permite obtener una medida muy precisa de la materia orgánica soluble en la fase líquida en el proceso. La medida se ha realizado de acuerdo con el método normalizado de combustión-infrarrojos 5310B de la APHA-AWWA-WPFC. Para la determinación se utilizó un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5050A.

Como se ha comentado, la determinación de COD se realiza sobre una muestra filtrada resultante de la lixiviación de 5 g de residuo en 50 mL de agua Milli RO durante dos horas. Posteriormente se filtra la muestra utilizando un filtro de microfibras de vidrio de 47mm.

El analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5050A ha sido calibrado de acuerdo a la norma ASTM D-2579-93 y el resultado de la calibración se presenta en la Tabla 7. El valor de carbono orgánico disuelto se obtiene por diferencia entre la cantidad de CO₂ desprendido de la oxidación completa de la muestra a 685°C (Carbono Total, CT) y el CO₂ desprendido del tratamiento ácido de la muestra con ácido fosfórico 1:4 (Carbono Inorgánico, CI).

La acidificación y refrigeración son necesarias sólo cuando se precisa conservar la muestra. Se lleva a cabo con H₂SO₄ concentrado, hasta llevar la muestra a pH inferior a 2, y la refrigeración se realiza a 4°C. En este trabajo todas las muestras han sido acidificadas y refrigeradas, realizándose la medida una vez a la semana.

	Rectas	Factor de respuesta (x 10 ⁴)	R ²
CT	0-10,34 ppm C	3,37	0,9999
	0-103,4 ppm C	35,36	0,9999
	0-1034 ppm C	365,46	0,9999
CI	0-10,06 ppm C	2,68	0,9999
	0-100,6 ppm C	28,12	0,9999
	0-947,0 ppm C	276,05	0,9999

Tabla 7: Rectas de calibrado de COD.

- **Demanda Química de Oxígeno Soluble (DQO)**

La estimación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se ha realizado por espectrofotometría, empleando el método colorimétrico normalizado 5220-C de la APHA-AWWA-WPFC.

La muestra en estudio presenta una alta complejidad, de hecho diversos grupos de investigación de varios países y centros de investigación han llevado a cabo un estudio conjunto para la puesta a punto de una técnica de medida de DQO para muestras sólidas y líquidas con alto contenido en sólidos suspendidos (Raposo y cols., 2009). En este trabajo se ha procedido a la lixiviación de las muestras previa a la determinación, de manera que el resultado del análisis sería el valor de la DQO que se solubiliza en el medio líquido en las condiciones de lixiviación.

Las muestras se mezclan con una solución oxidante de dicromato potásico 0,5N, disuelto en una mezcla al 50% de ácido sulfúrico y ácido ortofosfórico. Esta solución oxidante incluye sulfato de plata que actúa como catalizador de la oxidación.

La mezcla de la muestra y la solución oxidante se introduce en viales con tapón roscado a los que se añade una punta de espátula de sulfato de mercurio II, para evitar posibles interferencias de haluros. Los tubos se cierran y se incuban en un termorreactor Hanna Instrument HI839800 dotado de temporizador y control automático de temperatura a 149°C durante dos horas.

Posteriormente se agita en un vórtex Heidolph Reax Top y se deja enfriar, determinándose el dicromato reducido a Cr³⁺ por espectrofotometría (absorbancia a $\lambda = 600$ nm.). En este estudio se ha utilizado un espectrofotómetro Hach Lange DR 5000.

El método espectrofotométrico requiere una calibración previa. En la Tabla 8 se incluyen los datos de calibrado para patrones de DQO conocida y la representación gráfica de la curva de calibrado se representa en la Figura 17. Los patrones son disoluciones de ftalato potásico con la concentración adecuada para dar la DQO requerida: 3500, 3000, 2500, 2000, 1500, 1000 y 500, que cubren el rango de DQO necesario. En este sentido, este método es válido para muestras con DQO inferiores a 3500 mgO₂/L, por lo que las muestras con un mayor contenido en materia oxidable han de diluirse previamente con agua destilada.

mg O₂/L	3504,70	3014,05	2523,39	1962,63	1471,98	981,32	490,66
Abs 600nm	0,97	0,82	0,68	0,53	0,39	0,26	0,13

Tabla 8: Valores de DQO (mg O₂/L) y de absorbancia obtenidos de las muestras patrón para la calibración del método colorimétrico

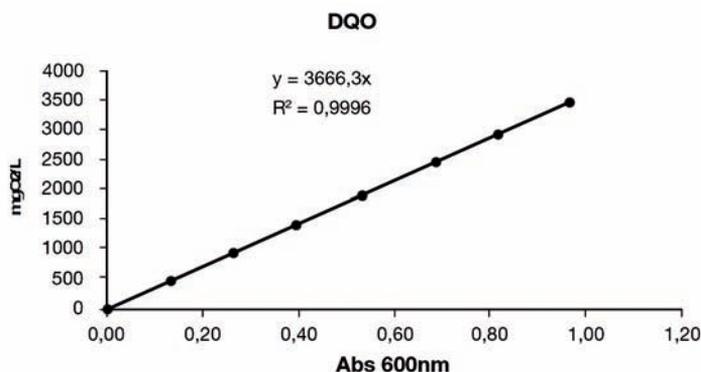


Fig 17. Representación gráfica de la calibración para la medida de DQO soluble.

El ajuste de regresión por mínimos cuadrados de los resultados da lugar a un coeficiente de correlación es $R^2=0,9996$. Los resultados de la calibración muestran la linealidad de la respuesta en el rango y se expresan como cantidad de oxígeno necesario expresado en mL para oxidar un litro de muestra (mg O₂/L).

La muestra puede ser conservada, mediante la adición de H₂SO₄ (pH<2) y refrigeración (4°C), pero no se recomienda su conservación durante más de un mes. En este caso las muestras fueron acidificadas y conservadas, realizando la medida de las muestras acumuladas, una vez por semana.

• **Nitrógeno total**

La determinación se realizó mediante una técnica volumétrica basada en el método Kjeldahl 4500-N_{org}-B de la APHA-AWWA-WPFC para determinación de N orgánico más nitrógeno amoniacal por retrovaloración con ácido sulfúrico 0,2N del exceso de sosa añadido a la muestra, previamente digerida con ácido en caliente y, a continuación, destilada y recogida sobre ácido bórico. La bureta utilizada es electrónica de la marca Brand Titrette 50 mL Class A Precision. Como principales modificaciones realizadas al método se pueden citar:

- Pretratamiento térmico de la muestra a 60°C durante 48 horas y trituración hasta reducir el tamaño de partícula por debajo de 0,5 mm.
- Tratamiento de las muestras sólidas con 15 mL de H₂SO₄ concentrado a 225 °C durante unos 10 minutos y a 400°C hasta que la solución se torne límpida (verde azulado) durante aproximadamente 1 hora en un bloque de digestión Selecta Bloc Digest12P,
- Utilización de un destilador automatizado por arrastre de vapor Selecta Pronitro II, que permite realizar la destilación del amonio liberado en el tratamiento ácido y su recogida sobre una disolución de ácido bórico de forma automatizada.
- Como catalizador para la digestión se empleó una mezcla de selenio, sulfato de cobre anhidro y sulfato potásico en una proporción en peso 12:15:173.

La recuperación de N orgánico utilizando este método osciló entre el 97 y el 99%, como muestran los ensayos de recuperación realizados con urea. Sólo si es necesario, la conservación de las muestras se lleva a cabo a 4°C, aunque en este caso, las muestras fueron analizadas sin precisar conservación.

• **Nitrógeno amoniacal**

Este método es una variación del 4500-NH₃-E de la APHA-AWWA-WPFC, que se fundamenta en una técnica volumétrica en la que el nitrógeno amoniacal es recogido de una muestra (a la que se ha adicionado tampón borato) mediante destilación sobre ácido bórico que a su vez es retrovalorado con ácido sulfúrico 0,02 N.

El pretratamiento aplicado a las muestras de residuo sólido consistió en la lixiviación de las mismas, como se ha explicado anteriormente. La principal modificación al método normalizado de análisis es la utilización de un destilador automatizado por arrastre de vapor Selecta

Pronitro II, que permite realizar la destilación del amonio liberado a pH tamponado y su recogida sobre una disolución de ácido bórico.

La recuperación de N amoniacal utilizando este método se mantuvo siempre por encima del 99%, como atestiguan los ensayos de recuperación realizados con patrones de cloruro amónico.

Las muestras deben conservarse acidificadas a pH inferior a 2 y a 4°C, pero deben ser analizadas lo antes posible pues presentan escasa durabilidad.

- **Fósforo total**

La determinación se realizó a 470 nm mediante una técnica colorimétrica utilizando un espectrofotómetro de acuerdo con el método normalizado del ácido vanadomolibdofosfórico 4500-P-C de la APHA-AWWA-WPFC previa digestión ácida de la muestra. Como pretratamientos aplicados a la muestra se procedió a su secado a 60°C durante 48 h, trituración y calcinación a 470°C durante 24 horas.

La materia orgánica y el fósforo orgánico son mineralizados mediante digestión ácida con HNO_3 y HClO_4 . Todo el ortofosfato resultante pasa a combinarse con vanadato y molibdato para formar el complejo vanadomolibdofosfórico cuya concentración se determina a 470 nm. Los patrones se han preparado a partir de una sal potásica de fosfato (KH_2PO_4).

En la Figura 18 se representa el ajuste de regresión lineal de la relación entre Absorbancia a 470 nm y concentración de fósforo total expresada como mgP/L.

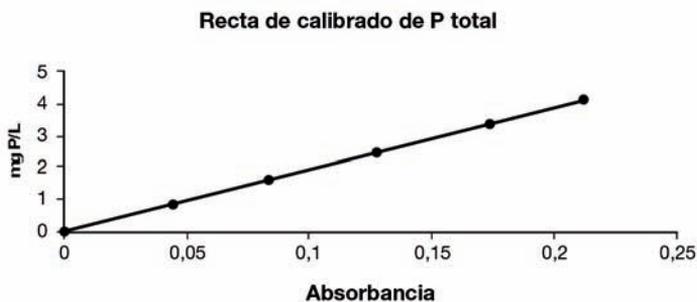


Fig 18. Recta de calibrado de P total.

La recta de calibrado que resulta es la que sigue:
Concentración (mg P/L) = 19,227 ´ (Absorbancia 470 nm)
 $R^2 = 0,9993$

Si sólo se va a determinar el fósforo total y no se van a determinar las diferentes formas del fósforo, las muestras pueden ser conservadas, acidificadas ($\text{pH} < 2$) y congeladas.

- **Alcalinidad**

La determinación de la alcalinidad se realizó mediante una técnica volumétrica de valoración potenciométrica hasta punto final. Este método es una variación del 2320-B de la APHA-AWWA-WPFC.

La muestra de residuo fue disgregada en agua Milli RO, en una proporción 5 g de muestra frente a 50 mL de agua destilada e inmediatamente titulada con ácido sulfúrico 0,02 N hasta pH final 4,3. Para la valoración de la muestra con el ácido, se ha utilizado una bureta electrónica Brand Titrette 50 mL Class A Precision.

Las muestras fueron analizadas inmediatamente tras su disgregación ya que su conservación no es recomendable.

- **Acidez volátil**

La determinación de los Ácidos Grasos Volátiles (AGV) se efectuó sobre muestras previamente acidificadas con ácido fosfórico concentrado y filtradas hasta 0,22 μm con filtros de Millipore GVWP025000.

Para las muestras de residuo sólido se realizó previamente la extracción por lixiviación de los ácidos orgánicos solubles contenidos en 5 g de muestra con 50 mL de agua Milli RO.

La técnica utilizada es la cromatografía gaseosa y el equipo utilizado es un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010.

En este equipo se han determinado, cuantitativamente, las concentraciones de nueve ácidos grasos de cadena corta: acético (C2), propiónico (C3), isobutírico (iC4), butírico (C4), isovalérico (iC5), valérico (C5), isocaproico (iC6), caproico (C6) y heptanoico (C7). Las características del método cromatográfico son las siguientes:

- Cromatografía capilar con columna de fase fija de Nukol (polietilenglicol modificado con ácido tereftálico) de 30 m, 25

- mm de diámetro interno y 25 μm de película, que separa los componentes de la muestra según su fuerza ácida.
- Detección mediante detector de ionización a la llama (FID) a 250°C operando en el rango más sensible (rango de detección 0).
 - Hidrógeno como gas portador a 42,1 mL/min y 75,5 kPa (que en las condiciones de purga y *split* empleadas supone 45 cm/s de velocidad lineal y un flujo en columna de 1,43 mL/min). Aire sintético (400 mL/min y 50 kPa) e Hidrógeno (40 mL/min y 60 kPa) como mezcla de gases para ignición de la llama y Nitrógeno (30 mL/min y 75 kPa) como gas auxiliar de *make up*.
 - Inyección automática de 1 μL a 250°C con *split* 1:25 y purga de 5 mL/min.
 - Programación de temperaturas en el horno tal y como sigue:
 - 1º Temperatura inicial de 115 °C durante 0,5 minutos.
 - 2º Rampa de temperatura de 30°C/minuto hasta alcanzar 150 °C.
 - 3º Rampa de temperatura de 15°C/minuto hasta alcanzar 180 °C.
 - 4º Temperatura constante (180°C) durante 4 minutos.
 - Patrón interno de fenol de concentración conocida (entre 500-600 mg/L), que se incluye en todas las muestras inyectadas a la misma concentración.

En la Figura 19 se presenta un cromatograma tipo de una mezcla de ácidos C2-C7 más el estándar interno de fenol.

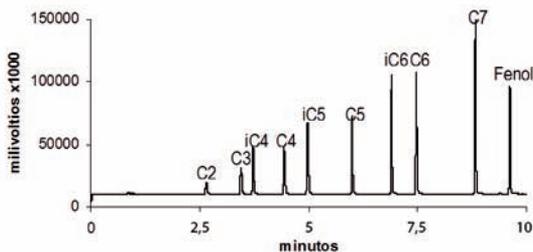


Fig 19. Cromatograma tipo de la mezcla C2-C7 con fenol.

Para la obtención de los factores de respuesta de los ácidos se realizaron diluciones de una mezcla de ácidos de SUPELCO denominada *Volatile Acids Standard Mix 46975-U*, formada por la serie C2-C7 en concentraciones 10 mM aproximadamente.

En la Tabla 9 se presenta el rango de concentraciones ensayadas, los factores de respuesta obtenidos, el valor del coeficiente de regresión lineal de los resultados y el tiempo de retención observado:

Las muestras han de conservarse filtradas por 0,22 μm , acidificadas con H_3PO_4 hasta pH inferior a 2 y congeladas. En estas condiciones se conservan bien durante largos periodos.

	Rango (mg/L)	Factor de respuesta	Recta de calibración	Tiempo de retención (min)	R ²
Acético	30-500	4,7360	$y=2,23x$	2,70	0.9998
Propiónico	40-600	2,6883	$y=1,82x$	3,10	0.9998
Isobutírico	40-700	1,9448	$y=1,96x$	3,25	0.9999
Butírico	40-700	1,9428	$y=1,75x$	3,55	0.9999
Isovalérico	50-800	1,5661	$y=1,86x$	3,77	0.9998
Valérico	50-800	1,5643	$y=1,77x$	4,16	0.9999
Isocaproico	60-900	1,3856	$y=1,90x$	4,62	0.9997
Caproico	60-900	1,3781	$y=1,87x$	4,95	0.9997
Heptanoico	65-1050	1,2390	$y=2,03x$	5,96	0.9994

Tabla 9: Factores de respuesta individuales de los AGV.

• Volumen de biogás

La determinación del volumen de biogás producido se ha realizado mediante su recogida en bolsas de muestreo de gases, SKC serie 232, de 10L y 40L de capacidad, según el volumen del reactor, construidas en Tedlar.

Las bolsas están dotadas de una conexión con válvula y un septum que permitía la toma de muestra de gases del interior utilizando una jeringa para gases Dynatech Gastight de 1mL.

La cuantificación del volumen en la bolsa se ha realizado empleando un sistema de extracción formado por dos componentes:

- Bomba de succión de gases Laboport KNF (KT-18) con una capacidad de 5,5 L/minuto en condiciones estándar de presión y temperatura.
- Flujómetro de gases de precisión Ritter TG-3/5 tipo tambor rotatorio sumergido en aceite sintético Ondina 909 que tiene un error máximo del 0,2%, con un flujo de 300L/h.

Con estos dos equipos se han vaciado las bolsas al tiempo que se determinaba el volumen contenido en ellas. El resultado se expresa en L de biogás.

• Composición del biogás

La composición del biogás se ha determinado por cromatografía gaseosa, estimando los porcentajes de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y metano contenidos en el biogás. El equipo utilizado ha sido un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (Figura 20).



Fig 20. Equipo cromatográfico Shimadzu GC-2014.

El Shimadzu GC-2014 está formado por los siguientes componentes:

- Columna empacada de acero inoxidable Carbosieve S-II de 3 m de longitud, 1/8 de pulgada de diámetro del tipo tamiz molecular y 3,10 mm de diámetro interno.
- Inyección directa mediante *glass insert* liso a 100°C. La inyección de muestra se realiza con una jeringa Dynatech Gastight de 1 mL.
- Detector de conductividad térmica (TCD), que opera a 170°C, con pre-horno a 170°C y con una intensidad de corriente en el filamento de 50 mA.

La programación de temperaturas del horno es la que sigue:

- 1º) Temperatura constante de 55°C durante 7 minutos.
- 2º) Rampa de temperatura de 40°C/min hasta alcanzar 155°C.
- 3º) Temperatura constante de 155°C durante 5,5 minutos.
- 4º) Rampa de temperatura de 40°C/min hasta alcanzar 170°C.
- 5º) Temperatura constante de 170°C durante 4,6 minutos.

El gas portador utilizado es el Helio a un caudal de 30 mL/min a 500 kPa. Para la obtención de los factores de respuesta de los componentes del biogás se ha empleado varias mezclas comerciales de gases

preparadas por Carburos Metálicos S.A. y Abelló Linde S.A., que atienden a las siguientes composiciones recogidas en la Tabla 10:

Componente	Patrón 1 (% v/v)	Patrón 2 (% v/v)	Patrón 3 (% v/v)
Hidrógeno	5,02	30,00	0,00
Oxígeno	1,99	2,00	0,00
Nitrógeno	5,00	28,00	0,00
Metano	67,99	20,00	65,00
Dióxido de carbono	20,00	15,00	34,50

Tabla 10: Composición de la mezcla de gases patrón.

Inyectando los diferentes patrones es posible establecer relaciones lineales entre las diferentes concentraciones de cada uno de los componentes del patrón y las áreas de pico determinadas. En la Figura 21 se muestra un cromatograma tipo del patrón de mezcla de gases:

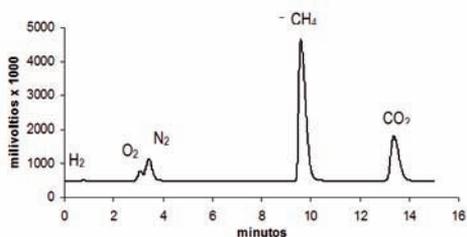


Fig 21. Cromatograma tipo del patrón de mezcla de gases empleado.

En la Tabla 11 se presentan los factores de respuesta obtenidos, el valor del coeficiente de regresión lineal de los resultados y el tiempo de retención observado para cada analito:

Componente	Factor de respuesta x 10 ⁴ (unidad arbitraria)	Tiempo de retención (min)	R ²
Hidrógeno	456,9	0,676	0,9905
Oxígeno	6,800	2,919	0,9965
Nitrógeno	5,466	3,230	0,9923
Metano	7,841	9,442	0,9982
Dióxido de carbono	5,802	13,720	0,9839

Tabla 11: Factor de respuesta individual de los componentes del biogás.

Las muestras de biogás no pueden conservarse, siendo necesaria su cuantificación inmediatamente después de su extracción.

4.4. Soporte informático y estadístico

Como se ha indicado anteriormente, el seguimiento del proceso de digestión anaerobia se ha llevado a cabo por determinaciones analíticas en el biogás, volumen y composición; y por la caracterización físico-química del efluente del proceso en el que se ha medido: Carbono Orgánico Disuelto (COD), Ácidos Grasos Volátiles (AGV), Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Alcalinidad, pH, Nitrógeno Total y Amoniacal, Fósforo y Demanda Química de Oxígeno (DQO). Todos estos datos resultantes de los ensayos han sido tratados con el programa Microsoft Excel, con el que se han realizado los cálculos necesarios. El programa Sigma Plot se ha empleado para generar las gráficas de evolución de los diferentes parámetros.

Además, en la presente memoria se han utilizado métodos de regresión lineales y no lineales para la parametrización de las ecuaciones teóricas propuestas mediante los resultados experimentales obtenidos en los diferentes ensayos realizados. Los fundamentos de ambos métodos son los mismos, la regresión lineal es un caso particular de la no lineal, basándose en el principio de minimización de las diferencias cuadráticas entre los valores experimentales y los calculados de la función. En el primer ajuste se aplican simples fórmulas matemáticas que dan la mejor línea de ajuste a los datos, y en el segundo caso es necesario el uso de un ordenador puesto que requiere realizar una serie de cálculos iterativos que van aproximando los valores de los parámetros hasta sus óptimos, hasta dar el mejor ajuste a los datos experimentales.

Para los ajustes de consumo de sustrato y producción de metano a las ecuaciones del modelo de Romero (1991) se utilizó un programa comercial (Statgraphics Plus 5.1.) basado en el algoritmo de Marquart de minimización de los errores cuadrados (Marquard, 1963).

Los resultados obtenidos en esta memoria se presentan en 4 subcapítulos.



5. Resultados y Discusión

5.1. Ensayos de biometanización de FORSU en reactores discontinuos termofílicos y mesofílicos

5.2. Ensayos de biometanización de FORSU en reactores discontinuos en fases de temperatura

5.3. Ensayos de biometanización de FORSU en operación semicontinua y régimen mesofílico y termofílico

5.4. Ensayos para la optimización de la digestión anaerobia semicontinua de FORSU en fases de temperatura

5.1. Ensayos de biometanización de FORSU en reactores discontinuos termofílico y mesofílico

5.1.1. Objetivos

El objetivo principal de este apartado es analizar el desarrollo del proceso de digestión anaerobia seca de FORSU en reactores discontinuos bajo dos condiciones de temperatura, termofílica (55°C) y mesofílica (35°C). Del resultado de este estudio se podría extraer información acerca de los tiempos necesarios para alcanzar la metanogénesis bajo las diferentes condiciones ensayadas y la potencialidad de producción de metano del residuo en estudio, la FORSU.

El objetivo general planteado se puede desglosar en los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar el efecto de la concentración de sólidos en el proceso de digestión anaerobia de FORSU en régimen discontinuo en rango mesofílico.
- Comparar los dos procesos, termofílico y mesofílico, en cuanto a degradación de materia orgánica y producción de metano.
- Establecer los tiempos de operación necesarios para cada una de las fases involucradas en el proceso anaerobio, tanto en condiciones mesofílicas como termofílicas.
- Caracterizar los procesos descritos desde el punto de vista cinético, según el modelo de Romero (1991).

5.1.2. Material y Métodos

5.1.2.1. Etapas experimentales

Para cumplir con los objetivos propuestos, se establece el siguiente plan de trabajo:

- a) Montaje de una batería de reactores mesofílicos alimentados en régimen discontinuo con diferente contenido en sólidos totales: 20% ST y 30% ST.
- b) Selección de la mejor condición ensayada y montaje de reactores discontinuos termofílicos con el mismo porcentaje en sólidos que en el establecido como óptimo en el apartado anterior de este plan de trabajo.
- c) Comparación de los resultados obtenidos en los ensayos desarrollados en los rangos termofílico y mesofílico utilizando diferentes parámetros físico-químicos de seguimiento de los procesos.

- d) Establecimiento del tiempo de degradación óptimo en rango termofílico y en régimen discontinuo.
- e) Estudio del ajuste cinético de los datos experimentales, según el modelo de Romero (1991).

5.1.2.2. Caracterización de los residuos

Como se ha explicado en apartados previos de esta memoria, la FORSU procede de la Planta de Reciclaje y Compostaje “Las Calandrias” y los lodos digeridos mesofílicos de la EDAR “Guadalete”, ambas ubicadas en Jerez de la Frontera. Los residuos empleados en este apartado presentan la siguiente caracterización físico-química al inicio de la experiencia de degradación anaerobia (Tabla 12).

	FOR SU M	FOR SU T	Inóculo M	Inóculo T
pH	6,51	6,59	7,49	7,84
Densidad (kg/L)	0,666	0,638	0,971	0,965
ST (%)	82,34	81,09	3,64	4,92
SV (%) [*]	29,89	26,76	1,85	3,87
DQO (mg O ₂ /L)	1862,54	1898,23	1134,12	794,15
COD (ppm)	1283,5	1105,56	662,15	593,45
N total (g N/L)	27,43	21,79	0,44	0,35
N amoniacal (mgNH ₃ -N/L)	10,93	10,07	12,15	13,98
Acidez Total (mg AcH/L)	301,2	306,3	19,24	256,87
Alcalinidad (mgCa CO ₃ /L)	14,0	17,3	0,64	1,13
P total (g P/kg <small>peso seco</small>)	6,07	5,39	---	---

^{*} SV expresados en % sobre el peso total de la muestra

Tabla 12: Caracterización físico-química del residuo y de los inóculos empleados en los procesos Mesofílico (M) y Termofílico (T)

5.1.2.3. Equipos empleados

El equipo utilizado en esta experiencia consiste en la batería de 6 reactores, sumergidos en un baño termostático, que ha sido descrita previamente en el Capítulo 3 de esta memoria, Material y Métodos.

5.1.3. Estudios de biometanización seca de FORSU en régimen mesofílico y termofílico

En este apartado se exponen y discuten los resultados más relevantes del estudio llevado a cabo sobre la optimización del contenido en sólidos en el proceso de digestión anaerobia seca de FORSU en rango mesofílico. Además, para un mismo contenido inicial en sólidos en la alimentación, se realizan las oportunas comparaciones entre los procesos de digestión anaerobia abordados en rango mesofílico y termofílico.

5.1.3.1. Caracterización del proceso mesofílico: estudio del efecto de la concentración de sólidos

El objetivo de esta etapa de trabajo es estudiar las principales variables de operación en el proceso de digestión anaerobia seca de FORSU para establecer los parámetros de operación más significativos bajo dos condiciones de concentración de sólidos diferentes, 20 y 30%, en rango mesofílico.

El estudio ha implicado el montaje de 4 reactores, dos réplicas para la condición 20% ST y otras dos réplicas para 30% ST, denominados R20 y R30 respectivamente. Los reactores se llenaron con una mezcla de FORSU acondicionada, tal como se ha indicado anteriormente, con un contenido del 20% en sólidos aproximadamente debido a la heterogeneidad del residuo, y un porcentaje de inóculo (lodos mesofílicos digeridos de EDAR) del 30% en volumen. Para los dos reactores con 30% en ST, se utilizó el mismo porcentaje de inoculación, un 30% de manera que la única diferencia era la concentración de sólidos totales finales en el reactor. La caracterización físico-química de las mezclas utilizadas se recoge en la Tabla 13. La cantidad de sólidos totales es superior en el caso de los R30 y así también es superior el contenido orgánico inicial de estos reactores, 931,1 ppm de COD en R20 y 1423,4 ppm de COD en R30. Los SV también difieren en las dos condiciones en estudio, 10,71% en R20 y 14,58% en R30.

	Mezcla 20% (R20)	Mezcla 30% (R30)
pH	6,68	6,46
Densidad (kg/L)	1,035	1,130
Alcalinidad (mgCaCO₃/L)	9,2	12,4
COD (ppm)	931,1	1423,4
ST (%)	18,61	27,87
SV (%) *	10,71	14,58

* SV expresados en % sobre el peso total de la muestra

Tabla 13: Caracterización físico-química del contenido inicial de los reactores.

5.1.3.1.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso

A continuación se realiza una descripción de la evolución de las principales variables que caracterizan el proceso de digestión anaerobia mesofílica de la FORSU en cada una de las condiciones ensayadas: composición, producción diaria de biogás y acumulada de metano, pH, acidez total, relación acidez total/alcalinidad, Sólidos Volátiles (SV), Carbono Orgánico Disuelto (COD) y Demanda Química de Oxígeno (DQO). Parte de estos datos ya han sido publicados en una revista de alto impacto: Fdez-Rguez y cols., 2008.

En las Figuras de evolución de los diferentes parámetros analizados, se pueden diferenciar con claridad las distintas etapas del proceso: la parte izquierda de la gráfica correspondería a las etapas hidrolítica y acidogénica; la parte central, corresponde al desarrollo de la etapa metanogénica y la zona derecha de la gráfica se relaciona con la fase de finalización del proceso debido al agotamiento de la materia orgánica biodegradable. Esta separación espontánea de las fases de la degradación anaerobia en procesos discontinuos ha sido observada en trabajos previos del grupo de investigación (Álvarez, 2005). A lo largo del estudio se analizará la influencia de los distintos parámetros en estas fases y se realizarán las oportunas comparaciones.

• pH

Como se ha comentado con anterioridad en el apartado de Antecedentes Generales, el pH es un parámetro muy importante en el proceso de digestión anaerobia pues condiciona la viabilidad de las diferentes poblaciones microbianas. En la Figura 22 se

representan las evoluciones temporales del pH en los reactores R20 y R30 respectivamente. Para evitar la acidificación de los reactores y mantener un rango óptimo de pH para los microorganismos metanogénicos, en el seno de los mismos, se procedió a realizar un control del pH mediante la adición de NaOH 6 N. Las adiciones de NaOH se hicieron de forma continuada hasta, aproximadamente, el día 14 de ensayo en los R20.

A partir del día 14, el pH de los reactores R20 continúa aumentando de forma espontánea hasta el día 25 de operación, aproximadamente, y se estabiliza en valores ligeramente superiores a 8.

En los R30 el pH asciende paulatinamente y se estabiliza en valores próximos a 8 a partir del día 50 de ensayo. En estos reactores, al igual que en R20-1 y R20-2, también se ha efectuado un control de pH mediante la adición de NaOH 6 N para conseguir un rango óptimo para los microorganismos. Las adiciones de NaOH se hicieron de forma continuada hasta el día 41 de ensayo. A partir de ese día, el pH del sistema se autorreguló manteniéndose en el entorno 7,5-8, por lo que no se realizaron nuevas adicciones de NaOH. El pH alcanzado en las dos condiciones ensayadas (R20 y R30) es el óptimo para el crecimiento de los microorganismos metanogénicos.

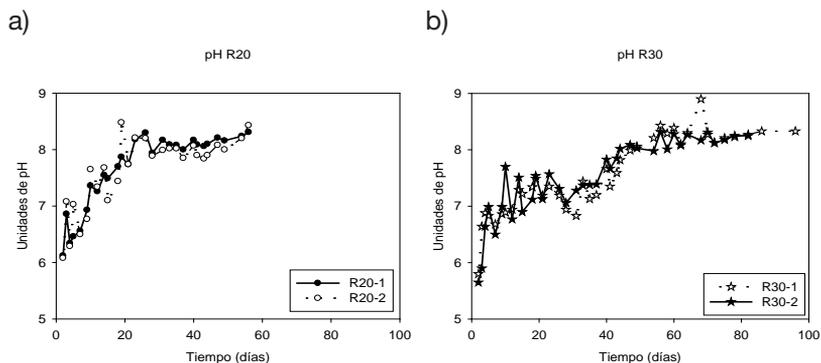


Fig 22. Evolución del pH en los reactores R20 (a) y R30 (b)

- **Demanda Química de Oxígeno soluble (DQO)**

Los valores de DQO no presentan una tendencia tan definida como en el caso del parámetro COD, pero aún así permiten observar algún efecto del diferente contenido inicial de ST en la evolución del proceso (Figura 23). En este sentido, en los R20 se observa que hasta el día 20

aproximadamente de ensayo se produce un incremento del 217,98% sobre el valor inicial y a partir de ese momento se produce una disminución como consecuencia del consumo de materia orgánica en forma de acetato para la producción de metano, alcanzándose una reducción del 86,85% sobre el valor más alto alcanzado con la hidrólisis del residuo. En los R30 la solubilización de la materia orgánica medida como DQO soluble tiene lugar hasta el día 35, representando un incremento del 123,85% sobre el valor inicial, y la eliminación en la fase metanogénica fue del 58,94%, hasta el consumo total de la materia orgánica biodegradable en esas condiciones.

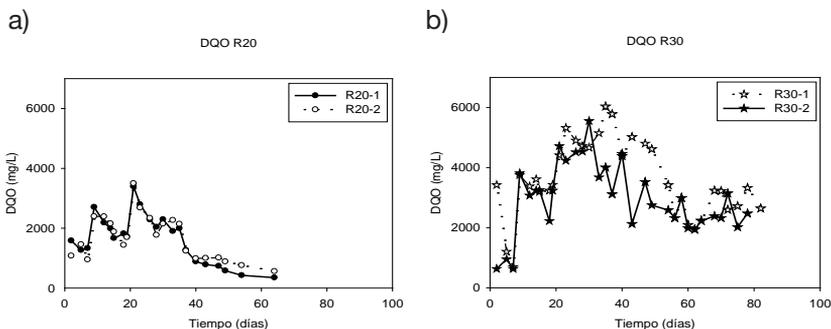


Fig 23. Evolución de la DQO en los reactores R20 (a) y R30 (b)

• Ácidos Grasos Volátiles (AGV) y Acidez Total

En la Figura 24 se muestran las evoluciones de la acidez total medida como mgAcH/L en los reactores con 20% en ST y la evolución de los AGV de cadena corta, acético, propiónico y butírico (C2, C3 y C4) de una de las dos réplicas ensayadas. La evolución de la acidez total en los R20, muestra el patrón que ya se ha comentado anteriormente: durante la etapa inicial se produce un aumento de la acidez (etapa hidrolítica y acidogénica), en la segunda etapa se produce una disminución continuada (etapa metanogénica) y en la tercera y última etapa los niveles de acidez son muy bajos debido a que la materia orgánica se ha biodegradado.

La primera etapa, en la que se produce un acusado aumento de la concentración de todos los ácidos, ocupa los primeros 15 días de ensayo en el caso de los reactores R20. Los niveles más altos de concentración alcanzados corresponden al ácido acético, seguidos del ácido butírico y, finalmente, el ácido propiónico es el que alcanza concentraciones inferiores de los 3 considerados.

A partir del día 15 de ensayo se observa que comienza la biodegradación de los ácidos butírico y acético. El ácido que se degrada con mayor rapidez es el butírico, cuya concentración se anula prácticamente a partir del día 20 de operación. El ácido acético se degrada más lentamente y su degradación no concluye hasta el día 40 de ensayo. No obstante cabe resaltar que, según concluyen algunos autores, la degradación de los ácidos butírico y propiónico se produce a través de su transformación previa en acético (Mosey, 1974), lo cual puede ser la causa de este retraso. Finalmente, la concentración de ácido propiónico se mantiene hasta que no se consumen los otros ácidos grasos (acético y butírico), lo que concuerda con lo indicado por otros autores (Öztürk, 1991). El ácido propiónico comienza a degradarse a partir del día 37 de ensayo.

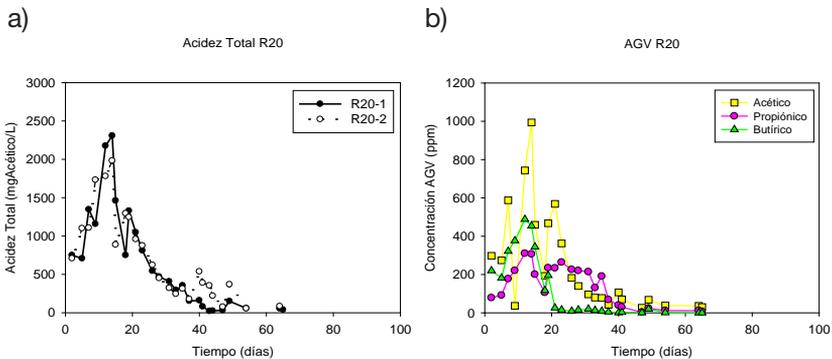


Fig 24. Evolución de la acidez total (a) y de la concentración de los AGV acético, propiónico y butírico (b) en uno de los reactores R20

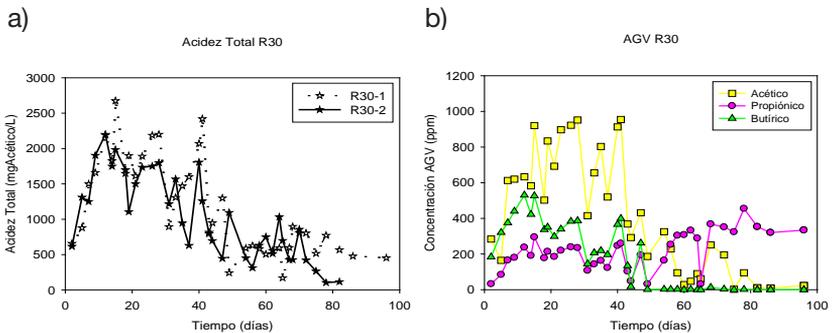


Fig 25. Evolución de la acidez total (a) y de la concentración de los AGV acético, propiónico y butírico (b) en uno de los reactores R30

En cuanto a la evolución de la acidez total en los reactores con un contenido en sólidos del 30% -R30-, Figura 25, se observa un importante aumento de la acidez volátil durante la primera etapa, al igual que ocurría en los R20. Durante los primeros 15 días se produce el aumento de los tres ácidos considerados, alcanzando el acético los mayores niveles, seguido del butírico y finalmente el propiónico. A partir del día 15 se observa que tiene lugar la degradación del ácido butírico, lo que provoca dispersión en los valores de ácido acético, mientras que el propiónico se mantiene aproximadamente constante. A partir del día 30 de ensayo se produce la degradación del acético.

En cuanto al ácido propiónico puede observarse que en el reactor R30-1 no llega a producirse su eliminación y siguen manteniéndose concentraciones del orden de 400 mg/L tras 90 días de ensayo. En el reactor R30-2, sin embargo, sí se produce la eliminación del ácido propiónico si bien, al igual que ocurría en los reactores con un 20% en sólidos, su degradación no se inicia hasta que el acético y butírico han sido eliminados. Estos resultados indican que el ácido propiónico es el más resistente a la biodegradación y juega un importante papel en la inhibición del proceso como ha sido reportado Öztürk, (1991). La disminución de acidez total durante la etapa metanogénica fue de un 96,8% en R20 y un 83,0% en R30.

- **Relación acidez/alcalinidad**

La alcalinidad muestra una tendencia creciente en ambos reactores. Durante la primera etapa del proceso este aumento se relaciona con la adición de NaOH al sistema mientras que en la segunda etapa el aumento se relaciona con la solubilización del CO_2 producido para formar parte del tampón carbonato/bicarbonato.

La etapa final de la metanogénesis, que ha presentado una duración de 14 días en R20 y 30 días en R30, se caracteriza por una disminución de la alcalinidad que coincide con las distorsiones en los porcentajes de CO_2 en el biogás y que puede estar relacionado, por tanto, con las modificaciones en el equilibrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ cuando la producción de biogás es muy pequeña.

La relación acidez/alcalinidad de los sistemas anaerobios ofrece información sobre la estabilidad del mismo a lo largo del proceso. En la Figura 26, a y b, se representa la evolución de la relación acidez y alcalinidad en los reactores R20 y R30 respectivamente.

Esta relación aumenta hasta el día 15 en los reactores R20 por la generación de ácidos en la etapa acidogénica, situándose en el entorno de 0,4. A partir de este momento, comienza a disminuir hasta situarse por debajo de 0,1, valor considerado idóneo para el funcionamiento de un reactor. Esta disminución se produce como consecuencia del consumo de ácidos durante la fase metanogénica.

En los reactores R30 la tendencia que presenta la relación acidez/alcalinidad es creciente hasta el día 15 y, a partir de entonces, comienza a descender hasta prácticamente anularse en el reactor R30-2. Mientras, el reactor R30-1 mantiene un valor residual superior al R30-2 debido a la persistencia del ácido propiónico en el sistema, como ya se ha comentado.

Comparando ambas Figuras, se observa que los valores finales de esta relación son más altos en el sistema con mayor contenido en sólidos, debido quizás al propio factor inhibitorio que supone la mayor cantidad de materia orgánica que queda en el sistema al final de la etapa metanogénica.

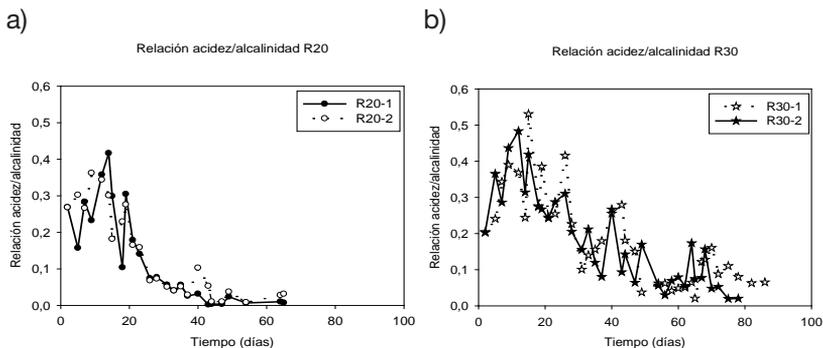


Fig 26. Evolución de la relación acidez/alcalinidad en los reactores R20 (a) y R30 (b)

• Producción diaria biogás

En las Figura 27, a y b, se representan las evoluciones temporales de biogás y metano en los reactores R20 y R30 respectivamente. En las gráficas se observa cómo durante el primer día hay una alta producción de gas que corresponde casi en su totalidad a hidrógeno, como era de esperar ya que se trata de la etapa hidrolítica que inicia el proceso.

Hasta el día 15 la producción de biogás es muy baja al igual que su contenido en metano, ya que durante este período tiene lugar, principalmente, la fase acidogénica. El metano generado en esta fase debe corresponder a la actividad de los microorganismos utilizadores de hidrógeno, puesto que este componente ya no se detecta en el biogás.

Sin embargo, a partir de este día, se detecta un incremento de los volúmenes de biogás y de metano generados. Así, entre los días 15 y 40 se desarrolla la etapa metanogénica, caracterizada por una producción considerable de biogás con un alto porcentaje en metano. A partir del día 45 de ensayo, los volúmenes de biogás y de metano vuelven a ser muy bajos como consecuencia de la finalización del proceso al haberse consumido la materia orgánica biodegradable.

En los reactores R30 la duración de las diferentes etapas del proceso anaerobio es ligeramente diferente al comportamiento observado en los R20. Así, el arranque de la etapa metanogénica, que en los R20 se producía sobre el día 15 de ensayo, se retrasa hasta el día 35 en los R30 debido a la mayor cantidad de materia orgánica en el medio que provoca que las etapas hidrolítica y acidogénica se prolonguen en el tiempo. A partir del día 35 (momento en el que comienza la etapa metanogénica) se produce un incremento continuado del volumen producido tanto de biogás como de metano. El cese de la producción de biogás y metano y, por tanto, la finalización del proceso, se produce sobre el día 80 para el R30-1 y sobre el día 70, para el R30-2, como consecuencia del consumo de la materia orgánica biodegradable existente en el medio acuoso.

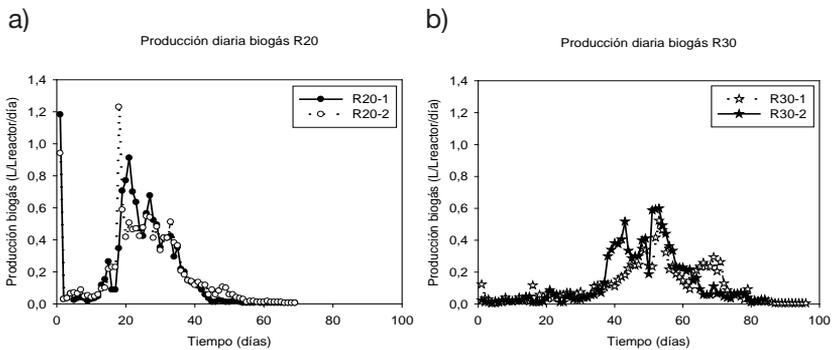


Fig 27. Evolución de la producción de biogás en R20 (a) y R30 (b)

- **Composición de biogás**

En la Figura 28, a y b, se representa la composición porcentual del biogás en uno de los reactores R20 y R30 respectivamente. Como se observa en las mismas, existe una clara diferencia entre la composición del biogás en la primera etapa y en las etapas posteriores. Así, en los primeros 5-7 días de la etapa inicial se observa la presencia de hidrógeno en el biogás y el dióxido de carbono es el componente mayoritario, mientras que el metano está presente en pequeños porcentajes, como corresponde a la etapa hidrolítica. Posteriormente se observa el cese de la producción de hidrógeno (que no vuelve a detectarse a lo largo del proceso) y un aumento progresivo del contenido en metano en el biogás, hasta situarse en las proximidades del 80% al final de esta etapa. Durante las etapas posteriores los porcentajes permanecen prácticamente constantes en un 80% de metano y un 20% de dióxido de carbono, aunque en las proximidades del día 60 de operación se detecta (en ambos reactores) una distorsión que puede estar provocada por la degradación de alguna fracción minoritaria de sustrato de difícil biodegradación.

En los R30 la etapa hidrolítica también se manifiesta en los primeros días de experimentación, con un alto porcentaje de hidrógeno y de dióxido de carbono. Estos componentes disminuyen progresivamente, mientras que el metano va aumentando hasta el día 30-35 en el que se estabiliza por encima de un 80%. A partir de este día, el dióxido de carbono también presenta valores estables, por debajo de un 20% en general. En la última etapa del proceso, especialmente en el R30-2, se observan algunas fluctuaciones en los porcentajes de metano y dióxido de carbono pero debe tenerse en cuenta que, en esta fase, las cantidades de biogás producidas son muy pequeñas, por lo que no tienen una gran significación.

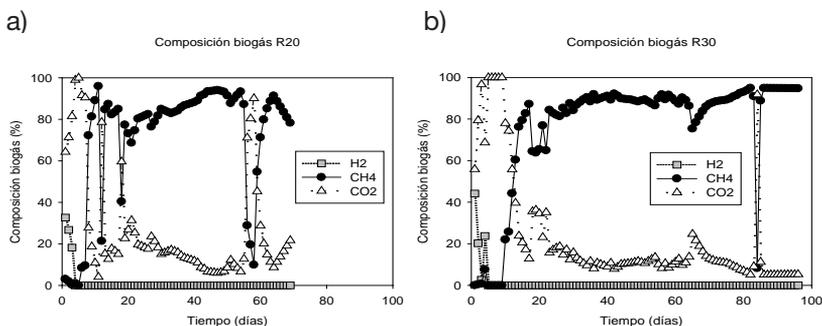


Fig 28. Evolución de la composición de biogás en uno de los reactores R20 (a) y R30 (b)

5.1.3.1.2. Caracterización cinética del proceso

En este apartado se recogen los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Romero (1991), detallado en el apartado de Antecedentes de esta Memoria, a los resultados experimentales. Para los ajustes de regresión se ha utilizado el programa STATGRAPHICS Plus 5.1., ensayando la expresión del modelo general y/o la del modelo simplificado para las diferentes variables del proceso representativas de la concentración de sustrato (acidez total, COD, DQO, SV,...) y para las representativas de la concentración de producto (acidez total, COD, metano, hidrógeno...).

Como se ha discutido en el apartado anterior, las variables de operación muestran tendencias generales bastante definidas en las dos fases del proceso. Sin embargo, no en todos los casos se han obtenidos resultados satisfactorios de la modelización debido, principalmente, a la dispersión de los datos experimentales que ha condicionado la parametrización de las ecuaciones. Por ello, para una mayor claridad expositiva, se presentan únicamente los resultados obtenidos de la aplicación de los modelos generales de consumo de sustrato y formación de producto, en fase metanogénica, a las principales variables del proceso: eliminación de COD y producción de metano. Estos datos han sido publicados recientemente en una revista de alto impacto (Fdez-Rguez y cols., 2010).

- **Ajuste del Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

La Figura 29 muestra la evolución del COD en los R20 y en los R30. La tendencia del COD en los reactores R20 indica un incremento inicial hasta el día 15 de ensayo debido a que la hidrólisis progresiva del residuo provoca la solubilización de la materia orgánica que va pasando al medio líquido por efecto de las enzimas segregadas por los microorganismos hidrolíticos, tal como se ha expuesto en el capítulo de Antecedentes Generales. Durante este periodo, la velocidad de hidrólisis es superior a la velocidad de degradación de la materia orgánica solubilizada y, por tanto, se produce un incremento neto de la cantidad de materia orgánica soluble y del COD

A partir del día 15, la COD disminuye progresivamente, como consecuencia de la degradación de la materia orgánica por las arqueas de la fase metanogénica. Sobre el día 30 de ensayo, aproximadamente, se observa un punto de inflexión en la tendencia descendente de la COD, produciéndose una estabilización (e incluso un ligero aumento en el reactor R20-2) para, posteriormente, continuar disminuyendo.

Este aspecto puede estar relacionado con la biodegradación de alguna fracción de sustrato más resistente al proceso de la digestión anaerobia.

En lo que respecta a los R30 la evolución general es la misma. Así se observa que, inicialmente, se produce un incremento del carbono orgánico disuelto como consecuencia de la solubilización de la materia orgánica durante la fase hidrolítica. Posteriormente, a partir del comienzo de la etapa metanogénica, estos valores van disminuyendo progresivamente debido a su utilización por parte de los microorganismos metanogénicos.

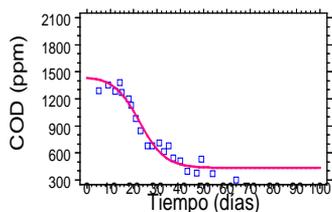
Entre los días 50 y 60 se produce una distorsión en la evolución del COD que debe estar relacionada con un cambio de sustrato. Los microorganismos implicados en el proceso tienden a atacar en primer lugar las sustancias fácilmente biodegradables y en etapas posteriores las más difíciles. Esta tendencia indica la existencia en el residuo de fracciones de distinta degradabilidad, que también se han identificado en los reactores con menor contenido en sólidos (R20).

La eliminación de COD durante la fase metanogénica se ha modelizado utilizando la ecuación representativa del modelo general de consumo de sustrato de Romero (1991). Los resultados se indican en la Tabla 14 y la bondad del ajuste puede observarse gráficamente en las Figuras a continuación.

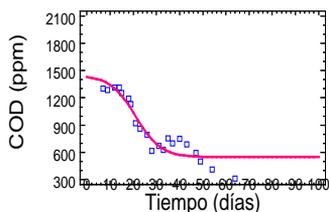
Parámetros cinéticos	R201	R202	R301	R302
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,192	0,183	0,131	0,089
S_0 (mg/L)	1433,52	1429,29	2044,38	1719,61
S_{nb} (mg/L)	434,41	546,41	770,84	423,51
$X_{v0}/Y_{X/S}$ (mg/L)	14,93	19,07	1,27	8,82
R^2	0,9523	0,9001	0,9219	0,9447

Tabla 14: Valores de los parámetros cinéticos del ajuste del COD

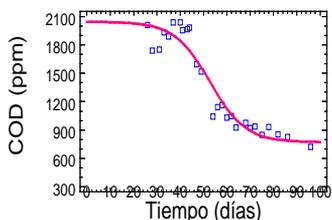
a)



b)



c)



d)

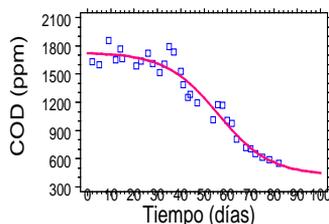


Fig 29. Ajuste de la evolución del carbono orgánico disuelto (COD) en los reactores R20-1 (a); R20-2 (b); R30-1 (c) y R30-2 (d) al modelo general de consumo de sustrato de Romero (1991)

• Ajuste de la producción de metano

En la Figura 30, se recoge la evolución de metano acumulado por litro de reactor en el tiempo de operación que se indica, en R20 y R30 respectivamente. En el caso de los R30, el desarrollo de las etapas hidrolítica y acidogénica se prolonga hasta el día 35 de ensayo y la etapa metanogénica se produce en el período comprendido entre los días 30 y 80, para el reactor R30-1, y entre los días 35 y 65, para el R30-2, que estaría en consonancia con los resultados expuestos con anterioridad.

También se observa en ambas gráficas la existencia de un punto de inflexión a la mitad del período metanogénico asociado a la existencia en el medio de un sustrato más resistente al proceso de la digestión anaerobia.

El volumen final acumulado en ambas condiciones es diferente: los R20 consiguen acumular 7,05L frente a los 5,95L acumulados de media en los R30. Se observa cómo el incremento de materia orgánica en el medio condiciona desfavorablemente la producción de metano. El incremento de la ratio sustrato: inóculo ha mostrado resultados negativos sobre la capacidad de producción de metano del residuo (Chen y Hashimoto, 1996), pero existen otros estudios bibliográficos que no muestran efectos significativos (Gungor-Demirci y Demirer, 2004; Raposo y cols., 2006; Zhang y cols., 2007; Raposo y cols., 2008).

En este caso, se ha procedido a realizar el ajuste del modelo general de formación de producto de Romero (1991) a los resultados experimentales de producción acumulada de metano. Dado que el modelo supone que el producto (metano) se forma como consecuencia del consumo de sustrato (COD, DQO, SV...) pueden obtenerse diferentes valores de los parámetros cinéticos $\alpha_{P/S}$ y S_{ob} dependiendo del sustrato considerado. Por ello, en lugar de considerarlo como un parámetro de ajuste, se ha fijado el valor del sustrato inicial biodegradable S_{ob} como el correspondiente al anterior ajuste del COD ($S_{ob} = S_0 - S_{nb}$) y, por tanto, el coeficiente de rendimiento para la formación de producto $\alpha_{P/S}$ se refiere a los litros de metano generados por cantidad de COD consumida.

En la Tabla 15 se indican los resultados obtenidos en el ajuste y en las Figuras siguientes puede observarse gráficamente la bondad del ajuste.

Parámetros cinéticos	R201	R202	R301	R302
$\alpha_{P/S}$ (LCH ₄ /mg COD)	0,0072	0,0070	0,0047	0,0040
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,256	0,218	0,147	0,213
$X_{V0}/Y_{X/S}$ (mg/L)	1,44	3,87	0,39	0,05
R ²	0,9979	0,9971	0,9975	0,9985

Tabla 15: Valores de los parámetros cinéticos del ajuste de la producción de metano

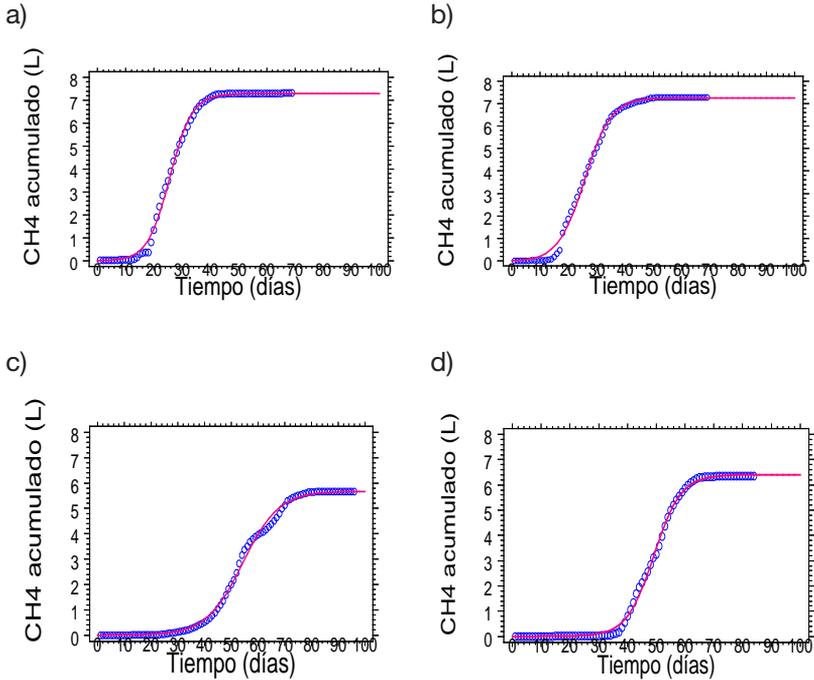


Fig 30. Ajuste de la producción acumulada de metano en los reactores R20-1(a); R20-2 (b); R30-1 (c) y R30-2 (d) al modelo general de formación de producto de Romero (1991)

- **Análisis de los resultados de la modelización cinética**

Si se comparan las Figuras anteriores, así como los valores de los coeficientes de regresión de los ajustes de eliminación de COD y producción de CH₄, se observa que el modelo de formación de producto permite un ajuste mucho mejor de los datos experimentales, como consecuencia de la calidad de estos últimos. Así, mientras que los datos de COD presentan una acusada dispersión, los datos de volumen de metano generado son más numerosos y muestran una tendencia mucho más clara y definida. Esto se debe a que el elevado contenido en sólidos en los reactores y la heterogeneidad de su contenido provocan dificultades en la toma de muestras de efluente semisólido del proceso; sin embargo, las muestras gaseosas no presentan estos problemas.

Con el objetivo de facilitar el análisis de los resultados obtenidos en el estudio cinético se ha confeccionado la Tabla 16, en la que se exponen los valores medios de los parámetros calculados para sistemas con 20% y con 30% en sólidos, respectivamente, tanto para el ajuste del modelo de consumo de sustrato (COD) como para el modelo de formación de producto (metano).

Parámetros cinéticos	Consumo de COD		Formación de CH ₄	
	20%	30%	20%	30%
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,188	0,111	0,237	0,180
S ₀ (mg/L)	1431,41	1882,00	----	----
S _{nb} (mg/L)	490,41	597,18	----	----
$\alpha_{P/S}$ (LCH ₄ /mg COD)	----	----	0,0071	0,0044
X _{v0} Y _{x/s} (mg/L)	17,00	5,04	2,66	0,22

Tabla 16: Valores medios de los parámetros cinéticos de los ajustes de consumo de sustrato (COD) y formación de producto (CH₄) para sistemas con 20% y 30% en sólidos

En primer lugar puede destacarse que los valores obtenidos para sistemas con 20% en sólidos son diferentes, en ambos casos, a aquellos correspondientes a los sistemas con un 30% en sólidos. Así, en general, el proceso de digestión anaerobia seca se ve claramente favorecido cuando se opera con un 20% en sólidos, ya que presenta una mayor velocidad específica de crecimiento de los microorganismos (m_{MAX}); la cantidad de microorganismos inicialmente viables para el proceso es superior (X_{v0}/Y_{x/s}) y el coeficiente de rendimiento para la formación del producto ($\alpha_{P/S}$) es mayor. El aumento de la concentración de sólidos del 20% al 30% provoca un cierto grado de inhibición de la microbiota responsable del proceso anaerobio, afirmación que estaría de acuerdo con lo postulado por otros autores (Forster, 2005, Fdez-Rguez y cols., 2008).

Por otra parte, la comparación de los resultados obtenidos en la modelización del consumo de sustrato (COD) y en la formación del producto (CH₄) muestra como dato más relevante que el valor obtenido para la velocidad máxima de crecimiento específico de los microorganismos es superior cuando la estimación se realiza para la producción de CH₄.

Una posible explicación de este hecho es que la producción del metano tiene lugar por dos vías paralelas independientes: las *Archaea* metanogénicas acetoclásticas (utilizadoras de acetato y, por tanto,

de COD) y las *Archaea* metanogénicas utilizadoras de hidrógeno (que utilizan el H_2 y CO_2 y, por tanto, no utilizan COD). Así resulta lógico que la velocidad de eliminación de COD sea inferior a la velocidad de producción de metano. Estudios realizados por algunos autores (Smith y Mah, 1966; McCarty, 1981) indican que en la digestión anaerobia aproximadamente un 27-28% del total del metano formado procede de la ruta de *Archaea* metanogénicas utilizadoras de hidrógeno. Los datos de la Tabla expuesta anteriormente muestran que, para los reactores con un 20% en sólidos, el aumento de $m_{MÁX}$ para el modelo de formación de metano supone un 21%, mientras que en el caso de reactores con un 30% en sólidos supone un 38%, que se aproxima bastante a lo postulado por aquellos autores. En este sentido, algunos estudios de modelización cinética del proceso de degradación anaerobia termofílica ($55^\circ C$) seca de FORSU (Álvarez, 2005) indican que la velocidad máxima de crecimiento de las *Archaea* metanogénicas acetoclásticas se sitúa entorno $0,23 - 0,28 \text{ días}^{-1}$; mientras que para las *Archaea* utilizadoras de hidrógeno el rango es $0,33 - 0,40 \text{ días}^{-1}$. Estos resultados estarían de acuerdo con los expuestos en este trabajo de degradación de FORSU en mesofílico ($35^\circ C$), puesto los valores obtenidos del ajuste del COD (que oscilan en el rango $0,11-0,19 \text{ días}^{-1}$) son representativos de la actividad de las *Archaea* acetoclásticas, mientras que los valores del ajuste del metano (que oscilan en el rango $0,18-0,24 \text{ días}^{-1}$) serían una mezcla de la actividad de éstas y de las *Archaea* utilizadoras de hidrógeno.

En lo que se refiere al parámetro S_{nb} , se observa la existencia de una fracción de sustrato más resistente a la degradación, que modifica claramente, la tendencia de los ajustes y los valores de S_{nb} obtenidos. A pesar de esto, gráficamente se observa que la cantidad final de sustrato no biodegradado es mayor en los R30.

Por otra parte se observa que los valores determinados del parámetro $X_{v0}/Y_{X/S}$ para el modelo de consumo de sustrato son algo superiores a los correspondientes para el modelo de formación de producto. Cabe señalar que cuanto mayor es el valor de este parámetro, respecto de la concentración inicial de sustrato, menor es el tiempo de latencia para el comienzo de la actividad de los microorganismos; hasta el punto de que valores muy elevados conducen al cambio del modelo general al simplificado. No obstante, en este caso las variaciones que se producen son relativamente pequeñas. Una posible explicación es que este parámetro se relaciona con la cantidad de microorganismos viables para desarrollar la actividad considerada (consumo o producción), al comienzo del ensayo. Así, mientras que en el consumo de COD están implicados, aunque en distintos grados de importancia, prácticamente

todos los microorganismos que participan en el proceso (bacterias acidogénicas y acetogénicas y *Archaea* metanogénicas) en el caso de la formación del metano sólo participan las *Archaea* metanogénicas.

En general, se observa una importante disminución del valor determinado para la $\mu_{M\acute{A}X}$ al operar en sistemas con alto contenido en sólidos, que indica que el proceso se encuentra favorecido cuando opera con menor contenido en sólidos, 20% frente a 30% ST.

5.1.3.1.3. Comparación de los resultados obtenidos en reactores anaerobios mesofílicos con distinto contenido en sólidos

Un resumen de los resultados obtenidos en el seguimiento de la degradación anaerobia mesofílica de FORSU en los sistemas con un 20% y un 30% en sólidos se presenta en la Tabla 17. Además, se han diferenciado los resultados de las dos etapas del proceso: hidrólisis-acidogénesis y metanogénesis.

- Para la primera de ellas se incluye el incremento máximo (en porcentaje) de la COD y la acidez total, debido a la hidrólisis y posterior acidogénesis del residuo inicial, junto con las producciones de los diferentes gases.
- Para la etapa metanogénica se incluyen las eliminaciones alcanzadas de las variables representativas de la concentración en materia orgánica (COD, SV y acidez volátil) y las producciones de los diferentes gases. Además se muestran los ratios de metano producido respecto de materia orgánica consumida.

En ambos casos se ha incluido, además, la duración de la fase. Este valor se ha calculado como la media aritmética de los tiempos estimados en función de las distintas variables de operación: COD, SV, Acidez y producción de gases.

Fases hidrolítica y acidogénica						
	R201	R202	Media	R301	R302	Media
Duración (días)	14,00	14,25	14,13	27,75	32,75	30,25
Produc. COD (%)	34,05	23,92	28,98	23,65	9,86	16,76
Produc. DQO (%)	167,98	267,99	217,98	138,63	109,07	123,85
Produc. AGV (%)	207,92	179,94	193,93	234,22	153,95	194,09
Produc. CH₄ (L)	0,14	0,18	0,16	0,06	0,03	0,05
Produc. CO₂ (L)	0,65	0,50	0,58	0,05	0,02	0,04
Produc. H₂ (L)	0,31	0,18	0,25	0,01	<0,01	<0,01
Fase metanogénica						
	R201	R202	Media	R301	R302	Media
Duración (días)	28,5	29,5	29,00	48,75	33,25	41,00
Cons. COD (%)	78,11	76,14	77,12	25,56	49,51	37,53
Cons. DQO (%)	89,75	83,96	86,85	54,27	63,61	58,94
Cons. SV (%)	45,04	54,02	49,53	44,72	47,20	45,96
Cons. AGV (%)	99,10	96,14	97,62	76,51	72,73	74,62
Produc. CH₄ (L)	7,01	6,76	6,89	5,53	6,27	5,90
Produc. CO₂ (L)	1,83	1,43	1,63	0,77	1,02	0,90
Produc. H₂ (L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L CH₄/g COD_{cons} consumidos	4,11	5,50	4,81	2,79	3,43	3,11
L CH₄/g DQO_{cons} consumidos	1,37	1,35	1,36	1,04	1,05	1,05
L CH₄/g AGV_{cons} consumidos	1,80	2,09	1,95	1,63	1,75	1,69
L CH₄/g SV_{cons} consumidos	0,11	0,09	0,10	0,07	0,08	0,08

Tabla 17: Resumen de los principales resultados de los reactores anaerobios mesofílicos para la degradación de la FORSU con un 20% y un 30% en sólidos

La duración de las fases es apreciablemente superior en el caso del sistema con un 30% en sólidos. Así, la duración de la etapa hidrolítica-acidogénica y, por tanto, el inicio de la fase metanogénica requiere, aproximadamente, el doble de tiempo que para los sistemas con un 20%.

En cuanto a la variación de los distintos parámetros durante la fase hidrolítica-acidogénica se observa que tanto el porcentaje de incremento de COD como las producciones de los diferentes gases son mayores en los reactores R20. Únicamente se alcanzan valores similares del porcentaje de aumento de la acidez volátil.

En la fase metanogénica la eliminación de materia orgánica (referida a COD y SV) es ligeramente superior en los reactores R20. Sin embargo la eliminación de la acidez total es considerablemente superior, 97,62% en R20 frente a 74,62% en R30. Por otra parte tanto la producción de metano como de dióxido de carbono es mayor en los reactores con menor contenido en sólidos. Así, el volumen total de metano producido por los reactores con un 20% en sólidos es un 16,78% mayor que para los R30. Como consecuencia de lo anterior, la relación entre el volumen de CH₄ producido y la cantidad de materia orgánica consumida (expresada como COD, DQO, SV ó AGV) también presenta valores medios superiores en los reactores con 20% en sólidos. Según un estudio previo (Fdez-Rguez y cols., 2008), la materia orgánica en exceso puede ser un inhibidor de los sistemas anaerobios por la gran generación de ácidos en las etapas iniciales del proceso de degradación de FORSU.

Todo lo anterior resulta indicativo de que la digestión anaerobia mesofílica de la FORSU con un contenido del 30% en sólidos se encuentra claramente desfavorecida frente al proceso con un 20% en sólidos.

5.1.3.2. Comparación del proceso de digestión anaerobia mesofílica y termofílica en régimen discontinuo

Del estudio del efecto de sólidos en el proceso de digestión anaerobia en rango mesofílico queda manifiesto que el sistema con 20% ST es más eficiente que con 30% ST. Así, se consigue mayor eficacia depurativa del contenido orgánico del sistema y una mayor producción de biogás en los reactores con menor contenido en ST. Como se ha referenciado en el apartado anterior, estos resultados concuerdan con lo indicado en estudios previos (Fdez-Rguez, y cols., 2008).

Para estudiar el efecto de la variable “temperatura” sobre la degradación de FORSU y, considerando los resultados alcanzados en el estudio previo, se procedió a desarrollar un ensayo de biodegradabilidad anaerobia termofílica de FORSU al 20% ST. Análogamente al estudio anterior, se montaron dos réplicas termofílicas, con evoluciones similares, como las observadas en el apartado anterior. Por conseguir una mayor claridad expositiva, se ha representado la evolución de uno de los reactores termofílicos, comparado con la evolución de uno de los reactores mesofílicos. Los reactores se llenaron con una mezcla de FORSU acondicionada con un contenido del 20% en sólidos y un porcentaje del 30% en volumen de inóculo. El inóculo utilizado ha sido el efluente de un reactor termofílico operando en semicontinuo alimentado con FORSU a un TRS 15 días.

Los resultados previos del estudio mesofílico en los reactores R20 y los obtenidos en este nuevo estudio permitirán establecer las oportunas comparaciones en el funcionamiento de ambos reactores relacionadas con el rango de temperatura. La caracterización físico-química de las mezclas utilizadas se recoge en la Tabla 18. Con objeto de disponer de una referencia comparativa, en esta Tabla se incluyen también las características de la mezcla que se utilizó en el estudio previo en condiciones mesofílicas.

	Mezcla 20% M	Mezcla 20% T
pH	6,68	6,87
Densidad (kg/L)	1,035	1,029
Alcalinidad (mg CaCO₃/L)	9,2	9,9
COD (ppm)	931,1	847,4
ST (%)	16,61	18,32
SV (%)*	10,71	11,66

* SV expresados en% sobre el peso total de la muestra

Tabla 18: Caracterización físico-química de los residuos y del contenido inicial de los reactores Mesofílico (M) y Termofílico (T).

5.1.3.2.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso

En este apartado se exponen los resultados obtenidos del seguimiento de proceso termofílico y, conjuntamente con fines comparativos se incluyen los datos del proceso mesofílico al 20% ST, analizado en profundidad en el apartado anterior. Se han determinado los siguientes parámetros de control del proceso: pH, COD, acidez total, alcalinidad y producción diaria de biogás, metano acumulado y composición de biogás.

- pH

En la Figura 31 se presenta la evolución del pH en el seno de los reactores. Los primeros días se produce una disminución de los valores de este parámetro debido a la hidrólisis del residuo y a la generación de ácidos en la etapa acidogénica. Tras esta disminución, se produce un incremento en los valores de este parámetro hasta el día 25 en el reactor mesofílico, estabilizándose en el entorno de 8. En el reactor termofílico, el incremento en el pH se produce hasta el día 18, consiguiendo la estabilidad en valores en el entorno de 7,6. Se aprecia por tanto una diferencia en el valor de pH según el régimen de temperatura estudiado. El pH óptimo para el desarrollo de la metanogénesis en el proceso termofílico suele ser superior que en el proceso mesofílico (Romero, 1985; Cun-fang y cols., 2008). En este estudio se ha observado que el pH final es ligeramente inferior en el caso del termofílico, debido, quizás a que la FORSU empleada en ambos estudios no ha sido la misma, tal como se comprueba en la Tabla de caracterización de los residuos.

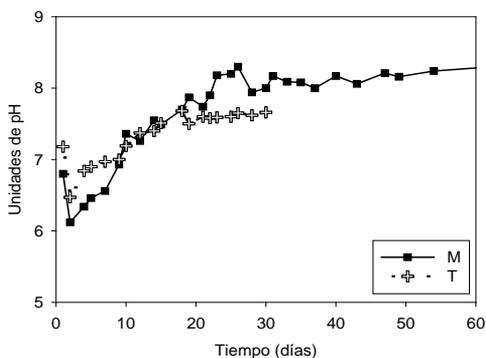


Fig 31. Evolución del pH en los reactores mesofílico y termofílico

• Acidez total y alcalinidad

Las etapas de hidrólisis y acidogénesis son claramente detectables en la Figura 32, que recoge la evolución de acidez total del medio. El valor de este parámetro aumenta hasta el día 15 en el sistema mesofílico y hasta el día 10 en el termofílico. A partir de entonces se produce el consumo de ácidos por parte de las arqueas metanogénicas utilizadoras de acetato. La eficacia depurativa en el reactor mesofílico ha sido de 98,33% y en el termofílico 78,43%, hasta el fin del proceso. Si se considera el mismo tiempo de operación, el porcentaje de eliminación es del mismo orden en ambos procesos.

Respecto al parámetro que relaciona la acidez total y la alcalinidad, se observan grandes diferencias entre el sistema mesofílico y el termofílico. En el primer caso alcanza valores que se incrementan entre 0,15 y 0,4 durante los primeros 15 días debido a la generación de ácidos en la etapa acidogénica, para disminuir posteriormente hasta el día 60, coincidente con el final de la etapa metanogénica, con valores inferiores a 0,01. Este descenso se asocia al consumo de los ácidos en esta etapa. Para el sistema termofílico, esta relación se mantiene constante durante las etapas de hidrólisis y acidogénesis entorno a 0,03. Como se indicó anteriormente, la frecuencia de muestreo utilizada en el reactor termofílico puede haber sido inadecuada durante los estadios iniciales para detectar la evolución real de la acidez volátil generada. Este aspecto sería el causante de no haber detectado el incremento de la ratio acidez/alcalinidad durante la etapa de hidrólisis. Con el comienzo de la metanogénesis (día 10), este valor comienza a disminuir hasta valores por debajo de 0,01 en el día 30 de ensayo. Hay que indicar que todos los valores de la relación acidez/alcalinidad registrados en este estudio están dentro de los límites establecidos como adecuados para el correcto desarrollo del proceso de la digestión anaerobia (De la Rubia, 2003).

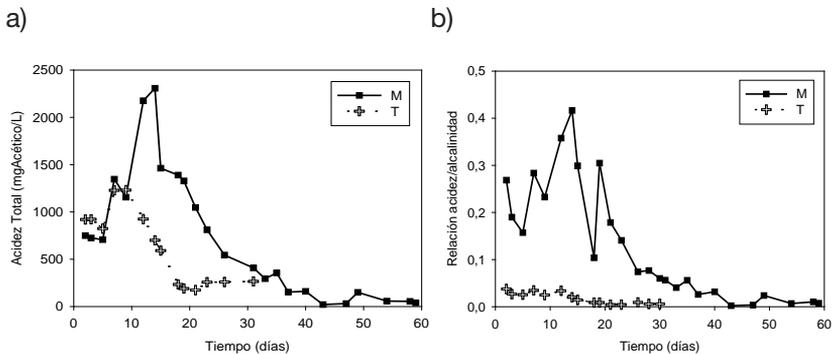


Fig 32. Evolución de la acidez total (a) y la relación acidez/alcalinidad (b) en los reactores mesofílico y termofílico

- **Producción diaria de biogás, acumulada de metano y composición de biogás**

La producción diaria de biogás muestra una evolución muy diferente en función de la temperatura de operación en el proceso de digestión anaerobia (Figura 33). En mesofílico, la producción de biogás correspondiente a la fase metanogénica empieza a partir del día 15 de ensayo coincidiendo con la degradación de la materia orgánica en el sistema (COD y DQO). Merece destacarse la importante generación de H_2 el día 2, durante la etapa hidrolítica.

En el proceso termofílico, la alta producción de biogás tiene lugar desde los primeros días. Esta diferencia puede deberse al tipo de inóculo empleado: el inóculo mesofílico está adaptado a la degradación de lodo fresco de EDAR mientras que el inóculo termofílico está adaptado a la degradación de FORSU.

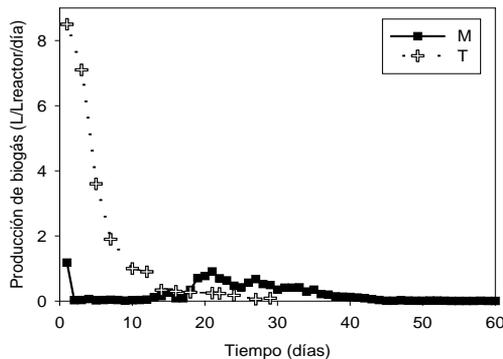


Fig 33. Evolución de la producción diaria de biogás en los reactores M y T

En lo que respecta a la composición del biogás producido en ambos reactores, la producción de H_2 , tiene lugar durante los 3 primeros días, en el reactor mesofílico y los 2 primeros días en el termofílico. La producción de metano en el reactor M se retrasa hasta el día 10, mientras que, como se ha comentado, en el reactor termofílico prácticamente la producción de metano tiene lugar desde el 2º o el 3º día. La buena adaptación del inóculo empleado, en el caso del proceso termofílico, puede haber implicado la rápida producción y consumo de AGV, que no ha sido registrado, pero que se manifiesta en la alta producción de biogás. El metano generado en la fase

hidrolítica y acidogénica se debe a la actividad de los microorganismos utilizadores de H_2 , ya que este compuesto deja de aparecer en el biogás tras esta fase. Una vez concluida la hidrólisis-acidogénesis del residuo se inicia la etapa metanogénica. El inicio de esta etapa es más tardío en el caso del reactor M, pues además de que el inóculo no está aclimatado al nuevo residuo, el proceso termofílico presenta mayores velocidades (Romero, 1985; Hedge y Pullammanappallil, 2007). Según estos autores, el comienzo de la etapa metanogénica varía mucho dependiendo del rango de temperatura seleccionado. El volumen final de metano acumulado por litro de reactor es diferente, siendo de 7,31L en el reactor M y 9,26L en el T.

Durante la etapa metanogénica el biogás presenta un enriquecimiento en metano muy alto, del orden de 85 o 90% en ambos casos, dato que contrasta con lo estudiado por otros autores como Satoto y cols. (2009), que obtuvieron un contenido de entre 62 y 65% de metano al codigerir FORSU y residuo fresco de restaurante en rango mesofílico.

5.1.3.2.2. Caracterización cinética del proceso

A continuación se recogen los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Romero (1991) a los resultados experimentales obtenidos en la degradación discontinua de FORSU en rango termofílico. Con fines comparativos, se incluyen los resultados previos del ajuste en rango mesofílico.

Como se ha comentado para los ajustes de regresión se ha utilizado el programa STATGRAPHICS Plus 5.1., ensayando la expresión del modelo general y/o la del modelo simplificado para la evolución del COD del proceso, como parámetro representativo de la concentración de sustrato, y la producción acumulada de CH_4 , como representativa de la concentración de producto. El estudio se ha centrado en la fase metanogénica.

- **Ajuste del Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

La evolución del COD (Figura 34) presenta una tendencia más definida que el parámetro DQO soluble. Los periodos de hidrólisis y acidogénesis son similares que los establecidos por dicho parámetro. Así observamos un incremento de la materia orgánica soluble durante los 15 primeros días del proceso en el rango mesofílico y 9 días en el caso del termofílico. Por tanto, los resultados obtenidos indican que la velocidad de hidrólisis es mayor conforme aumenta la temperatura (Hedge y Pullammanappallil, 2007). El consumo del COD se produce a partir de ese tiempo y hasta el fin de la materia orgánica biodegradable. Así, una vez concluida la fase de hidrólisis y acidogénesis, se alcanza

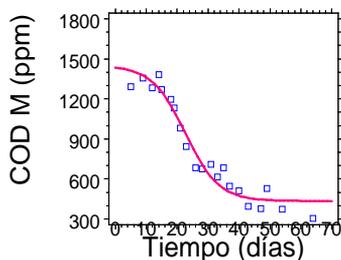
una reducción del 70,11% COD en el reactor M (día 60 de operación) y del 49,34% COD en el reactor T (día 30 de operación). Para el mismo tiempo de operación, aproximadamente 22 días, se observa que ambos sistemas consiguen porcentajes de eliminación similares, ligeramente superior en el sistema mesofílico. La aclimatación del inóculo al sustrato y el rápido crecimiento de la microbiota hidrolítica en condiciones termofílicas, ha implicado una rápida hidrólisis del residuo que, quizás, no haya sido registrada con las condiciones de muestreo que se han establecido.

La eliminación de COD durante la fase metanogénica se ha modelizado utilizando la ecuación representativa del modelo general de consumo de sustrato de Romero (1991). Los resultados se indican en la Tabla 19 y la bondad del ajuste puede observarse gráficamente en la Figura mencionada.

Parámetros cinéticos	M	T
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,192	0,243
S_0 (mg/L)	1433,52	962,57
S_{nb} (mg/L)	434,41	523,08
$X_{V0}Y_{X/S}$ (mg/L)	14,93	20,11
R^2	0,9523	0,9505

Tabla 19: Valores de los parámetros cinéticos del ajuste del COD en Mesofílico (M) y Termofílico (T)

a)



b)

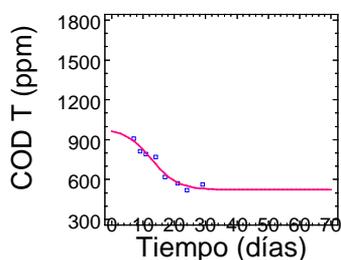


Fig 34. Ajuste de la evolución del COD en los reactores mesofílico (a) y termofílico (b) al modelo de consumo de sustrato de Romero (1991)

La velocidad máxima de crecimiento de microorganismos (m_{MAX}) y la cantidad de microorganismos inicialmente viables ($X_{V0}/Y_{X/S}$) es superior en el sistema termofílico. Según el modelo general de consumo de sustrato de Romero (1991) aplicado, se observa que la concentración de sustrato no biodegradable (S_{nb}) es inferior en el sistema mesofílico, 434,41 mg/L frente a 523,08 mg/L en el sistema termofílico. Hay que tener en cuenta que el tiempo de operación que ha sido introducido en el modelo es diferente en los dos rangos de temperatura, siendo mayor en el sistema mesofílico (60 días) que en el termofílico (30 días).

- **Ajuste de la producción de metano**

En el proceso de acumulación de metano, se observan etapas de diferentes velocidades de producción, que pueden corresponderse con las fracciones del residuo con diferente biodegradabilidad. De este modo, los microorganismos comienzan a degradar las más fácilmente biodegradables, retrasando el consumo de las fracciones menos biodegradables. Además, se puede observar un punto de inflexión en las tendencias hacia el día 20 en el reactor mesofílico, que puede ser relacionado con lo expuesto anteriormente.

En la Tabla 20 se indican los resultados obtenidos en el ajuste de la producción de metano en los reactores mesofílico y termofílico al modelo de Romero (1991). En la Figura 35 puede observarse gráficamente la bondad del ajuste.

Parámetros cinéticos	M	T
$\alpha_{P/S}$ (LCH ₄ /mg COD)	0,0072	0,0149
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,256	0,410
$X_{V0}/Y_{X/S}$ (mg/L)	1,44	3,30
R ²	0,9979	0,9961

Tabla 20: Valores de los parámetros cinéticos del ajuste de la producción de metano

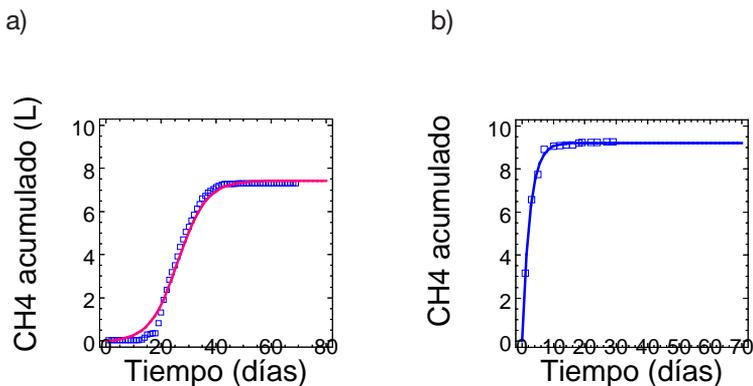


Fig 35. Ajuste de la producción acumulada de metano en los reactores mesofílico (a) y termofílico (b) al modelo general de formación de producto de Romero (1991)

El reactor termofílico presenta un mayor coeficiente de productividad ($\alpha_{P/S}$) y mayor velocidad específica de crecimiento de microorganismos (m_{MAX}) que el mesofílico. La evolución de la acumulación de metano en el reactor mesofílico presenta un periodo de latencia, esto es, de aclimatación de los microorganismos a la materia orgánica del residuo, mientras que en el reactor termofílico, el periodo de aclimatación inóculo-residuo es escaso, debido a que los microorganismos presentan una alta aclimatación al residuo. Este hecho se refleja en el valor del parámetro $X_{V0}/Y_{X/S}$, que en el caso del mesofílico tiene un valor de 1,44 y en el rango termofílico el valor es el doble, 3,30.

- **Análisis de los resultados de la modelización cinética**

Comparando los valores de los coeficientes de regresión de los ajustes de eliminación de COD y producción de CH_4 , se observa que estos últimos permiten un ajuste mejor. Como ya se ha comentado con anterioridad, el alto contenido en sólidos y la heterogeneidad del residuo dificultan la toma de muestras de efluente del proceso. Por el contrario, las muestras gaseosas son homogéneas y presentan menos dispersión.

Para tener una visión global de los resultados obtenidos en el estudio cinético se expone la Tabla 21, en la que se muestran los valores medios de los parámetros calculados para los sistemas termofílico y mesofílico, tanto para el ajuste del modelo de consumo de sustrato (COD) como para el modelo de formación de producto (CH_4).

El proceso de digestión anaerobia seca en termofílico se encuentra favorecido comparado con el proceso mesofílico, ya que presenta una mayor velocidad específica de crecimiento de los microorganismos (m_{MAX}) y la cantidad de microorganismos inicialmente viables para el proceso es superior ($X_{V0}/Y_{X/S}$) para el modelo de consumo de sustrato y para el modelo de generación de producto. En este sentido, Valcárcel, (1985) obtuvo velocidades máximas de crecimiento de las *Archaea* acetoclásticas de 0,3 días⁻¹ en rango mesofílico y Romero (1985), de 0,6 días⁻¹ en rango termofílico, en estudios sobre degradación anaerobia de vinazas de vino.

Además, en el modelo de generación de producto, se observa que el coeficiente de rendimiento para la formación de metano ($\alpha_{p/S}$), es mayor en el reactor termofílico, casi el doble que en el sistema mesofílico. Esto implica mayor productividad en cuanto a generación de metano por cantidad de materia orgánica consumida en el proceso termofílico.

Parámetros cinéticos	Consumo de COD		Formación de CH ₄	
	M	T	M	T
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,192	0,243	0,256	0,410
S_0 (mg/L)	1433,52	962,57	----	----
S_{ob} (mg/L)	434,41	523,08	----	----
$\alpha_{p/S}$ (LCH ₄ /mg COD)	----	----	0,0072	0,0149
$X_{V0}/Y_{X/S}$ (mg/L)	14,93	20,11	1,44	3,30

Tabla 21: Valores medios de los parámetros cinéticos de los ajustes de consumo de sustrato (COD) y formación de producto (CH₄) para el proceso mesofílico (M) y termofílico (T)

En la Tabla 22 se indican unos valores estimativos de la velocidad máxima de crecimiento específico de las *Archaea* acetoclásticas, que son los microorganismos determinantes del proceso de digestión anaerobia de la materia orgánica, en las diferentes condiciones mencionadas y que han quedado recogidas por la bibliografía.

Entre todas las referencias bibliográficas presentadas, hay que destacar los estudios de Álvarez (2005), en los cuales se obtuvo un valor de μ_{MAX} para el crecimiento de las metanogénicas acetoclásticas similar al obtenido en este estudio, trabajando con FORSU, en un proceso de digestión anaerobia termofílica seca, empleando la tecnología SEBAC.

	Termofílico	Mesofílico	Residuo	Referencia
$m_{MÁX}$	0,54		Residuos de cocina	Mata-Álvarez, (1993)
$m_{MÁX}$ metanog. acetoclás.	0,72		Lodos de EDAR	Van Lier, (1993)
$m_{MÁX}$ metanog. acetoclás.		0,3	Vinazas	Valcárcel, (1985)
$m_{MÁX}$ metanog. acetoclás.	0,6		Vinazas	Romero, (1985)
$m_{MÁX}$	0,195		Lodos de EDAR	De la Rubia, (2003)
$m_{MÁX}$ metanog. acetoclás.	0,23-0,28		FORSU	Álvarez, (2005)
$m_{MÁX}$ metanog. acetoclás.		0,11-0,19	FORSU	Fdez-Rguez, (2006)
$m_{MÁX}$	0,166-0,188		FORSU	Fdez-Güelfo, (2008)
$m_{MÁX}$ metanog. acetoclás.	0,243-0,410	0,192-0,256	FORSU	Este estudio

Tabla 22: Comparación de los valores obtenidos para la $m_{MÁX}$ (días-1) global del proceso o de las archaeas acetoclásticas en distintos trabajos y los obtenidos en este trabajo

Los valores de $\mu_{MÁX}$ obtenidos permiten estimar los valores del TRS mínimo de operación (inverso de $\mu_{MÁX}$) en semicontinuo trabajando con reactores tipo tanque agitado y sin retención de microorganismos. En este sentido, un valor de $0,243 \text{ d}^{-1}$, supone un TRS mínimo de 4 días, valor que se va a ensayar en los siguientes capítulos en el proceso de digestión anaerobia seca termofílica de FORSU.

Por otra parte, en los estudios previamente mencionados, realizados en el grupo de investigación en el que se enmarca el presente trabajo, sobre digestión anaerobia húmeda de vinazas, en los rangos mesofílico y termofílico, Valcárcel (1985) y Romero (1985) determinaron que el valor de la velocidad máxima específica de crecimiento de los microorganismos es aproximadamente el doble en el estudio que se desarrolló a mayor temperatura. En los datos experimentales mostrados en este estudio, se puede observar un incremento en el valor de la $\mu_{MÁX}$ en la operación en rango termofílico del 60,16% (0,256 frente a 0,410) comparado con el valor en rango mesofílico en el modelo de generación de producto y del 26% (0,243 frente a 0,192) respecto del valor obtenido para rango mesofílico en el modelo de consumo de sustrato.

En general, se observa una importante disminución del valor para la $\mu_{P/S}^{MÁX}$, el coeficiente de rendimiento para la formación de metano ($\alpha_{P/S}$) y el cociente $X_{V0}/Y_{X/S}$, que indica la concentración inicial de microorganismos viables, al operar en sistemas en rango mesofílico, por lo que se concluye que la actividad microbiana se encuentra favorecida cuando se trabaja en rango termofílico en el proceso de digestión anaerobia de residuos orgánicos.

5.1.3.2.3. Comparación de los resultados obtenidos en reactores anaerobios discontinuos bajo distinto rango de temperatura, mesofílico y termofílico

En la Tabla 23 se muestra un resumen de los principales resultados obtenidos en el estudio de degradación anaerobia de FORSU en rango mesofílico y termofílico. Para una mejor comprensión de los resultados, se ha procedido a diferenciar las dos etapas del proceso: hidrólisis-acidogénesis y metanogénesis.

Fases hidrolítica y acidogénica						
	M1	M2	Media	T1	T2	Media
Duración (días)	14	14	14	9	7	8
Produc. COD (%)	34,05	23,92	28,98	36,48	29,35	32,92
Produc. DQO (%)	51,96	57,80	54,88	40,94	50,26	45,60
Produc. AGV (%)	187,50	179,94	183,87	63,87	73,32	68,60
Produc. CH₄ (L)	0,14	0,18	0,16	8,69	7,21	7,95
Produc. CO₂ (L)	0,65	0,50	0,58	2,65	4,23	3,44
Produc. H₂ (L)	0,31	0,18	0,25	1,95	1,19	1,57
Fase metanogénica						
	M1	M2	Media	T1	T2	Media
Duración (días)	28	29	29	19	17	18
Cons. COD (%)	60,36	60,02	60,19	38,21	46,89	42,55
Cons. DQO (%)	76,87	77,05	76,96	57,21	60,56	58,88
Cons. SV (%)	45,04	54,02	49,53	37,67	45,86	41,76
Cons. AGV (%)	99,10	96,14	97,62	88,02	78,43	83,23
Produc. CH₄ (L)	7,29	6,96	7,17	1,42	1,19	1,31
Produc. CO₂ (L)	1,83	1,43	1,63	0,32	0,42	0,37
Produc. H₂ (L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L CH₄/g COD_{cons}	4,95	5,04	4,99	1,52	1,28	1,40
L CH₄/g DQO_{cons}	1,58	1,48	1,53	0,45	0,36	0,41
L CH₄/g AGV_{cons}	1,80	2,09	1,95	0,93	0,78	0,85
L CH₄/g SV_{cons}	0,11	0,09	0,10	0,68	0,67	0,68

Tabla 23: Resumen de los principales resultados de los reactores anaerobios discontinuos para la degradación de la FORSU bajo dos rangos de temperaturas, mesofílico y termofílico.

La duración de la etapa hidrolítica varía sensiblemente en el proceso mesofílico y el termofílico, 14 y 8 días respectivamente. La fase metanogénica se prolonga durante 29 días en mesofílico y 18 días en el termofílico. Los valores recogidos en la Tabla, durante la fase metanogénica se han calculado en base a la duración global del proceso, hasta el fin del consumo de la materia orgánica biodegradable. Esto implica que el tiempo de operación ha sido diferente para los dos sistemas, termofílico y mesofílico.

Así, en lo que respecta a la producción de biogás, durante la etapa hidrolítica se observa mayor producción de CH_4 , H_2 y CO_2 en el reactor termofílico, que en el sistema mesofílico. Esto pone de manifiesto que la etapa de hidrólisis es más acusada en el sistema termofílico, a pesar de no haber quedado registrado en los parámetros que representan la materia orgánica dentro del reactor. En este sentido, la generación de hidrógeno es 1,57 L y 0,25 L en los rangos termofílico y mesofílico, respectivamente. La producción de metano ha sido de 7,95L y 0,16L en termofílico y mesofílico respectivamente. La etapa de hidrólisis se encuentra favorecida en condiciones termofílicas frente a las mesofílicas puesto que la temperatura acelera la velocidad de las reacciones que tienen lugar en el proceso de digestión anaerobia (Hedge y Pullammanappallil, 2007). Además, la aclimatación del inóculo empleado en el reactor termofílico al residuo, la FORSU, ha propiciado un arranque rápido y eficaz del proceso, que ha enmascarado la extensión de la hidrólisis y acidogénesis.

Por otro lado, el mayor consumo de materia orgánica (medida como COD, SV y AGV) en la etapa metanogénica se produce en condiciones mesofílicas, teniendo en cuenta que los valores han sido calculados hasta la finalización de la materia orgánica biodegradable. Si se consideran los mismos tiempos de operación en ambos rangos de temperatura, se observa que el porcentaje de degradación es del mismo orden en ambos rangos, con la importante ventaja para el proceso termofílico de que las diferentes etapas involucradas en el proceso de la digestión anaerobia se encuentran adelantadas en el tiempo.

En lo que respecta a la productividad de metano por gramo de materia orgánica consumida durante la fase metanogénica, es superior en el proceso mesofílico debido a que la mayor parte del metano generado en el proceso termofílico se produce durante la etapa hidrolítica, como ya se ha comentado. La producción mayoritaria de biogás en el proceso mesofílico ocurre durante la fase metanogénica. En la Tabla 24 se muestra la productividad de metano referida a gramo de COD y DQO soluble consumido en el proceso global. Se observa

que la productividad es superior en el proceso termofílico cuando se refiere a cantidad de COD consumida, 9,95 LCH₄/g COD_{cons} en el proceso termofílico frente a 5,16 LCH₄/g COD_{cons}, lo que supone una productividad aproximadamente 2 veces superior en el proceso termofílico. Cuando la productividad está referida a DQO consumida, también es mayor en el sistema termofílico, 2,94 LCH₄/g DQO_{cons} frente a 1,65 LCH₄/g DQO_{cons}, esto es aproximadamente el doble que en los reactores mesofílicos.

Proceso global		
	M	T
Produc. CH₄ (L)	7,31	9,26
L CH₄/g COD_{cons}	5,16	9,95
L CH₄/g DQO_{cons}	1,65	2,94

Tabla 24: Productividad global de metano por cantidad de materia orgánica consumida

Como conclusiones finales de este estudio, se pueden extraer que el proceso en rango termofílico incrementa la velocidad de hidrólisis de la digestión anaerobia de FORSU, acortando los periodos temporales de las fases, tanto hidrolítica como metanogénica, a la vez que consigue alta productividad en el proceso global. El proceso en rango mesofílico puede conseguir mejor calidad en el efluente del proceso con una alta eficacia en la producción de metano aunque con un mayor tiempo de operación.

5.2. Ensayos de biometanización de FORSU en reactores anaerobios discontinuos en fases de temperatura

5.2.1. Objetivos

El principal objetivo que se persigue en este apartado es comprobar la viabilidad y, en caso favorable, determinar las mejores condiciones en las que se puede llevar a cabo la degradación anaerobia de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) en fases de temperatura. Concretamente se pretende determinar los tiempos óptimos para el pretratamiento anaerobio termofílico y para el posterior tratamiento mesofílico de la FORSU.

En el capítulo de Antecedentes de este trabajo se han expuesto las diferentes configuraciones en las que puede operar el proceso DAFT (Digestión Anaerobia en Fases de Temperatura). Así, en esta etapa experimental, se ha optado por un proceso DAFT, operando en régimen discontinuo, consistente en una primera etapa que se desarrollaría en rango termofílico (55-57°C) y una segunda etapa en rango mesofílico (35-37°C). Las hipótesis en las que se fundamenta la configuración seleccionada son que la aplicación de una etapa termofílica puede acelerar la etapa limitante del proceso anaerobio de la FORSU, la hidrólisis, mientras que la utilización de la etapa mesofílica posterior permite trabajar con un proceso más estable, con menor riesgo de inhibición por amoníaco y con una menor concentración de ácidos grasos volátiles.

De esta forma, se espera que la concatenación de ambas etapas permita que el proceso sea más rápido y, a la vez, alcance un mayor grado de degradación de la materia orgánica contenida en la FORSU, maximizando la cantidad de biogás producido.

La elección de la operación en discontinuo obedece a su simplicidad y a la facilidad para desarrollar simultáneamente varios ensayos, modificando la variable de operación (en este caso el tiempo de pretratamiento termofílico) que se pretende optimizar. Posteriormente, en los siguientes capítulos, se estudiará el proceso DAFT aplicado a la FORSU operando en régimen semicontinuo.

5.2.2. Material y Métodos

5.2.2.1. Etapas experimentales

Para alcanzar el objetivo global planteado se han establecido las siguientes etapas experimentales secuenciales:

- Selección preliminar del rango de tiempo (días) más adecuado para desarrollar la etapa de hidrólisis en rango termofílico.
 - Estudio del periodo de hidrólisis del sistema en una sola fase termofílica, para determinar los tiempos aproximados de tratamiento del residuo en termofílico antes de proceder al proceso en fases.
 - Ensayo preliminar para determinar el rango de tiempos de operación aplicables para el pretratamiento termofílico 55°C y posterior degradación mesofílica a 35°C del residuo pretratado.
 - Análisis de resultados experimentales y caracterización cinética del proceso de cara a seleccionar el rango adecuado de operación.
- Determinación del tiempo óptimo de pretratamiento termofílico
 - Estudios para la optimización del proceso DAFT en discontinuo (sobre la base del estudio anterior) del tiempo más adecuado para el pretratamiento en rango termofílico de la FORSU y su posterior degradación mesofílica a 35°C
 - Análisis de los resultados experimentales y caracterización cinética del proceso con el objetivo de seleccionar el tiempo óptimo de pretratamiento

5.2.2.2. Caracterización de los residuos

Como se ha comentado en apartados previos de esta memoria, la FORSU procede de la Planta de Reciclaje y Compostaje “Las Calandrias” y los lodos digeridos mesofílicos de la EDAR “Guadalete”, ambas ubicadas en Jerez de la Frontera. El inóculo utilizado para la puesta en marcha del proceso termofílico ha consistido en el efluente de un reactor estable que operaba en semicontinuo alimentado con FORSU de Las Calandrias a un TRS de 15 días (Fdez-Güelfo, 2008). La aclimatación previa del inóculo al residuo ha favorecido el rápido arranque de todos los ensayos. En la Tabla 25 se muestra una caracterización físico-química del residuo y de los inóculos empleados en este apartado.

	FORSU	Inóculo M	Inóculo T
pH	6,51	7,44	7,73
Densidad (kg/L)	0,666	0,964	0,978
ST (%)	82,34	3,89	4,42
SV (%)*	29,89	1,93	3,69
DQO (mg O₂/L)	1862,54	1172,12	779,95
COD (ppm)	1283,5	652,84	581,26
N total (g N/L)	27,43	0,41	0,39
N amoniacal (mgNH₃-N/L)	10,93	10,92	12,37
Acidez Total (mg AcH/L)	301,2	20,06	242,72
Alcalinidad (mgCa CO₃/L)	14,0	0,69	1,21
P total (g P/kg <small>peso seco</small>)	6,07	---	---

* SV expresados en % sobre el peso total de la muestra

Tabla 25: Caracterización físico-química del residuo y de los inóculos Mesofílico (M) y Termofílico (T) empleados en el proceso DAFT discontinuo.

5.2.2.3. Equipo empleado

Para llevar a cabo los ensayos discontinuos de degradación anaerobia seca en fases de temperatura se ha utilizado la batería de 6 reactores a escala de laboratorio descrita previamente en el Capítulo de Material y Métodos, que ha sido diseñada y patentada por el grupo de investigación (WO/2006/111598, PCT/ES2006/000196) y que ha demostrado ser idónea para la adquisición de datos experimentales.

5.2.3. Estudios de biometanización seca de FORSU en fases de temperatura: termofílico-mesofílico

En este apartado de la memoria se recogen los resultados más relevantes del estudio llevado a cabo sobre la digestión anaerobia seca de FORSU en régimen discontinuo y en fases de temperatura: termofílico-mesofílico. Los estudios realizados se dividen en:

- Estudio preliminar de la digestión anaerobia en fases de temperatura de la FORSU en discontinuo. Considerando los resultados obtenidos en el apartado 4.1. de Resultados y Discusión así como los recopilados en bibliografía, se ha realizado un primer ensayo para acotar, grosso modo, el rango de tiempos de pretratamiento termofílico más adecuado para la DAFT de la FORSU.

- Estudios para la optimización del proceso DAFT en discontinuo para determinar el tiempo óptimo de pretratamiento termofílico, de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio preliminar.

5.2.3.1. Análisis del periodo hidrólisis-acidogénesis del reactor termofílico en una sola fase

Según los resultados obtenidos en el capítulo anterior, la duración conjunta de las etapas hidrólisis y acidogénesis era de 9 y 7 días en las dos réplicas que se estudiaron en rango termofílico. A partir de ese momento comenzaba la etapa de metanogénesis, en la cual los productos generados en las etapas precedentes eran consumidos para formar metano y dióxido de carbono.

En este apartado se va a estudiar la evolución de la hidrólisis durante los primeros 11 días del proceso termofílico, calculado como el promedio de las dos réplicas ensayadas, con el objetivo de determinar un rango adecuado para desarrollar el pretratamiento termofílico y acoplarlo a un sistema en fases de temperatura.

En la Figura 36 se muestra un histograma con los porcentajes de incremento obtenidos para los parámetros relativos al contenido orgánico dentro del reactor: DQO, COD y AGV, medido como Acidez Total. Estos valores han sido calculados como porcentaje de incremento sobre el valor del día inicial. Se observa que en el caso de la DQO el incremento es progresivo hasta el día 11 de ensayo. A partir del día 7, se observa que la velocidad de hidrólisis disminuye. En el caso de COD y AGV, se registran incrementos hasta el día 7, pero a partir de este momento se produce una disminución, que supone el consumo progresivo de la materia orgánica medida como COD y acidez volátil.

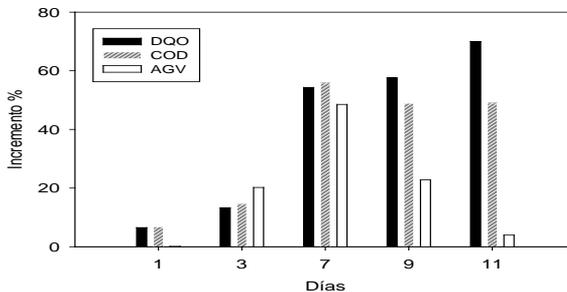


Fig 36. Incrementos sobre los valores iniciales de la DQO, COD y AGV, medida como acidez volátil, durante la hidrólisis-acidogénesis de la FORSU

5.2.3.2. Estudios preliminares del proceso DAFT en discontinuo

Los resultados del apartado 4.1 concluyen que el proceso de digestión anaerobia de FORSU se encuentra favorecido cuando opera con 20% frente a 30% de ST, además se ha observado que el proceso termofílico presenta mayores velocidades de degradación y de crecimiento de microorganismos. Asimismo, los resultados indican que el tiempo máximo para llevar a cabo el tratamiento termofílico de cara a proceder a la secuencia de temperaturas sería de 8 a 11 días, que es el periodo en el que se inicia la etapa metanogénica. En el apartado anterior se ha estudiado la influencia del tiempo en el desarrollo de la etapa hidrolítica-acidogénica, y se ha observado que el mejor rango de tiempos para efectuar el pretratamiento termofílico sería de 3 a 7 días.

Por otra parte, en el grupo de investigación se ha estudiado el proceso semicontinuo de digestión anaerobia de FORSU industrial en rango termofílico, con pretratamientos diferentes y tamaño de partícula distinto al que se expone en este trabajo. De los trabajos llevados a cabo en este sentido, se ha concluido que el TRS óptimo para un reactor semicontinuo puede estar en un tiempo de 15 días, mostrando que la disminución de ese tiempo supone una desestabilización del sistema, en las condiciones concretas en las que se llevó a cabo el estudio.

En base a lo citado anteriormente, se han seleccionado diversos tiempos para operar en condiciones termofílicas: 16, 12, 6 y 3 días (denominados 16T, 12T, 6T y 3T respectivamente). Los tiempos más altos se han seleccionado con el objetivo de cubrir un rango más amplio del que en principio se estableció como adecuado por los estudios previos, aunque a la vista de los evoluciones no han mostrado los mejores resultados, tal como cabía esperar. En este sentido, hay que indicar que los resultados del seguimiento del proceso de digestión anaerobia termofílica para el reactor 16T mostraron una degradación completa del residuo, por lo que no se procedió a concatenarlo con una posterior operación en mesofílico y por ello no se muestra a continuación.

2.2.3.2.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso

A continuación se exponen los resultados obtenidos en la degradación anaerobia en fases de temperatura (DAFT) para los reactores: 12T, 6T y 3T.

- **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

La evolución del COD en los reactores estudiados experimenta un ligero descenso en la etapa termofílica. Esto puede deberse a la aclimatación del inóculo termofílico empleado, que acelera la etapa de hidrólisis.

El cambio al rango mesofílico supone una disminución continuada del parámetro del COD en el medio, correspondiendo con la fase metanogénica por la actividad de las arqueas utilizadoras de acetato para la producción de metano.

Como se observa en la Figura 37, el menor porcentaje de eliminación durante la fase mesofílica ocurre en el reactor 12T, de hecho los porcentajes de disminución durante esta fase han sido 17,00%, 51,03% y 30,28% en 12T, 6T y 3T respectivamente. El reactor que consigue mayores porcentajes de eliminación es el reactor 6T seguido del reactor 3T durante la fase mesofílica con los diferentes pretratamientos termofílicos.

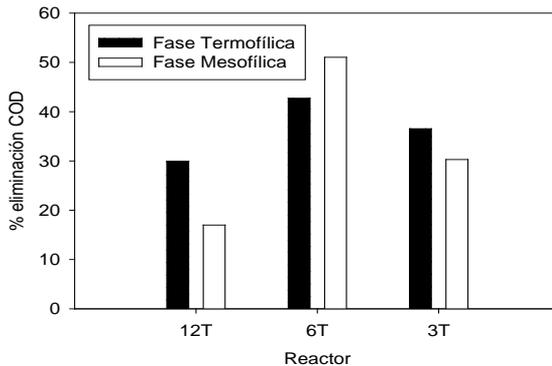


Fig 37. Porcentajes de eliminación de COD en fase termofílica y mesofílica en los reactores discontinuos en DAFT

- **Relación acidez/alcalinidad**

El parámetro de acidez total se incrementa en todas las condiciones en la etapa termofílica, por la generación de ácidos durante la etapa acidogénica y sufre una considerable disminución en la etapa mesofílica por la acción de las utilizadoras de acetato para la producción de metano. El reactor 12T experimenta acidogénesis y consumo de ácidos durante la etapa termofílica, por lo que sólo una mínima parte de la acidez

volátil total es consumida durante la etapa mesofílica del proceso. Para los reactores 6T y 3T, la degradación de los ácidos producidos en la fase termofílica ocurre durante la etapa mesofílica.

El consumo de los AGV en los reactores 6T y 3T tiene lugar hasta el día 22. En el caso del 3T y 6T, se detecta un valor residual de acidez que se corresponde con propiónico, AGV más refractario a la degradación. El propiónico es un AGV que puede suponer problemas de inhibición en el sistema. Pullammanappallil y cols., (2001) exponen que concentraciones de propiónico de hasta 2.750 mg/L y valores de pH de 6,5 no afectan de forma adversa a la producción de metano. En este sentido, es importante que el propiónico no se acumule por encima de 3.500 mg/L porque implicaría fallo en el sistema (McCarty y Brosseau 1963; Hobbson y Shaw 1976, Mosey 1983, Öztürk, 1991). En este estudio los niveles de propiónico acumulado en el sistema están por debajo de 10 mg/L, por lo que se descartan fallos en el funcionamiento del sistema debido a acumulación de este AGV de cadena corta.

Los resultados obtenidos en este apartado recomiendan proceder al proceso en fases de temperatura a tiempos inferiores a 12 días en termofílico, puesto que a ese tiempo se observa la degradación casi completa del residuo durante la fase termofílica.

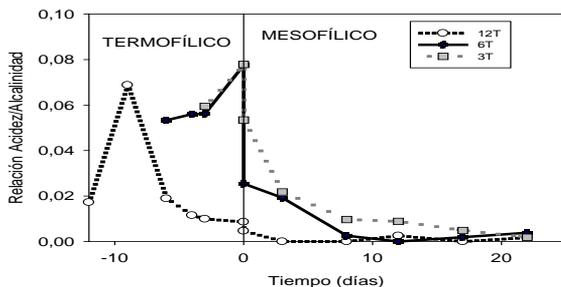


Fig 38. Evolución de la relación acidez/alcalinidad en los reactores discontinuos en DAFT

La relación acidez total/alcalinidad es indicativa del contenido en ácidos y de la capacidad de tamponamiento del sistema, como se ha comentado en el apartado de Antecedentes. La variación de este parámetro con el tiempo tiene una tendencia similar a la de la acidez total. El paso de termofílico a mesofílico, supone la adición del inóculo mesofílico, que supone una dilución del contenido y se puede apreciar en la Figura 38. Durante la fase termofílica, la relación acidez/alcalinidad presenta un valor más elevado que el resto del tiempo

de ensayo que se debe a la generación de ácidos durante la etapa acidogénica, pero nunca llega a superar el valor 0,1 establecido como deseable para el proceso (de la Rubia, 2003), por lo que no se prevé la inhibición del sistema por acumulación de ácidos.

- **Metano acumulado**

En lo que respecta al metano acumulado por litro de reactor en el proceso completo DAFT, se observa que la mayor parte del metano producido ocurre durante la fase termofílica, como consecuencia de la rápida hidrólisis del residuo. El único sistema que muestra una ligera evolución, en cuanto a la producción de metano, en rango mesofílico es el 6T. Para 12T el proceso parece haber finalizado en rango termofílico y, sin embargo, para 3T el cambio de rango termofílico a mesofílico no consigue una adecuada adaptación. En consecuencia, el rango de trabajo para la optimización del tiempo en termofílico, según los resultados expuestos en este estudio preliminar, deben situarse entre 6T y 3T.

La producción final acumulada ha sido similar en el 12T y en el 6T, 7,50 y 7,33L respectivamente, mientras que el 3T sólo llega a acumular 4,19L en 25 días de ensayo (Figura 39).

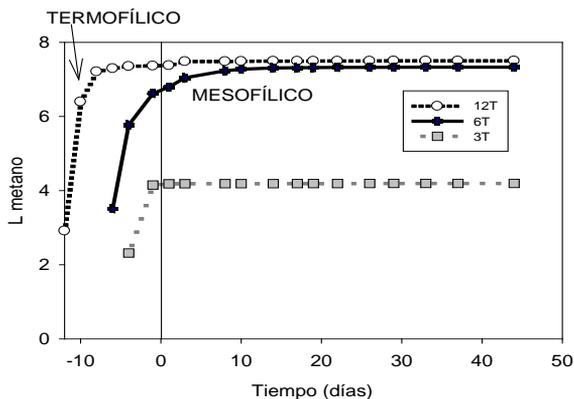


Fig 39. Evolución de la producción acumulada de metano en los reactores discontinuos en DAFT

5.2.3.2.2. Análisis de los resultados preliminares del proceso DAFT discontinuo

La evolución de los parámetros expuestos anteriormente permite extraer ideas globales acerca del tiempo del pretratamiento termofílico para proceder a una segunda fase en mesofílico en un proceso DAFT.

El incremento de acidez total en la parte termofílica es positivo para las condiciones 6T y 3T, siendo mayor en el caso 6T, un 53,09%, como consecuencia de la fase acidogénica. El reactor 12T tiene un incremento negativo que implica un consumo de la acidez generada en la misma etapa termofílica, que indica que durante la etapa termofílica ya comienza la etapa metanogénica.

En lo que respecta al metano, durante la fase termofílica se produce gran cantidad de metano y tan sólo una pequeña parte se produce en la fase mesofílica. Como suma del metano producido en ambas fases, el reactor 6T es el que presenta mayor producción. Esta condición también consigue la mayor producción de CO_2 en ambas fases. La máxima productividad de biogás medida como $\text{L producidos/g COD}_{\text{cons}}$ durante la fase termofílica ocurre en el reactor 12T, seguido de 6T y 3T, tal como era de esperar debido al menor tiempo para la degradación del residuo. Durante la fase mesofílica, la productividad de metano en 6T presenta el valor más alto de los estudiados, 2,16 frente a 1,06 y 0,34 $\text{LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{cons}}$, en 12T y 3T respectivamente.

Los resultados de la evolución del COD muestran que el reactor que consigue mayores porcentajes de eliminación es el reactor 6T seguido del reactor 3T durante la fase mesofílica con los pretratamientos termofílicos a los diferentes tiempos 6 y 3 días. Se han observado incrementos negativos de COD en todos los casos durante la etapa termofílica, debido a que el inóculo empleado en la degradación estaba altamente adaptado al residuo. Esto genera periodos de hidrólisis muy cortos apenas apreciables, debido a que el COD fácilmente extractable del residuo se consume inicialmente de forma rápida por los microorganismos inoculados, que presenta alta afinidad por el residuo, generando CH_4 . El ataque al residuo sólido y la solubilización de más materia orgánica no es tan fácil. Esto explica que se consuma COD en lugar de generarse.

Los resultados de los estudios preliminares del proceso DAFT discontinuo muestran que 12 días es demasiado tiempo para proceder al sistema en fases de temperatura en mesofílico. Se ha observado que en estas condiciones durante la fase termofílica, se consume

la mayor parte de la materia orgánica disuelta en medio líquido y se produce la mayor parte del metano generado en el proceso global. El tiempo ensayado de 3 días no ha funcionado bien, quizás por la rápida hidrólisis del residuo que ha inhibido el sistema. Por su parte, el reactor 6T muestra los mejores resultados del estudio. Estos datos están de acuerdo con los obtenidos en el apartado de Análisis del periodo de hidrólisis-acidogénesis, que proponía un rango de 3 a 7 días el pretratamiento termofílico. Por todo ello, los estudios finales de optimización del tiempo de pretratamiento termofílico se centrarán en el entorno de 6 y 3 días, puesto que como se ha indicado, la condición 12 días no ha mostrado resultados satisfactorios para la operación en fases de temperatura.

5.2.3.3. Estudios para la optimización del proceso DAFT en discontinuo

A la vista de los resultados anteriores, se concluye que los mejores períodos de operación en condiciones termofílicas para proceder a la segunda fase en mesofílico, podrían estar comprendidos entre 6 y 3 días. Por esta razón, se ha llevado a cabo un estudio de degradación operando con tiempos comprendidos entre 6 y 3 días, concretamente se han estudiado los tiempos de 5, 4 y 3 días en termofílico.

A continuación se muestran los resultados del estudio de degradación anaerobia en fases de temperatura y régimen discontinuo de alimentación operando en termofílico con tiempos de 5, 4 y 3 días y la posterior etapa mesofílica.

5.2.3.3.1. Evolución de las principales variables implicadas en el proceso

A continuación se realiza una descripción de la evolución de las principales variables que caracterizan el proceso de digestión anaerobia en fases de temperatura: pH, Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Volátiles (SV), acidez total, alcalinidad, relación acidez total/alcalinidad, composición, producción diaria de biogás y acumulada de metano.

- **pH**

Los valores de pH se sitúan entre 6,5 y 7,0 al inicio del experimento. La etapa termofílica supone una disminución debido a la hidrólisis del residuo y la generación de ácidos, alcanzándose valores comprendidos en el rango 5,0-5,5. Hacia el día 20 de ensayo en mesofílico los reactores 5T y 4T se autorregulan en valores de pH en el entorno de

7,5 y 8. El reactor 3T alcanza el mismo valor promedio, pero hacia el día 32 de ensayo en mesofílico (Figura 40).

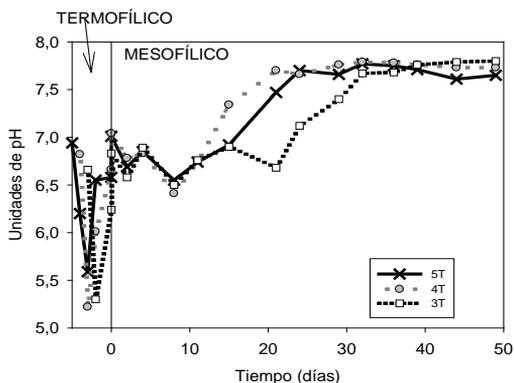


Fig 40. Evolución del pH en los reactores discontinuos en DAFT

• Carbono Orgánico Disuelto (COD)

La evolución de COD se muestra en la Figura 41, observándose un incremento en la etapa de hidrólisis, con porcentajes de hidrólisis superiores en los reactores 3T y 5T. El reactor 4T apenas presenta un incremento acusado de la materia orgánica durante la fase termofílica, pero durante al inicio de la fase mesofílica, se produce un incremento de más del 100% sobre los valores iniciales. Durante la degradación en mesofílica se observa una disminución generalizada en la evolución del COD de todas las condiciones ensayadas, pero entre el día 20 y 30 se muestra un ligero incremento en el COD, que puede coincidir con la degradación de una fracción de sustrato más resistente al proceso anaerobio.

En lo que respecta a los reactores 5T y 3T, el COD sufre un descenso paulatino durante la fase mesofílica, completando la degradación hacia el día 30 en el caso del 5T y hacia el día 40, el 3T. Puede resaltarse que el tiempo para finalizar la degradación de COD es menor para 5T, después 4T y finalmente 3T. Los valores de COD finales son superiores en el reactor 3T y similares en el 5T y 4T.

Debido a que la duración del periodo de metanogénesis y la cantidad final de materia orgánica es mayor en el reactor 3T frente a las otras condiciones ensayadas, se puede concluir que la operación en fases de temperatura con 3 días en termofílico no ha resultado tan efectiva como las otras condiciones, 5 y 4 días, en lo que respecta al parámetro del COD.

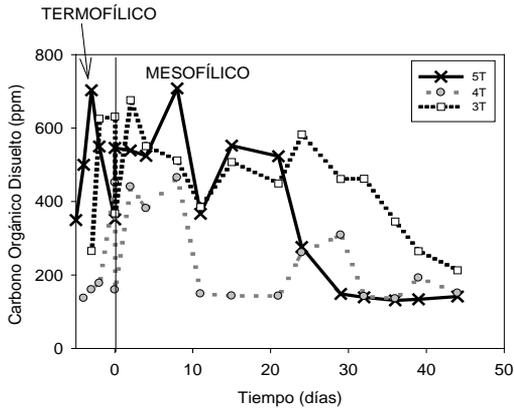


Fig 41. Evolución de COD en los reactores discontinuos en DAFT

- **Acidez Total**

La acidez total, expresada como ácido acético, aumenta significativamente durante la etapa termofílica y los ácidos producidos se consumen en la siguiente etapa, la mesofílica, coincidiendo con el inicio de la metanogénesis. En la Figura 42, se observa la evolución de la concentración de acidez total. El inicio de la degradación de los ácidos en esta etapa tiene lugar a diferente tiempo según las condiciones del ensayo. Las condiciones 3T y 5T son las que inician la degradación más tarde, hacia el día 22 de ensayo en mesofílico. La condición 4T comienza la degradación antes, sobre el día 10 en mesofílico. Finalmente todas alcanzan el mismo grado de depuración, pero 3T y 5T requieren de más tiempo para completar la degradación que 4T. En este sentido, se observa que la concentración de ácidos en el digestato final es similar en todas las condiciones estudiadas, valores en el entorno de 10ppm hacia el día 50 de ensayo. Resultados similares sobre acidez total han sido descritos por Riau y cols., (2010) en un estudio sobre degradación de lodos en un sistema DAFT, consiguiendo concentraciones de entre 940 y 1025 ppm medida como ácido acético al final de la fase termofílica y concentraciones de acidez total por debajo de 10 ppm al final de la fase mesofílica. Kim y cols., (2002) han descrito que el sistema DAFT ha mejorado la calidad del efluente final asociada a la alta concentración de propionato que se produce durante la degradación termofílica.

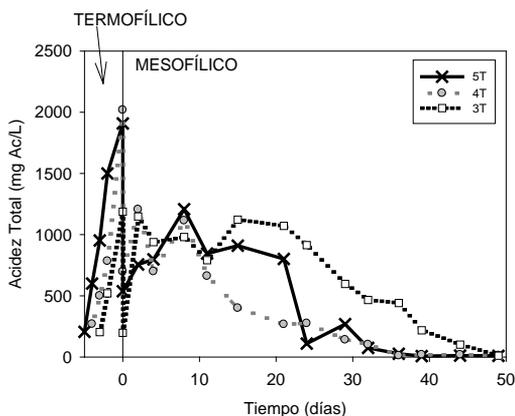


Fig 42. Evolución de la acidez total en los reactores discontinuos en DAFT

- **Relación acidez/alcalinidad**

En la Figura 43 se puede observar la evolución del parámetro que relaciona la acidez y la alcalinidad. La tendencia que sigue dicho parámetro es similar a la de acidez total debido a los valores estables que presenta la alcalinidad. En todos los casos supone un incremento durante la fase termofílica, debido a la generación de ácidos durante la etapa acidogénica y coincide asimismo con el descenso del pH del medio. Durante la fase mesofílica, presenta un periodo acusado de descenso coincidiendo con la fase metanogénica del proceso, por la actividad de las metanógenas utilizadoras de acetato, produciéndose el consumo de los AGV y el incremento del pH hasta valores estables óptimos para las metanogénicas.

Los valores de la relación acidez/alcalinidad no han superado el valor de 0,6 a lo largo del estudio. Este valor ha sido descrito como indicativo de fallos en el sistema, pero se puede observar que la evolución del proceso indica una disminución de esta relación, coincidiendo con el consumo de ácidos. Al final del proceso, esta relación presenta valores óptimos para el proceso de digestión anaerobia, inferiores a 0,1 hacia el día 45 de ensayo, cuando se ha concluido la degradación de la materia orgánica del medio. Este valor ha sido indicado como valor deseable, indicativo de una alta capacidad tampón del sistema (de la Rubia, 2003).

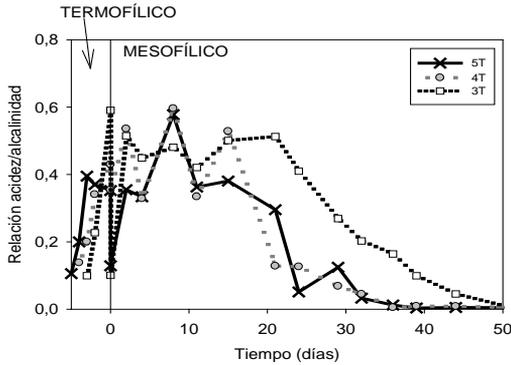


Fig 43. Evolución de la relación acidez/alcalinidad en los reactores en DAFT

• **Producción diaria de biogás**

En cuanto a la producción diaria de biogás, se observa que durante la etapa termofílica hay cierta producción de biogás que corresponde en su mayoría a H_2 , derivado de la fase hidrolítica del residuo y una parte es CH_4 generado por las arqueas utilizadoras de H_2 y por las metanógenas acetoclásticas, gracias a la buena aclimatación del inóculo a la FORSU. La producción de biogás decae durante los primeros días de la etapa mesofílica (Figura 44), debido al cambio de temperatura y no es hasta el día 18 y 20 cuando los reactores 5T y 4T respectivamente comienzan la etapa metanogénica. El 3T tarda más, no produciéndose el inicio de esta fase hasta el día 27 en mesofílico.

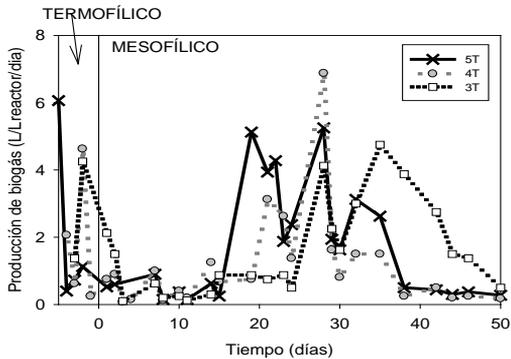


Fig 44. Evolución de la producción diaria de biogás en los reactores discontinuos en DAFT

5.2.3.3.2. Caracterización cinética del proceso

En este apartado se recogen los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Romero (1991), detallado en el apartado de Antecedentes de esta Memoria, a los resultados experimentales del estudio de digestión anaerobia de FORSU en fases de temperatura. Concretamente se han hecho los ajustes del modelo a los datos del proceso mesofílico con el objetivo de ver el efecto de la duración de la fase termofílica en el mismo. Como ya se ha comentado con anterioridad, para los ajustes de regresión se ha utilizado el programa STATGRAPHICS Plus 5.1., ensayando la expresión del modelo general para variables del proceso representativas de la concentración de sustrato (Acidez volátil, COD, DQO...) y para la curva acumulada de metano como representativa de la generación de producto en el proceso.

De todos los ajustes realizados, sólo se indican los que han mostrado afinidad por el modelo que se ha empleado, y los que han permitido contrastar la validez del modelo ya que, los valores de los coeficientes cinéticos poseen un significado físico y microbiológico concreto y no pueden tomar valores aleatorios. A continuación se muestra el ajuste de la Demanda Química de Oxígeno a la ecuación general de consumo de sustrato y el ajuste de la curva acumulada de metano a la ecuación general de generación de producto.

- **Ajuste de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La Tabla 26 muestra los parámetros cinéticos derivados de los ajustes del modelo general de consumo de sustrato de Romero (1991) a los datos experimentales de DQO obtenidos en el proceso de digestión anaerobia discontinua en un proceso en fases de temperatura, bajo diferente tiempo de degradación en termofílico. Para efectuar el ajuste se ha fijado la concentración inicial de sustrato S_0 que ha sido de 2500 para 5T, 2250 para 4T y 2100 mg/L en el caso del reactor 3T. La bondad de los ajustes se representa gráficamente en la Figura 45.

Parámetros cinéticos	5T	4T	3T
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,2442	0,2374	0,1888
S_{nb} (mg/L)	584,05	645,50	1230,51
$X_{v0}/Y_{X/S}$ (mg/L)	5,21	20,37	13,74
R^2	0,9039	0,8978	0,6919

Tabla 26: Valores de los parámetros cinéticos del ajuste de la DQO

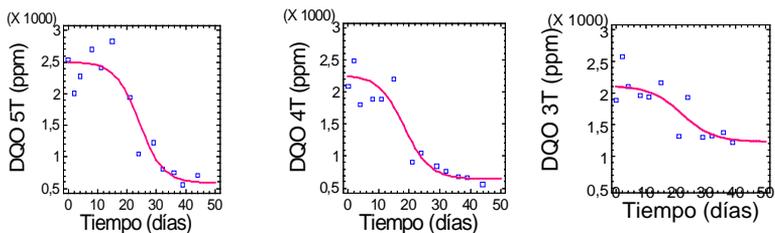


Fig 45. Ajuste de la evolución de DQO en los reactores mesofílicos en el proceso DAFT discontinuo: 5T (a); 4T (b) y 3T (c) al modelo general de consumo de sustrato de Romero (1991)

El ajuste cinético de la DQO, indica que las máximas velocidades específicas de crecimiento (m_{MAX}) ocurren en los reactores 5T y 4T con valores de 0,24. El peor dato lo presenta el reactor 3T con un valor de 0,19. Además, se observa que la cantidad de sustrato no biodegradable (S_{nb}) es mayor conforme disminuye el tiempo de operación en termofílico.

- **Ajuste de la producción de metano**

El metano generado en los procesos ha sido diferente en función de las condiciones impuestas en los distintos sistemas. La evolución muestra la cantidad de metano acumulado por litro de reactor en el tiempo de operación que se indica en la Figura Cheunbarn y Pagilla (2000) postularon que la pre-acidificación en rango termofílico mejora la productividad del sistema en un reactor DAFT comparado con el proceso de digestión anaerobia en una sola fase mesofílica. Por su parte Riau y cols., (2010) han observado que la producción de metano se incrementa proporcionalmente a la duración de la fase termofílica en un estudio sobre degradación anaerobia de lodos en fases de temperatura, siendo la mitad en un sistema de 2 días en termofílico frente a otro operando en 6 días.

Los resultados arrojados por este estudio muestran que el metano acumulado por litro de reactor ha sido superior en el reactor 5T, 20,07L comparado con el 4T, 14,51L y el 3T, 18,53L, lo que estaría en consonancia con lo postulado por estos autores. La baja producción de metano conseguida en el reactor 4T está relacionada con un problema de operación con este reactor, pues presentó problemas de espumas en el seno del reactor debido a la alta actividad metanogénica entre

otras causas (Ganini y cols., 2009). Hay que señalar que hasta que se produce el problema en 4T, la evolución del metano producido en este reactor y la de 5T son bastante parejas, a diferencia de 3T que requiere de mayor tiempo para empezar la acumulación de metano. De hecho, el inicio de la fase metanogénica se produce hacia el día 15 y 18 en mesofílico en los reactores 4T y 5T respectivamente. En lo que respecta al reactor 3T, se observa que necesita más tiempo para el inicio de dicha fase, que no se produce hasta el día 26 de operación en mesofílico, pero finalmente consigue acumular una gran cantidad de metano entre los días 26 y 50 de ensayo en mesofílico, hasta conseguir una producción acumulada de 18L.

En lo que respecta al ajuste del modelo general de formación de producto de Romero (1991) a los resultados experimentales de producción acumulada de metano, los resultados se muestran a continuación. Para efectuar el ajuste se ha fijado la concentración inicial de sustrato S_0 que ha sido de 2500 para 5T, 2250 para 4T y 2100 mg/L como ya se ha comentado, y con el S_{nb} obtenido en el ajuste anterior de consumo de DQO, se ha establecido el valor de S_{ob} para modelizar la producción de metano en los sistemas DAFT discontinuos, y así el coeficiente de rendimiento para la formación de producto $\alpha_{p/S}$ se refiere a los litros de metano generados por cantidad de DQO consumida. Se ha realizado el ajuste sin fijar ningún valor inicial para producción de metano, con lo que se asume que es 0, pero no se han obtenido resultados muy satisfactorios en los reactores 4T y 3T. Por ello en estos sistemas, se ha partido de un valor inicial de biogás, que corresponde a la producción que ha tenido lugar durante la etapa termofílica, concretamente, 0,9L y 1,2L respectivamente en 4T y 3T.

En la Tabla 27 se indican los resultados obtenidos en el ajuste y en la Figura 46 puede observarse gráficamente la bondad del ajuste.

Parámetros cinéticos	5T	4T	3T
$\alpha_{p/S}$ (LCH ₄ /mg DQO)	0,0307	0,0309	0,0379
m_{MAX} (días ⁻¹)	0,3179	0,4375	0,2661
S_{ob} (mg/L)	1915,95	1604,5	869,45
$X_{v0}/Y_{X/S}$ (mg/L)	0,5250	0,0206	0,0795
R ²	0,9967	0,9879	0,9970

Tabla 27: Valores de los parámetros cinéticos del ajuste de la producción de metano

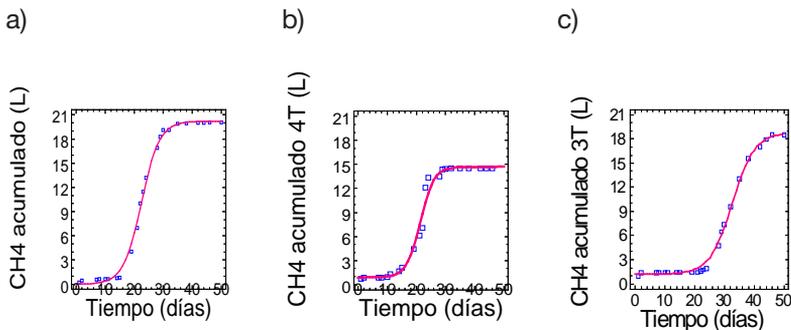


Fig 46. Ajuste de la producción acumulada de metano en los reactores mesofílicos en el proceso DAFT discontinuo: 5T (a); 4T (b) y 3T (c) al modelo general de formación de producto de Romero (1991)

- **Análisis de los resultados de la modelización cinética**

Los valores de los coeficientes de regresión de los ajustes de consumo de DQO en las distintas condiciones estudiadas presentan valores más bajos, que los valores de los coeficientes de producción de CH_4 , tal como se ha venido comentando anteriormente. La Tabla 28 muestra un resumen de los resultados obtenidos, para facilitar el análisis del estudio cinético que se ha llevado a cabo, tanto para el ajuste del modelo de consumo de sustrato (DQO) como para el modelo de formación de producto (CH_4).

Parámetros cinéticos	Consumo de DQO			Producción de CH_4		
	5T	4T	3T	5T	4T	3T
$m_{M\text{ÁX}}$ (días ⁻¹)	0,2442	0,2374	0,1888	0,3179	0,4375	0,2661
S_{nb} (mg/L)	584,05	645,50	1230,51	---	---	---
$\alpha_{\text{P/S}}$ ($\text{LCH}_4/\text{mg DQO}$)	---	---	---	0,0307	0,0309	0,0379
$X_{\text{vD}}/Y_{\text{x/S}}$ (mg/L)	5,21	20,37	13,74	0,5250	0,0206	0,0795
R^2	0,9039	0,8978	0,6919	0,9967	0,9879	0,9970

Tabla 28: Valores medios de los parámetros cinéticos de los ajustes de consumo de sustrato, DQO, y formación de producto (CH_4) para sistemas en fases de temperatura en discontinuo.

La etapa limitante de la velocidad global del proceso de digestión anaerobia es la hidrólisis y acidogénesis del residuo. Por tanto, la velocidad máxima de crecimiento de las poblaciones involucradas en

la metanogénesis vendrá condicionada por la velocidad a la que se genera el sustrato necesario para la síntesis del metano y esto a su vez está condicionado por el tiempo de operación en termofílico en un sistema en fases de temperatura.

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el reactor 3T presenta una velocidad máxima específica de crecimiento (m_{MAX}) menor en los ajustes realizados, consumo de DQO y producción de CH_4 . Las mayores velocidades se registran en los sistemas 4T y 5T, por lo que se puede suponer que el proceso se encuentra favorecido al trabajar a estos tiempos y que el tiempo de 3 días no resulta tan eficaz como los otros tiempos ensayados.

5.2.3.3.3. Análisis de los resultados de optimización del tiempo en termofílico en el proceso DAFT discontinuo

Los resultados experimentales de este estudio de optimización DAFT discontinuo (desarrollado según los tiempos seleccionados en base a los resultados anteriores) muestran diferencias significativas según los tiempos ensayados, 5T, 4T y 3T. Para clarificar los resultados obtenidos se ha elaborado una Tabla 29 en la que se recogen los principales parámetros que caracterizan el proceso, como duración de las fases, depuración de efluente orgánico y producción de metano por unidad de materia orgánica. En esta Tabla se muestran los parámetros característicos a cada uno de los rangos de temperatura en el que se han desarrollado las diferentes fases, termofílica y mesofílica.

	5T	4T	3T
Fase termofílica			
Duración (días)	5	4	3
Produc. COD (%)	57,33	230,35	137,76
Produc. DQO (%)	226,14	142,79	168,89
Produc. AGV (%)	827,31	649,53	482,39
Cons. SV (%)	54,54	55,83	51,43
Produc. H₂ (L)	2,22	1,71	1,59
Produc. CO₂ (L)	3,23	2,22	1,70
Produc. CH₄ (L)	0,10	0,08	0,00

Fase mesofílica			
Duración (días)	18	15	26
Cons. COD (%)	74,11	66,65	66,29
Cons. DQO (%)	79,24	68,56	62,29
Cons. AGV (%)	98,19	98,24	94,48
Cons. SV (%)	31,54	41,64	48,06
Produc. H₂ (L)	0,00	0,00	0,00
Produc. CO₂ (L)	5,82	2,44	3,66
Produc. CH₄ (L)	19,97	14,43	18,53
L CH₄/gCOD_{cons}	49,89	47,76	39,98

Tabla 29: Comparación de los parámetros más significativos en el proceso DAFT discontinuo

La duración de la fase termofílica condiciona la evolución del proceso como se aprecia en la Tabla. En lo que respecta al biogás, durante esta fase se produce H₂ y CO₂ y no se ha detectado metano, sólo pequeñas cantidades en los reactores 5T y 4T, como consecuencia de la actividad de las metanógenas utilizadoras de H₂. En un estudio llevado a cabo por Youn y Shin (2005), sobre la comparación de un sistema en dos fases a diferente temperatura, termofílico-acidogénico y mesofílico-metanogénico, se indica, también, la inexistencia de metano en el biogás, trabajando a un TRS de 3 días.

La etapa termofílica implica un incremento en los parámetros que representan la materia orgánica, COD, DQO y AGV, del sistema. Para los parámetros DQO y AGV el mayor incremento se produce en el reactor 5T, que coincide a su vez con la mayor producción de H₂ y CO₂ durante esta fase. Esto puede deberse al mayor tiempo de contacto entre el residuo y la microbiota hidrolítica-acidogénica que en el resto de los reactores, que favorece la hidrólisis del residuo. Así mismo, durante la fase mesofílica, la depuración del contenido orgánico soluble y la productividad de metano son mayores que en los sistemas 4T y 3T. El reactor 4T presenta buenos resultados, pero es posible que no se haya registrado la evolución exacta al inicio de la metanogénesis por el problema de espumas que se ha comentado anteriormente.

En lo que respecta a la eliminación de SV, no se aprecian diferencias significativas entre unos tratamientos y otros, situándose en el entorno de 50-55%. Respecto a la eliminación de acidez total, los valores

fueron similares y bastante altos, aproximadamente 98% en todos los casos, pues en ninguno se detectaron niveles significativos que pudieran inhibir el sistema. Además, estos estudios muestran que la segunda fase del sistema DAFT, la fase mesofílica, presenta menor concentración de acidez total en el efluente del proceso y con menor contenido en ácido propiónico que los registrados en sistemas de una sola fase (Kim y cols., 2002).

Referido a eliminación de SV, deshidratabilidad del lodo, producción de metano y desinfección de patógenos, el tratamiento termofílico de 6 días es tiempo que arroja los mejores resultados, según han estudiado Riau y cols., (2010) en un sistema discontinuo DAFT con lodos de EDAR.

A la vista de los resultados obtenidos en este estudio, se concluye que el sistema DAFT es un método eficaz para la depuración de residuos orgánicos con alto contenido en sólidos. Además, el tiempo de 5 días en termofílico consigue altas eliminaciones de materia orgánica y de productividad de gas, aunque el tiempo de 4 días también parece haber seguido una evolución favorable al proceso. El tiempo de 3 días en termofílico, a pesar de demostrar la viabilidad de proceder al proceso en fases de temperatura, no ha conseguido rendimientos tan eficaces como los tiempos anteriores.

5.3. Ensayos de biometanización de FORSU en operación semicontinua y régimen mesofílico y termofílico

5.3.1. Objetivos

En este capítulo se estudia la degradación anaerobia de FORSU en reactores semicontinuos bajo dos regímenes de temperatura, termofílico (55-57°C) y mesofílico (35-37°C).

Las condiciones iniciales de arranque de ambos sistemas se impusieron de acuerdo con los resultados previos obtenidos en el grupo de investigación operando con FORSU (Fdez-Güelfo, 2008) así como con lo descrito en la bibliografía sobre digestión anaerobia con alto contenido en sólidos. Esta información sólo ha sido tomada de referencia para el arranque y con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de degradación anaerobia de la FORSU.

Así, una vez establecidos los tiempos de retención de sólidos (TRS) de partida en cada una de las condiciones de temperatura, mesofílica y termofílica, en este trabajo se ha procedido a la disminución secuencial de los TRS de los sistemas, tanto termofílico como mesofílico, cuando se utiliza la FORSU específica de este estudio. El objetivo es, por tanto, determinar las condiciones óptimas de operación de ambos procesos con esta alimentación y caracterizar los sistemas cuando se opera, en condiciones estables, en los diferentes TRS ensayados.

La hipótesis que fundamenta este objetivo reside en que la velocidad de degradación es función de la temperatura y de la carga orgánica aplicada al sistema. Así, la disminución del TRS supone un incremento de la velocidad de carga orgánica con el consiguiente incremento de la acidez total (Bernd Linke, 2006) y disminución de la concentración de arqueas metanogénicas, pudiendo producirse la desestabilización del sistema (Romero, 1985; Valcárcel, 1985; Zhang y cols., 1994; Solera 1999). Considerando que los diferentes grupos microbianos involucrados en la degradación anaerobia de la materia orgánica tienen diferentes capacidades metabólicas y que, en consecuencia, determinadas condiciones de operación pueden afectar fundamentalmente a unos grupos microbianos y no a toda la microbiota anaerobia (dando lugar a procesos en fases separadas: acidogénica y metanogénica), la selección de las condiciones idóneas para la operación en fases de temperatura DAFT (apartado 4.4) requiere un conocimiento suficiente del comportamiento de los sistemas mesofílicos y termofílicos a diferentes TRS de operación.

5.3.2. Material y Métodos

5.3.2.1. Etapas experimentales

Para dar cumplimiento al objetivo global que se ha planteado en este apartado, se han establecido las siguientes etapas experimentales:

- Estudio de la degradación anaerobia termofílica y mesofílica de FORSU en régimen semicontinuo, para establecer el TRS óptimo a cada temperatura en las condiciones de trabajo.
- Estudio del efecto del aumento de carga orgánica en condiciones mesofílicas.
- Estudio del efecto del aumento de carga orgánica en condiciones termofílicas.

Inicialmente, ambos reactores termofílico y mesofílico fueron llenados con 4,5L de una mezcla de FORSU con inóculo con una concentración final de ST del 20%, considerada óptima para la biometanización según ensayos previos presentados en la presente Memoria. La cantidad de inóculo adicionada, termofílico o mesofílico según el caso, se calculó teniendo en cuenta que éste prácticamente no aporta ST. La alimentación de los reactores durante la fase de operación en semicontinuo ha consistido en una mezcla de FORSU y agua con un contenido final del 20% aproximadamente en ST para mantener las condiciones de trabajo en el interior del reactor. Cada tiempo de retención se mantuvo, como mínimo, durante 3 tiempos hidráulicos para asegurar que se alcanzaban condiciones de estado pseudoestacionario.

5.3.2.2. Caracterización de los residuos

Al tratarse de un ensayo de larga duración, que ha requerido un elevado consumo de FORSU (alimentación diaria), ha sido necesario realizar varias tomas de muestra y caracterizaciones de las FORSUs empleadas. En la Tabla 30 se muestra el contenido en materia orgánica expresado como COD, DQO y SV en cada FORSU utilizada en los reactores termofílico y mesofílico. Además en la Tabla se indica la Velocidad de Carga Orgánica Alimentada (VCOa) al digestor en cada una de las etapas de trabajo, según las condiciones impuestas.

	TRS (d)	ST (%)	SV (%)	COD (ppm)	DQO (ppm)	V día (mL)	VCOa (mgCOD/L _{reactor} /día)	VCOa (mgDQO/L _{reactor} /día)
M	30	82,98	36,29	684,12	---	150	22,80	---
	20	83,19	29,49	546,43	2220,94	225	27,32	111,05
	15	82,19	30,69	538,84	1591,17	300	35,92	106,08
T	15	82,98	36,29	684,12	---	300	45,61	---
	10	83,19	29,49	546,43	2220,94	450	54,64	222,09
	8	86,08	34,85	577,35	2336,27	562,5	72,17	292,03
	6	86,08	34,85	577,35	2336,27	750	96,23	389,38
	5	82,19	30,69	538,84	1591,17	900	107,77	318,23
	4	82,19	30,69	538,84	1591,17	1125	134,71	397,79
	3	82,19	30,69	538,84	1591,17	1500	179,61	530,39

Tabla 30: Caracterización de la FORSU empleada para el estudio de biometanización semicontinuo y Velocidad de Carga Orgánica Alimentada (VCOa)

Los inóculos utilizados para estos ensayos han consistido en lodo digerido de EDAR mesofílico (en el caso del proceso mesofílico) y efluente de un reactor estable semicontinuo alimentado con FORSU termofílico (en el caso del ensayo termofílico). La caracterización de los mencionados inóculos se recoge en la Tabla 31.

	Inóculo M	Inóculo T
pH	7,46	7,87
Densidad (kg/L)	0,959	0,981
ST (%)	4,12	4,69
SV (% sobre total)	1,63	2,98
DQO (mg O₂/L)	1054,11	799,13
COD (ppm)	623,98	404,76
N total (g N/L)	0,43	0,36
N amoniacal (mgNH₃-N/L)	1045,61	464,35
Acidez Total (mg AcH/L)	280,01	158,92
Alcalinidad (gCa CO₃/L)	1,21	2,31

Tabla 31: Caracterización de los inóculos mesofílico y termofílico.

5.3.2.3. Equipo empleado

Para ensayar los diferentes TRS en el proceso de degradación anaerobia con alto contenido en sólidos de FORSU, se utilizó un reactor para cada condición de temperatura a escala laboratorio operando en régimen de alimentación semicontinuo diseñado específicamente por el Grupo de Investigación (Capítulo 3: Equipos empleados).

5.3.3. Estudios de biometanización seca termofílica y mesofílica de FORSU en semicontinuo

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos según las condiciones de temperatura ensayadas:

- Ensayos bajo diferentes TRS en rango mesofílico
- Ensayos bajo diferentes TRS en rango termofílico

5.3.3.1. Seguimiento de los parámetros característicos del proceso semicontinuo en el reactor mesofílico bajo diferentes TRS

Los TRS ensayados para la digestión semicontinua mesofílica de FORSU fueron 30 días, 20 días y 15 días, manteniendo cada TRS como mínimo tres tiempos hidráulicos para asegurar la estabilidad del sistema. Cuetos y cols., (2008) realizaron experimentos en rango mesofílico (34° C) con un reactor tipo mezcla perfecta, co-digiriendo residuos de matadero y FORSU, con un TRS de 50 días y una velocidad de carga orgánica de 1,85 kg_{sv}/m³/día. Una vez aclimatado el inóculo al residuo, fue posible disminuir el tiempo de residencia hidráulico mientras progresivamente se aumentaba la carga orgánica, hasta valores de 25 días y 3,70 kg_{sv}/m³/día. Las plantas que están operativas en la actualidad en Europa para la degradación conjunta de FORSU y residuos ganaderos presentan un rango de funcionamiento de entre 16 y 30 días (PSE-Probiogás, 2009). Los TRS encontrados en bibliografía para trabajar en mesofílico con otros residuos de alto contenido en sólidos varían entre 12 y 25 días para estiércol animal y entre 10 y 20 días para purines de cerdo (Sakar y cols., 2009). En el caso de los residuos de matadero de aves de corral, los TRS encontrados están en el entorno 50-100 días, mostrando acumulación de AGV de cadena larga cuando ese TRS disminuye hasta situarse en el rango 25-13 días (Salminen y Rintala, 2002). Lodos de piscifactoría salinos han mostrado excelentes resultados en operación a 30 días de TRS en un reactor mesofílico semicontinuo (Gebauer, 2004).

- pH

El pH es un parámetro básico de control del proceso de degradación anaerobia (Fdez-Polanco y García-Encina, 2000). La Figura 47 muestra la evolución del pH en los estudios semicontinuos mesofílicos que se han llevado a cabo. Durante los primeros días a TRS 30 días se produce una disminución desde 6,70 a 6,23, debido a la hidrólisis del residuo. Se efectuó control de pH con NaOH 6M y el pH comenzó a subir hasta valores cercanos a 8,02 el día 50 de ensayo. Posteriormente el sistema autorregula los valores de pH del medio hasta mantenerlo en el entorno de 7,22. El cambio a la condición TRS 20 días provoca valores de pH estables en el entorno de 7,23, pH óptimo para la actividad de la microbiota metanogénica. El paso a la condición TRS 15 días supuso una disminución acusada del pH durante los 10 primeros días, hasta valores de 6,44. Posteriormente el sistema se autorregula hasta situarse en 7,38. La acusada disminución de los valores del pH los primeros días de la nueva condición ensayada puede indicar la poca estabilidad del sistema trabajando al nuevo TRS, que necesita adaptarse a las nuevas condiciones de sobrecarga orgánica. Concretamente, este factor puede deberse al desequilibrio inicial entre las actividades metabólicas de los grupos microbianos. Al aumentar la carga añadida, los microorganismos acidogénicos responden rápidamente, dada su alta velocidad específica de crecimiento, y genera más AGV. Sin embargo, las metanógenos son más lentas y requieren más tiempo para crecer y alcanzar el tamaño de población necesario para degradar el excedente de AGV. Durante este proceso se produce la disminución del pH.

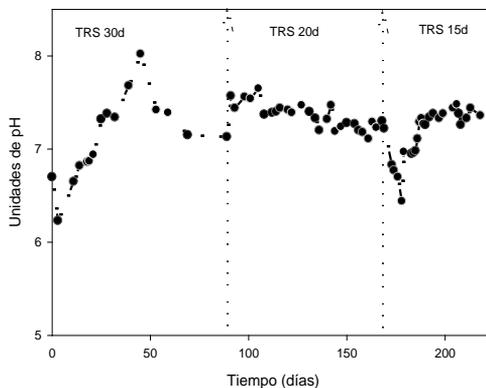


Fig 47. Evolución del pH en los reactores semicontinuos mesofílicos

- **Acidez Total**

La acidez total, medida como suma ponderada de los AGV expresados como ácido acético, presenta valores estables, cuyo promedio es 424,66 ppm trabajando a un TRS 30 días. La diferencia es significativa al pasar a un TRS de 20 días, en el que los valores promedios de acidez total presentan valores inferiores a 100 ppm, concretamente 42,24 ppm. El paso a TRS 15 días, supone un incremento elevado de la concentración de AGV, hasta valores superiores a 852,38 ppm, debido a la mayor carga orgánica aportada al sistema y poniendo de manifiesto la desestabilización inicial del sistema cuando se disminuye el TRS de operación. No obstante, al final del período los valores medios se encuentran cercanos a 60 ppm de acético. Distintos autores han estudiado la inhibición del sistema asociada con la concentración de ácido propiónico, que indirectamente puede detectarse por la disminución en la producción de metano asociada al valor del pH del medio. En este sentido, para valores de pH del orden de 7,6, la inhibición del proceso se produce para concentraciones de propionato superiores a 3.500 mg/L (Fang y cols., 1995). En la Figura 48 se muestra la evolución de los AGV individuales acético, propiónico y butírico para cada uno de los TRS ensayados. Como se observa la concentración de propiónico registrada en los ensayos no ha alcanzado las cotas de inhibición que proponían estos autores.

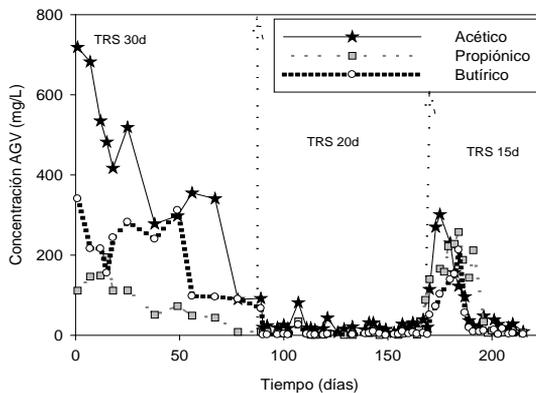


Fig 48. Evolución de los diferentes AGV en los reactores semicontinuos mesofílicos

- **Relación acidez/alcalinidad**

La tendencia que muestra la relación acidez/alcalinidad es similar a la de la acidez total (Figura 49). Además, se ha mantenido por debajo de 0,25 durante casi todo el ensayo sin detectarse, por tanto, fallos de funcionamiento debidos a graves descensos de la alcalinidad (De la Rubia, 2003). La FORSU industrial presenta una ratio acidez/alcalinidad adecuada para el proceso ya que presenta bajo contenido orgánico. Esto supone mayor estabilidad en el sistema debido a la baja producción de ácidos durante las primeras etapas de hidrólisis-acidogénesis.

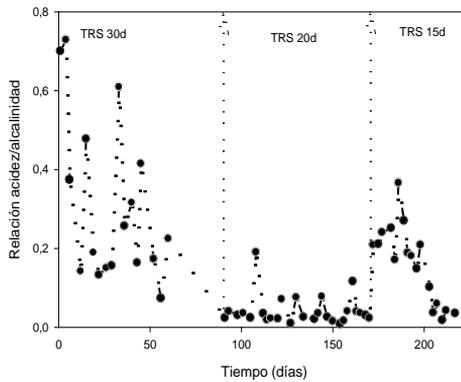


Fig 49. Evolución de la relación acidez/alcalinidad en los reactores semicontinuos mesofílicos

- **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

En la Figura 50 se observa la evolución del COD en el reactor mesofílico bajo diferentes TRS. Trabajando a 30 días, se llega a valores de 312,46 ppm en la fase estable del reactor. El TRS de 20 días consigue depurar el efluente hasta valores de COD por debajo de 179,63 ppm, sin embargo trabajando a un TRS de 15 días, se produce un pico de concentración de COD durante los primeros 15 días hasta valores 567,8 ppm, para comenzar a disminuir hasta valores de 207,6 ppm en la etapa estable del TRS ensayado, lo que supone una disminución del 63,44%. Como se ha comentado esta evolución en el sistema TRS 15 días indica que el reactor necesita adaptarse a las nuevas condiciones de incremento de carga orgánica.

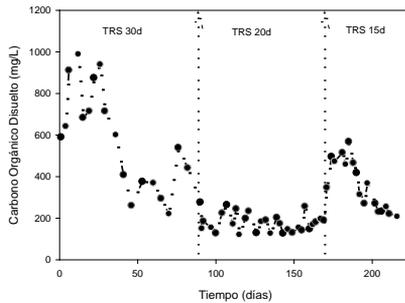


Fig 50. Evolución del COD en los reactores semicontinuos mesofílicos

- **Producción diaria de biogás**

La mayor producción de biogás se ha detectado a TRS 20 y 15 días, con un promedio de $1,03 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$ y $1,07 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$, respectivamente. El TRS 30 días es el que ha conseguido un promedio más bajo, $0,543 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$, en la fase estable de las condiciones estudiadas. Se observa una disminución inicial drástica en la producción de biogás al pasar de 20 a 15 días de TRS. Esta evolución coincide con la mayor producción de ácidos, la mayor solubilización de la materia orgánica (DQO y COD) y la consiguiente disminución del pH que se había observado en las gráficas anteriores debido al incremento de la carga orgánica en el sistema.

La Figura 51, muestra la evolución de la producción de metano medida en $\text{L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$. Como se puede apreciar, la evolución de este parámetro es similar a la del total del biogás suponiendo, en general, el 60-70% de la totalidad del biogás producido.

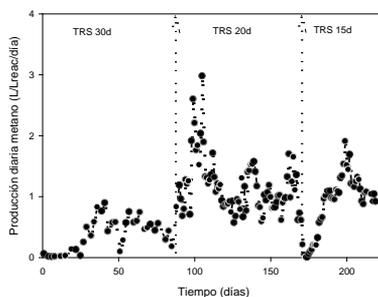


Fig 51. Evolución de la producción diaria de metano en los reactores semicontinuos mesofílicos

- **Metano acumulado**

La Figura 52 muestra la cantidad de metano acumulada por cada litro de reactor que se produce en el sistema para cada TRS ensayado. Como todos los TRS se han mantenido durante 3 tiempos hidráulicos, la cantidad final de materia orgánica aportada al sistema ha sido similar. En este sentido se puede observar que la mayor producción acumulada ha tenido lugar en el TRS de 20 días, algo más de 60 $\text{LCH}_4/\text{L}_{\text{reactor}}$, mientras que los otros TRS, 30 y 15 días, consiguen acumular en torno a 40 $\text{LCH}_4/\text{L}_{\text{reactor}}$. Tras un período más o menos corto de adaptación a las nuevas condiciones impuestas, las gráficas indican que la producción de metano acumulada aumenta de forma casi lineal con el tiempo. Así, la comparación de las pendientes del último TRS ensayado, esto es, la parte estable de cada condición, permitirá extraer información relevante del proceso.

Para el TRS de 30 días se observa un periodo de 20 días iniciales en el que no hay producción de metano, debido a la hidrólisis del residuo y la aclimatación a la FORSU del inóculo mesófilico empleado. Posteriormente comienza la fase de producción continuada y la pendiente de la curva presenta un valor de $0,4788 \text{ LCH}_4/\text{L}_{\text{reactor}}/\text{día}$ (Tabla 32). El cambio al TRS 20 días no implica periodo de latencia, presentando una pendiente de $1,0611 \text{ LCH}_4/\text{L}_{\text{reactor}}/\text{día}$. El posterior cambio a TRS de 15 días provoca un nuevo periodo de adaptación de 9 días, seguido de la fase estable en la que la cantidad de metano acumulado presenta una tendencia lineal con una pendiente de $0,9902 \text{ LCH}_4/\text{L}_{\text{reactor}}/\text{día}$. Según los valores de la pendiente y considerando la carga orgánica alimentada al sistema, se ha realizado el cálculo productivdad de metano por unidad de materia orgánica alimentada. La mayor productivdad se obtiene en el TRS 20 días, con un valor de $38,84 \text{ LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{alim}}$, seguido del TRS 15 días, con una productivdad de $27,56 \text{ LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{alim}}$.

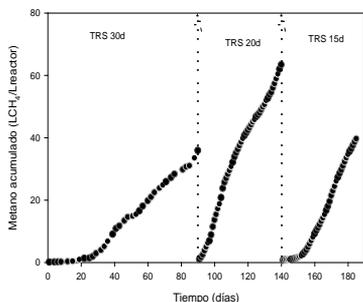


Fig 52. Evolución del metano acumulado por litro de reactor en los sistemas semicontinuos mesófilicos

TRS (días)	30	20	15
Pendiente ($LCH_4/L_{\text{reactor}}/\text{día}$)	0,4788	1,0611	0,9902
R^2	0,9840	0,9918	0,9743
$LCH_4/\text{día}$	2,1546	4,7750	4,4559
$LCH_4/gCOD_{\text{alim}}$	21,00	38,84	27,56
$LCH_4/gDQO_{\text{alim}}$	---	9,56	9,33

Tabla 32: Pendiente de la recta de velocidad de acumulación de metano para los diferentes TRS ensayados en mesofílico y productividad estimada de metano según la carga orgánica alimentada

5.3.3.2. Seguimiento de los parámetros característicos del proceso semicontinuo en el reactor termofílico bajo diferentes TRS

En este apartado se estudia el efecto del TRS en un sistema termofílico con alto contenido en sólidos alimentado con FORSU. Estudios previos realizados en el grupo de investigación sobre degradación termofílica de FORSU, mostraron que el TRS de 15 días es el más adecuado cuando se utiliza una alimentación consistente en FORSU procedente de un trómel de 30 mm y sin pretratamiento de secado, trabajando al 30% en ST. Como se ha comprobado previamente en el apartado 4.1.3, el proceso anaerobio se encuentra favorecido cuando opera con 20% ST, por lo que es previsible que en estas condiciones pueda disminuirse de forma apreciable el tiempo de operación. Para abordar el presente estudio se partirá de un TRS de 15 días y, posteriormente, se procederá a disminuir gradualmente este valor hasta la desestabilización del proceso. Así, en el reactor termofílico se han estudiado los siguientes TRS: 15 días, 10 días, 8 días, 6 días, 5 días, 4 días y 3 días, manteniendo cada TRS un mínimo de tres tiempos hidráulicos para asegurar funcionamiento estable del sistema en cada condición.

Respecto de la secuencia de los TRS ensayados, puede resaltarse que de acuerdo con los trabajos previos desarrollados en el grupo de investigación, la utilización de tecnologías avanzadas de crecimiento en película (filtro anaerobio y lecho fluidizado) para el tratamiento anaerobio de vertidos líquidos de alta carga orgánica (digestión anaerobia húmeda de bajo contenido en sólidos de vinazas de vino) permite trabajar con tiempos hidráulicos de retención muy bajos, del orden de 0,5 a 2 días (Romero, 1991; Pérez, 1995; García-Morales, 1997). Sin embargo, cuando se trabaja con tecnologías sin retención interna de microorganismos (reactores de tanque agitado), el tiempo hidráulico de retención mínimo para este mismo tratamiento se amplía hasta 3 días (Romero, 1985). Evidentemente, cuando el residuo a

tratar presenta un contenido apreciable en sólidos en suspensión, las tecnologías avanzadas de crecimiento en película no son utilizables y, según se indica en la bibliografía, la actividad metanogénica en reactores termofílicos alimentados con una mezcla de lodos primarios y secundarios puede mantenerse trabajando a TRS mínimos de 4 días (Moen y cols., 2003). Por otra parte, Cecchi y cols., (1991) han trabajado con RSU con un 23% ST en reactores termofílicos operando a TRS de 8 días, no detectando problemas relacionados con la estabilidad del proceso en esas condiciones.

A continuación se analizan las evoluciones de los principales parámetros de funcionamiento del proceso anaerobio para cada TRS ensayado.

- **pH**

Los valores de pH son cercanos a 7,5 en todos los TRS excepto en 4 días, cuyo promedio es 6,96, valor que parece recuperarse en el TRS 3 días, alcanzando un promedio de 7,11 (Figura 53). Esto podría explicarse considerando la heterogeneidad de la FORSU. Aunque el cambio de TRS provoca un estado transitorio hasta que el sistema se adapta a las nuevas condiciones, en ningún caso se alcanzan valores por debajo de 6,5 durante los episodios de desestabilización transitorios, que es el valor considerado inhibitorio por Neopharata y cols., (1998) en un digestor anaerobio discontinuo. Según estos autores, a pH inferiores a 6 no se detecta actividad metanogénica, sólo hidrolítica. En los sistemas que se han estudiado en este trabajo, se observa una alta actividad metanogénica.

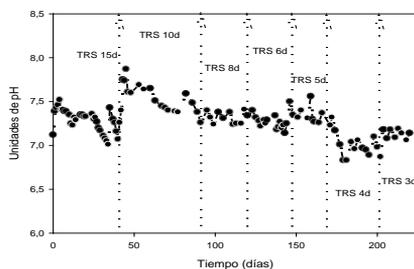


Fig 53. Evolución del pH en el reactor semicontinuo termofílico

- **Relación acidez/alcalinidad**

La FORSU industrial que se ha empleado en estos estudios tiene un contenido en materia orgánica muy bajo. Esto implica una baja

productividad de biogás pero también tiene la ventaja de una gran estabilidad asociada a una baja producción de ácidos durante la hidrólisis y acidogénesis del residuo. Por ello, el proceso presenta ratios acidez/alcalinidad adecuadas, entre 0-0,1 aproximadamente (Figura 54), excepto para TRS 4 y 3 días, en los que la producción de ácidos es muy elevada por sobrecarga orgánica en el sistema. En estas condiciones, la ratio se incrementa hasta 0,4, indicando cierta inestabilidad del sistema.

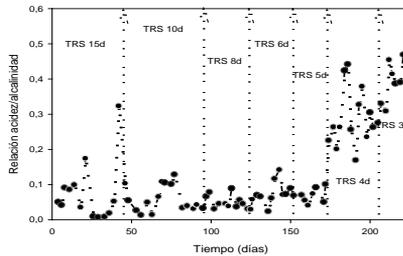


Fig 54. Evolución de la relación acidez/alcalinidad en el reactor semicontinuo termófilico

- **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

La evolución del COD para los distintos TRS se representa en la Figura 55. Se observa un incremento de 33,27% en la concentración del COD entre el TRS 15 días y el TRS 5 días. Para los TRS 4 y 3 días, las concentraciones de COD en el efluente aumentan 188,96% y 209,88% respectivamente con respecto al valor promedio de 5 días. El sistema se inestabiliza, pues, a partir del TRS 4 días.

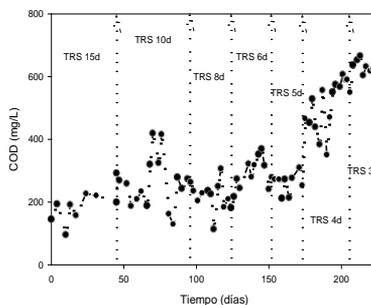


Fig 55. Evolución del COD en el reactor semicontinuo termófilico

- **Producción diaria de biogás**

Se observa una mayor producción conforme disminuye el TRS en la evolución de la producción diaria de biogás. Hansen y cols., (1999) señalaban una disminución en la producción de metano al incrementarse la concentración total de AGV en el efluente. Fdez-Güelfo, (2008) también observó el mismo efecto en un estudio sobre la degradación termofílica semicontinua de FORSU bajo diferentes TRS. Sin embargo, en este estudio el TRS 3 días ha sido la condición que genera una mayor producción de biogás, con 7,98 L/L_{reactor}/día, a pesar de ser también el TRS en el que el contenido en AGV es mayor.

De hecho, el incremento de acidez desde TRS 4 a 3 días no ha implicado una disminución en la producción de metano (Figura 56), detectándose una producción de metano mayor que las registradas a TRS 4 días. Sin embargo, la mayor producción de metano (medida como valor promedio estable del TRS) de todas las condiciones ensayadas ha sido la del TRS 5 días.

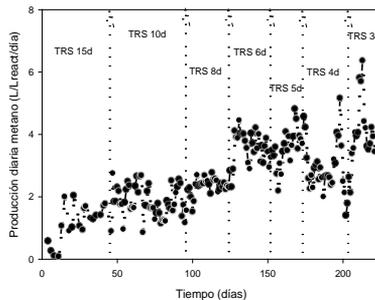


Fig 56. Evolución de la producción diaria de metano en el reactor semicontinuo termofílico

- **Metano acumulado**

En la Figura 57 se muestra la evolución del metano acumulado por litro de reactor en el sistema termofílico para los diferentes TRS impuestos. Se observa que la mayor producción acumulada se produce en el TRS de 6 días, con 67L aproximadamente, seguido muy de cerca por las condiciones TRS 10, 8 y 5 días, con unos 60L acumulados en cada caso. El TRS 15 días consigue acumular 50L de metano aproximadamente en los tres tiempos estudiados. Para los ensayos a TRS 4 y 3 días se produce una disminución de la acumulación de metano con respecto a las otras condiciones ensayadas, situándose en el entorno de 40L.

Como ya se comentó para el reactor mesofílico, un análisis de la pendiente de las curvas de acumulación de metano permite extraer información relevante del proceso termofílico. Las pendientes, que se han calculado para el último periodo de tiempo de cada TRS ensayado, son diferentes en función del correspondiente TRS (Tabla 33). El valor más alto de la pendiente es el alcanzado a TRS 5 días, con un valor de 4,1899 $\text{LCH}_4/\text{día}$, indicando que éstas son las condiciones más favorables para la generación de metano.

Según los valores de la pendiente y considerando la carga orgánica alimentada al sistema, se ha realizado el cálculo productividad de metano por unidad de materia orgánica alimentada. Los TRS 10, 8, 6 y 5 días muestran productividades similares en el entorno de 35 $\text{LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{alim}}$, resultando la más alta el TRS 6 días. El TRS 15 días presenta un valor inferior a los indicados, concretamente 31,84 $\text{LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{alim}}$. Por otra parte, los valores referidos a la DQO_{alim} indican que la mayor productividad ocurre con el TRS 5 días. La disminución del TRS a tiempos de 4 y 3 días supone una disminución de la productividad de metano hasta 24,46 y 21,57 $\text{LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{alim}}$ respectivamente. La acumulación de materia orgánica soluble en el seno del reactor operando en estas condiciones es la responsable de la baja productividad de los mismos.

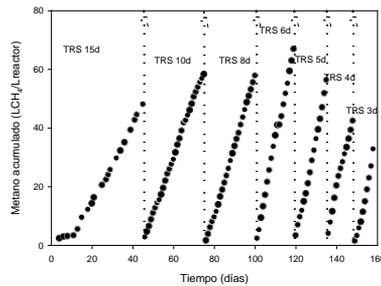


Fig 57. Evolución del metano acumulado por litro de reactor termofílico semicontinuo

TRS (días)	15	10	8	6	5	4	3
Pendiente ($\text{LCH}_4/\text{L}_{\text{reactor}}/\text{día}$)	1,4521	2,0217	2,3705	3,7986	4,1899	3,2948	3,8736
R^2	0,9979	0,9947	0,9995	0,9996	0,9943	0,9658	0,9979
$\text{LCH}_4/\text{día}$	6,53	9,10	10,67	17,09	18,17	14,83	17,43
$\text{LCH}_4/\text{gCOD}_{\text{alim}}$	31,84	37,00	32,85	39,48	37,46	24,46	21,57
$\text{LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{alim}}$	---	9,10	8,12	9,76	12,69	8,28	7,30

Tabla 33: Pendiente de la recta de velocidad de acumulación de metano para los diferentes TRS en termofílico y productividad estimada de metano según la carga orgánica alimentada

5.3.3.3. Análisis conjunto de los procesos semicontinuos, mesofílico y termofílico bajo diferentes TRS

A continuación se resumen los principales resultados experimentales de los estudios abordados y se realiza un estudio comparativo del funcionamiento de los procesos mesofílicos y termofílicos. La Figura 58 muestra una representación gráfica de la eliminación de materia orgánica (medida como DQO y COD) para ambos estudios mesofílico y termofílico, bajo los diferentes TRS ensayados. La Tabla 34 muestra los valores numéricos de dicha eliminación de materia orgánica. Los valores se han calculado como el promedio de los valores registrados durante el último tiempo de operación del TRS considerado, correspondiente al periodo estable. Se observa que la eficacia de eliminación en el sistema termofílico se incrementa inicialmente hasta alcanzar un máximo en 8 días en el caso de COD y 6 días en el caso de DQO soluble, volviendo a disminuir a continuación cuando disminuye el TRS aplicado.

Porcentajes de eliminación comprendidos en el rango 40-60% COD han sido publicados por otros autores como Fdez-Rguez, (2006) y Asa Davidsson y cols., (2006). Concretamente, Fdez-Güelfo, (2008) obtuvo porcentajes de eliminación de COD de 32,67% a un TRS de 10 días y 44,76% a un TRS de 15 días en un reactor semicontinuo alimentado con FORSU industrial. Pavan y cols., (2000) obtuvieron porcentajes de eliminación del 47% COD trabajando con FORSU a TRS 12,5 días en un reactor termofílico semicontinuo, porcentaje que estaría en el promedio de los obtenidos en este trabajo de investigación. De la Rubia y cols., (2006), en estudios de digestión anaerobia termofílica de lodos de EDAR en reactores semicontinuos tipo tanque agitado a escala de planta piloto obtuvieron porcentajes máximos de eliminación de DQO del 42% a TRS de 15 días.

El mejor porcentaje de eliminación de DQO soluble es el que presenta el TRS 6 días, con un 55,81% de DQO eliminado, seguido del TRS de 8 días, con un 54,07% eliminado. Los ensayos a TRS 4 y 3 días presentan eficacias de eliminación negativas cuando se refiere a COD, indicando que la cantidad del residuo que se solubiliza es mayor que la cantidad que pueden asumir los microorganismos consumidores de esa materia orgánica (que suelen ser los metanogénicos). En el caso de la DQO, la eficacia de depuración disminuye mucho aunque no llega a ser negativa como en el caso del COD, indicando, asimismo, una acumulación de materia orgánica soluble en el reactor.

En lo que respecta al rango mesofílico, la transición desde 30 a 20 días supone un incremento en la eliminación de COD. La disminución

del TRS de 20 a 15 días hace disminuir la eliminación de COD hasta valores similares a los alcanzados a TRS 30 días. En el caso de la DQO, el porcentaje de eliminación aumenta al disminuir el TRS de 20 a 15 días. Estudios de digestión anaerobia discontinua de FORSU con pretratamiento alcalino han conseguido eliminaciones de DQO soluble de 93% (López Torres y Espinosa Llorens, 2008). Valores de 95-97% de eliminación de DQO soluble se han alcanzado en ensayos de digestión mesofílica de residuos con menor contenido en sólidos trabajando a TRS de entre 2-3 días (Ergüder y cols., 2001).

T ^a	TRS (días)	COD (ppm)			DQO soluble (ppm)		
		Alimentación	Efluente	Eficacia (%)	Alimentación	Efluente	Eficacia (%)
T	15	684,12	450,5	34,15	--	--	--
	10	546,43	250,32	54,19	2220,94	1458,82	34,31
	8	577,35	191,49	66,83	2336,27	1073,03	54,07
	6	577,35	311,46	46,053	2336,27	1032,44	55,81
	5	538,84	266,53	50,53	1591,17	777,26	51,15
	4	538,84	577,92	-7,25	1591,17	1235,94	22,33
	3	538,84	619,75	-15,02	1597,50	1423,65	16,13
M	30	684,12	312,46	54,33	--	--	--
	20	577,35	179,63	68,89	2220,94	853,22	61,58
	15	538,84	228,96	57,51	1591,17	532,84	66,51

Tabla 34: Eficacia de depuración de materia orgánica a diferentes TRS

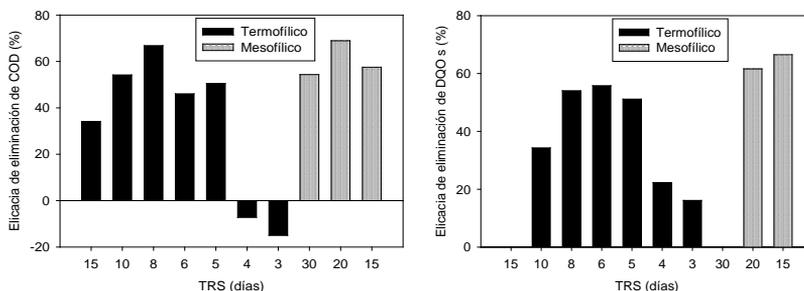


Fig 58. Eficacia de depuración de la materia orgánica, medida como (a) COD y (b) DQO soluble

El rendimiento o productividad de biogás referida a materia orgánica alimentada se representa en la Tabla 35 y en la Figura 59, en la que se recogen, también, los valores de producción de metano respecto a la

cantidad de COD y DQO consumida. Estos valores se han calculado a partir de la producción diaria promedio de metano durante el último periodo del TRS ensayado y de la cantidad de materia orgánica alimentada o consumida por el sistema. Puede observarse que estos valores son similares a los obtenidos al aproximar la pendiente de la recta en la evolución del metano acumulado, tal como se mostraba en las Tablas 44 y 45.

Respecto a la producción de biogás en base a la cantidad de materia alimentada y consumida por el sistema (medida como COD), se observa que la mayor productividad se obtiene con un TRS de 5 ó 6 días en termofílico, según se refiera a COD alimentado o consumido en el proceso. Al disminuir el TRS en el sistema termofílico de 15 a 5 días, se observa un ligero incremento en la eficacia de producción de metano. Sin embargo, al cambiar el TRS de 5 a 4 días se detecta una importante disminución de la productividad con respecto a la cantidad de COD alimentada. Cuando se impone un TRS de 3 días, continúa disminuyendo este parámetro, lo que pone de manifiesto la ineficiencia del sistema en estas condiciones. En definitiva, los datos referidos a COD_{alim} indican que, en rango termofílico, la mayor productividad se obtiene en el TRS 5 días, suponiendo una gran disminución de eficacia la operación en TRS de 4 y 3 días.

En el reactor mesofílico los mejores datos de productividad de metano respecto de la cantidad de COD alimentada se obtienen para el TRS de 20 días. Sin embargo, cuando los datos se refieren a COD consumido las mayores eficacias de productividad de metano ocurren para los TRS de 20 y a 15 días. La alta eficacia obtenida en los TRS 20 y 15 días en mesofílico, indica que es posible disminuir este tiempo.

Como puede verse en la Tabla 47 y en la Figura 107 las productividades máximas alcanzadas, referidas a COD alimentada, tanto en rango termofílico ($38,92 \text{ LCH}_4/\text{gCOD}_{alim}$ para el TRS de 5 días) como en mesofílico ($35,56 \text{ LCH}_4/\text{gCOD}_{alim}$ para el TRS de 20 días) son muy similares. Este rango, $35-40 \text{ LCH}_4/\text{gCOD}_{alim}$ puede considerarse, por tanto, la productividad máxima de metano alcanzable con la FORSU utilizada en reactores monoetapa.

T ^a	TRS (día)	Productividad biogás				
		CH ₄ (L/ L _{reactor} /día)	L CH ₄ /g COD _{alim}	LCH ₄ /g COD _{cons}	L CH ₄ /g DQO _{alim}	LCH ₄ /g DQO _{cons}
T	15	1,40	30,70	59,62	---	---
	10	1,95	35,73	65,94	8,79	25,61
	8	2,37	32,80	49,08	8,11	14,99
	6	3,44	35,74	77,59	8,83	16,33
	5	4,20	38,92	77,02	13,18	25,77
	4	3,47	25,78	-355,48	8,73	33,38
	3	3,88	21,61	-143,91	7,28	66,98
M	30	0,56	24,72	45,51	---	---
	20	1,03	35,56	51,62	9,24	15,01
	15	1,07	29,75	51,73	10,07	15,15

Tabla 35: Productividad en la generación de biogás, en función de la DQO alimentada al sistema y a la consumida y en función de COD igualmente alimentado y consumido.

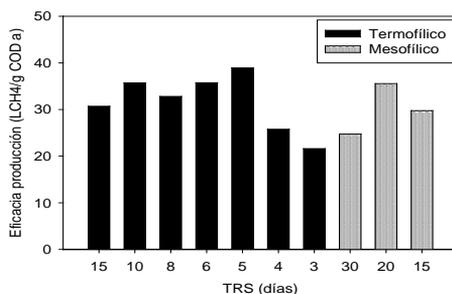


Fig 59. Valores promedio de la eficacia de producción de metano respecto a la cantidad de COD alimentado al sistema en condiciones estables.

Según las consideraciones de Pavan y cols., (2000) el residuo empleado en estos estudios puede considerarse como difícilmente biodegradable, ya que el cociente SV/ST es inferior a 0,7, concretamente toma el valor promedio de 0,39. Según estos autores este hecho lleva asociado dos aspectos. Por una parte el sistema puede trabajar con mayores velocidades de carga orgánica sin que presente problemas de acidificación y, por otra, las producciones de biogás y metano disminuyen considerablemente si se comparan con las que se producen a partir de un sustrato fácilmente biodegradable.

Además, el comportamiento de un sistema anaerobio depende de la secuencia de TRS aplicados al mismo y, en este caso, la reducción

de TRS ha sido gradual desde el tiempo más alto hasta el más bajo, respetando, en cada condición, los periodos que conllevan la estabilidad del sistema antes de proceder al cambio. De esta manera los microorganismos se han aclimatado con mayor facilidad a las nuevas condiciones que se les han ido imponiendo. Todo lo anterior justifica que haya sido posible disminuir el TRS hasta 3 días en los reactores semicontinuos termofílicos, operando con alto contenido en sólidos.

Los resultados registrados en la bibliografía, para trabajar en condiciones semicontinuas, tanto en termofílico como en mesofílico han sido validados por los resultados expuestos en este trabajo, demostrando ser viables para el proceso de digestión anaerobia de FORSU. Sin embargo, en este estudio ha quedado de manifiesto que es posible disminuir estos TRS con excelentes resultados cuando el residuo no sea muy rico en materia orgánica como es el caso de la FORSU no separada en origen.

La mayor producción de metano se obtiene en el TRS 5 días, así como la mayor productividad de metano por cantidad de materia orgánica alimentada al sistema. El TRS de 6 presenta la mayor productividad de este compuesto cuando está referida a cantidad de COD consumida, aunque este valor es muy cercano al que se obtiene trabajando a un TRS de 5 días.

Los TRS de 4 y 3 días han mostrado una alta producción de biogás, pero han comprometido la estabilidad del sistema termofílico, pues han supuesto una importante hidrólisis del residuo sólido y una acusada liberación de ácidos al medio. Las mayores productividades de metano cuando se refieren a cantidad de DQO consumida han sido registradas en estos TRS, 4 y 3 días, lo que implica que trabajando a estos tiempos se puede conseguir una alta productividad referida a la cantidad de materia orgánica consumida, aunque en estas condiciones la eficacia de eliminación de materia orgánica es baja y, por tanto, una elevada cantidad de la materia orgánica hidrolizada no ha sido consumida y queda en el efluente. Estas condiciones son las idóneas para proceder a combinar el sistema termofílico (operando en TRS de 3 ó 4 días) secuencialmente con un reactor mesofílico en el proceso en fases de temperatura (DAFT). De esta forma, la materia orgánica hidrolizada en condiciones termofílicas sería consumida en el reactor mesofílico a la vez que la productividad de metano del sistema sería muy elevada.

Estudios previos desarrollados en la línea de investigación en la que se desarrolla esta memoria han mostrado que es posible trabajar en

TRS de este mismo orden en sistemas monoetapa tanto termofílicos como mesofílicos utilizando residuos con bajo contenido en ST, como son las vinazas. En este sentido, Romero y cols., (1990) estudiaron la disminución del TRS en un proceso de digestión anaerobia húmeda para la degradación de vinazas en los rangos termofílico y mesofílico. Los resultados de aquél estudio mostraron que, operando en rango termofílico, es posible trabajar en TRS en el rango de 20 a 2 días, consiguiendo porcentajes de eliminación de COD por encima del 85% hasta el TRS 3 días. La operación a TRS de 2 días suponía una disminución de la eficacia de depuración hasta valores de 50% de eliminación de DQO. En dicho estudio se estableció como TRS óptimo 4 días y como TRS mínimo, antes de llegar a la desestabilización del sistema, el valor de 3 días. En rango mesofílico, se estudió la operación en el rango de TRS de 20 a 3 días, estableciéndose como TRS óptimo la operación a 6 días y como TRS mínimo antes de llegar a la desestabilización del sistema, 4 días. Los resultados termofílicos mostrados en este trabajo están en consonancia con los obtenidos con estos autores, teniendo en cuenta que la FORSU es un residuo con alto contenido en sólidos y más refractario a la degradación que el residuo utilizado en el citado estudio, las vinazas.

En resumen, los datos recogidos en este apartado muestran que el TRS 20 días en mesofílico presenta la mayor productividad de metano y el mayor porcentaje de eliminación de materia orgánica cuando se compara con el resto de condiciones ensayadas. La operación en termofílico ha mostrado, sin embargo, diferencias entre los mejores TRS respecto de la eliminación de materia orgánica y respecto de la producción de metano. Así, los mejores resultados para eliminación de materia orgánica se sitúan en el rango entre 8 y 6 días de tiempo de retención. Respecto de la productividad de metano los mejores valores se encuentran en el rango 5-6 días de TRS, pues se ha conseguido alta producción de metano, así como alta productividad cuando se refiere a cantidad de materia orgánica alimentada o consumida por el sistema. Los TRS de 4 y 3 días presentan las mayores productividades de metano referidas a DQO consumida, constituyendo sistemas activos microbiológicamente, que se encuentran en una situación comprometida debido a que la materia orgánica hidrolizada y solubilizada excede a la degradada. La alta productividad en el sistema termofílico monoetapa y la gran hidrólisis del residuo justifican una segunda fase para degradar la materia orgánica hidrolizada, dando lugar a un proceso en fases de temperatura, en el que la primera etapa en rango termofílico trabajaría a TRS de 4 ó 3 días como pretratamiento de un segundo reactor mesofílico.

5.4. Ensayos para la optimización de la digestión anaerobia semicontinua de FORSU en fases de temperatura

5.4.1. Objetivos

El objetivo general planteado en este capítulo es estudiar la degradación anaerobia de FORSU en reactores en fases de temperatura alimentados en régimen semicontinuo y comparar los resultados obtenidos con los del apartado precedente para la degradación anaerobia de la FORSU en los rangos termofílico y/o mesofílico individuales.

En el proceso DAFT (Digestión Anaerobia en Fases de Temperatura) o proceso en fases de temperatura que se utiliza en este trabajo se ha optado por una configuración en la que la primera etapa de operación se realiza en rango termofílico (55-57°C), generando un efluente parcialmente hidrolizado que se utiliza como alimentación del segundo reactor que opera en rango mesofílico (35-37°C).

De acuerdo con lo indicado en la bibliografía para el tratamiento en fases de temperatura de determinados residuos como: suero de leche (Welper y cols., 1997), lodos de EDAR (Han y cols., 1997; Bivins y Novak, 2001; Zhou y Mavinic, 2003; Aitken y cols., 2005; Demirer y Othman, 2008; Viau y Peccia, 2009; Riau y cols., 2009; Riau y cols., 2010), la codigestión de lodos activos y FORSU (Schmit y Ellis, 2001; Sosnowski y cols., 2003) y otros residuos orgánicos (Kim y cols., 2004; Lee y cols., 2009), esta tecnología permite combinar las ventajas de cada proceso individual, mejorando la calidad final del efluente, el rendimiento en metano, la reducción de sólidos volátiles y patógenos, además de aumentar la capacidad de tratamiento del proceso y reducir costes.

La hipótesis de partida de este estudio es que el proceso termofílico presenta una elevada velocidad de hidrólisis, lo que permite la utilización de TRS bajos en esta unidad para pretratar al residuo, mientras que la operación en rango mesofílico consigue un mayor grado de depuración del efluente final del proceso y una mayor generación de biogás. Además, el hecho de que el tratamiento termofílico inicial hidrolice parcialmente al residuo permitirá la disminución del TRS aplicable en el reactor mesofílico, pudiendo hacer que el proceso DAFT sea competitivo con el proceso en un único reactor individual.

Considerando los resultados previos obtenidos en la experimentación desarrollada en este trabajo y que se han expuesto en los apartados

precedentes, se ha optado por probar las siguientes combinaciones de tiempos de retención en la secuencia de reactores en fases de temperatura:

- Reactor termofílico operando a TRS de 4 días seguido de reactor mesofílico con TRS de 10 días, que se ha denominado de forma simplificada como 4:10
- Reactor termofílico operando a TRS de 3 días seguido de reactor mesofílico con TRS de 6 días, denominado de forma simplificada como 3:6

5.4.2. Material y Métodos

5.4.2.1. Etapas experimentales

Los resultados obtenidos en el apartado anterior 4.3 indican que las condiciones óptimas de operación en rango termofílico se sitúan en TRS de 5 u 8 días según la mayor productividad de metano o la eficacia de eliminación de materia orgánica en el efluente, si bien la operación en rango termofílico puede desarrollarse a TRS tan bajos como 3 días. No obstante cuando se utilizan TRS inferiores a 5 días se produce una importante disminución del grado de depuración del efluente y una acumulación de materia orgánica en el sistema, que podría ser degradada con una segunda fase.

Por otro lado, se ha estudiado la degradación seca de FORSU en condiciones mesofílicas y régimen semicontinuo a un tiempo de retención TRS 15 días, presentando estabilidad y ofreciendo buenos resultados de eficacia. Por ello, se supone que la operación en DAFT podrá disminuir este TRS del reactor mesofílico.

Así, se han seleccionado las siguientes condiciones iniciales para estudiar el proceso DAFT de la FORSU:

- El TRS elegido para la unidad termofílica es aquél para el que se ha detectado un aumento de la cantidad de materia orgánica no degradada: 4 días
- El TRS para el reactor mesofílico se elige de forma que el TRS global del sistema termofílico-mesofílico sea próximo al valor óptimo de 15 días. Por ello se ha seleccionado TRS 10 días en el reactor mesofílico.

El sistema se ha mantenido operando en estas condiciones durante más de 3 tiempos de residencia para asegurar que se alcancen condiciones de estabilidad.

Posteriormente, teniendo en cuenta que los resultados obtenidos del sistema 4:10 arrojaban eficacias de depuración de materia orgánica muy elevadas y que el contenido en ácidos grasos volátiles del efluente era muy bajo, se optó por disminuir los TRS en ambos reactores. Así, se ha probado el proceso en fases de temperatura DAFT utilizando un TRS de 3 días en el reactor termofílico y 6 días para el reactor mesofílico.

5.4.2.2. Caracterización de los residuos

La Tabla 36 muestra la caracterización de la FORSU utilizada en cada uno de los ensayos semicontinuos, para el reactor termofílico. Además, en la Tabla se indican las características de la alimentación a los sistemas así como la Velocidad de Carga Orgánica Alimentada (VCO_{alim}) al reactor según las condiciones impuestas.

Parámetro	FORSU	TRS 4 días	TRS 3 días
ST (%)	82,19	24,01	24,01
SV (%)	30,69	14,43	14,43
COD (ppm)	538,84	538,84	538,84
DQO (ppm)	1591,17	1591,17	1591,17
V_{alim} (mL/día)	---	1125	1500
VCO_{alim} (mgCOD/L/día)	---	134,71	179,61

Tabla 36: Caracterización de la FORSU empleada para el estudio de biometanización en semicontinuo y de la alimentación a los reactores Velocidad de Carga Orgánica Alimentada (VCO_{alim})

5.4.2.3. Equipo empleado

Para estudiar la degradación anaerobia seca de la FORSU en fases de temperatura se han utilizado dos reactores a escala laboratorio operando en régimen de alimentación semicontinuo, diseñados por el Grupo de Investigación. Cada equipo consiste en un reactor de tanque agitado que dispone de sistema para la recogida del biogás, para la agitación del medio y para su termostatización, tal como se ha descrito en el apartado 4.3 dedicado a los equipos empleados. En el primero de los reactores se han impuesto condiciones de operación termofílicas (55-57°C) y en el otro mesofílicas (35-37°C). Con objeto de considerar un proceso integral, se ha elaborado un esquema representativo del mismo (Figura 60) en el que se ha considerado que las unidades del sistema DAFT deben tener diferentes volúmenes en función de los TRS empleados. Como puede observarse en este esquema, la FORSU es alimentada al reactor termofílico y todo el efluente de esta unidad

constituye la alimentación del reactor mesofílico. La producción de biogás se recoge individualmente de cada uno de los reactores, termofílico y mesofílico.

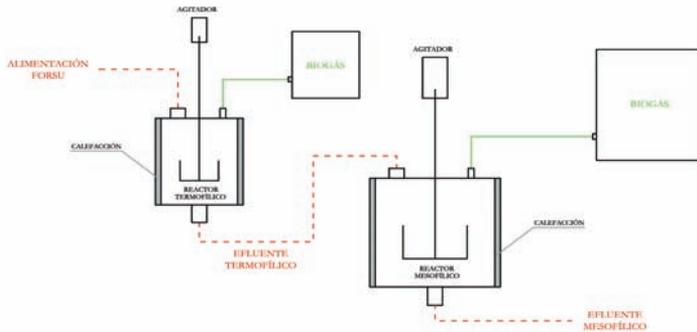


Fig 60. Esquema del proceso DAFT seguido en este estudio

5.4.3. Estudios de digestión anaerobia semicontinua de FORSU en fases de temperatura

5.4.3.1. Estudio y análisis de las principales variables implicadas en el proceso en fases de temperatura

Como se ha indicado, se estudió el comportamiento de dos sistemas semicontinuos en fases de temperatura, operando bajo dos condiciones de operación diferentes. Por un lado, el reactor termofílico ha operado a TRS 4 días y el efluente de salida se ha utilizado para alimentar el digester mesofílico a 10 días (4:10). Posteriormente con el efluente termofílico del reactor operando a TRS 3 días se ha alimentado un reactor mesofílico a 6 días (3:6).

A continuación se representan gráficamente las evoluciones de los parámetros más representativos de las dos configuraciones ensayadas para el proceso DAFT. En cada una de las figuras se representan los resultados de los dos estudios en fases de temperatura 4:10 y 3:6, separados por una línea vertical. Cada gráfica muestra dos series de puntos para un mismo tiempo. Una de las series representa la evolución del efluente del reactor termofílico y la otra serie, simultánea con la primera, el efluente del reactor mesofílico, que ha sido alimentado con el anterior.

- **pH**

La evolución del pH se muestra en la Figura 61. Según se observa, la disminución más acusada de este parámetro ocurre en el reactor termofílico, llegando a alcanzar valores por debajo de 7. Los valores en el reactor mesofílico, tanto a 10 días como a 6 días son óptimos para el desarrollo de la microbiota metanogénica, y se sitúan en el intervalo de 7,4-7,6.

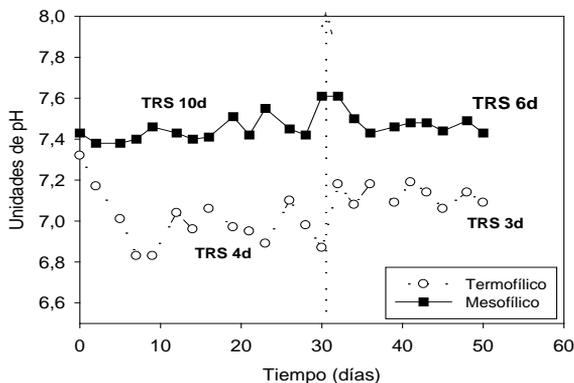


Fig 61. Evolución del pH en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

- **Acidez Total**

En la Figura 62 se observa la evolución de la acidez total expresada como ácido acético. En el sistema 4:10, la generación de ácidos tiene lugar durante la fase termofílica de operación, con valores cercanos a 600 ppm. Asimismo, se observa que el reactor mesofílico presenta una elevada eficacia de depuración, dado que el efluente presenta valores de ácidos por debajo de 50 ppm. En el sistema 3:6, la acumulación de ácidos durante la etapa termofílica supera al estudio anterior, alcanzando valores cercanos a 800 ppm. El reactor mesofílico consume la mayor parte de los AGV generados en la etapa termofílica y el efluente presenta una concentración promedio de 100 ppm.

Estudios realizados en fases de temperatura por otros autores (Kaiser y cols., 1995) también mostraban un incremento importante de los AGV en el efluente del proceso termofílico junto con un descenso de la producción de metano, que posteriormente se compensaba en el reactor mesofílico y que no comprometía a la estabilidad del sistema. Traverso y cols., (2001) realizaron un estudio sobre acidogénesis

mesofílica con residuos vegetales y de frutas y concluyeron que, a TRS del orden de 6 días, la materia orgánica contenida en el efluente del reactor se debe principalmente a AGV y determinados alcoholes (metanol y etanol).

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que en la degradación en fases de temperatura de la FORSU también se produce una acusada generación de ácidos en la etapa termofílica y una alta tasa de eliminación de los mismos en la etapa mesofílica. Así, la eliminación de ácidos en el reactor mesofílico alcanza un 98,03% trabajando a un TRS de 10 días, y es ligeramente inferior, 87,46%, cuando se opera a TRS de 6 días. La alta tasa de eliminación de ácidos en el sistema 4:10 avala la utilización de TRS inferiores para el proceso DAFT.

Además, el sistema en fases de temperatura posibilita la degradación de AGV que pueden ser inhibidores del sistema, como el propiónico. En la Figura 63 se muestra la evolución de los AGV individuales y se observa que el propiónico desaparece del efluente mesofílico en los 10 primeros días de operación en fases de temperatura 4:10, no volviendo a detectarse en el efluente mesofílico ni en este ensayo ni en el 3:6. Kim y cols., (2004) publicaron un trabajo en el que se mostraba que el efluente de un reactor termofílico presentaba una concentración de propiónico de entre 1500-2500 ppm, mientras que si se procedía al sistema en fases de temperatura, el efluente final del mesofílico tenía una concentración de 100 ppm de propiónico.

En este estudio no se han detectado niveles tan elevados de propiónico en el efluente del reactor termofílico, pero se ha observado que la concentración de este ácido se reduce prácticamente en su totalidad, según los límites de detección del método empleado, en el sistema en fases de temperatura. Concretamente, el efluente del reactor termofílico ha presentado una concentración de propiónico, en torno a 150 y 200 ppm respectivamente en TRS 4 y 3 días. El proceso en fases de temperatura supone la eliminación de este AGV. Sólo se ha detectado (en torno a 10 ppm) en el efluente del reactor mesofílico en el proceso 4:10 durante los 10 primeros días de ensayo. En el resto de la operación en condiciones 4:10 y durante el estudio 3:6 no se ha detectado propiónico en el efluente del reactor mesofílico.

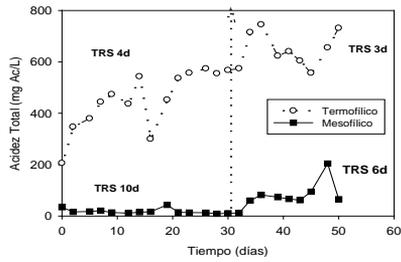


Fig 62. Evolución de la acidez total en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

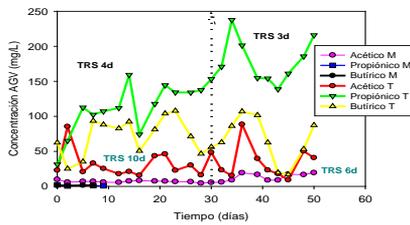


Fig 63. Evolución de los AGV individuales, Acético, Propiónico y Butírico, en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

• Relación acidez/alcalinidad

La relación acidez/alcalinidad sigue una tendencia similar a la de la acidez (Figura 64). El efluente del reactor termofílico presenta los mayores valores de esta ratio, coincidiendo con la liberación de AGV durante esta etapa. El efluente del sistema 4:10 presenta valores más bajos que el sistema 3:6 a la salida del reactor mesofílico. En ambos casos, los valores determinados están por debajo de 0,1 lo que indica una alta estabilidad de los sistemas (De la Rubia, 2003).

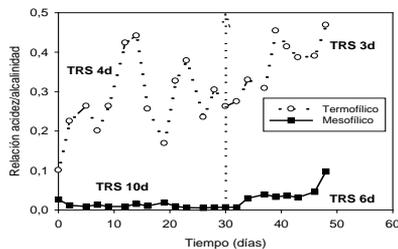


Fig 64. Evolución de la relación acidez/alcalinidad en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

- **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

La Figura 65 muestra la evolución del contenido orgánico medido como COD en los reactores en fases de temperatura. El reactor mesofílico consigue degradar un 70,73% y un 59,46% en los sistemas 4:10 y 3:6, respectivamente. La disminución en el porcentaje de eliminación implica la disminución de la eficacia depurativa. Los valores promedio a la salida del reactor mesofílico son 169,15 y 251,20 ppm en 10 y 6 días respectivamente.

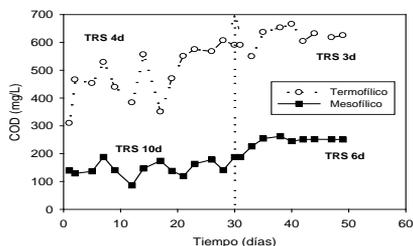


Fig 65. Evolución del COD en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

- **Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La evolución de la DQO no presenta una tendencia tan clara y diferenciada entre los dos sistemas DAFT 4:10 y 3:6 (Figura 66). La solubilización de materia orgánica contenida en la FORSU durante la fase termofílica ha sido 22,32% para el TRS 4 días y 16,13% para el TRS 3 días. En un sistema DAFT con una primera fase en hipertermofílico (70°C) se obtuvo una disolución del 40% operando a un TRS comprendido entre 1 y 5 días trabajando con lodos frescos de EDAR (Bolzonella y cols., 2007). El alto porcentaje de solubilización obtenido por estos autores se debe al menor contenido en sólidos del residuo tratado y a la mayor temperatura de operación.

En el sistema 4:10, el reactor mesofílico alcanza un 63,51% de eliminación de DQO soluble sobre el efluente del reactor termofílico, mientras que en el sistema 3:6 el porcentaje es del 59,79% (Tabla 37). A pesar de que el valor promedio de DQO en la fase final de los sistemas es ligeramente superior en los TRS más bajos, en la DQO soluble no se aprecian indicios claros de sobrecarga orgánica al disminuir el TRS en el sistema.

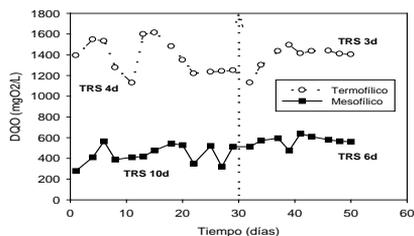


Fig 66. Evolución de la DQO en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

		COD (ppm)			DQO soluble (ppm)		
		Alimentación	Efluente	Eficacia (%)	Alimentación	Efluente	Eficacia (%)
TRS	10:4	577,92	169,15	70,73	1235,94	451,01	63,51
	6:3	619,75	251,2	59,47	1423,65	572,43	59,79

Tabla 37: Eficacia de depuración en el contenido de materia orgánica del reactor mesofílico alimentado con la FORSU pretratada en el reactor termofílico

• Producción diaria de biogás y metano acumulado

La producción diaria de biogás ha sido diferente en los sistemas 4:10 y 3:6, como se observa en la Figura 67. El valor promedio del biogás producido en el reactor termofílico con TRS de 4 días ha sido $6,03 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$ y en el mesofílico con TRS de 10 días el valor fue de $2,44 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$. En el sistema 3:6 la producción de biogás ha sido más alta, $7,98 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$ en el reactor termofílico con TRS de 3 días y $2,79 \text{ L/L}_{\text{reactor}}/\text{día}$ en el reactor mesofílico con TRS a 6 días.

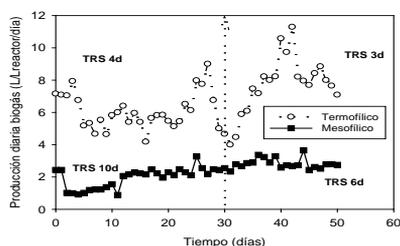


Fig 67. Evolución de la producción diaria de biogás en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

Como se observa en la Figura 68, la producción de metano en el reactor termofílico sufre una disminución en el sistema coincidiendo

con el cambio de TRS a 3:6 y se recupera posteriormente superando los valores registrados en el sistema 4:10, pasando de un promedio durante el último tiempo ensayado de 2,965 hasta 3,881 $LCH_4/L_{\text{reactor}}/\text{día}$. La evolución de la producción en el reactor mesofílico es ligeramente creciente a lo largo de los ensayos en fases de temperatura, con un promedio de 1,583 en el TRS 10 días y 1,783 en el TRS 6 días.

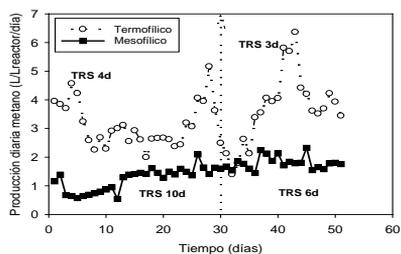


Fig 68. Evolución de la producción diaria de metano en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

El CO_2 experimenta una evolución similar a la de CH_4 , pero con descensos menos acusados. El promedio alcanzado durante el último TRS ensayado ha sido de 2,770 y 3,392 $L/L_{\text{reactor}}/\text{día}$ en 4 y 3 días en termofílico respectivamente y 0,661 y 0,799 $L/L_{\text{reactor}}/\text{día}$ en 10 y 6 días en mesofílico respectivamente (Figura 69).

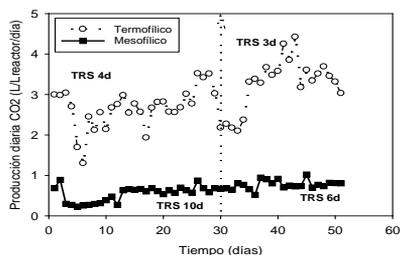


Fig 69. Evolución de la producción diaria de dióxido de carbono en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

Con respecto a la producción de metano acumulado por litro de reactor, la evolución se asemeja a una recta cuya pendiente informa acerca de la velocidad del proceso (Figura 70). Las pendientes se han calculado utilizando los datos registrados en el último tiempo de operación del TRS ensayado, para asegurar la estabilidad del sistema. En este sentido, el reactor mesofílico TRS 10 días origina una recta de pendiente 1,6062 y en el reactor mesofílico TRS 6 días la recta tiene

una pendiente de 1,6933. En el reactor termofílico, los valores de la pendiente son 3,2948 y 3,8736 para TRS 4 y 3 días, respectivamente (Tabla 38). Estos datos ponen de manifiesto que la generación de metano es más elevada para el TRS más bajo. En la Tabla 39 se resumen los resultados de eficacia de producción de metano en relación a la materia orgánica (COD y DQO) alimentada y consumida en el sistema.

Los datos muestran que el sistema 4:10 es más efectivo, pues la producción de metano es mayor por cantidad de COD y DQO tanto alimentado como consumido por el sistema. La eficacia de producción de metano de la condición 4:10 es aproximadamente 40% superior que en el sistema 3:6.

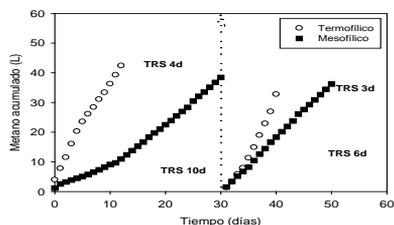


Fig 70. Evolución del metano acumulado por litro de reactor en los sistemas en fases de temperatura, termofílico-mesofílico

	4:10		3:6	
TRS (días)	4 T	10 M	3 T	6 M
Pendiente (LCH_4 /día)	3,2948	1,6062	3,8736	1,6933
R^2	0,9658	0,9992	0,9979	0,9992

Tabla 38: Pendiente de la recta que muestra la velocidad de acumulación de metano bajo las dos condiciones en fases de temperatura

	TRS (días)					
	4 T	10 M	4:10	3T	6M	3:6
Metano ($L/L_{reactor}$ /día)	3,47	1,58	2,17	3,88	1,78	2,45
$LCH_4/g DQO_{alim}$	8,73	12,81	19,06	7,28	7,51	13,01
$LCH_4/g DQO_{cons}$	33,38	22,51	26,60	66,98	12,01	19,85
$LCH_4/g COD_{alim}$	22,01	27,39	56,29	21,61	17,26	41,00
$LCH_4/g COD_{cons}$	---	59,63	81,73	---	34,81	77,08

Tabla 39: Productividad de biogás en el reactor termofílico, mesofílico y el sistema en fases de temperatura.

5.4.3.2. Estudio del sistema global en fases de temperatura (análisis de caja negra)

Hasta ahora todos los análisis de los resultados realizados en este capítulo se han centrado en el efecto de la alimentación pre-hidrolizada en rango termofílico en el reactor mesofílico, pero el conjunto de los dos reactores en fases de temperatura puede ser analizado como una caja negra en la que sólo se contemplan entradas y salidas al sistema. En este sentido, consideramos que todo el efluente del reactor termofílico supone la alimentación del mesofílico a los TRS indicados anteriormente, por lo que se analiza la entrada de FORSU al termofílico y la salida del reactor mesofílico. En cuanto al biogás, se suma la producción en ambos reactores, ponderada al volumen calculado para el reactor termofílico.

En la Figura 71 se observa una evolución del porcentaje de eliminación de COD, DQO y SV en los sistemas 4:10 y 3:6 como caja negra. Como se puede apreciar, el porcentaje de eliminación de COD, DQO y SV en el sistema 4:10 en fases de temperatura se sitúa en el entorno del 68-73% medido como promedio del último tiempo de operación del TRS considerado, esto es, el promedio del último tiempo estable. En el sistema 3:6 el porcentaje de eliminación es diferente según estos parámetros. En el caso de SV, el porcentaje de eliminación es del orden de 81,25% SV. La DQO soluble presenta un porcentaje de eliminación de 65,55% y de 53,19% para COD, valores inferiores a los determinados en el sistema 4:10 (Figura 72).

Estudios realizados por otros autores (Welper y cols., 1997) en fases de temperatura utilizando residuo no graso y seco de la industria láctea muestran una depuración del 90% referida a DQO soluble trabajando a un TRS de 18 horas en total (6 horas en T y 12 en M).

En el presente estudio, la utilización del rango de alto contenido en sólidos (digestión seca) impide trabajar a tiempos tan bajos y, además, la heterogeneidad y la complejidad del residuo no permiten alcanzar tasas de eliminación tan elevadas.

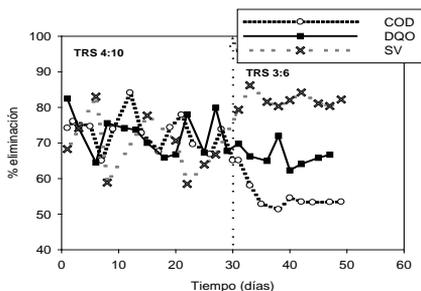


Fig 71. Porcentajes de eliminación referidos a COD, DQO y SV en los sistemas 4:10 y 3:6.

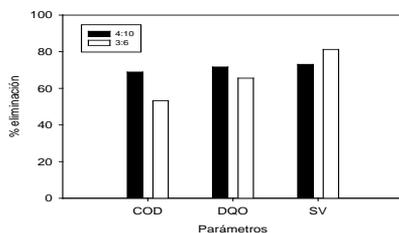


Fig 72. Histograma de porcentajes de eliminación (COD, DQO y SV) en los sistemas 4:10 y 3:6.

Asimismo la productividad de metano medida en volumen producido por gramo de materia orgánica es superior en este sistema, el 4:10, tanto si se refiere a materia orgánica alimentada al sistema como consumida por el mismo (Tabla 40).

		Productividad biogás				
		Metano (L/ L _{reactor} /día)	LCH ₄ /g DQO _{alim}	LCH ₄ /g DQO _{cons}	LCH ₄ /g COD _{alim}	LCH ₄ /g COD _{cons}
FT	4:10	2,17	19,06	26,60	56,29	81,73
	3:6	2,45	13,01	19,85	41,00	77,08

Tabla 40: Eficacia de producción de metano en el sistema en fases de temperatura (análisis de caja negra).

Las producciones de metano obtenidas en este estudio, 2,17 L/L_{reactor}/día en el sistema 4:10 y 2,45 L/L_{reactor}/día para el sistema 3:6, son muy superiores a las obtenidas por otros autores como Kim y cols., (2004) en un estudio sobre la codigestión de residuos orgánicos de

cocina y lodos de EDAR. Una posible razón de estas elevadas tasas de producción de metano es que la FORSU ha presentado una adecuada relación entre la materia orgánica y la alcalinidad. La baja concentración de materia orgánica reduce problemas de inhibición del sistema por acidificación y posibilita trabajar con TRS más bajos.

5.4.3.3. Comparación de los sistemas en fases de temperatura con los sistemas individuales en rango mesofílico y en rango termofílico

Los sistemas en fases de temperatura han mostrado mejores resultados en cuanto a eliminación de materia orgánica contenida en el sistema y cuando se compara con los sistemas monoetapa, en mesofílico y en termofílico. En este sentido están orientados los trabajos de Sung y Santha (2003), que han mostrado muy buenos resultados en lo que respecta a eliminación de materia orgánica y productividad de gas en un sistema en fases de temperatura para el tratamiento de residuos vacunos. Estos autores han conseguido, para un TRS de 14 días, resultados comparables a sistemas en una fase trabajando a TRS de 20 días, a la vez que permite la reducción de AGV, de amonio y de patógenos en el efluente.

En la Figura 73 se observa un histograma general con los porcentajes de eliminación de los principales parámetros relativos a materia orgánica que se han estudiado: COD, DQO y SV para cada una de las condiciones ensayadas en fases de temperatura, 4:10 y 3:6, y para cada uno de los TRS en una sola fase con similar duración a la del proceso en fases de temperatura. Para la operación en termofílico, se representa el TRS 15 días (T15), el TRS 10 días (T10), el TRS 5 días (T5); para el mesofílico se representa el TRS 20 días (M20) y el TRS 15 días (M15).

A la vista de los resultados que se muestran en la Figura 74, se deduce que el porcentaje de eliminación promedio de COD es muy superior en el sistema DAFT 4:10 comparado con los sistemas monoetapa mesofílico y termofílico con TRS de 15 días, 68,87% COD frente a 57,51% COD y 58,95% COD en mesofílico y termofílico, respectivamente.

En el sistema DAFT 3:6 y en el sistema monoetapa TRS de 10 días en termofílico el porcentaje de eliminación de COD es similar, situándose en el intervalo 50-55% de eliminación. La comparativa de los dos sistemas DAFT, 4:10 y 3:6, muestra mayor porcentaje de eliminación para el COD en el 4:10 que en el 3:6. La comparación entre ambos valores muestra que se alcanza un 29,48% más de eliminación en el sistema 4:10.

En lo que se refiere al parámetro de DQO (Figura 75), el sistema en fases de temperatura, tanto el 4:10 como el 3:6 presentan un mayor porcentaje de eliminación comparado con los sistemas monoetapa, termofílico y mesofílico. El sistema DAFT 4:10 presenta un promedio de eliminación de DQO de 71,66% frente al sistema mesofílico (M15) con un porcentaje de 66,51%, lo que supone una eliminación un 15% mayor que en el sistema monoetapa. En el caso del sistema DAFT 3:6, el porcentaje de eliminación ha sido del 65,55% frente al 59,83% en el sistema termofílico monoetapa (T10).

Si se compara la eliminación de DQO en los dos sistemas DAFT, se comprueba que el sistema 4:10 presenta una eliminación un 9,32% superior respecto al sistema 3:6.

En lo que se refiere a la eliminación de SV (Figura 76), el sistema 3:6 presenta un valor un 34% mayor que el sistema monoetapa termofílico a un TRS de 10 días. Resultados similares han sido obtenidos por Ge y cols., (2010) que han observado una reducción de entre 20 y 25% de SV más alta en un sistema DAFT comparado con un sistema en mesofílico, en un estudio sobre degradación anaerobia de lodos de EDAR, trabajando a un TRS de 2 días en la fase termofílica y de 13 días en mesofílico. En este sentido, Reusser y Zelinka (2004) también observaron una disminución más alta de SV en reactores con menores TRS en fases de temperatura, 10 a 12 días, frente a las fases aisladas de 15 a 20 días.

En el caso del sistema DAFT 4:10, la eliminación de SV ha sido inferior que en los sistemas monoetapas, aunque la diferencia no ha sido demasiado acusada. El promedio de eliminación de SV es 73,05% en el sistema DAFT 4:10, 73,67% en el mesofílico a TRS 15 días y 80,40% en el termofílico trabajando a un TRS de 15 días.

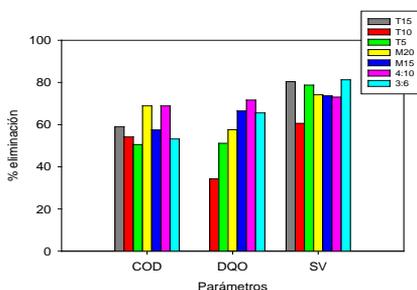


Fig 73. Comparación entre los porcentajes de eliminación de COD, DQO y SV en los sistemas monoetapa y en fases de temperatura

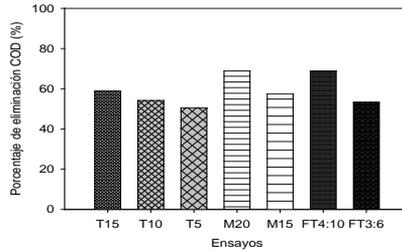


Fig 74. Comparación entre los porcentajes de eliminación de COD en los sistemas monoetapa y en fases de temperatura

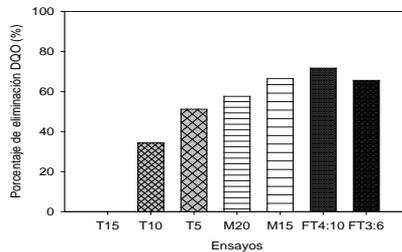


Fig 75. Comparación entre los porcentajes de eliminación de DQO en los sistemas monoetapa y en fases de temperatura

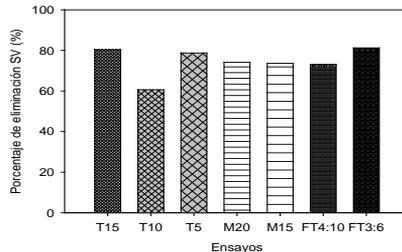


Fig 76. Comparación entre los porcentajes de eliminación de SV en los sistemas monoetapa y en fases de temperatura

En la Tabla 41 se exponen los principales resultados referidos a productividad de metano por gramo de materia orgánica (DQO soluble y COD) tanto alimentada al sistema como consumida por el mismo. A la vista de esta Tabla, se aprecian diferencias en cuanto a la productividad de metano en el sistema en fases de temperatura comparado con el proceso en una sola fase e incluso existen diferencias comparando los dos sistemas en fases de temperatura.

	Productividad metano				
	Metano (L/ L _{reactor} /día)	L CH ₄ /g COD _{alim}	LCH ₄ /g COD _{cons}	L CH ₄ /g DQO _{alim}	LCH ₄ /g DQO _{cons}
T 15 d	1,40	30,70	59,62	---	---
T 10 d	1,95	35,73	65,94	8,79	25,61
T 5 d	4,20	38,92	77,02	13,18	25,77
M 20 d	1,03	35,56	51,62	9,24	15,01
M 15 d	1,07	29,75	51,73	10,07	15,15
FT 4:10	2,17	56,29	81,73	19,06	26,60
FT 3:6	2,45	41,00	76,80	13,01	19,85

Tabla 41: Comparación de la productividad de gas en las diferentes condiciones, en fases de temperatura y sus correspondientes tiempos en una sola fase.

Los procesos en fases de temperatura han mostrado ser viables con residuos con gran heterogeneidad y alto contenido en sólidos como es la FORSU. Además, los datos mostrados en este estudio demuestran que los sistemas en fases de temperatura presentan una productividad de metano por gramo de materia orgánica tanto consumida como alimentada al sistema más alta que sus equivalentes, referido a tiempo de operación, en una sola fase. En este sentido el sistema FT4:10 presenta mayor producción y mayor productividad de metano que el TRS 15 días en termofílico y en mesofílico. Por su parte, el proceso FT3:6 también presenta una productividad de metano más alta que el TRS de 10 días en termofílico. Hay que indicar, en este sentido, que si con sistemas monoetapas las máximas productividades registradas en reactores monoetapa están situadas en el rango, 35-40 LCH₄/gCOD_{alim}, la productividad se incrementa en sistemas en fases de temperatura, situándose en valores de 56,29 y 41,00 LCH₄/gCOD_{alim} en FT4:10 y 3:6, respectivamente.

Los valores de los parámetros indicados son más altos en el sistema en fases de temperatura excepto cuando la productividad se refiere a volumen de metano por cantidad de DQO consumida, aunque sin grandes diferencias, situándose ambos valores, en el sistema en fases de temperatura FT3:6 y en el sistema monoetapa T10, en el intervalo 20-25 LCH₄/L_{reactor}/día. El único ensayo monoetapa que ha mostrado mayor producción de metano que los sistemas en fases ha sido el TRS 5 días. Los valores de productividad están por debajo de los que presenta el sistema FT4:10 y menores, aunque cercanos, a los del sistema FT3:6. Hay que indicar que la operación a este TRS supone trabajar en unas condiciones críticas puesto que, como se ha observado previamente, los valores de TRS para conseguir la desestabilización del sistema están muy cercanos, 4 y 3 días. A

escala industrial, trabajar en sistemas monoetapa con tiempos tan bajos como es el caso del TRS de 5 días en termofílico puede resultar inadecuado, pues un incremento en la carga orgánica, debido a la heterogeneidad de la FORSU, puede provocar acumulación de AGV y de materia orgánica soluble en el seno del reactor, sin la opción de degradarse en una segunda fase.

La comparación de ambos procesos DAFT, muestra mayor producción de metano en el sistema FT3:6, sin embargo, la eficacia de producción de metano cuando se refiere a la cantidad de materia orgánica alimentada o consumida en el proceso es mayor en el sistema FT4:10. Concretamente, el porcentaje de eficacia es un 35-45% superior en el sistema FT4:10 frente al FT3:6, en todos los casos excepto cuando está referido a gramo de DQO_{cons} , que aunque sigue siendo superior, el valor es un 6,42% mayor en el sistema FT4:10. A pesar de que el proceso FT3:6 no ha mostrado resultados tan relevantes como el sistema FT4:10, se observa que consigue altos porcentajes de eliminación en tiempos tan bajos como 9 días que es inferior a los TRS utilizados habitualmente a escala industrial para el tratamiento anaerobio de la FORSU. Conviene recordar que sólo la duración de la etapa hidrolítica en ensayos mesofílicos discontinuos con 20% en ST, se prolongaba durante 14 días. El sistema en fases de temperatura consigue acortar los periodos involucrados en el proceso de digestión anaerobia con altos porcentajes de eliminación de materia orgánica y altas productividades de metano.

A la vista de los resultados, se puede concluir que los ensayos en fases de temperatura alcanzan eficacias de depuración de materia orgánica, mayores que los sistemas en una sola fase operando a tiempos similares del sistema en fases de temperatura. Así como mayores productividades de metano referidas a cantidad de materia orgánica tanto alimentada como consumida en el proceso. La operación en fases de temperatura FT4:10 se encuentra favorecida frente al proceso FT3:6, puesto que alcanza mayor productividad de metano y mayor porcentaje de eliminación de materia orgánica. No obstante, la velocidad de producción de metano expresada como $LCH_4/L_{reactor}/día$ es mayor para el sistema FT3:6.

2014



6. Conclusiones

A partir del planteamiento general de este trabajo, considerando los objetivos previstos, y teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos y la discusión realizada, en este apartado se detallan las principales conclusiones de este estudio:

Respecto al objetivo “Estudiar la degradación anaerobia mesofílica y termofílica de la FORSU en régimen de alimentación discontinuo a escala de laboratorio”:

- Los procesos de digestión anaerobia mesofílica seca de FORSU con 20% ST han mostrado mayores productividades de biogás y eliminaciones de materia orgánica, así como menores períodos de duración de la etapa de hidrólisis, que es la limitante del proceso, cuando se comparan con sistemas que operan con 30% ST.
- La utilización de lodos digeridos mesofílicos de EDAR, en un porcentaje del 30% en volumen sobre el contenido total del reactor, ha dado lugar a buenos resultados como inóculo para el arranque de un proceso discontinuo mesofílico para la degradación de FORSU en condiciones secas, con diferentes concentraciones en Sólidos Totales, 20% y 30% ST, cuando se comparan con otros inóculos indicados en bibliografía.
- Los procesos de digestión anaerobia seca termofílica de FORSU presentan mayores velocidades de hidrólisis y menores períodos de duración de la etapa metanogénica que los procesos en rango mesofílico. Sin embargo, los procesos mesofílicos alcanzan mayores porcentajes de eliminación de materia orgánica, disminuyendo la cantidad de sustrato final no biodegradado de los sistemas, aunque requieren mayores tiempos de operación que los procesos termofílicos.
- El inóculo empleado en el arranque del proceso termofílico para la degradación de FORSU ha sido el efluente de un reactor semicontinuo alimentado con FORSU industrial a un TRS de 15 días. Este inóculo, utilizado en una concentración de 30% en volumen sobre el contenido final del reactor, ha presentado gran afinidad por el sustrato, acortando la duración de las etapas implicadas en el proceso de digestión anaerobia.

Respecto al objetivo “Estudiar la degradación anaerobia discontinua de la FORSU en fases de temperatura termofílica-mesofílica a escala de laboratorio”:

- El análisis genérico de la etapa de hidrólisis de los sistemas termofílicos en una fase y el estudio preliminar de los sistemas DAFT termofílico-mesofílico secuenciales en discontinuo muestran

que los procesos en fases de temperatura resultan más eficaces cuando el tiempo de operación de la etapa inicial termofílica está por debajo de 6 días. Para tiempos de operación superiores, se detecta el inicio de la metanogénesis y no se producen incrementos de materia orgánica en el medio líquido significativos.

- El estudio detallado de los tiempos de degradación de 5, 4 y 3 días en rango termofílico para seleccionar las mejores condiciones para acometer un sistema en fases de temperatura discontinuo, indica que tanto el porcentaje de eliminación de materia orgánica como la productividad de metano son mejores para períodos de operación de la fase termofílica de 5 y 4 días. El tiempo 3 días, aunque ha mostrado ser viable, supone una disminución de la velocidad específica de crecimiento de microorganismos, así como una menor producción de metano en comparación con el resto de tiempos ensayados.

Respecto al objetivo **“Estudiar la degradación anaerobia mesofílica y termofílica de la FORSU en régimen de alimentación semicontinuo a escala de laboratorio bajo diferentes Tiempos de Retención de Sólidos (TRS)”**:

- La FORSU industrial que no procede de sistemas de recogida selectiva presenta un bajo contenido orgánico y una adecuada alcalinidad, por lo que puede ser tratada en un amplio rango de TRS sin que se produzca sobrecarga orgánica y acidificación irreversible del sistema. En este estudio se ha comprobado la viabilidad de utilizar TRS comprendidos entre 15 y 3 días para condiciones termofílicas y entre 30 y 15 días para condiciones mesofílicas.
- Las mejores condiciones de operación en rango mesofílico corresponden al TRS de 20 días ya que se ha obtenido mayor eficacia, tanto en relación a la productividad de metano como en lo que se refiere a la eliminación de materia orgánica.
- La operación en rango mesofílico a TRS de 15 días provoca una disminución de la productividad pero sin llegar a la desestabilización del sistema, por lo que se prevé que el TRS pueda disminuirse considerablemente con un residuo previamente hidrolizado.
- Las mejores condiciones de operación para sistemas monoetapa en rango termofílico y régimen de alimentación semicontinuo se sitúan en el intervalo de 8 a 5 días, según se refiera a porcentaje de eliminación de materia orgánica del residuo orgánico o productividad de metano generado por cantidad de materia orgánica alimentada o consumida por el sistema.
- El proceso semicontinuo de digestión anaerobia termofílica seca

de FORSU al 20% ST se desestabiliza para TRS inferiores a 4 días en rango termofílico, mostrando una disminución acusada de la productividad de metano referida a cantidad de COD así como una importante acumulación de AGV y materia orgánica disuelta en el interior del reactor, por lo que no son TRS adecuados para la operación en condiciones monoetapa.

- Sin embargo, las productividades referidas a DQO consumida de los sistemas termofílicos operando a 4 y 3 días de TRS han sido las mayores de todos los ensayos monoetapa, por lo que corresponden a las condiciones idóneas para acoplar dichos sistemas en un proceso en fases de temperaturas, que permita la degradación, en una segunda fase, de la materia orgánica disuelta presente en el efluente de los reactores termofílicos.

Respecto al objetivo **“Estudiar la degradación anaerobia semicontinua de la FORSU en fases de temperatura termofílica-mesofílica a escala de laboratorio”**:

- Los resultados experimentales muestran que la digestión anaerobia en fases de temperatura es viable en las dos configuraciones ensayadas: el sistema DAFT 4:10, que consiste en una primera etapa termofílica con TRS de 4 días y la siguiente etapa mesofílica con un TRS de 10 días y el sistema DAFT 3:6 que implica un TRS de la etapa termofílica de 3 días y, a continuación, la etapa mesofílica con TRS de 6 días.
- Los sistemas DAFT secuencial termofílico-mesofílico en operación semicontinua presentan mayores eficacias de eliminación de materia orgánica, medida como COD, DQO soluble y SV, así como mayores productividades de metano que los sistemas en una sola fase para similares tiempos de retención.
- La operación en sistemas monoetapa termofílicos con un TRS de 5 días ha mostrado también una alta producción de metano, si bien ha de considerarse que se trata de unas condiciones excesivamente próximas a los valores límite que causan la desestabilización del sistema y que, por tanto, pueden suponer importantes problemas operativos debido a la variabilidad de la FORSU a escala industrial.
- Entre las condiciones ensayadas, los mejores resultados para los sistemas DAFT semicontinuos corresponden al sistema DAFT 4:10 para el que se obtienen altas productividades de metano y elevadas eficacias de eliminación de materia orgánica. No obstante, el sistema DAFT 3:6 alcanza mayores producciones netas de metano, lo que unido a la importante disminución del TRS global del sistema que supone, lo hace también interesante a escala industrial.



7. Bibliografía

- Aboudi, Kaoutar, (2009). “Mejora de la biodegradabilidad anaerobia de residuos agrícolas (cosetas de remolacha y alperujo) aplicando pretratamientos para solubilizar la materia orgánica”. Trabajo fin de máster. Universidad de Cádiz.
- AEA – Bioenergy (2001). “Biogás upgrading and utilisation”. Report of Task 24: Energy from biological conversion of organic waste. International Energy Agency Technology Environment, Culham, Oxfordshire (UK). 20 p. <http://www.recyclenow.org/>
- Ahn, J.-H. and Forster, C.F., (2000). “Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater”. *Process Biochem.* 36, 19–23.
- Ahring B. K., Ibrahim A. A., Mladenovska Z. (2001). “Effect of temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure”. *Water Research* 35(10), 2446-2452.
- Ahring, B. K. (1994). “Status on science and application of thermophilic anaerobic digestion”. *Water Science and Technology*, 30(12), 241-249.
- Aiba S.; Humphrey A. E.; Millis N. F. (1973) “Biochemical Engineering”. Academic Press. 2ª Ed.
- Aitken MD, Sobsey MD, Van Abel NA, Blauth KE, Singleton DR, Crunk PL, Nichols C, Walters GW, Schneider M. (2007). “Inactivation of *Escherichia coli* O157: H7 during thermophilic anaerobic digestion of manure from dairy cattle”. *Water Research* 41(8): 1659.
- Aitken, M.D., Walters, G.W., Crunk, P.L., Willis, J.L., Farrell, J.B., Schafer, P.L., Arnett, C., Turner, B.G., (2005). “Laboratory evaluation of thermophilic-anaerobic digestion to produce Class A biosolids. 1. Stabilization performance of a continuous-flow reactor at low residence time”. *Water Environment Research* 77 (6), 3019-3027
- Álvarez Gallego, C. J. (1998). “Estudios de biodegradabilidad aerobia de residuos aceitosos procedentes de taladrinas industriales”. Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz.
- Álvarez Gallego, C. J. (2005). “Ensayo de diferentes procedimientos para el arranque de un proceso de codigestión anaerobia seca de FORSU y lodos de depuradora en rango termofílico”. Universidad de Cádiz. Tesis doctoral.

- Álvarez Gallego, C. J., Pérez García, M., Sales Márquez, D. Fernández Güelfo, L. A., Forster Carneiro, T., Romero García, L. I. (2008). Patente WO/2006/111598, PCT/ES2006/000196: System for the simultaneous implementation of biodegradability tests.
- Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, Borzacconi L, Campos JL, Guwy AJ, Kalyuzhnyi S, Jenicek P, Van Lier JB. (2009). "Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays". *Water Science and Technology*. p 927.
- Angelidaki I., Ahring B.K. (1994). "Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: effect of ammonia". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38, 560-564.
- Angenent L. T., Sung S., Raskin L. (2002). "Methanogenic population dynamics during start up of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste". *Water Research* 36, 4648-4654.
- APHA; AWWA; WPCF. (1992). "Métodos normalizados. Para análisis de aguas potables y residuales". Ed. Díaz de Santo, S.A.
- Asa D., Christopher G., Thomas H., Trine L., Jes C. (2006). "Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste". *Waste Management*, article in press.
- Barlaz M. A. (1998). "Carbon storage during biodegradation of municipal solid waste components in laboratory scales landfills". *Global Biogeochemical Cycles* 12(2), 373-380.
- Barlaz M. A. (1998). "Microbial studies of landfills and anaerobic refuse decomposition". Chapter of *Manual of Environmental Microbiology*, ASM Press Washington D. C, 541-557.
- Barlaz, M. A.; Schaefer, D. M.; Ham, R. K. (1989). "Inhibition of methane formation from municipal refuse in laboratory scale lysimeters". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 20-21, 181-205.
- Bayley, J. E., Ollis, D. F. (1986). "Biochemical engineering fundamental". Cap. 7, Ed. McGraw-Hill. International editions, Singapore
- Bello-Mendoza, Ricardo and Sharratt, Paul N., (1999). "Analysis of Retention Time Distribution (RTD) curves in an anaerobic digester with confined-gas mixing using a compartment model". *Water Science and Technology*. Vol 40 No 8 pp 49-56

- Benabdallah El Hadj, T; Astals, S; Galí, A; Mace, S., and Mata-Álvarez, J. (2009). “Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW”. *Water Science & Technology—WST Vol 59 No 6*, 1153–1158
- Bernal O., Llabrés-Luengo P, Cecchi F, Mata-Álvarez J. (1992). “A comparative study of the thermophilic biomethanization of putrescible organic wastes”. *Oppadni Vody/Wastewaters 1(1)*, 197-206.
- Bernd Linke (2006). “Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing”. *Biomass and bioenergy*, ISSN 0961-9534, Vol. 30, N° 10, 892-896
- Bernd Linke (2006). “Kinetic study of therophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing”. *Biomass and Bioenergy 30*, 892-896.
- Bivins, J.L., Novak, J.T., (2001) “Changes in dewatering properties between the thermophilic and mesophilic stages in temperature-phased anaerobic digestion systems”. *Water Environment Research 73 (4)*, 444-449
- Bolzonella, D.; Innocenti, L.; Pavan, P; Traverso, P; Cecchi, F. (2003). “Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase”. *Bioresource Technology 86(2)*, 123-129.
- Bolzonella, David; Pavan, Paolo; Zanette, Marco; Cecchi, Franco. (2007). “Two-Phase Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Effect of an Extreme Thermophilic Prefermentation”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(21), 6650-6655.
- Boone, D. R. (1987). “Transitional bacteria”, en “Anaerobic digestion of Biomass”. Chynoweth, Ed. Elsevier Applied Science, Cambridge.
- Boone, D. R., Chynoweth, D. P., Mah, R. A., Smith, P. H., and Wilkie, A. C. (1993). “Ecology and Microbiology of Biogásification,” *Biomass and Bioenergy*, 5, 191-202.
- Borzacconi L., López I., Anido I. (1997). “Hydrolysis constant and VFA inhibition in acidogenic phase of MSW anaerobic degradation”. *Water Science and Technology 36(6-7)*, 479-484.
- Bouallagui H, Torrijos M, Godon JJ, Moletta R, Ben Cheikh R, Touhami Y, Delgenes JP, Hamdi M. (2004). “Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. Bioreactors performance”. *Biochemical Engineering Journal 21(2)*: 193-197.

- Breure A. M. (1986). "Hydrolysis and acidogenesis fermentation of protein and carbohydrates in anaerobic waste water treatments". Off setduikkerij. Kanters B. V, Alblasserdam.
- Britz T. J., Trnovec W., Fourie P. (2000). "Influence of retention time and influent pH on the performance of an upflow anaerobic sludge bioreactor treating cannery waste waters". *Int. Journal of Food Science and Technology*, 35, 267-74.
- Brock TD, Madigan MT, Martinko JM, Parker J (1994) "Biology of microorganisms". Prentice-Hall, New York
- Brock, T. D. (1986). "Introduction: an overview of the thermophiles", In T. D. Brock (ed), *Thermophiles: general, molecular, and applied microbiology*. John Wiley and Sons, Inc., New York USA, 1-16.
- BTA, (2004). Dirección de internet: www.bta-technologie.de.
- Bueno J. L., Sastre H., Lavin A. G. (1997). "Contaminación e ingeniería ambiental". Ed. FICYT, Vol. IV. Degradación del suelo y tratamiento de residuos.
- Bujoczek G., Oleszkiewicz J. A., Danesh S., Sparling R. R. (2002). "Co-processing of organic fraction of municipal solid waste and primary sludge-stabilisation and disinfection". *Environmental Technology* 23, 227-241.
- Burrell, P. C., Sullivan C. O., Smith M., Clarke W. P., Blackall L. L., (2004) "The dynamics and microbial ecology of a cellulose degrading and methanogenic landfill bioreactor". Proc X World congress on Anaerobic digestion, Montreal (Canada).
- Callaghan F. J., Wase D. A. J., Thayanithy K., Forster C. F. (1999). "Co-digestion of waste organic solids: Batch studies". *Bioresource Technology* 67, 117-122.
- Cecchi F., Pavan P., Mata-Álvarez J, Bassetti A., Cozzolino C. (1991) "Anaerobic digestion of municipal solid waste: thermophilic vs. mesophilic performance at high solids". *Waste Management and Research* 9, 305-315.
- Cecchi F., Pavan P., Mata-Álvarez J. (1992). "Fast digester start-up under mesophilic conditions using thermophilic inoculum". *Water Science Technology*, v. 25, 391-398.
- Cecchi F., Pavan P., Mata-Álvarez J. (1997). "Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of the fresh and precomposted, mechanically selected organic fraction of municipal solid waste". *Journal of Environmental Science and Health* 32(1), 195-213.

- Cecchi F., Pavan P., Musacco A., Mata-Álvarez J. (1992). "Comparison Between thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge coming from urban wastewater treatment plant". *Water Science Technology* 26(9), 2409-2412.
- Chanakya H N; Sharma Isha; Ramachandra T V, (2009). "Micro-scale anaerobic digestion of point source components of organic fraction of municipal solid waste". *Waste management (New York, N.Y.)*, 29(4), 1306-12.
- Chen Y.R., Hashimoto A.G. (1978). "Kinetics of methane fermentation". *Biotechnology and Bioengineering Symposium* 8, 269-282.
- Chen, T.H., Hashimoto, A.G., (1996). "Effects of pH and substrate: inoculum ratio on batch methane fermentation". *Bioresource Technology* 56, 179-186.
- Chen, Y.R., Hashimoto, A.G. (1980). "Substrate utilisation kinetic model for biological treatment processes". *Biotechnology and Bioengineering* 22, 2081.
- Cheunbarn, Tapan; Pagilla, Krishna R., (2000). "Aerobic thermophilic and anaerobic mesophilic treatment of sludge". *Journal of Environmental Engineering (Reston, Virginia)*, 126(9), 790-795.
- Choo J. K., Park S. C. (1995). "Biochemical Methane potential and solid state anaerobic digestion of korean food wastes". *Bioresource Technology* 52, 245-253.
- Christ O., Wilderer P. A., Angerhöfer R., Faulstich M. (2000). "Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes". *Water Science and Technology* 41(3), 61-65.
- Chugh S., Pullammanappallil P., Nopharatana A., Chynoweth D. P., Rudolph V. (1997). "Anaerobic digestion of municipal solid waste". *Asian Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology*, 467-474.
- Chynoweth D. P., Isaacson R. (1987). "Anaerobic digestion of biomass". *Elsevier Applied Science*, 172-174.
- Chynoweth, D. P., Bosch, G., Earle, J. F. K., Legrand, R., and Liu, K. (1991). "A Novel Process for Anaerobic Composting of Municipal Solid Waste," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 28/29, 421-432.
- Chynoweth, D. P., Turick, C. E., Owens, J. M., Jerger, D. E., and Peck, M. W. (1993). "Biochemical Methane Potential of Biomass and Waste Feedstocks," *Biomass and Bioenergy*, 5, 95-111.

- Clarke W. P., Pullammanappallil P. Nopharatana A., Chugh S. (1995). "Development of a model to simulate sequencing batch treatment of MSW". Proceedings of the Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium, 219-229.
- Contois D.E. (1959). "Kinetics of bacterial growth. Relationship between population's density and specific growth rate of continuous cultures". Journal of Gen. Microbiology 21, 40-50.
- Coombs, J. (1990). "The present and future of anaerobic digestion". Anaerobic digestion: a waste treatment technology. Editado por Wheatley, A. Critical reports on applied chemistry. 31: 93-138.
- Costa F., García C., Hernández T., Polo A. (1991). "Residuos orgánicos Urbanos. Manejo y utilización". CSIC (Eds), Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, Murcia.
- Cuesta, M.J.; Martín, F; Vicente, G. y Villar, S., (2009). "Situación actual de la producción de biogás y de su aprovechamiento". Colección de Informes de Vigilancia Tecnológica Madri+d. Madrid. ISBN: 978-84-612-9487-9
- Cuetos, M.J., Gomez, X., Otero M. and Morán, A. (2008). "Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)". Biochemical Engineering Journal 40(1): 99-106.
- Davidsson, A., Gruvberger, C., Christensen, T.H. Hansen, T.L. and Jansen, J.L.C. (2007) "Methane yield in the source-sorted organic fraction of municipal solid waste", Waste Management 27 (3), 406-414.
- Davidsson, Aasa; la Cour Jansen, Jes., (2006). "Pre-treatment of wastewater sludge before anaerobic digestion - hygienization, ultrasonic treatment and enzyme dosing". Vatten, 62(4), 35-340.
- De Baere L. (2000). "Anaerobic digestion of solid waste: State of the art". Water Science and Technology 41(3), 283-290.
- De Baere L. (2004). "The role of anaerobic digestion on MSW treatment: State of the art". Proc. 10th World Congress on Anaerobic Digestion, Montreal (Canada).
- De la Rubia Romero, M. A. (2000). "Viabilidad técnica de la implantación de la degradación anaerobia termofílica de lodos de EDAR". Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz.
- De la Rubia Romero, M. A. (2003). "Puesta en marcha y optimización de la degradación anaerobia termofílica de lodos de EDAR". Tesis doctoral, Universidad de Cádiz.

- De la Rubia Romero, M. A., M. Pérez; L.I. Romero; D. Sales (2006). "Effect of solids retention time (SRT) on pilot anaerobic thermophilic sludge digestion". *Process Biochemistry* 41, 79-86.
- De la Rubia, M.A., Pérez, M., Romero, L.I., Sales, D (2002). "Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion". *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 16(3): 119-124.
- De Vicente Ruiz, Andalucía. (2008). "Estudio de la capacidad hidrolítica del compost como pretratamiento en procesos de biometanización". Trabajo fin de máster. Universidad de Cádiz.
- Decisión de la Comisión 2000/532/CE, de 3 de mayo de 2000, DOCE nºL 226, de 6 de Septiembre de 2000.
- Decisión de la Comisión 2001/118/CE, de 16 de enero de 2001, DOCE nºL 47, de 16 de febrero de 2001.
- Decisión de la Comisión 94/3/CE, de 20 de diciembre de 1993, DOCE nºL 5, de 7 de enero de 1993.
- Decisión del Consejo 94/904/CEE de 22 de diciembre de 1994, DOCE nºL 356, de 31 de diciembre de 1994.
- Decreto 218/1999 del parlamento de Andalucía, de 26 de octubre por el que se aprueba el Plan Director Territorial de Gestión de Residuos Urbanos de Andalucía 1999-2008, BOJA nº 134, de 18 de noviembre de 1999.
- Decreto 283/1995 del parlamento de Andalucía, de 21 de noviembre por el que se aprueba el Reglamento de residuos de Andalucía, BOJA nº 161, de 19 de diciembre de 1995.
- Delgado A. (2003). "Estudio del proceso de compostaje de la fracción orgánica de residuos urbanos con lodos de depuradora". Tesis doctoral.
- Demirer, G., Othman, M., (2008). "Two-Phase Thermophilic Acidification and Mesophilic Methanogenesis Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge". *Environmental Engineering Science*. Volume 25, Number 9. 1291-1300.
- Dinopoulou, G., Rudd, T., Lester, N.J., (1988), "Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: The influence of operational parameters on reactor performance", *Biotechnology and Bioengineering*, 31, 958-968.

- Dinsdale R. M., Premier G. C., Hawkes F. R., Hawkes D. L. (2000). "Two stage anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters". *Bioresource and Technology* 72, 159-168.
- Directiva del Consejo 1999/31/CE de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos, DOCE n°L 182 de 16 de Julio de 1999.
- Directiva del Consejo 75/442/CEE, de 15 de julio de 1975 relativa a los residuos, DO n°L 194 del 25 de julio de 1975.
- Directiva del Consejo 91/156/CEE de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos, DO n°L 78 de 26 de marzo de 1991.
- Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo 2000/76/CE de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos DOCE n°L 332, de 28 de diciembre de 2000.
- Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo 2006/12/CE de 5 de abril de 2006 relativa a los residuos
- Dohanyos, M.; Kosova, B.; Zabranska, J.; Grau, P. (1985) "Production and utilization of volatile fatty acids in various types of anaerobic reactors". *Water Science and Technology*, 17(1), 191-205.
- Dohanyos, Michal; Martan, Pavel; Zabranska, Jana. (1985) "Biofilm anaerobic reactors for yeast-plant wastewater treatment". *Kvasny Prumysl*, 31(7-8), 170-172.
- Domingo J. L. (2000). "Exposición a contaminantes químicos y biológicos a través del compost elaborado con la fracción orgánica de RSU. Riesgos sobre la salud". *Residuos*, n°57, 72-77.
- Duran M, Speech RE. 1997. Temperature-staged anaerobic processes. *Environmental Technology* 18(7): 747.
- Eldem, N., Ozturk I., Soyer E., Calli B., Mertoglu B., Akgirai O., (2004). "Ammonia and pH inhibition in anaerobic treatment". *Proc X World congress on Anaerobic digestion*, Montreal (Canada)
- El-Fadel M., Findikakis A. N., Leckie J. O. (1997). "Environmental impact of solid waste landfilling". *Environmental Technology* 49, 225-244.
- Erguder, T. H.; Tezel, U.; Guven, E.; Demirer, G. N., (2001). "Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors". *Waste Management (Oxford, United Kingdom)*, 21(7), 643-650.

- EurObserv'ER (2007). "Biogás barometer". Systemes Solaires, nº 179. 11 p. Mayo. <http://www.observ-er.org>
- Fang, H.H.P., Chung, D.W. (1995). "UASB treatment of wastewater with concentrated mixed VFA". J. Environ. Eng., 121(2): 153-160.
- Fannin, K. F. Biljetina, R. (1987). "Reactor desings: anaerobic digestion of biomass". Elsevier applied Science, New York.
- Farneti A., Cozzolino C., Bolzonella D., Innocenti L., Cecchi F. (1999). "Semy-dry anaerobic digestion of OFMSW: the new full-scale plant of Verona". Proc. II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste", Barcelona.
- Fdez-Güelfo, L. A., (2008). "Caracterización cinética de la degradación anaerobia termofílica seca de la FORSU. Efecto de diferentes pretratamientos sobre la biodegradabilidad del residuo". Tesis doctoral. Universidad de Cádiz.
- Fdez-Rguez, J. (2006). "Caracterización de la digestión anaerobia seca, en rango mesofílico, de la FORSU". DEA. Universidad de Cádiz.
- Fdez-Rguez, J.; Perez, M.; Romero, L. I. (2008). "Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)". Bioresource Technology ISSN: 0960-8524., 99(14), 6075-6080.
- Fdez-Rguez, J.; Perez, M.; Romero, L. I. (2010). "Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of initial total solid concentration. Bioresour. Technol., doi:10.1016/j.biortech.2010.03.046.
- Fernández Güelfo L.A, Álvarez-Gallego C. J., Romero L. I., Sales D. (2004). "Enhancement of the Hydrolysis stage in Dry Anaerobic Digestion of OFMSW at thermophilic conditions by means of Thermo-Chemical Alkaline pre-treatment". RAMIRAN. 11th International Conference of the FAO SCORENA Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial residues, Murcia, España.
- Fernández Güelfo, Luis Alberto, (2004). "Optimización de la etapa de arranque de un reactor semicontinuo para la digestión anaerobia seca, en rango termofílico, de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos urbanos". Trabajo de DEA. Universidad de Cádiz.
- Fernández Güelfo, Luis Alberto, (2008). "Caracterización cinética de la degradación anaerobia termofílica seca de la FORSU. Efecto de diferentes pretratamientos sobre la biodegradabilidad del residuo". Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.

- Fernandez, F.S., Ollay, M.C. (1997). Residuos sólidos urbanos: Problemática y tratamiento. En: Bueno, J.L., Sastre, H., Lavin, A.G. Contaminación e Ingeniería Ambiental: degradación del suelo y tratamientos de residuos, 59-87.
- Fernández-Polanco, F., García-Encina, F. (2000). “Procesos biológicos anaerobios”. Jornadas sobre tratamientos biológicos de residuos orgánicos. Albelda de Iregua, La Rioja. Universidad de Valladolid, Acta, p. 1-25.
- Flotats, X., Bonmatí, A., Campos, E., Teira, M.R. (2000). El proceso de secado de purines en el marco de gestión integral de residuos ganaderos. Residuos, 53: 40-46.
- Forster Carneiro, T. (2005). “Digestión anaerobia termofílica seca de residuos sólidos urbanos: estudio de las variables del proceso en el arranque y estabilización del bio-reactor”. Tesis doctoral, Universidad de Cádiz.
- Forster T., Fernández-Güelfo L. A., Pérez, M., Romero L. I., Álvarez-Gallego C.J., (2004). “Performance of SEBAC process for anaerobic treatment of organic fraction of municipal solid waste: Study of the mains variables”. Proc X World congress on Anaerobic digestion, 2004, Montreal (Canada).
- Gali, A.; Dosta, J.; Lopez-Palau, S.; Mata-Álvarez, J. (2008). “SBR technology for high ammonium loading rates”. Water Science and Technology, 58(2), 467-472.
- Gallert, C.; Bauer, S.; Winter, J. (1998). “Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population”. Applied Microbiology and Biotechnology, 50(4), 495-501.
- Galván, M.D. (1986). “Estudio de la depuración aerobia de vinazas de vino”. Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz.
- Ganidi N, Tyrrel S, Cartmell E. (2009). “Anaerobic digestion foaming causes - A review”. Bioresource Technology 100(23): 5546.
- Garber W., Ohara G., Colbauch J., Raksit S. (1975). “Thermophilic digestion at the Hyperion Treatment Plant”. Journal of Water Pollution Control Federation 47(5), 950-961.
- García, Karina, (2009). “Codigestión anaerobica de estiércol y lodos de depuradora para producción de biogás”. Trabajo fin de máster. Universidad de Cádiz.

- García-Morales, J. L. (1994). “Revisión y puesta a punto de ensayos para la determinación de la actividad acidogénica y metanogénica en reactores anaerobios termofílicos”. Tesis de Licenciatura, 1994, Universidad de Cádiz.
- García-Morales, J. L. (1997). “Dinámica de colonización de la biopelícula bacteriana en reactores anaerobios termofílicos”. Tesis doctoral, Julio 1997, Cádiz.
- García-Ramos M. (1998). “Gestión integral de los RSU”. Residuos nº41, 21-25.
- Gatón, Juan José Mohedano (2002) “Estudios de la estabilidad mediante el compostaje de residuos municipales”. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.
- Ge H, Jensen Paul D, Batstone Damien J. (2010). “Pre-treatment mechanisms during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge”. *Water research* 44(1): 123-130
- Gebauer, R., (2004). “Mesophilic anaerobic treatment of sludge from saline fish farm effluents with biogás production”. *Bioresource Technology* 93, 155-167.
- Ghosh S. (1991). “Pilot-scale demonstration of two-phase anaerobic digestion of activated sludge”. *Water Science and Technology* 23(7-9): 1179-88.
- Ghosh S., Henry M. P., Sajjad A., Mensinger M. C., Arora J. L. (2000). “Pilot Scale gasification of municipal solid waste by high rate and two phase anaerobic digestion (TPAD)”. *Water Science and Technology* 41(3), 101-110.
- Ghosh S., Viéitez E. R., Liu T., Kato Y. (1997). “Biogásificación de solid wastes by two-phase anaerobic fermentation”. Third Biomass Conference of the Americas, Canada.
- Ghosh, S.; Lall, U. (1988). “Kinetics of anaerobic digestion of solid substrates”. *Anaerobic Dig., Proc. Int. Symp.:* 365-373.
- Gioannis G De; Muntoni A; Cappai G; Milia S, (2009). “Landfill gas generation after mechanical biological treatment of municipal solid waste. Estimation of gas generation rate constants”. *Waste management (New York, N.Y.)*, 29(3), 1026-1034.
- Giraldo-Gómez E., Pavlostathis S.G., (1991). “Kinetics of anaerobic treatment”. *Water sci. technol.*, 24, 35-59
- Gray, N.F. (1989). “Biology of wastewater treatment”. Oxford University, New York.

- Griffin M. E., MacMahon K. D., Mackie R. I., Raskin L. (1998). "Methanogenic population dynamics during the start up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids". *Biotechnology and Bioengineering* 57(3), 342-355.
- Griffin, M.E., McMahon, K.D., Mackie, R.I., Raskin, L. (1998). "Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids" *Biotechnology and Bioengineering*, 57 (3), 342-355.
- Halalsheh M., Copes J., den Elzen J., Zeeman G, Fyyad M, Lettinga, G. (2001). "Effect of SRT and temperature on biological conversion and the related scum forming potential". *Proc. 9th World Congress on Anaerobic Digestion. I*, 505-510. Antwerpen, Belgium.
- Han, Y; Dague, R. (1997). "Laboratory studies on the temperature-phased anaerobic digestion of domestic primary sludge". *Water Environment Research*, 69(6), 1139-1143. ISSN: 1061-4303.
- Han, Y.; Sung, S.; Dague, R. (1997). "Temperature-phased anaerobic digestion of wastewater sludges". *Advances in Filtration and Separation Technology, Advancing Filtration Solutions*, 614-622.
- Hanaki, K.; Matsuo, T.; Nagase, M.; Tabata, Y. (1987) "Evaluation of effectiveness of two-phase anaerobic digestion process degrading complex substrate". *Water Science and Technology*, 19-1-2, *Water Pollut. Res. Control, Rio de Janeiro*, 311-322. ISSN: 0273-1223.
- Hansen K. H., Angelidaki I.; Ahring, B. K. (1998). "Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia". *Water Research* 32(1), 5-12.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1999). "Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure". *Wat. Res.*, 33(8): 1805-1810.
- Hao O.J., Chen J.M., Huang L., Buglass R.L. (1996). "Sulphate reducing bacteria". *Environmental Science and Technology* 26, 155-187.
- Hashimoto, A.G., (1989). "Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate". *Biological wastes* 28, 247-255.
- Hegde, G.; Pullammanappallil, P. (2007). "Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch, high-solids anaerobic digestion". *Environmental Technology*, 28(4), 361-369.
- Hill D. T., Holmberg R. D. (1998). "Long chain fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure". *Trans. ASAE* 30, 496-501.

- Hobbson, P.N., Shaw, B.J. (1976). "Toxic substances in anaerobic digestion process in industrial wastewater treatment". Biotechnology Monographs, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin.
- Hobbson, P.N.; Wheatley, A. (1993). "Anaerobic digestion. Modern theory and practice". Elsevier Applied Science, Cap. 1, p. 7-65.
- <http://www.aguasdejerez.com/>
- I PNRU (2000-2006) "I Plan Nacional de Residuos Urbanos (2000-2006)". Ministerio de Medio Ambiente. (2000). BOE nº28, de 2 de Febrero de 2000.
- II PNIR (2007-2015) Versión Preliminar – Borrador del Plan Nacional Integrado de Residuos para el periodo 2007-2015.
- II PNRU (2008-2015) - II Plan Nacional de Residuos Urbanos. Ministerio de Medio Ambiente.: Contenido en el Anexo I de la Versión Preliminar II PNIR (2007-2015).
- Instituto Nacional de Estadística. (2002). "Encuesta sobre recogida y tratamiento de residuos urbanos 2002". Librería del INE-Servicios centrales de Madrid.
- Iranpour R, Cox HHJ, Fan S, Abkian V, Minamide T, Kearney RJ, Haug RT. (2006). "Full-scale class A biosolids production by two-stage continuous-batch thermophilic anaerobic digestion at the hyperion treatment plant". Los Angeles, California. Water Environment Research 78(11): 2244.
- James A.G., Watson-Craik I.A., Senior E. (1998). "The effects of organic acids on the methanogenic degradation of the landfill leachate molecules butyrate and valerate" Water Research 32(3), 792-800.
- Jeris, J. S.; McCarty P. L. (1965). "The biochemistry of methane formation using 14C tracers". Journal WPCF, 37(2), 178.
- Jewell W. J., Kim T. W., Álvarez-Gallego, C. J., Perez M. (1999). "Anaerobic composting of animal waste: Dairy system". Proc. Second International Symposium on anaerobic digestion of solid waste, Barcelona.
- Jiménez López, Marta, (2009). "Codigestión anaerobia de cosetas de remolacha y purines". Trabajo fin de máster. Universidad de Cádiz.
- Junta de Andalucía. (2004). "Informe de Medio Ambiente de Andalucía 2003", editado por la Conejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

- Junta de Andalucía. (2004). “Plan de Medio Ambiente de Andalucía 2004-2010”, aprobado por el Consejo de Gobierno de la Junta de Andalucía en su sesión de 14 de Septiembre de 2004 y remitido al Parlamento de Andalucía.
- Kaiser, S.K., Dague, R.R., Harris, W.L., (1995). “Initial studies on the temperature-phased anaerobic biofilter process”. *Water Environment Research* 67 (7), 1095-1103
- Karagiannidis A, Perkoulidis G. 2009. A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresource Technology* 100(8): 2355.
- Karhadkar, P. P.; Handa, B. K.; Khanna, P. (1990) “Pilot-scale distillery spentwash biomethanation”. *Journal of Environmental Engineering* (Reston, VA, United States), 116(6), 1029-1045.
- Karhadkar, P. P.; Khanna, P. (1990) “Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion. Comments”. *Journal of Environmental Engineering* (Reston, VA, United States), 116(5), 1006-1007.
- Kayhanian M., Rich D. (1996). “Sludge management using biodegradable organic fraction of municipal solid waste as a primary substrate”. *Water Environment Research* 68(2), 240-252.
- Kayhanian M., Tchobanoglous G., Mata-Álvarez J. (1996). “Development of a mathematical model for the simulation of the biodegradation of organic substrates in a high-solids anaerobic digestion process”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66(3), 312-322.
- Ke S, Shi Z, Fang HHP. (2005). “Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment”. *International Journal of Environment and Pollution* 23(1): 65-80.
- Kiely G. (1999). “Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión”. Ed. MacGraw-Hill.
- Kiely G., Tayfur G., Dolan C., Tanji K. (1997). “Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes”. *Water Research* 31(3), 534-540.
- Kim M.; Ahn Y-H; Speece R E, (2002). “Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic”. *Water research*, 36(17), 4369-4385. ISSN: 0043-1354.

- Kim, H.-W.; Han, S.-K.; Shin, H.-S. (2004) "Anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste using temperature-phased anaerobic digestion process". *Water Science and Technology*, 50(9), 107-114. ISSN: 0273-1223.
- Kiyohara, Y. Miyahara, T., Mizuno O., Naike, T., Ono, K. (2000). "A comparative study of thermophilic and mesophilic sludge digestion". *The journal of the Chartered Institution of Wat. And Environ. Management*, 14(2), p. 150-154.
- Kobayashi T, Li YY, Harada H, Yasui H, Noike T. (2009). "Upgrading of the anaerobic digestion of waste activated sludge by combining temperature-phased anaerobic digestion and intermediate ozonation". *Water Science and Technology* 59(1): 185-193.
- Kompogas. (2004). "Dirección de internet: www.kompogas.com".
- Koster I.W., Lettinga G. (1994). "The influence of ammonia nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge". *Agricultural Wastes* 9, 1365-1372.
- Kotsopoulos, T.; Fotidis, I.; Tsolakis, N.; Martzopoulos, G. (2009). "Biohydrogen production from pig slurry in a CSTR reactor system with mixed cultures under hyper-thermophilic temperature (70° C)". *Biomass and Bioenergy*, 33(9), 1168-1174. ISSN: 0961-9534
- Lafitte-Trouqué S. Forster C. F. (2000). "Dual anaerobic codigestion of sewage sludge and confectionery waste". *Bioresource technology* 71, 77-82.
- Lang, N.L. and Smith, S.R. (2008). "Time and temperature inactivation kinetics of enteric bacteria relevant to sewage sludge treatment processes for agricultural use", *Water Res.* 42, 2229-2241.
- Lay J. J., Lee Y. J., Noike T. (1999). "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste". *Water Research* 33(11), 2579-2586.
- Lay J. J., Li, Y. Y., Noike T. (1998). "The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes". *Water Environment Research* 70(5), 1075-1082.
- Lee MY, Cheon JH, Hidaka T, Tsuno H. (2008). "The performance and microbial diversity of temperature-phased hyperthermophilic and thermophilic anaerobic digestion system fed with organic waste". *Water Science and Technology* 57(2): 283-289.
- Lee M-Y, Suh C-W, Ahn Y-T, Shin H-S. (2009). "Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation". *Bioresource Technology* 100(11): 2816-22.

- Ley 10/1998, de 21 de abril de Residuos, BOE nº 96, de 22 de abril de 1998.
- Ley 11/1997, de 24 de abril de Envases y Residuos de Envases, BOE nº 99, de 25 de abril de 1997.
- Ley 42/1975, de 19 de noviembre sobre desechos y residuos sólidos y urbanos, BOE nº 280, de 21 de noviembre de 1975.
- Ley 7/1994 del parlamento de Andalucía, de 18 de mayo de Protección Ambiental, BOJA nº 79, de 31 de mayo de 1994.
- Ley 7/2007, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental.
- Li Y. Y., ko I. B., Noike T., Funaiishi K., Sasaki H., (2004). "Comparision of ammonia inhibition between the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal solid wastes" Proc X World congress on anaerobic digestion, Montreal (Canada).
- Linde-KCA-BRV. (2004). "Dirección de internet: www.linde-process-engineerring.com".
- Lissens G., Vandevivere P., De Baere L., Biey E. M., Verstraete W. (2001). "Solid waste digestors: process performance and practice for municipal solid waste digestion". *Water Science and Technology* 44(8), 91-102.
- Liu C-f, Yuan X-z, Zeng G-m, Li W-w, Li J. (2008). "Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste". *Bioresource Technology* 99(4): 882-888.
- Liu Cf, Yuan Xz, Zeng Gm, Li Ww, Li J. (2008). "Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste). *Bioresource Technology* 99(4): 882.
- Liu XY, Ding HB, Sreeramachandran S, Stabnikova O, Wang JY. (2008). "Enhancement of food waste digestion in the hybrid anaerobic solid-liquid system". *Water Science and Technology*. p 1369.
- Liu, D. W.; Zeng, R. J.; Angelidaki, I. (2008). "Enrichment and adaptation of extreme- thermophilic (70. degree.C) hydrogen producing bacteria to organic household solid waste by repeated batch cultivation". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6492-6497. ISSN: 0360-3199.
- Lopes, W.S., Leite, V.D., Prasad, S., (2004). "Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste". *Bioresour. Technol.* 94, 261-266.

- Lopez Torres, M.; Espinosa Llorens, Ma. Del C. (2008). "Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes". Waste management, ISSN 0956-053X, vol. 28, no11, 2229-2234.
- Lund B., Jensen V. F., Have P., Ahring B.K. (1996). "Inactivation of virus during anaerobic digestion of manure in laboratory scale biogás reactor". Antonie van Leewenhoeck, 69, 25-31.
- Marchaim U., Krause C. (1993). "Propionic to acetic ratios in overloaded anaerobic digestion". Bioresource Technology, 195.
- Marquardt, D.W. (1963). J. Soc. Ind. Appl. Math., 11: 431-441.
- Martín González, S. (1997). "Producción y recuperación del biogás en vertederos controlados de residuos sólidos urbanos: análisis de variables y modelización". Tesis Doctoral: 211-220. Universidad de Oviedo.
- Martínez-Viturtia A., Mata-Álvarez J. (1996). "Fast kinetic model discrimination applied to the continuous two phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes". Biotechnology Techniques 10(6), 425-430.
- Mata-Álvarez J., Llabrés-Luengo P. (1996). "Anaerobic methane fermentation in a plug-flow reactor treating organic wastes". Computer and information Science Applications in Bioprocess Engineering, 253-263.
- Mata-Álvarez, J., Viturtia, A. Llabres-Luengo, P., Cecchi, F. (1993). Anaerobic digestion of the Barcelona central market organic waste: experimental study. Bioresource Technol. 39:39-48.
- Mata-Álvarez, Joan (1987). "A dynamic simulation of a two-phase anaerobic digestion system for solid wastes". Biotechnology and Bioengineering, 30(7),: 844-851. ISSN: 0006-3592.
- Maya-Altamira L, Baun A, Angelidaki I, Schmidt JE. (2008). "Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters". Water Research 42(8-9): 2195.
- McCarty P. L. (1981). "One hundred years of anaerobic treatment" Ed D. E. Hughes et al. Elsevier Biomedical Press, 3-22.
- McCarty, P. L., Brosseau, M. H (1963). "Effects of high concentration of individual volatile fatty acids on anaerobic treatment". Proc 18th Ind. Waste Conf. Purdue Univ., Lafayette, Indiana.
- Milan, Z.; Sanchez, E.; Weiland, P.; Borja, R.; Martin, A.; Ilangovan, K. (2001) Influence of different natural zeolite concentrations on the anaerobic digestion of piggery waste. Bioresource Technology, 80(1), 37-43.

- Mino T., San Pedro D., Matsuo T. (2000). "Estimation of the rate of the slowly biodegradable COD hydrolysis under anaerobic, anoxic and aerobic conditions by experiments using starch as model substrate". *Water Science and Technology* 31(2), 95-103.
- Miron, Y., Zeeman, G., Van Lier, J.B., Lettinga, G. (2000). "The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems". *Water Research* Volume 34, Issue 5, 1705-1713
- Moen, G., Stensel, H.D., Lepistö, R., Ferguson, J.F., (2003). "Effect of solids retention time on the performance of thermophilic and mesophilic digestion of combined municipal wastewater sludges". *Water Environment Research* 75 (6), 539-548
- Monod J. (1949). "The growth of bacterial cultures". *Annual Review Microbiology*, nº 3, 371.
- Montero B. (2006). "Desarrollo de las técnicas microbiológicas para el seguimiento de la dinámica de los principales grupos bacterianos implicados en el proceso anaerobio termofílico para el tratamiento de residuos con alto contenido en sólidos". Tesis doctoral. Universidad de Cádiz.
- Mosey, F. E. (1974). "Anaerobic biological treatment". *Treat. Wastes Food Drink Ind., Proc. Symp.*, 113-128.
- Mosey, F. E. (1983) "Mathematical modeling of the anaerobic digestion process regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose". *Water Science and Technology*, 15(8-9),: 209-232. ISSN: 0273-1223.
- Mosey, F.E. (1983). "New developments in the anaerobic treatment of the industrial waste". *Effluent water Treat. Jour.*, 23 (3), 85-93.
- Mountford, D.O. and Asher, R.A., (1978). "Changes in the proportion of acetate and carbon dioxide used as methane precursors during the anaerobic digestion of bovine waste", *Appl. Environ. Microbiol.* 35 (1978), 648-654.
- Muñoz Valero, José Antonio; Vázquez Minguela, Jesús; Ortiz-Cañavate, Jaime, (1987) "Técnica y aplicaciones agrícolas de la biometanización". Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. ISBN 84-7479-616-4
- Nebot, E. (1992). "Caracterización de los principales parámetros de operación de sistemas de tipo filtro anaerobio: aplicación al diseño". Tesis doctoral, Universidad de Cádiz.

- Nichols, C. E., (2004). "Overview of anaerobic digestion technologies in Europe". *BioCycle*. 45(1), 47.
- Nielsen, Henrik, Bangsoe; Mladenovska, Zuzana; Ahring, Birgitte Kiaer. (2007) "Bioaugmentation of a two-stage thermophilic (68° C/55° C), anaerobic digestion concept for improvement of the methane yield from cattle manure". *Biotechnology and Bioengineering*, 97(6), 1638-1643.
- Noike t., Endo G., Chang J., Yaguchi J., Matsumoto J. (1985). "Characteristics of carbohydrate degradation and the rate limiting step in anaerobic digestion" *Biotechnology and Bioengineering* 27, 1482-1489.
- Nonn, Alain. (1990). "Purification of 4,4'-dihydroxybiphenyl via its diacetate". *Eur. Pat. Appl* 4
- Nopharatana, A.; Clarke, W. P; Pullammanappallil, P. C.; Silvey, P; Chynoweth, D. P., (1998). "Evaluation of methanogenic activities during anaerobic digestion of municipal solid waste". *Bioresource Technology*, 64(3), 169-174.
- O'Keefe D. M., Brigmon R. L., Chynoweth D. P. (2000). "Influence of methane enrichment by aeration of recirculated supernatant on microbial activities during anaerobic digestion", *Bioresource Technology* 71, 217-224.
- Ortega L., Barrington S., Guiot S. R., (2004). "Anaerobic digestion of municipal solid waste: Development of a thermophilic inoculum". *Proc X World congress on anaerobic digestion, Montreal (Canada)*.
- Owen J. M., Chynoweth D. P. (1993). "Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components". *Water Science and Technology* 27(2), 1-14.
- OWS-DRANCO: Organic waste systems - DRANCO (2004). Dirección de internet: www.dranco.be.
- Öztürk M. (1991). "Conversion of acetate, propionate and butyrate to methane under thermophilic conditions in batch reactors". *Water Research*, 25(12), 1509-1513.
- Pagilla KR, Kim H, Cheunbarn T. (2000). "Aerobic thermophilic and anaerobic mesophilic treatment of swine waste". *Water Research* 34(10): 2747.
- Palmowski L. M., Müller J. A. (2000). "Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion". *Water Science and Technology* 41(3), 155-162.

- Parkin, G.; Owen, W. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering* (Reston, VA, United States), 112(5), 867-920. ISSN: 0733-9372.
- Pavan P., Battistoni P., Cecchi F., Mata-Álvarez J. (2000). “Two phase anaerobic digestion of source sorted OFMSW (organic fraction of municipal solid waste): performance and kinetic study”. *Water Science and Technology* 41(3), 111-118.
- Pavan P., Battistoni P., Mata-Álvarez J., Cecchi F. (2000). “Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability”. *Water Science and Technology* 41(3), 75-82.
- Pavan, P., Battistoni P., Bolzonella D., Innocenti L., Traverso P., Cecchi F. (2000). “Integration of wastewater and OFMSW treatment cycles: from the pilot scale experiment to the industrial realisation – the new full scale plant of Treviso (Italy)”. *Water Science and Technology* 41(12), 165–173.
- Pazos Bazán, L. (2006) “Pilas de combustible para un “ecobarrio” en Madrid”. Weblog de Energía y Sostenibilidad de Madri+d.
- Peddie C. C., Tailford J., Hoffman, D. (1996). “Thermophilic anaerobic sludge digestion. Taking a new look at an old process”. *Annual Residuals Biosolids Management Conference Alexandria, 10th*, 1, 39-46.
- Pérez García, M. (1995). “Utilización de bio-reactores avanzados en la depuración anaerobia de vertidos residuales de alta carga orgánica”. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz. ISBN: 84-7786-293-1.
- Pérez, M. (1993). Efecto de un tensioactivo aniónico comercial (LAS) en la degradación microbiológica de aguas residuales.
- Pérez, M., Romero García, L.I., Sales Márquez, D. (1997). Inmovilización de biomasa anaerobia termofílica en soportes porosos. *Ingeniería del Agua*, 4(3): 11-16.
- Pérez, M., Romero, L.I., Nebot, E., Sales, D. (1997). Thermophilic anaerobic degradation of distillery wastewater in continuous-flow fluidized bed bioreactors. *Biotechnology Progress*, 13(1): 33-38.
- Plan de Medio Ambiente de Andalucía: 2004 – 2010, aprobado el 14 de septiembre de 2004
- Plan Director Provincial de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos de la provincia de Cádiz, (1997), aprobado por el pleno de la Diputación de Cádiz el 29 de julio.

- PNIR 2008-2015, Plan Nacional Integrado de Residuos: 2008-2015, aprobado en Consejo de Gobierno el 26 de diciembre de 2008. Publicado en el BOE el 26 de febrero de 2009.
- Poggi-Varaldo H. M., Rodríguez-Vázquez R., Esparza-García F., Fernández-Villagomez G. (1997). "Inhibition of mesophilic solid substrate anaerobic by ammonia nitrogen". *Applied Microbiology and technology* 47, 284-291.
- Poggi-Varaldo H. M., Valdés L., Esparza-García F., Fernández-Villagomez G. (1997). "Solid Substrate anaerobic codigestion of paper mill sludge biosolids and municipal solid waste". *Water Science and technology* 35(2-3), 197-204.
- PSE-Probiogás, (2009). "Manual de Estado del Arte de la Codigestión Anaerobia de Residuos Ganaderos y Agroindustriales". Coordinadores: Universidad de Oviedo; Marañón Maison, Elena; Fernández Nava, Yolanda; Castrillón Peláez, Leonor. Versión nº 2
- Pullammanappallil P. C., Svoronos S. A., Chynoweth D. P., Lyberatos G. (1998). "Expert System for Control of Anaerobic Digesters", *Biotechnology and Bioengineering* 58(1), 13-22.
- Pullammanappallil, P. C., Chynoweth D. P., Lyberatos G., Svoronos. S. A. (2001). "Stable operation of anaerobic digestion under high concentrations of propionic acid." *Bioresource Technology*, 78(2), 165-169.
- Quiroga J.M., Álvarez-Gallego C. J. (2003). "Informe sobre residuos urbanos del Campo de Gibraltar", integrado dentro del 2º Informe del "Plan de Calidad ambiental del Campo de Gibraltar" de la Junta de Andalucía.
- Quiroga J.M., Sales D. (1991). "Degradation kinetics of surfactants". *Tenside Surfactants* 28(1), 27-30.
- Rajeshwari K.V., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V.V.N. (2000). "State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 135-156.
- Ramírez, L. (1989). "Depuración anaerobia termofílica de vertidos de destilerías vínicas en fases separadas". Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz.
- Raposo, F.; Borja, R.; Rincon, B.; Jimenez, A. M. (2008), "Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake". *Biomass and Bioenergy* 32(12), 1235-1244.

- Raposo, F.; de la Rubia, M. A.; Borja, R.; Alaiz, M.; Beltran, J.; Cavinato, C.; Clinckspoor, M.; Demirer, G.; Diamadopoulou, E.; Helmreich, B.; Jenicek, P.; Marti, N.; Mendez, R.; Noguerol, J.; Pereira, F.; Picard, S.; Torrijos, M.; (2009). "An interlaboratory study as useful tool for proficiency testing of chemical oxygen demand measurements using solid substrates and liquid samples with high suspended solid content". *Talanta*, 80(1), 329-337.
- Ratledge, C. (1991). "Microorganisms for lipids". *Acta Biotechnologica*, 11(5), 429-38.
- Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, BOE nº 25, de 29 de Enero de 2002.
- Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo sobre incineración de residuos, BOE nº 142, de 14 de junio de 2003.
- Resolución del Consejo de 24 de febrero de 1997 sobre una estrategia comunitaria de gestión de residuos, DO nº C 76 del 11 de marzo de 1997.
- Resolución del Parlamento 2009/C66E/05, de 12 de marzo de 2008, sobre la agricultura sostenible y el biogás.
- Reusser, S., Zelinka, G. (2004). Laboratory-scale comparison of anaerobic-digestion alternatives. *Water Environment Research* 76 (4), 360-379
- Riau Arenas, Víctor (2008). "Digestión anaerobia en fase secuencial de temperatura de lodos de EDAR para su valorización con fines agrarios". Trabajo fin de máster. Universidad de Cádiz.
- Riau V, de la Rubia MA, Pérez M. (2010). "Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain Class A biosolids. A discontinuous study". *Bioresource Technology* 101(1). 65-70.
- Riau V, de la Rubia MA, Pérez M. (2010). "Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: A semi-continuous study". *Bioresource Technology*, 101(8),: 2706-2712. ISSN: 0960-8524
- Rimkus R., Ryan J., Cook E. (1982). "Full scale thermophilic digestion at the west south-west sewage treatment works". Chicago (Illinois). *Journal Water. Control Federation* 54(11), 1447-1457.
- Rinzema A., Boone M., Van Knippenberg K., Lettinga, G. (1994). "Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion". *Water Environmental Research* 66, 40-49.

- Rodríguez Cano, R. (2001). "Biodegradabilidad anaerobia de residuos con alto contenido en materia grasa". Tesis de Licenciatura. Universidad de Cádiz.
- Rodríguez-Cano, R. (2003). "Utilización de tecnologías con inmovilización de biomasa para la depuración anaerobia de residuos acuo-oleosos". Tesis doctoral, Universidad de Cádiz.
- Rodríguez-Iglesias J., Castrillón L., Marañón E., Sastre H. (1998). "Solid-state anaerobic digestion of unsorted municipal solid waste in a pilot-plant scale digester". *Bioresource Technology* 63, 29-35.
- Rojas Oropeza M., Cabirol N., Ortega S., Castro Ortiz L. P, Loyola A. (2001). "Removal of faecal indicator organisms and parasites (faecal coliforms and helminth eggs) from municipal biologic sludge by anaerobic mesophilic and thermophilic digestion". *Water Science and Technology* 44(4), 97-101.
- Romero Aguilar, M^aÁngeles, (2008). "Pretratamientos Termoquímicos y biológicos aplicados a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) como acondicionamiento para la digestión anaerobia acidogénica". Trabajo de DEA. Universidad de Cádiz.
- Romero García, L.I. (1985). "Digestión anaerobia termofílica de vertidos de destilerías vinicas". Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz.
- Romero García, L.I. (1991). "Desarrollo de un modelo matemático general para los procesos fermentativos: cinética de la degradación anaerobia". Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz. ISBN, 84-7786-109-9.
- Romero García, L.I., Sales, D., Martínez de la Ossa, E., (1990). "Comparison of three practical processes for purifying wine distillery wastewaters". *Process Biochemistry International*. 93-96.
- Romero García, L.I., de la Rubia, M.A., Pérez, M. Sales, D. (2002) "Digestión anaerobia termofílica de lodos de EDAR". *Revista Técnica de Medio Ambiente RETEMA*, 90, 8-22
- Sakar, S., Yetilmezsoy, K., & Kocak, E. (2009). "Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment--a literature review". *Waste management & research: the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 27(1): 3-18.
- Salminen, Esa A.; Rintala, Jukka A. (2002). "Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading". *Water Research*, 36(13), 3175-3182.

- Sanjoy K. B., Richard, L.M., Vikas U., Mohammad R.H.(1995). Toxic effects of Cadmium on methanogenic systems. *Wat. Res.* 29, 2339-2345
- Sans C., Mata-Álvarez J., Cecchi F., Pavan P., Bassetti A. (1995). "Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions". *Bioresource Technology* 54(2), 105-110.
- Schink, A. (1997) "Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation". *Microb. Mol. Biol.* 61, 262-280.
- Schmit K. H., Ellis T. G. (2001). "Comparison of temperature-phased and two-phase anaerobic co-digestion of primary sludge and municipal solid waste". *Water Environment Research* 73(3), 314-321.
- SEBAC Homepage (2003). http://www.agen.ufl.edu/~sifontes/seba_sol.htm
- Shu-Guang Lu, Tsuyoshi Imai, Masao Ukita And Masahiko Sekine. (2007). "Start-up performances of dry anaerobic mesophilic and thermophilic digestions of organic solid wastes". *Journal of Environmental Sciences* Volume 19, Issue 4, 416-420
- Sinclair Knight. (1990): Review of Residential Waste Disposal Units: Preliminary Analysis and Interim Report. Report for Sydney Water. Sinclair Knight, Sydney, Australia.
- Smith, P.H.; Mah, R.A. (1966). "Kinetics of acetate metabolism drug sludge digestion" *Appl. Microbiol*, 14, 368-371
- Solera del Río, R. (1999). "Cuantificación de los microorganismos responsables de la degradación anaerobia. Aplicación al análisis del funcionamiento de reactores anaerobios". Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz. ISBN: 84-7786-579-5.
- Sosnowski, P; Wieczorek, A.; Ledakowicz, S. (2003). "Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes". *Advances in Environmental Research* 7(3), 609-616.
- Soto, M., Méndez, R. y Lema, J. M. (1993). "Methanogenic and non - methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set - up". *Water Research.* 27, 8, 1361 - 1376.
- Sparling R., Risbey D., Poggi-Varaldo H. M. (1997). "Hydrogen production from inhibited anaerobic composters". *International Journal of Hydrogen Energy* 22(6), 563-566.

- Speece, R.E., Boonyakitsombut, S., Kim, M., Azbar, N., Ursillo, P., (2006). "Overview of anaerobic treatment: Thermophilic and propionate implications". *Water Environment Research* 78 (5), 460-473
- Stafford, D. A. (1982). "The effect of mixing and volatile fatty acids concentrations on anaerobic digester performance". *Biomass*, 2, 43-45.
- Stronach, S. M., Rudd T., Lestes J. N. (1986). "Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment". Springer-verlag, 150-151.
- Stronach, S. M.; Rudd, T.; Lester, J. N. (1986) "Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment". *Biotechnology Monographs*, Vol. 2. 184
- Stroot, P. G.; Barrios-Perez, J. A.; Danalewich, J. R.; Sauer, K. D.; Schumacher, D. E.; Raskin, L.; Mackie, R. I.; White, B. A. (1996). "Start-up and performance of anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge under mixing and non-mixing conditions". *Proceedings - WEFTEC '96, Annual Conference & Exposition, 69th, Dallas, Oct. 5-9, 211-222.*
- Stroot, P. G.; McMahon, K. D.; Mackie, R. I.; Raskin, L. (2001). "Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-I. Digester performance". *Water Research* 35(7), 1804-1816.
- Sung S, Santha H. (2003). "Performance of temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) system treating dairy cattle wastes". *Water Research* 37(7): 1628-1636.
- Sung S., Liu T. (2001). "Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogenic". *Proc. 9th World Congress on anaerobic digestion I: Antwerp, Belgium, 401-407.*
- Syutsubo, K., Nagaya Y., Sakai S., Miya A., (2004). "Behaviour of cellulose-degrading bacteria in thermophilic anaerobic digestion process". *Proc X World congress on anaerobic digestion, Montreal (Canada).*
- Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S. (1994). "Gestión integral de residuos sólidos". Ed. MacGraw-Hill.
- Tchobanoglous, G. (1998). "Gestión integral de residuos sólidos", Ed.: McGraw-Hill, D.L. Madrid
- Traverso, P; Pavan, P; Bolzonella, D.; Innocenti, L.; Cecchi, F; Mata-Álvarez, J. (2001). "Acidogenic fermentation of source separated mixtures of vegetables and fruits wasted from supermarkets". *Biodegradation* 11(6), 407-414.

- Valcárcel, M.J. (1985). “Depuración de vertidos de destilería vinicas”. Tesis doctoral, Universidad de Cádiz.
- Valdez-Vazquez I, Rios-Leal E, Esparza-Garcia F, Cecchi F, Poggi-Valardo HM. (2005). “Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: Mesophilic versus thermophilic regime”. *International Journal of Hydrogen Energy* 30(13-14): 1383-1391.
- Valdez-Vazquez I, Sparling R, Risbey D, Rinderknecht-Seijas N, Poggi-Valardo HM. (2005). “Hydrogen generation via anaerobic fermentation of paper mill wastes”. *Bioresource Technology* 96(17): 1907.
- Valorga International, (2004). “Información extraída de la dirección de internet: www.valorgainternational.fr”.
- Van Lier J. B. (1993). “Digestión anaerobia termofílica: aspectos relacionados con la temperatura”. Proc. V Seminario de depuración anaerobia de aguas residuales, Valladolid.
- Van Lier J.B., Hulsbeek J., Stams A.J.M. and Lettinga G. (1993). “Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation”. *Bioresource Technology* 43, 227-235.
- Van Lier, J. B. (1996). “Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design”. 69(1), 1-14. ISSN: 0003-6072
- Vavilin V. A., Lokshina L. Y., Rytov S. V., Kotsyurbenko O. R., Nozhevnikova A. N. (1998). “Modelling low-temperature methane production from cattle manure by an acclimated microbial community”. *Bioresource Technology* 63(2), 159-171.
- Vavilin, V. A., Lokshina, L. Ya., Jokela, J. P., Rintala, J. A. (2004). “Modelling solid waste decomposition”. *Bioresource Technology* 94(1), 69-81.
- Vavilin, V., Shchelkanov M., Rytov S. (2002). “Effect of mass transfer on concentration wave propagation during anaerobic digestion of solid waste”. *Water Research* 36, 2405-2409.
- Vedrenne, F. Béline, F, Dabert, P and Bernet, N, (2008) “The effect of incubation conditions on the laboratory measurement of the methane producing capacity of livestock wastes”, *Bioresour. Technol.* 99, 146–155.
- Verrier, Dominique; Mortier, Beatrice; Albagnac, Guy. (1987). “Initial adhesion of methanogenic bacteria to polymers”. *Biotechnology Letters*, 9(10), 735-40.

- Viau, E., Peccia, J. (2009). "Survey of wastewater indicators and human pathogen genomes in biosolids produced by class A and class B stabilization treatments". *Applied and Environmental Microbiology* 75 (1), 164-174
- Viéitez E. R., Mosquera J., Ghosh S. (2000). "Kinetics of accelerated solid state fermentation of organic-rich municipal solid waste". *Water Science and Technology* 41(3), 231-238.
- Visser, A.; Gao, Y.; Lettinga, G. (1993). "Effects of pH on methanogenesis and sulfate reduction in thermophilic (55° C) UASB reactors". *Bioresource Technology*. 44(2), 113-121
- Walker L, Charles W, Cord-Ruwisch R. (2009). "Comparison of static, in-vessel composting of MSW with thermophilic anaerobic digestion and combinations of the two processes". *Bioresource Technology* 100(16): 3799-3807.
- Walker M, Banks CJ, Heaven S. (2009). "Development of a coarse membrane bioreactor for two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste". *Water Science and Technology*. p 729.
- Walker M, Banks CJ, Heaven S. (2009). "Two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste using a rotating drum mesh filter bioreactor and anaerobic filter". *Bioresource Technology* 100(18): 4121.
- Wang, Q., Noguchi, C.K., Koninobu, M., Yara, Y., Kakimoto, K., Ogawa, H.I., Kato, Y. (1997). "Influence of hydraulic retention time on anaerobic digestion of pretreated sludge". *Biotechnol. Techn.* 11(2): 105-108.
- Weemaes, M.; Grootaerd, H.; Simoens, F.; Huysmans, A.; Verstraete, W. (2000). "Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion". *Water Science and Technology*, 42(9), 175-178.
- Weiland, P. (2006). "Biomass Digestion in Agriculture: A successful pathway for Energy Production and Waste Treatment in Germany". *Engineering in Life Science*. 6 (3): 302-309.
- Welper, L.L., Sung, S., Dague, R.R., (1997). "Laboratory studies on the temperature-phased ASBR system". *Water Science and Technology* 36 (2-3), 295-302
- Wilson CA, Murthy SM, Fang Y, Novak JT. (2008). "The effect of temperature on the performance and stability of thermophilic anaerobic digestion". *Water Science and Technology*. p 297

- Wulfert, K.; Weiland, P. (1985). "Two-phase digestion of distillery slops using a fixed bed reactor for biomethanation". *Comm. Eur. Communities, Energy Biomass*, 562-566.
- Youn, Jong-Ho; Shin, Hang-Sik, (2005). "Comparative performance between temperature phased and conventional mesophilic two-phased processes in terms of anaerobically produced bioenergy from food waste". *Waste Manage Res*: 23: 32-38
- Zahedi Diaz, Soraya (2009). "Digestión anaerobia orientada a la producción de hidrógeno: puesta a punto de un protocolo de obtención de inóculo acidogénico". Trabajo fin de máster. Universidad de Cádiz.
- Zaplatilkova P., Jeníček P., Záborská J., Dohányos M. (2001). "Comparison of foaming potential in mesophilic and thermophilic anaerobic digesters". *Proc. 9th World Congress on anaerobic digestion II: Antwerp, Belgium*, 293-295.
- Zeeman G., Wiegant W.M., Koster-Treffer M.E., Lettinga G. (1985). "The influence of the total ammonia concentration of the thermophilic digestion of cow manure". *Agricultural Wastes* 14, 19-35.
- Zeeman, G., and Lettinga, G. (1999), "The role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level", *Water Sci. Technol.* 39 (5), 187-194.
- Zhang LG, Yin J, Liu L, Cui CW. (2008). Two-phase anaerobic digestion of pretreated waste activated sludge with a low organic content. *Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology* 40(12): 1941.
- Zhang T.Ch, Noike T. (1994). "Influence of retention time on reactor performance and bacterial trophic populations in anaerobic digestion processes". *Water. Research* 28(1), 27-36.
- Zhao, Chenxi; O-Thong, Sompong; Karakashev, Dimitar; Angelidaki, Irini; Lu, Wenjing; Wang, Hongtao, (2009). "High yield simultaneous hydrogen and ethanol production under extreme- thermophilic (70 °C) mixed culture environment". *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14). 5657-5665. ISSN: 0360-3199.
- Zhou, J., and Mavinic, D.S. (2003). "Pollution reduction at wastewater treatment facilities through thermophilic sludge digestion". *Water Science & Technology* Vol 48 No 3 pp 57-63.
- Zitomer, D.H., Johnson, C.C., Speece, R.E., (2008). "Metal stimulation and municipal digester thermophilic/mesophilic activity". *Journal of Environmental Engineering* 134 (1), 42-47

- Zoetemeyer, R. J.; Arnoldy, P.; Cohen, A.; Boelhouwer, C. (1982) "Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process". *Water Research*, 16(3), 313-321.
- Zoetemeyer, R. J.; Matthijssen, A. J. C. M.; Cohen, A.; Boelhouwer, C. (1982). "Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process". *Water Research*. 16(5), 633-9.
- Zoetemeyer, R. J.; Matthijssen, A. J. C. M.; Van den Heuvel, J. C.; Cohen, A.; Boelhouwer, C. (1982) "Anaerobic acidification of glucose in an upflow reactor". *Biomass*, 2(3), 187-99.
- Zupan i G.D. and Roš, M. (2003). "Heat and energy requirements in thermophilic anaerobic sludge digestion", *Renewable Energy* 28 (14), 2255–2267.

