



POLITÉCNICA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid
Tel.: 91 336 3060
info.industriales@upm.es

www.industriales.upm.es



Mario Rial Axpe

05 TRABAJO FIN DE GRADO

INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

PUESTA A PUNTO DE UN BIORREACTOR EN CONTINUO PARA BIOMETANIZACIÓN DE RESIDUOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

JULIO 2017

Mario Rial Axpe

DIRECTOR DEL TRABAJO FIN DE GRADO:

**María del Mar de la Fuente
Adolfo Narros Sierra**

TRABAJO FIN DE GRADO PARA
LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
GRADUADO EN INGENIERÍA EN
QUÍMICA



POLITÉCNICA

Agradecimientos:

En primer lugar, quería iniciar los agradecimientos nombrando a mi familia y a mi Tata por darme el apoyo necesario y educarme de la forma que lo han hecho para poder llegar hasta aquí y por inculcarme la cultura del esfuerzo y la superación. Puesto que sin esas cualidades no habría podido haber logrado realizar el proyecto.

Asimismo, me gustaría agradecer a mis compañeros de laboratorio Alba Recio, Javier Salinas y Sandra Reyes dado que en numerosas ocasiones hemos tenido que compartir recursos y sin ese intercambio de recursos el proyecto no podría haber sido posible. También quiero agradecer la inestimable colaboración de Héctor Caño y Carlos Sánchez, los cuáles siempre estaban dispuestos a echar una mano cuando algo fallaba, necesitaba comprender algún suceso ocurrido en la planta o me enseñaban a cómo manejar los equipos. Mención especial quiero hacer de Marisol López, la técnica de laboratorio asignada a la planta, cuya aportación al trabajo ha sido muy destacable pues permitía que hubiera una supervisión mayor de la planta a lo largo del día sin que yo mismo tuviera que estar presente.

De igual modo quiero agradecer a mis tutores Don Adolfo Narros y Doña María del Mar de la Fuente, por en primer lugar confiar en mí para la realización del proyecto, así como por su tiempo, preocupación, esfuerzo y recomendaciones.

Finalmente, a mis compañeros de Grado, que siempre echaban una mano con alguna cosa relacionada con la planta o infundiendo ánimos, cómo es el caso de Javier Salinas compañero de fatigas y luchas en el laboratorio. En especial, este agradecimiento es para Marta Ramos y Piedad María que siempre que necesitaba apoyo y consejo estaban ahí para dármelo.

Entre los agradecimientos institucionales se destaca los fondos del plan nacional “Integración Sostenible de Procesos de Captura y Valorización de Dióxido de Carbono” que han permitido la construcción de la planta piloto.

Resumen

El Trabajo de Fin de Grado que se desarrolla en este documento ha tenido como principal objetivo la puesta a punto de uno de los biorreactores de digestión anaerobia, pertenecientes a la planta piloto ubicada en el laboratorio de Química II, para la biometanización de residuos sólidos urbanos. El proceso de puesta a punto del digestor fue realizando utilizando como sustrato azúcar de mesa. La biometanización es una de las más interesantes técnicas para gestionar la F.O.R.M (Fracción Orgánica de los Residuos Municipales) dado que en primer lugar reduce su volumen y en segundo lugar se obtiene un biogás con unas interesantes cualidades energéticas y un digesto susceptible de ser utilizado como abono. Es de vital importancia el tratamiento de la F.O.R.M dado que la UE limita la cantidad que puede ser depositada en vertedero, por lo que si se reduce el volumen de la misma y se pueden obtener productos aprovechables de ella se consigue un doble beneficio a un problema que a corto plazo puede aumentar en gravedad.

Antes de comenzar la realización de los ensayos se debía realizar todo el proceso de calibraciones y comprobación de la instalación asociado a la primera puesta en operación del digestor. Se calibraron las unidades de dosificación y medida del biogás, así como el caudalímetro de bola utilizado en la calibración de la unidad de medida. El proceso de calibración se desarrolló de manera secuencial, en primer lugar se procedió a realizar la calibración de la unidad de dosificación empleando como fluido de pruebas agua destilada, la primera calibración se correspondía con un funcionamiento continuo, posteriormente se decidió realizar una calibración con funcionamiento en régimen discontinuo pues se había calculado que el régimen de flujo correcto para el tiempo de residencia requerido se alcanzaba con ese tipo de régimen de operación. Tras la calibración de la unidad de dosificación se procedió a realizar la calibración del caudalímetro de bola paso previo a la calibración del caudalímetro de la planta piloto. Habiéndose realizado la calibración de todo el sistema se comenzaron a realizar las comprobaciones sobre la estanqueidad del sistema para detectar posibles fugas. Una vez realizado este proceso en repetidas ocasiones se procedió a realizar la primera carga del reactor e iniciar así el Ensayo 0, no sin antes de realizar la calibración de los pH-metros.

El inicio del Ensayo 0 comenzó con dificultades pues la bomba peristáltica no podía funcionar con el régimen previsto, y se decidió que funcionará en régimen continuo a revoluciones mínimas. Asimismo, durante el proceso de carga y arranque del biorreactor se descompensaron las ramas del caudalímetro y se compensaron de forma manual, sin embargo, en el interior del caudalímetro las ramas no quedaron correctamente ajustadas y durante gran parte del ensayo el caudalímetro no registró producción de biogás a causa de este motivo. Finalmente, esta incidencia fue advertida y solucionada, y el sistema comenzó a funcionar de manera plena. Al poco tiempo de solventar este problema se decidió dar por terminado el Ensayo 0 y comenzar el Ensayo 1 que aprovecharía la carga de lodos realizada en el Ensayo 0. Exceptuando la incidencia con el caudalímetro, el sistema evolucionó de forma adecuada y satisfactoria, permaneció estable en términos de pH, siempre estuvo en las cercanías de la neutralidad y la composición evolucionaba favorablemente enriqueciéndose en metano.

Debido a que durante el Ensayo 0 no se realizaron perturbaciones debido al problema acaecido con la unidad de medida, al inicio del Ensayo 1 se decidió aumentar la cantidad de sustrato introducida por litro de alimentación preparada, y se realizaron sucesivos aumentos durante el ensayo. Esto provocó una caída del pH motivada por una mayor generación de ácidos grasos volátiles, esta caída se mantuvo casi imparable, hasta que se decidió cambiar

el sistema de tamponamiento, que se basaba en aniones hidrogeno fosfatos y aniones fosfato, por un sistema basado en bicarbonato sódico. Con el cambio de tampón se observó una notable mejoría en términos de pH, se consiguió que volviera a un valor estable de 6,7. Sin embargo, al poco de que el pH se estabilizara se observó que la bomba de dosificación fallaba, no tenía fuerza suficiente para impulsar el fluido a su través de la manera adecuada, por lo que se tuvo que cambiar la bomba peristáltica. En lo referido a la composición, se observó que durante los primeros días del ensayo el biogás evolucionaba hacia un enriquecimiento en metano, desafortunadamente esa tendencia comenzó a desaparecer mientras comenzaba a aumentar la cantidad de dióxido de carbono presente en el biogás. Este problema se vio aumentado al cambiar el tampón empleado dado que el bicarbonato que entraba en el digestor se descomponía liberando más dióxido de carbono. Finalmente, en los últimos estadios del ensayo, los microorganismos metanogénicos se inhibieron por completo quedando demostrado por el aumento paulatino de la concentración de hidrógeno en el biogás. En términos de producción se puede decir que el ensayo nunca consiguió mantener una producción estable y sostenida en el tiempo, la producción sufría constantes oscilaciones y en el tramo final registró un considerable incremento ligado a la mayor producción de hidrógeno.

Tras la finalización del ensayo 1, se procedió a realizar la operación de vaciado del reactor para acometer la parada técnica. La parada técnica consistió en una recalibración de las unidades de la planta y la instrumentación de la misma. Este proceso se prolongó durante una semana y tras la culminación del mismo comenzó el Ensayo 2.

El Ensayo 2 fue sin lugar a dudas el mejor en cuanto a estabilidad se refiere, pudiéndose afirmar que se alcanzó el estado estacionario, durante la duración del mismo el pH se consiguió mantener estable, consiguiendo incluso que se acercara a valores cercanos a la neutralidad (en el proceso de arranque el pH cayó hasta un valor de 6,7 y posteriormente fue paulatinamente aumentando hasta un valor de 6,9). En términos de producción, ésta se mantuvo gran parte de la duración del ensayo estable en torno a 500 mL/día, sin embargo, se registró un período de 11 días en los cuáles sufrió oscilaciones debidas a perturbaciones a las que se sometió al sistema. Por el contrario, la composición del biogás permaneció siempre bastante estable, la composición estaba determinada por una alta cantidad de dióxido de carbono, en torno al 65-70% y una cantidad de metano de entorno a un 30-35%.

Finalmente, sobre la realización global del proyecto se puede decir que ha cumplido con los objetivos planteados a su inicio, pues se ha conseguido finalmente desarrollar una operación estable y sostenida en el tiempo, asimismo se ha conseguido conocer el funcionamiento de la planta, qué problemas pueden surgir y cuáles son los procedimientos para solucionarlos. Asimismo, la realización del proyecto ha servido para que el alumno adquiriera una mayor capacidad de decisión en cuánto al manejo y operación de una instalación, en tanto en cuánto era necesario tomar decisiones sobre la preparación de la alimentación en función de los datos proporcionados por el software de control. De igual modo se debe hacer mención que durante toda la realización del proyecto se han seguido las medidas de seguridad pertinentes para operar en el laboratorio.

Palabras Clave

Biorreactor, planta piloto, biogás, metano, anaerobio, microorganismos, sustrato.

Códigos UNESCO:

330290 Ingeniería Bioquímica

330303 Procesos Químicos

330807 Eliminación de Residuos

332205 Fuentes no Convencionales de Energía

Índice

Agradecimientos:	1
Resumen:	2
I. Introducción:	7
II. Estado del Arte:	9
1. Procesos de tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos:	9
a) Reciclaje de los residuos: ^[3]	9
b) Valorización de los residuos: ^[3]	10
2. Fundamento teórico de la digestión anaerobia: ^[8]	16
A. Fases de la digestión anaerobia: ^[8]	18
B. Tóxicos e inhibidores de la actividad metabólica de las bacterias: ^[8]	21
C. Parámetros de operación de la digestión anaerobia ^[8]	28
3. Aprovechamiento de los recursos generados en la digestión anaerobia: biogás y digesto. ^[10]	30
A. Aprovechamiento energético del biogás: ^[10]	30
B. Purificación del biogás: ^[10]	32
C. Aprovechamiento del digesto	33
III. Objetivos	34
IV. Metodología Experimental:	35
1. Montaje:	35
2. Muestreo y análisis:	43
3. Parada técnica, procedimiento de limpieza y procedimiento de puesta en servicio:...	51
V. Resultados y discusión:	55
1. Ensayo 0:	55
2. Ensayo 1:	63
3. Ensayo 2:	79
4. Cuadro resumen de resultados más destacados de los ensayos:	94
5. Evaluación de impactos:	94
VI. Conclusiones:	96
VII. Líneas Futuras:	99
Bibliografía:	101
Planificación temporal y Presupuesto	102
1. Planta piloto e instrumentación asociada a su funcionamiento:	104
2. Materiales	105
3. Productos y reactivos ^[13]	106

4. Personal:	107
5. Coste de servicios auxiliares:	107
6. Presupuesto total:	107
Índice de Figuras	108
Índice de Tablas.....	110
Acrónimos	111
Glosario	112
Anexos.....	114
1. Anexos Ensayo 0:	114
2. Anexos Ensayo 1:	114
3. Anexos Ensayo 2:	117

I. Introducción:

La realización de este proyecto estaba encaminada a realizar la puesta a punto de la planta piloto instalada en el laboratorio de Química II de la ETSII. Esta planta piloto tiene como objetivo permitir un estudio más profundo del proceso de la digestión anaerobia como técnica de eliminación de residuos. Para realizar dicha puesta a punto y debido a la complejidad inherente del proceso de digestión anaerobia, se utilizaban disoluciones de azúcar de mesa de distinta concentración como sustrato a degradar por las poblaciones microbianas.

La planta ha sido diseñada siguiendo una serie de criterios específicos obtenidos tras años de investigación y realizaciones de experimentos realizados por los profesores del departamento, así como por alumnos que realizaron Proyectos de Fin de Carrera o Trabajos Fin de Grado. Este trabajo está en línea con los dos trabajos anteriores realizados sobre la digestión anaerobia, pues es una etapa más en la profundización del conocimiento de este proceso. El primer trabajo fue realizado por el alumno David Andrés Fernández y fue la primera aproximación al proceso, se realizó a una escala de laboratorio y mediante un sistema de producción por lotes. A la finalización de este estudio, y con las conclusiones extraídas del mismo se procedió a realizar un nuevo proyecto, realizado por el alumno Pablo Doménech Martínez. La sustancial diferencia con el proyecto primigenio de David residió en que se realizó en continuo. Con la información recopilada durante la realización de estos dos proyectos y con la existente y recopilada en bibliografía se acometió el proceso de diseño y encargo de una instalación de mayor tamaño, una planta piloto compuesta por dos biodigestores y con un sistema PLC encargado del control de la planta y de la recopilación de datos del proceso.



Figura 1: Vista general de toda la instalación de la planta piloto

El proceso de monitorización y control ha podido ser realizado con mayor comodidad que en los dos proyectos anteriormente citados gracias a la unidad de control, que permitía tomar datos de manera continua a intervalos de tiempo prefijados. La unidad

de control permitía registrar datos de pH y temperatura en el interior del digestor así como caudal producido y acumulado durante un ensayo. Sin embargo, seguían existiendo tareas que requerían la presencia del alumno como la medida del pH del efluente, el análisis del biogás, la preparación de la alimentación o el cambio de colector de efluentes. Asimismo, la incorporación de la técnica Marisol López Martín va a permitir ampliar las labores que se pueden realizar relacionadas con la planta, como por ejemplo el análisis de muestras de efluente en el cromatógrafo de gases para determinación de AGV.

La realización de este proyecto a parte de profundizar en el propio conocimiento del proceso de digestión, ha permitido conocer en mayor profundidad el funcionamiento de la planta piloto, los inconvenientes que presenta y la forma de solucionarlos. Así mismo ha permitido establecer protocolos de actuación para la realización de operaciones básicas de mantenimiento, como el vaciado, la limpieza y la carga posterior.

De igual modo, para la realización de este experimento, en ocasiones se requería tomar decisiones que afectaban a la preparación de la alimentación (como pH, cantidad de alimentación, concentración de azúcar o nutriente) y era indispensable actuar de manera eficaz para evitar que el sistema se desestabilizara dado que posee una gran inercia.

II. Estado del Arte:

1. Procesos de tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos:

Se definen como Residuos Sólidos Urbanos todos aquellos que se generan en los núcleos urbanos procedentes de la actividad doméstica, comercial y de servicios y los residuos procedentes de la limpieza de calles y acondicionamiento de parques y jardines ^[1].

Actualmente los RSU que generan los núcleos urbanos son un acuciante problema debido a los problemas medioambientales que puede acarrear un tratamiento negligente, así como las ingentes cantidades que ocupan los RSU que no se les aplica ninguna otra técnica aparte de la deposición en vertedero. Se deben tener en cuenta que sólo en la Comunidad de Madrid durante el año 2013 se recogieron 2.783.847 toneladas de RSU, ^[2] y toda esa mas debe ser gestionada adecuadamente, hay diversas técnicas que tratan de paliar el problema del volumen ocupado por dichos residuos, estas técnicas son las valorizaciones energéticas o materiales de los RSU. A continuación, se van a presentar las distintas técnicas que actualmente se emplean para la gestión de residuos. Actualmente existen dos grandes vertientes de gestión de residuos (excluyendo los procesos de recogida, y sólo refiriéndose a procesos de tratamiento), dichos procesos son el reciclaje y la valorización (tanto material como energética), dentro de la valorización existen técnicas biológicas y térmicas.

a) Reciclaje de los residuos: ^[3]

El reciclaje constituye a día de hoy la principal técnica de valorización material de los residuos, gran parte de los residuos se componen de materiales que pueden ser reutilizados por ejemplo el vidrio de las botellas, el papel y el cartón, los metales férricos y los metales no férricos (aluminio). También es cierto que los materiales plásticos pueden ser reciclados mediante un proceso de despolimerización para ser reincorporados posteriormente al ciclo de producción de polímeros plásticos para crear nuevas sustancias o ser precursores de otros compuestos carbonosos como el petróleo sintético. Si bien es cierto que la despolimerización no es la única vía, puesto que, si el material lo permite, puede ser fundido y moldeado para crear nuevos productos comerciales.

El vidrio que es recogido separadamente puede ser enviado a las plantas de fabricación para ser refundido y fabricar nuevas botellas tantas veces como se quiera. El aluminio que no es recogido de manera selectiva, sino que se obtiene en los centros de clasificación de RSU dónde se separan los distintos componentes de los residuos, puede ser reciclado de una manera similar al vidrio, al igual que otros metales férricos y no férricos.

Por otro lado, el cartón y el papel son recogidos separadamente, pero pueden someterse un número limitado de veces a procesos de reciclaje, debido a que se deterioran a medida que sufren sucesivos procesos de reciclaje.

b) Valorización de los residuos: [3]

En esta sección se abordan las técnicas más utilizadas actualmente para la valorización de los residuos a excepción de la digestión anaerobia que será tratada en la sección posterior a esta.

- **Técnicas biológicas:**

- A. Compostaje:**

El compostaje o digestión aerobia es una técnica que favorece la proliferación de microorganismos que degraden la materia orgánica presente en la fracción orgánica de los RSU. Los microorganismos aerobios requieren de humedad y agua para llevar a cabo su cometido. Como productos finales de esta técnica se obtienen el compost, gases como el dióxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles (COV) y lixiviados (restos de agua con gases disueltos, materia en suspensión, y compuestos orgánicos).

Las principales ventajas de este tratamiento son la reducción del volumen de los residuos tratados, así mismo permite obtener un producto que puede utilizarse como fertilizante en la agricultura, aunque es un producto limitado a producción y consumo locales debido a que su bajo valor imposibilita que sea transportado pues inviabilizaría la producción. (COMPOST COGERSA comercializado a 25,38 €/tonelada) ^[15]. De igual modo otro importante aspecto a tener en cuenta es que permite la higienización de los residuos, es decir, eliminación de patógenos y larvas de insectos. Como principal inconveniente destacan los malos olores generados en el proceso, así como las ingentes cantidades de espacio requeridas para llevar a cabo los tratamientos.

Los principales parámetros que son cruciales para el exitoso rendimiento de la operación descrita son:

- **Tamaño de partícula:** los resultados óptimos se obtienen cuando la fracción a compostar presenta un tamaño de partícula de entre 15-30 mm.
- **Relación carbono/nitrógeno (C/N):** la relación óptima se encuentra en rangos de 25-50 por unidad de masa de residuo, a relaciones más bajas la cantidad de amoníaco emitido comienza a ser notable y se corre el riesgo de inhibir la actividad de los microorganismos. Con relaciones más altas que 50 es posible que el nitrógeno se convierta en un nutriente limitante, disminuyendo el rendimiento de la operación
- **Humedad:** para favorecer la actividad microbiana se requieren valores de humedad de en torno al 40-50%.
- **Temperatura:** la temperatura debe mantenerse en el rango termófilo (55-60°C), aunque no es conveniente que supere el límite superior, pues a 66°C comienza a inhibirse la actividad biológica causada por una incipiente pasteurización.
- **pH:** al igual que en la digestión anaerobia, el pH debe permanecer en las inmediaciones de la neutralidad, no debiendo bajar de 6,5 ni subir por encima de 8. Entre los efectos de una subida del pH por encima de 8 se encuentra la pérdida de nitrógeno en forma de amoníaco.

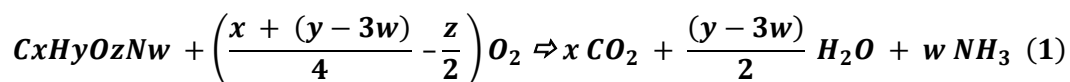
- **Oxígeno:** Se requiere que haya un aporte de oxígeno, este aporte se puede calcular a nivel teórico mediante los coeficientes estequiométricos de la reacción de compostaje. Para que el oxígeno se distribuya uniformemente a través de todo el seno del material es necesario realizar operaciones de volteo que también permiten evitar la formación de costras.

Existen diferentes tipos de sistemas para llevar a cabo la digestión aerobia, pueden ser expuestos al ambiente o en sistemas cerrados. Los sistemas expuestos al ambiente son las pilas estáticas o las hileras volteadas y los sistemas cerrados son los túneles de compostaje. La figura 2 muestra el sistema de pila de compostaje.



Figura 2: pila de compostaje [4]

La reacción que tiene lugar en el compostaje es:



El diagrama de bloques de la operación es mostrado en la figura 3:

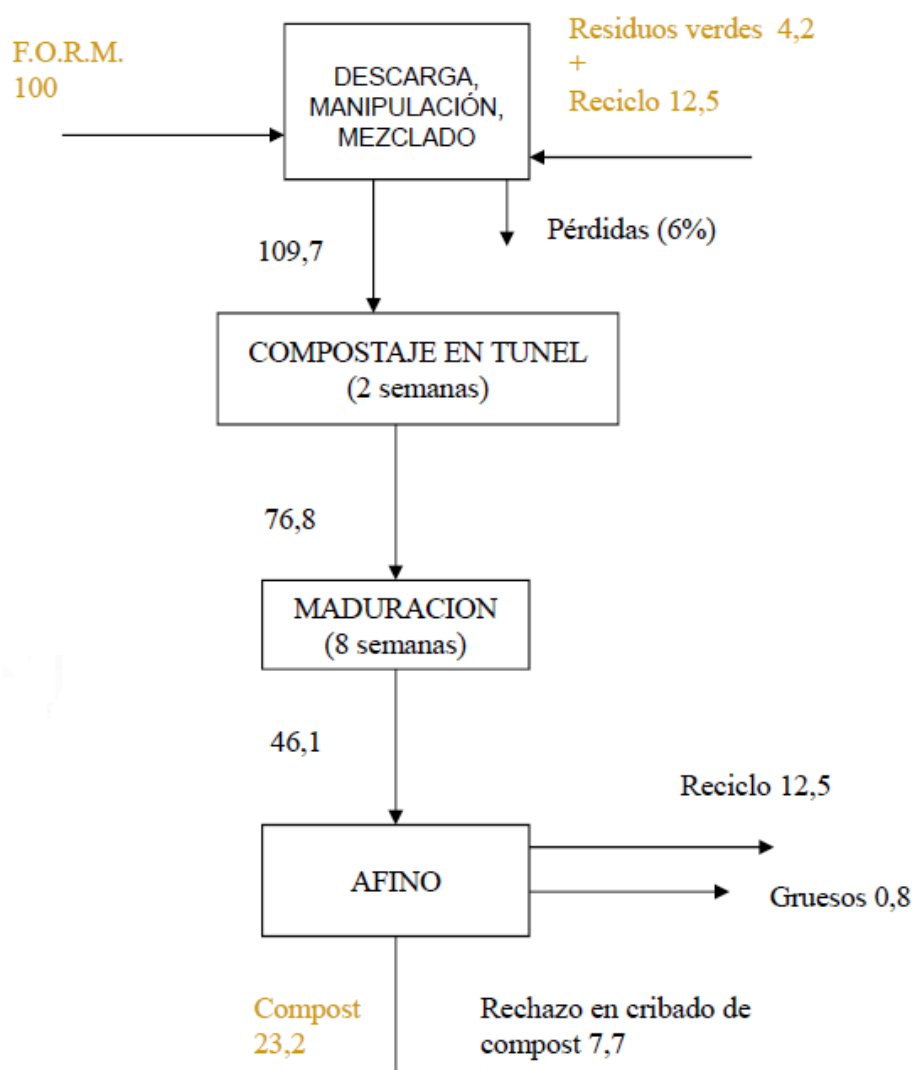


Figura 3: Diagrama de bloques de la operación de compostaje [4]

B. Vermicompostaje:

El vermicompostaje es una técnica similar al compostaje clásico, la única diferencia es que en esta técnica se emplean como organismos encargados de la biodegradación lombrices.

• Métodos Térmicos:

A. Incineración:

La incineración es un tratamiento térmico de los residuos en los que se les somete a una oxidación completa con oxígeno u aire empleando normalmente un exceso del comburente que puede llegar a ser del orden del 50%. El proceso de incineración puede ser llevado a cabo con recuperación o sin recuperación de energía sin embargo lo más común actualmente es que se lleve a cabo con recuperación de energía para tratar de sacar el máximo partido a la operación, puesto que requiere de una gran cantidad de equipos para la depuración de gases procedentes de la combustión de los RSU. Como productos de esta operación se obtiene gases de combustión cuyo calor puede ser aprovechado para obtención de energía eléctrica, escorias y cenizas, partículas y una gran cantidad de gases que deben ser tratados previamente a su salida a la atmósfera.

Actualmente entre los grandes beneficios que presenta esta técnica de valorización, se encuentra la reducción del volumen de los RSU y el aprovechamiento energético de las capacidades caloríficas de los mismos ya sea para la generación de electricidad o calor. El principal inconveniente de esta operación es la gran cantidad de gases y sustancias generadas que son nocivas para la salud humana como los furanos y dioxinas, lo que conlleva que para que estas plantas puedan operar en los países UE requieren una gran cantidad de equipos para la depuración de efluentes gaseosos para cumplir con los VLE (Valores Límite de Emisión) fijados por cada comunidad autónoma.

Actualmente existen dos grandes tipos de sistemas para la incineración de RSU:

- **Incineradoras de combustión en masa:** en ellas el material a incinerar no ha sido tratado previamente para tratar de eliminar la mayor cantidad de materiales no combustibles o que puedan perjudicar el equipo. Estos sistemas requieren de una gran robustez dado que no hay una clasificación previa del material y asimismo su rendimiento es muy variable dado que depende de la composición de los RSU que llegan que al no ser pre-tratados pueden tener composiciones variables.
- **Incineradoras de CDR (Combustibles Derivados de los Residuos):** la principal diferencia con las incineradoras en masa es que los residuos son clasificados previamente a la entrada en el equipo con lo que se consiguen diversos objetivos: en primer lugar, el rendimiento de la operación es mayor debido a que los residuos introducidos son aptos para la combustión, también se reducen la cantidad de gases y sustancias nocivas eliminadas, de igual modo se produce la recuperación de sustancias como metales y plásticos. Finalmente, este tipo de incineradoras presenta un control de la operación significativamente más sencillo. Como principal inconveniente es la necesidad de poseer un sistema de clasificación de RSU en las cercanías de la planta. La figura 4 muestra un esquema de una planta incineradora con producción de energía eléctrica y depuración de efluentes gaseosos situada en el Parque Tecnológico de Valdemingómez.

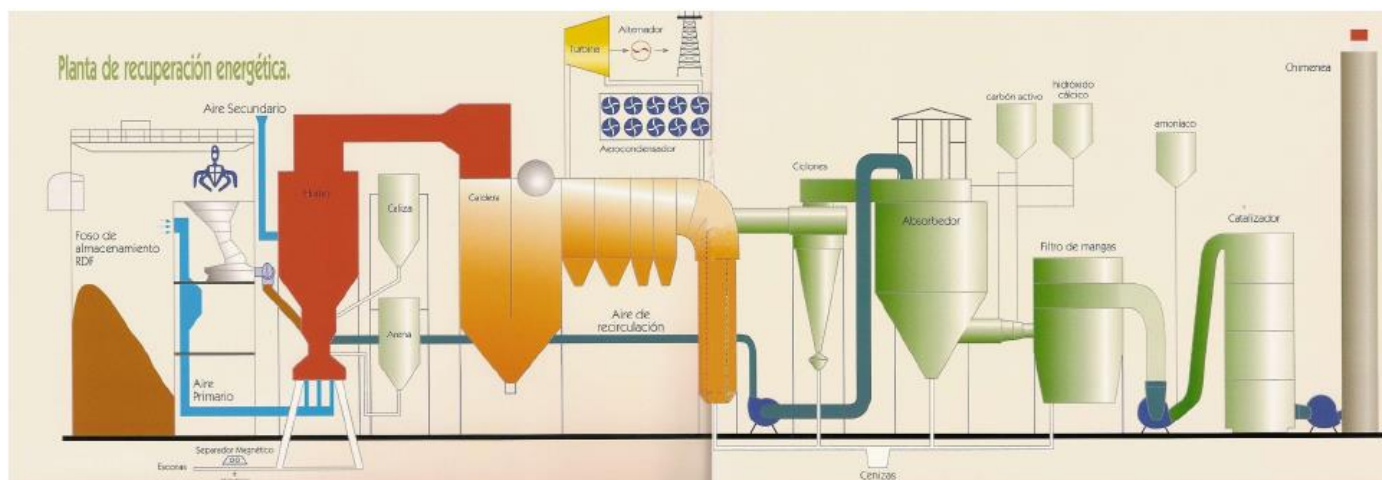


Figura 4: Esquema de la planta incineradora de Las Lomas (Parque Tecnológico de Valdemingómez-Madrid) [4]

Para la recuperación de energía en estos procesos existen dos vertientes: en primer lugar, se pueden utilizar cámaras de combustión con pantalla de agua (consiste en

que las cámaras poseen un enjambre de tubos que contienen agua, la cual absorbe el calor y sirve para generar vapor que alimente las turbinas o simplemente generar agua caliente). La otra técnica es el empleo de calderas de recuperación de calor de los gases calientes de combustión. Asimismo, existen dos tipos de esquemas para las cámaras de incineración, las parrillas y el lecho fluidizado, siendo éstas últimas las mejores en términos de rendimiento y formación de escorias.

B. Pirólisis:

Este método consiste en la descomposición térmica de los residuos. Se produce a temperaturas superiores a 400 °C y en ausencia de oxígeno. Esta técnica permite la recuperación de energía y materia. Los gases calientes (hidrógeno, óxidos de carbono) producidos son aprovechados para la generación de vapor para la generación de energía eléctrica, y en cuanto a la recuperación de materia se consiguen como productos hidrocarburos líquidos y coque.

Al igual que en la incineración se requiere la depuración de los gases de salida del proceso, sin embargo, permite una recuperación material y energética, obteniéndose productos que pueden ser comercializados y/o utilizados en la propia planta. A diferencia de la reacción requiere de combustible auxiliar para mantener la temperatura y proceder al craqueo térmico de los residuos.

La figura 5, muestra una posible configuración esquemática de un sistema de pirólisis, en donde se aprecian el horno de pirólisis, la turbina encargada de obtener la energía eléctrica y los sistemas de depuración de gases para cumplir con la legislación en cuanto a VLE se refiere.

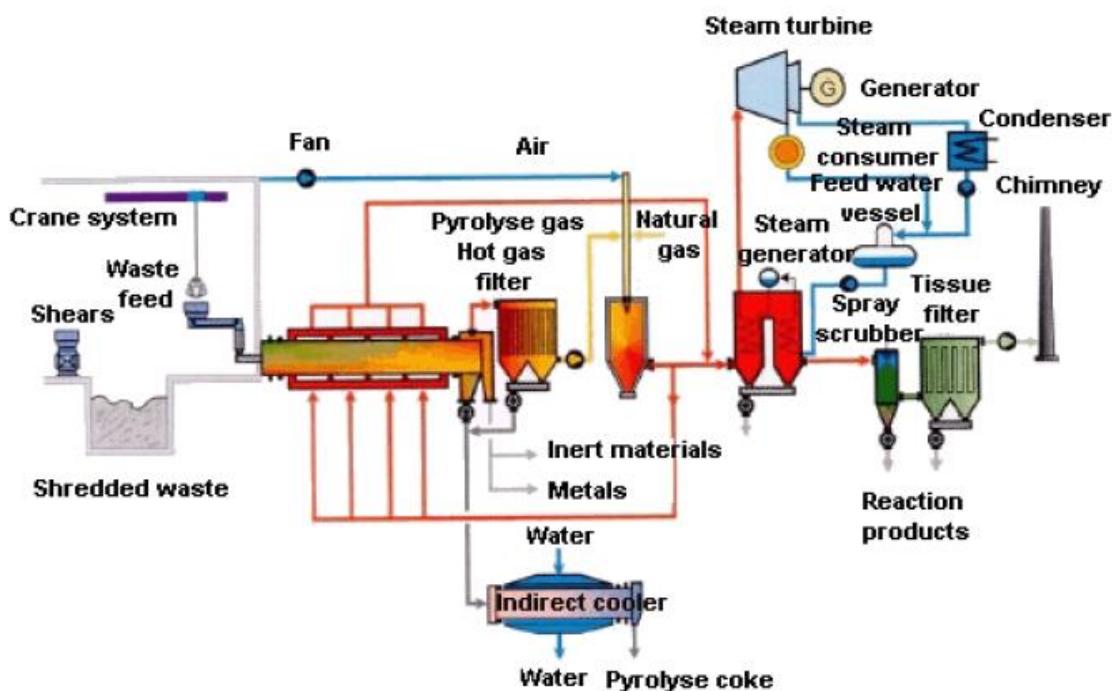


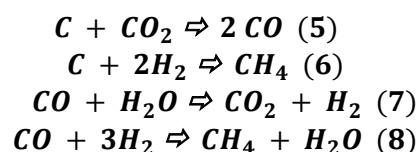
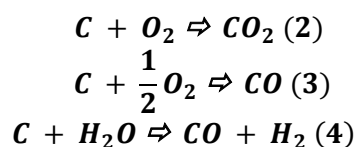
Figura 5: Esquema de la pirólisis ^[4]

C. Gasificación:

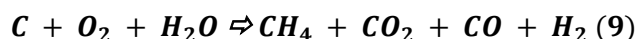
La gasificación es un proceso de oxidación parcial con déficit de oxígeno, que permite la recuperación de energía o materia, pero que al igual que las técnicas anteriormente descritas requiere de la depuración de los gases.

Como principales atractivos esta técnica presenta la recuperación de materia, pues a partir de los RSU se pueden obtener gas de síntesis (mezcla de gases que contiene CH_4 , CO_2 , CO y H_2), utilizado como materia prima en la industria química para la síntesis de productos como el metanol y sus derivados o el amoníaco y sus derivados. También estos gases pueden ser utilizados como combustible o en la generación de electricidad. La principal desventaja de este proceso es el difícil control de la operación debido a que se requiere un conocimiento preciso de la composición de la materia que se somete a este proceso.

Son múltiples las reacciones que se llevan a cabo en este proceso:



Algunas de ellas son exotérmicas y otras son endotérmicas, sin embargo, en conjunto el proceso es exotérmico. Todas las reacciones expuestas anteriormente se pueden combinar en una única reacción, que es:



Al igual que en las incineradoras existen diversos tipos de equipos que son capaces de llevar a cabo esta compleja, aunque interesante técnica, las principales diferencias entre ambos estriba en la disposición del flujo del agente gasificante (vapor de agua, oxígeno), en paralelo o en contracorriente, y en el tipo de lecho, fijo o fluidificado. En la figura 6 se muestran dos esquemas de gasificación en lecho fijo, uno en contracorriente y otro en paralelo.

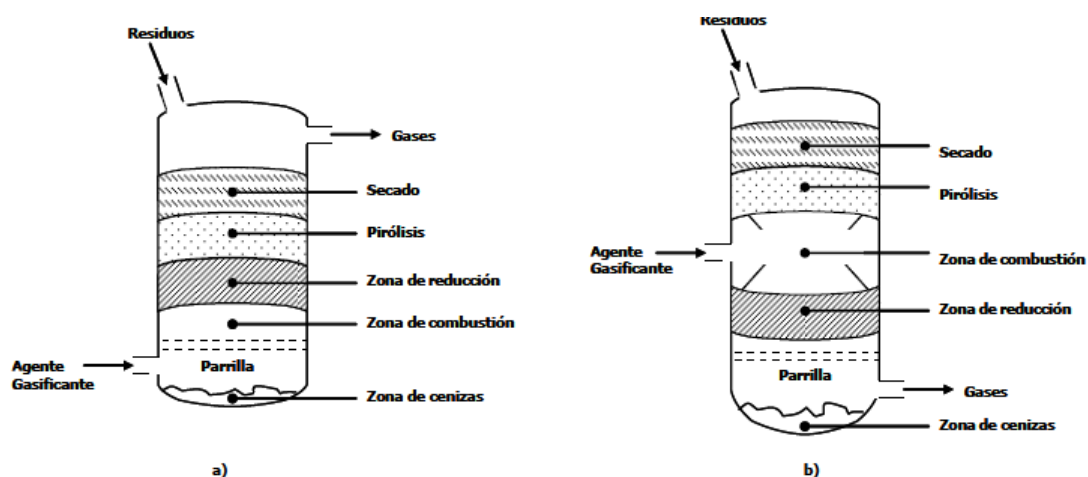


Figura 6: Esquemas de gasificación en lecho fijo. a) flujo contracorriente y b) flujo paralelo ^[4]

D. Plasma: ^[5]

El plasma es un estado de la materia, que es alcanzado cuando a ésta se la somete a altas temperaturas del orden de los 5.000 °C en presencia de un agente formador de

plasma que generalmente suelen ser gases que a esas temperaturas quedan cargados eléctricamente y responden a fuerzas electromagnéticas.

Esta técnica actualmente es poco empleada, pero presenta unos potenciales usos muy interesantes. Es en realidad una gasificación sólo que, a unas temperaturas significativamente mayores, a una temperatura de entre 5.000 y 10.000 °C. En líneas generales, es una técnica muy similar a la gasificación y obtiene gas de síntesis que puede ser utilizado como materia prima en la industria química o como combustible, aunque además permite obtener elementos para construcción, tales como ladrillos o baldosas. Estos elementos son obtenidos puesto que los RSU introducidos a esas temperaturas quedan vitrificados formando agradados resistentes de apariencia rocosa.

Otro de los aspectos más positivos de esta técnica es la alta capacidad de gestionar residuos de distinta procedencia. Gracias a la severidad de las condiciones de operación puede tratar residuos urbanos, militares, industriales y peligrosos. Por el contrario, su principal inconveniente es el coste asociado a esta técnica pues la única forma de conseguir tales temperaturas es empleando ingentes cantidades de energía eléctrica, asimismo se requieren unos materiales especiales para los equipos empleados que resistan esas temperaturas. Asimismo, otro coste asociado es el del agente precursor del plasma anteriormente mencionado. La figura 7 muestra el diagrama de flujo y energía de una instalación con quemador de plasma PEM (Plasma Enhanced Melter)

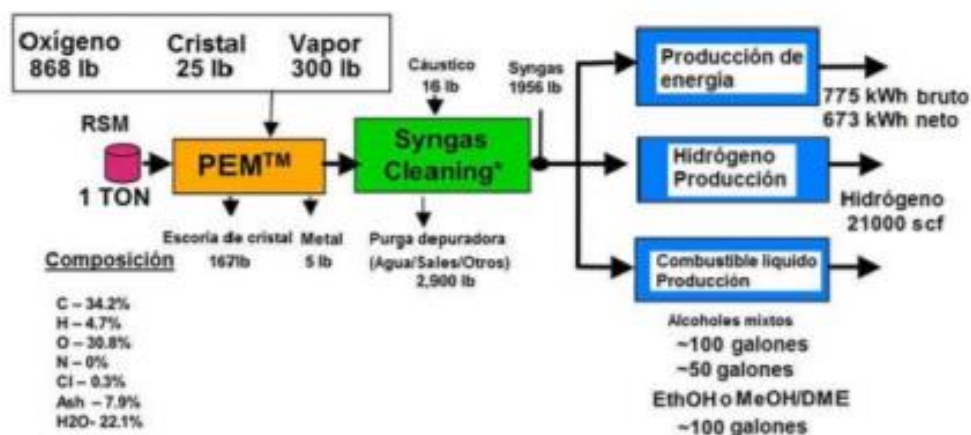


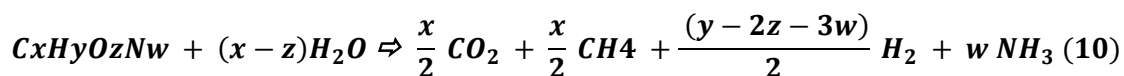
Figura 7: Diagrama de flujo y energía de una instalación PEM (Plasma Enhanced Melter) [5]

2. Fundamento teórico de la digestión anaerobia: [8]

En esta sección se va a proceder a desarrollar el fundamento teórico de la digestión anaerobia, técnica de valorización de RSU entorno a la que gira el desarrollo de este proyecto.

La digestión anaerobia al igual que el compostaje y el vermicompostaje es una técnica biológica de eliminación de la fracción orgánica de los RSU, la esencial diferencia con respecto a la digestión aerobia o compostaje es las condiciones anaerobias del proceso, que posibilita la proliferación de microorganismos capaces de transformar la materia orgánica en biogás que se compone primordialmente de dióxido de carbono y

metano. El proceso de transformación de la materia orgánica no sólo genera el biogás como producto utilizable, genera además un digesto que puede ser compostado y ser empleado como abono. Realizando una simplificación del proceso, se puede decir que se ajusta a la siguiente reacción química:



Esta simplificación utiliza la hipótesis por la cual se asume que el carbono transformado se reparte al 50% para dar dióxido de carbono y metano. Las principales ventajas de esta técnica son la valorización del biogás y el digesto, asimismo requieren pocas necesidades de espacio dado que los digestores son construidos verticalmente, como muestra la figura 8.



Figura 8: digestores anaerobios en construcción en Tel Aviv Israel [6]

Existen diversos tipos de digestores en función del tipo de régimen de flujo de la alimentación (continuo o discontinuo) o su disposición vertical u horizontal, si presentan recirculación o no, e incluso existen sistemas con dos etapas. Sin embargo, estas subcategorías mencionadas anteriormente pueden enmarcarse en otras dos que responden a si el digestor presenta o no retención de biomasa, que se muestran en la figura 9 y 10.

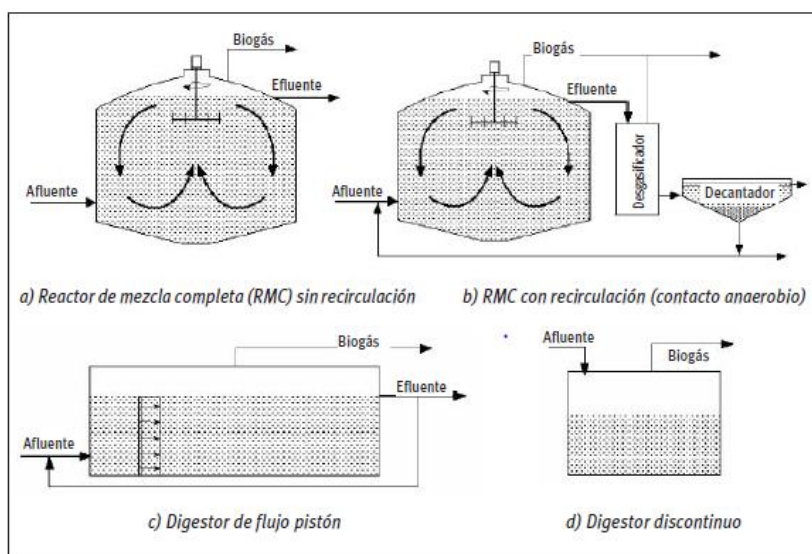


Figura 9: digestores sin retención de biomasa [7]

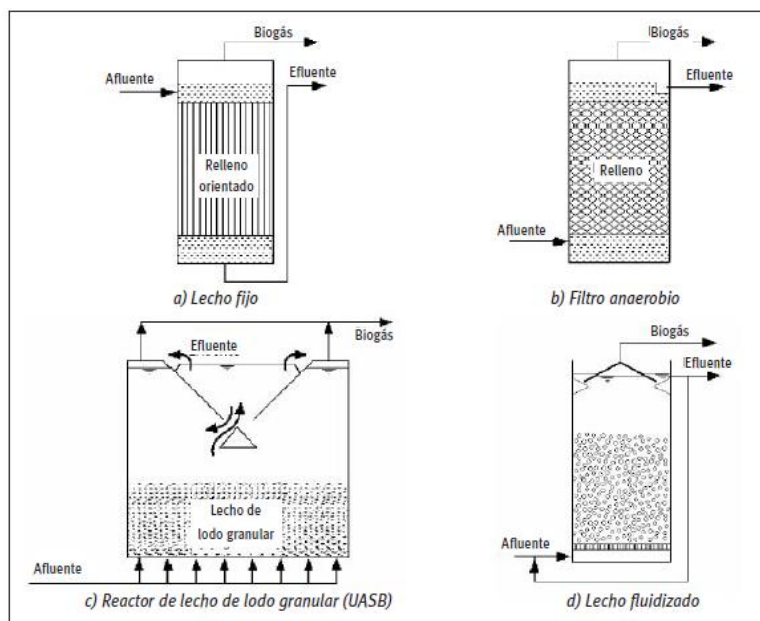


Figura 10: digestores con retención de biomasa [7]

Al igual que existen diversos tipos de digestores, existen varias formas de digestión. En concreto existen dos formas de digestión anaerobia, la fermentación húmeda y la seca, ambas requieren una alta cantidad de agua. En la fermentación húmeda, existen una baja concentración sólidos en suspensión, menor al 10%; por el contrario, en la fermentación seca dicha cantidad asciende hasta ser menor que el 25%.

A continuación, se van a presentar los parámetros que es necesario controlar para el funcionamiento correcto de la operación, también se presentarán los inhibidores potenciales de la operación y arruinarlo por completo y finalmente las fases del sistema.

A. Fases de la digestión anaerobia: [8]

La digestión anaerobia consta de cuatro fases principales ligadas por relaciones de tipo sintrófico. La figura 11 muestra las rutas metabólicas y las poblaciones de microorganismos que utilizan cada una de ellas

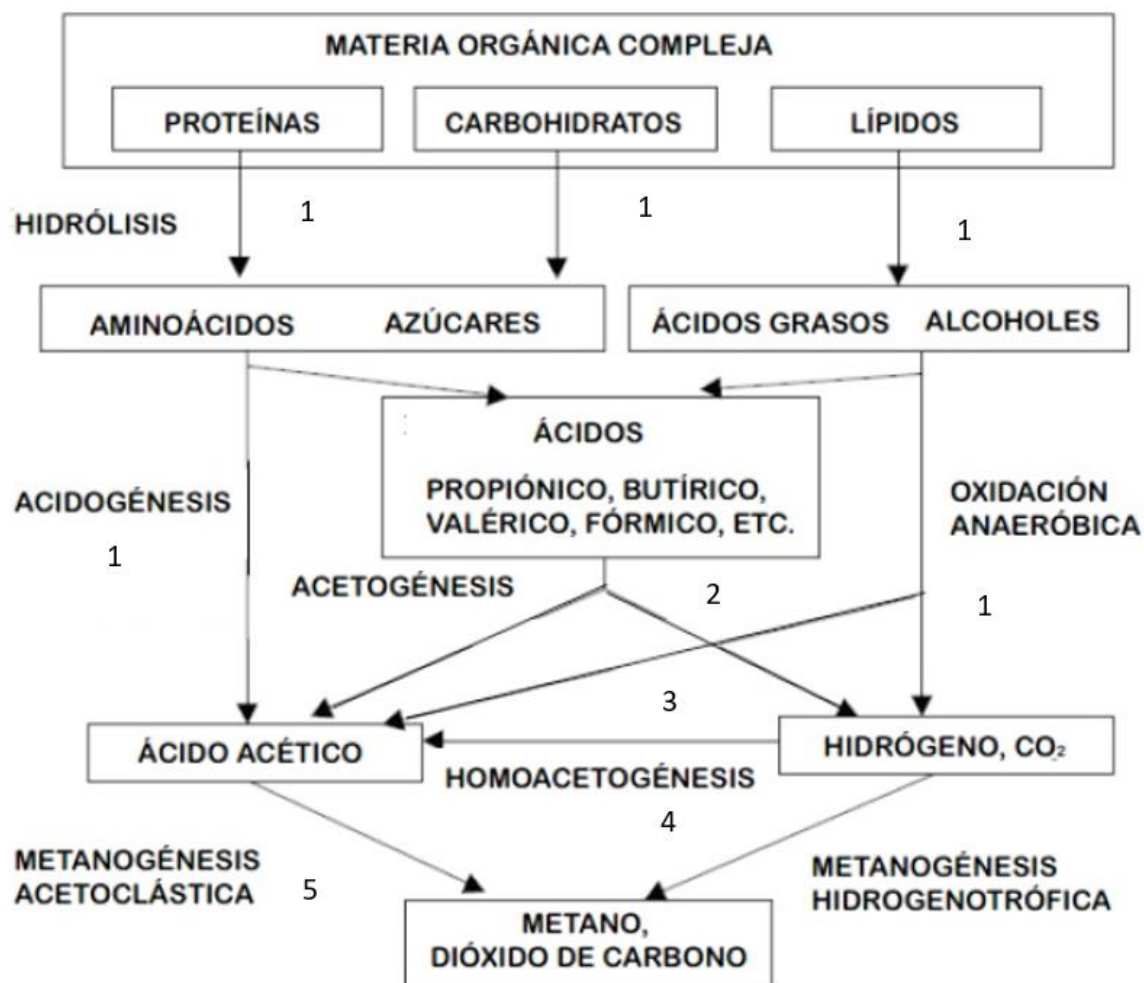


Figura 11: Fases de la digestión anaerobia y poblaciones microbianas, 1) bacterias hidrolíticas acidogénicas; 2) bacterias acetogénicas; 3) bacterias homoacetogénicas; 4) arqueas metanógenicas hidrogenotróficas; 5) arqueas metanogénicas acetoclásticas (adaptado de Pavlosthathis y Giraldo Gómez, 1991) [8]

➤ Hidrólisis:

La hidrólisis es la etapa en que la materia orgánica, cuya composición es demasiado compleja para una asimilación directa de las bacterias, es descompuesta en fracciones asimilables gracias a la acción de enzimas extracelulares que son excretadas por las bacterias fermentativas. La hidrólisis es una etapa rápida y en los digestores en los que se trate un alto contenido en sólidos será la etapa limitante de la velocidad. Asimismo, la velocidad y el rendimiento de esta operación vendrá determinado por factores como el pH, la temperatura, el tipo de materia orgánica, el tamaño de partícula de dicha materia y la concentración de biomasa hidrolítica.

La degradación de cada tipo de compuesto es llevada cabo por diferentes enzimas, que se presentan a continuación:

- **Azúcares:** hidrolizados por amilasas y gluco-amilasas a glucosa.
- **Proteínas:** hidrolizadas por proteasas a proteosomas, peptonas, péptidos y aminoácidos.

- **Lípidos:** hidrolizados por lipasas a ácidos grasos de cadena larga, glicerol o galactosa.

➤ **Acidogénesis:**

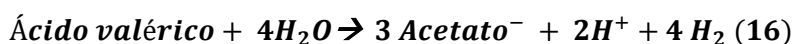
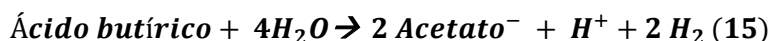
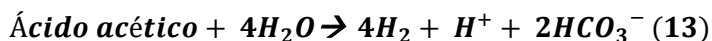
Durante esta fase, las moléculas orgánicas solubles son fermentadas por microorganismos fermentativos, dando lugar a compuestos de bajo peso molecular, la mayoría de ellos son ácidos orgánicos que como consecuencia inmediata ocasionan la bajada del pH. Algunos de los compuestos originados en esta fase son: ácido láctico, etanol, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acético, ácido fórmico e hidrógeno.

Algunos de los microorganismos encargados de realizar esta fase, tienen una actividad condicionada por una baja presencia de hidrógeno. Estas bacterias se ven estimuladas cuando las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas se encuentran en buenas condiciones, pues éstas consumen hidrógeno estimulando a los microorganismos fermentativos.

➤ **Acetogénesis:**

En esta fase, las bacterias acetogénicas sintróficas son encargadas de transformar los productos obtenidos en la etapa acidogénica en acetato a partir de dos rutas metabólicas diferentes.

- **Deshidrogenación acetogénica:** producen acetato a partir de la fermentación de AGV, lactato, propionato y alcoholes.



Las ecuaciones 14, 15 y 16, contienen las reacciones para sintetizar acetato según la ruta de deshidrogenación acetogénica.

- **Hidrogenación acetogénica:** obtienen acetato a partir de hidrógeno y dióxido de carbono. La ruta de hidrogenación acetogénica es mostrada en la ecuación 15.

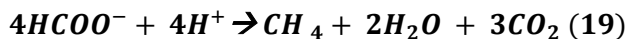


➤ **Metanogénesis:**

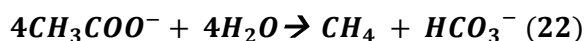
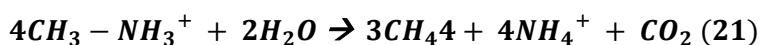
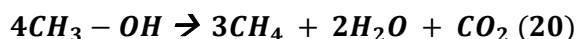
La metanogénesis es la etapa final de la digestión anaerobia, en ella las arqueas metanogénicas son las encargadas de transformar los productos de las etapas

anteriores en metano. Existen dos grandes grupos de arqueas metanogénicas, ambas producen metano, pero los sustratos de partida son diferentes.

- **Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas:** utilizan, hidrógeno, dióxido de carbono y ácido fórmico para sintetizar metano.



- **Arqueas metanogénicas acetoclásticas:** consumen acetato, metanol y algunas metilaminas para dar lugar a metano.



B. Tóxicos e inhibidores de la actividad metabólica de las bacterias: [8]

Existen una serie de especies químicas que pueden inhibir el proceso, algunas de ellas son producidas por el propio sistema y otras son aportadas artificialmente debido a que en pequeñas concentraciones actúan como micronutrientes y son beneficiosas para la digestión anaerobia.

➤ Metales ligeros:

Los metales ligeros como el sodio, potasio, magnesio, calcio o aluminio son esenciales como micronutrientes para las bacterias, pero una alta concentración de éstos en el reactor puede ser inhibitoria o incluso tóxica, dado que una excesiva acumulación de sales en el reactor conduce a la deshidratación de las células por la presión osmótica [9]. De los cinco cationes anteriormente citados, el sodio, potasio, magnesio y calcio suelen estar presentes en el influente de los digestores, ser añadidos como parte de compuestos para el ajuste del pH. [9]

- **Sodio:** este elemento es beneficio para el crecimiento bacteriano en concentraciones de entre 100-200 mg/L [8]. Por otro lado, diversos autores indican que la concentración de inhibición media se sitúa entre 5,6-53 g/L [8].
- **Potasio:** concentraciones menores de 400 mg/L son beneficiosas para la evolución de la operación. Por otro lado, concentraciones próximas a 39,0 g/L conducen a una excesiva entrada de iones potasio en la célula, inhibiendo el potencial de membrana de la misma [9].
- **Calcio:** es un metal imprescindible para el crecimiento de organismos metanogénicos, sin embargo, concentraciones anormalmente altas (>8000 mg/L) provocan la precipitación de carbonatos y fosfatos de calcio y reducen la actividad metanogénica [8].

- **Magnesio:** Según la bibliografía consultada, en un reactor UASB a 55°C, la concentración de magnesio debe oscilar entre 12-243 mg/L para un óptimo funcionamiento del reactor. ^[8]
- **Aluminio:** Según la bibliografía las arqueas metanogénicas pueden tolerar concentraciones de aluminio de hasta 250 mg/L. ^[8]

Los efectos de toxicidad mejoran cuando los microorganismos son sometidos a un proceso de adaptación, ^[8].

➤ **Metales pesados:**

Los metales pesados al igual que los ligeros son requeridos por el sistema en forma de micronutrientes pues son parte esencial de enzimas y cofactores enzimáticos. Asimismo, al igual que en el caso de los metales ligeros, elevadas concentraciones tienen un efecto perjudicial sobre el sistema. Sin embargo, no existe un criterio común para ordenar en sentido creciente o decreciente la toxicidad de los metales pesados, diversos autores proponen diferentes ordenaciones.

Takashima y Speece (1989) ^[8] proponen el siguiente orden de toxicidad para 10 cepas distintas de arqueas metanogénicas:

Fe>>Zn>>Ni>Co=Mo>Cu

Por otro lado, Muller y Steiner (1992) ^[8] proponen la siguiente secuencia para la inhibición de la digestión anaerobia de fangos:

Ni>Cu>Cd>Cr>Pb

La tabla 1 que muestra las concentraciones a la que determinados metales pesados deben estar en el reactor y a las que son tóxicas (Deublein y Steinhauser, 2011) ^[8].

➤ **Nitrógeno amoniacal:**

El amonio y las formas nitrogenadas amoniacales se generan en el proceso por la degradación metabólica de las proteínas, y el nitrógeno amoniacal hasta concentraciones de 200 mg N-NH₄, es considerado un agente necesario y beneficioso para el proceso ^[8].

Sin embargo, concentraciones superiores a la dada anteriormente pueden ser perjudiciales para el proceso, a continuación, en la tabla 2 se muestra un resumen de los trabajos sobre inhibición por nitrógeno amoniacal. Los criterios inhibitorios mostrados en la tabla 2 ^[8] son:

- (1) Ausencia de metano.
- (2) Reducción de un porcentaje fijo de actividad o producción.
- (3) Comienzo de la reducción de actividad

Tabla 1: concentraciones de toxicidad por Deublein y Steinhauser, 2011 [8]

Metal	Mínima cantidad requerida como traza (mg/L)	Concentración la que empieza la inhibición como ion libre (mg/L)	Concentración la que empieza la inhibición como carbonato (mg/L)	Toxicidad, microorganismos adaptados (mg/L)
Cr	0,005-50	28-300	530	500
Ni	0,005-50	10-300	-	30-100
Cu	Requerido por bacterias acetogénicas	40-300	170	170-300
Zn	Requerido por bacterias acetogénicas	400	160	250-600
Cd	-	70-600	180	20-600
Pb	0,02-200	8-340	-	340
Co	0,03-0,06	-	-	-
Mo	0,05-0,05	-	-	-
Mn	0,05-50	1500	-	-
Se	0,008	-	-	-

Tabla 2: resumen trabajos de inhibición por nitrógeno amoniacal [8]

Autor	Sustrato	Temperatura (°C)	Configuración de los reactores	Aclimatación previa	Concentración inhibitoria	Criterio de inhibición
Kroeker (1979)	Purines de cerdo	35°C	Discontinuo	Sí	7 g N-NH ₄ /L	(1)
Van Velsen (1979)	Lodos EDAR	30°C	Discontinuo	Sí	5 g N-NH ₄ /L	(1)
	Purines de cerdo	30°C	Discontinuo	Sí	3,1 g N-NH ₄ /L	(1)
Braun (1981)	Purines de cerdo	37°C	Tanque agitado	Sí	150 mg N-NH ₄ /L (pH 6,5-7,5)	(1)
De Baere (1984)	Etanol y acético	30-35°C	Lecho filtrante	No	11,8 g N-NH ₄ /L	(2) 50% actividad metanogénica
Zeeman (1985)	Estiércol vacuno	50°C	Tanque agitado	No	3 g N-NH ₄ /L	(1)
Hashimoto (1986)	Estiércol vacuno	35°C	Discontinuo	No	2,5 g N-NH ₄ /L	(3)
		55°C	Discontinuo	Sí	0,2 g N-NH ₄ /L	(3)
		55°C	Discontinuo	No	0,15 g N-NH ₄ /L	(3)
Koster (1988)	Extracto patata	30°C	Tanque agitado	Sí	16 g N-NH ₄ /L	(1)
Hendriksen (1991)	Medio sintético	35°C	Discontinuo	No	6 g N-NH ₄ /L	(2) 50% actividad metanogénica
Angelidaki (1993a)	Estiércol	55°C	Discontinuo	Sí	6 g N-NH ₄ /L	(2) 73% actividad metanogénica acetogénica y 56% actividad metanogénica utilizado H ₂
Angelidaki (1994)	Estiércol vacuno	40-64°C	Tanque agitado	Sí	4 g N-NH ₄ /L (40-55°C)	(3)
					2,5 g N-NH ₄ /L (55-64°C)	(2) 50% actividad metanogénica

Tabla 2: resumen trabajos de inhibición por nitrógeno amoniacal [8]

Autor	Sustrato	Temperatura (°C)	Configuración de los reactores	Aclimatación previa	Concentración inhibitoria	Criterio de inhibición
Borja (1996)	Estiércol	55°C	UASB	Sí	7 g N-NH ₄ /L	(2) 72% actividad metanogénica acetogénica y 56% actividad metanogénica utilizando H ₂
Krylova (1997)	Estiércol avícola	35°C	Discontinuo	No	2,8 g N-NH ₄ /L	(2) 80% actividad metanogénica
Poggi-Varido (1997)	RSU y lodos de EDAR	35°C	Tanque agitado	No	2,8 g N-NH ₄ /L	(1)
Lay (1997)	Residuo alimentario	37°C	Discontinuo	No	4 g N-NH ₄ /L	(2) 50% actividad metanogénica acetoclástica
				Sí	5,6 g N-NH ₄ /L	(2) 50% actividad metanogénica acetoclástica
Lay (1998)	Lodos EDAR	37°C	Discontinuo	No	5,9 g N-NH ₄ /L	(1)
Chamy (1998)	Residuos piscifactoría	37°C	Discontinuo	No	3,5 g N-NH ₄ /L	(1)
Hansen (1998)	Purines de cerdo	37°C	Tanque agitado	No	6 g N-NH ₄ /L	(2) 37% actividad metanogénica
		45°C	Tanque agitado	No	6 g N-NH ₄ /L	(2) 53% actividad metanogénica
		55°C	Tanque agitado	No	6 g N-NH ₄ /L	(2) 78% actividad metanogénica
		60°C	Tanque agitado	No	6 g N-NH ₄ /L	(2) 93% actividad metanogénica
Sung (2003)	Agua residual sintética	55°C	Tanque agitado	No	5-6 g N-NH ₄ /L	(2) 57% actividad metanogénica

➤ **Sulfuros:**

Las necesidades de azufre para la digestión anaerobia se sitúan en valores de elemento traza, siendo una proporción teórica aceptable 1-6,5 veces los requerimientos de nitrógeno ^[8]. El azufre contenido en los sustratos es degradado a sulfatos y posteriormente a sulfuros por bacterias sulfato reductoras. La concentración de estos compuestos en el digestor puede tener efectos adversos. La tabla 3 ^[8] muestra un resumen de los distintos trabajos realizados en este campo, de manera análoga la tabla 2. Los criterios de inhibición son los mismos que utilizados en la tabla 2.

- (1) Ausencia de metano.
- (2) Reducción de un porcentaje fijo de actividad o producción.
- (3) Comienzo de la reducción de actividad

➤ **AGV:**

Los AGV son parte esencial del proceso de digestión anaerobia, proceden de las primeras etapas de degradación metabólica del sustrato, y son empleados para la consecución del metano componente fundamental del biogás. Son pues unos indicadores del estado del sistema pues indican si éste funciona adecuadamente, pues en caso contrario, una desestabilización de alguna de las poblaciones microbianas implicadas en el proceso propiciará una acumulación de AGV en el digestor, disminuyendo el pH.

La concentración de AGV en un reactor estable debe situarse en torno a los 500 mg/L, sin embargo, algunos autores destacan que, si se tiene un adecuado sistema de control del pH, la inhibición no se alcanza hasta los 5 g/L. y se han descrito procesos estables con concentraciones de 13 g/L. ^[8]

➤ **Oxígeno:** ^[8]

El proceso de la digestión anaerobia es un proceso como su nombre indica en estricta ausencia de oxígeno, la mayor o menor incidencia de la exposición a este tóxico dependerá de si los microorganismos presentes son anaerobios estrictos o son microorganismos facultativos, en el caso de las arqueas metanogénicas son microorganismos anaerobios estrictos, por lo que cualquier exposición será perjudicial para éstas. Una exposición puede mostrar efectos a largo plazo aun cuando el sistema se haya recuperado de dicha exposición. En contraposición a lo anterior algunos autores ^[8] afirman que la aireación controlada puede mejorar las etapas de hidrólisis de la digestión de sustratos como carbohidratos o proteínas u oxidar los sulfuros formados y reducir el contenido de H₂S en el biogás.

Tabla 3: resumen trabajos de inhibición por sulfuros [8]

Autor	Sustrato/Tipo de cultivo	Temperatura (°C)	pH	S total (mg S/L)	Sulfuro protonado (mg H ₂ S/L)	Criterio de inhibición
Kroiss (1983)	Acetato/Suspendido	30°C	7,0-7,4	160	50	(2) 50% actividad metanogénica
Karhadkar (1987)	Aguas residuales/ Suspendido	37°C	7,0-7,2	390	130	(2) 50% actividad metanogénica
Oleszkiewicz (1989)	Acetato/Suspendido	35°C	6,5-7,4	295	125	(2) 50% actividad metanogénica
	Acetato/Suspendido	35°C	7,7-7,9	1060	100	(2) 50% actividad metanogénica
McCartney (1993)	Lactato/Suspendido	35°C	7,0	250	100	(2) 50% actividad metanogénica
	Lactato/Suspendido	35°C	8,0	1630	100	(2) 50% actividad metanogénica
	Acetato y propionato/ Suspendido	35°C	7,0-7,2	145-195	60-65	(1)
Parkin (1990)	Acetato y propionato/ Suspendido	35°C	7,0	150-200	60-75	(3) Con biomasa adaptada
Mailacheruvu (1993)	Propionato/Biofilm	35°C	7,4	1000	200	(3) Con biomasa adaptada
	Acetato/Biofilm	35°C	7,2	400	125	(2) 50% actividad metanogénica
	Acetato/Granular	30°C	6,4-7,2	676	250	(2) 50% actividad metanogénica
Koster (1986)	Acetato/Granular	30°C	7,8-8,0	1045	90	(2) 50% actividad metanogénica

C. Parámetros de operación de la digestión anaerobia ^[8]

➤ Temperatura:

La temperatura es una variable esencial en este proceso, dado que según sea está permite la proliferación de un género u otro de bacterias, según cuál sea el rango de temperatura óptimo para las mismas, en consecuencia, unas distintas poblaciones microbianas conducirán a otras rutas de metabolización originado distintas composiciones de biogás o alterando la velocidad de producción de éste. La temperatura de operación influye también en la solubilidad de los gases, de las sales, en las constantes cinéticas de reacciones químicas de equilibrio, etc.

Existen diferentes rangos de temperatura a la que es posible realizar los procesos de digestión anaerobia:

- **Psicrófilo (5-20°C):** en este rango de temperatura es poco conveniente trabajar dado la baja tasa de crecimiento de los microorganismos que obliga a trabajar con grandes reactores que posibiliten altos tiempos de residencia para degradar sustratos complejos.
- **Mesófilo (30-40°C):** como la temperatura es más alta con respecto al primer caso se consigue un aumento de la producción de biogás debida al incremento de la velocidad de asimilación.
- **Termófilo (50-60°C):** al ser la temperatura mayor que en los procesos mesófilos, este tipo de digestiones se desarrollan con mayor rapidez, además si se trabaja con tiempos de retención superiores a 23 horas y con temperaturas mayores a 55°C no se requieren tratamientos posteriores de higienización del digesto.

Por tanto, los mejores rangos de operación, son el mesófilo y el termófilo; cada uno presente ventajas e inconvenientes, por ejemplo, en el rango termófilo disminuye la solubilidad de los gases H_2S y O_2 , sin embargo, sustancias como el amonio se vuelven más tóxicas en este rango de temperaturas, llegando incluso algunos autores ^[8] a asegurar que los digestores que operan en rango mesófilo son más estables que los que operan en el rango termófilo.

En cualquier caso, la temperatura debe permanecer lo más constante posible pues una ligera variación (2°C, por ejemplo) puede ocasionar el desequilibrio del sistema al alterar las velocidades de producción y utilización de los sustratos.

➤ pH ^[8]:

El pH es una variable crítica del sistema, que condicionará el devenir del mismo pues las diferentes poblaciones microbianas tienen unos pH óptimos de existencia. Se tiene el convencimiento que el pH de los digestores debe permanecer en las inmediaciones de la neutralidad, entre 6,5 y 7,5. Asimismo se sabe que la evolución del pH en el interior del digestor puede verse afectada por la acumulación de AGV (disminuye el pH), de igual modo la evolución de esta variable afectará a los equilibrios químicos existentes en el sistema.

Seguidamente, se va a proceder a comentar los pH óptimos de las distintas poblaciones microbianas:

- **Bacterias hidrolíticas:** las bacterias hidrolíticas operan adecuadamente a pH entre 7,2 y 7,4.
- **Bacterias acidogénicas:** pH óptimo entre 5,5 y 6,5
- **Bacterias acetogénicas:** pH óptimo entre 7 y 7,2
- **Arqueas metanogénicas:** pH óptimo entre 6,5 y 7,5. A pesar de tener un rango óptimo de 1 punto, los organismos metanogénicos son muy sensibles a variaciones repentinas de pH, producidos en muchos casos por sobrecarga orgánica de los digestores (se generan grandes cantidades de AGV que las arqueas no pueden asimilar y comienza a bajar el pH).

El pH también ejerce una fuerte influencia en la concentración de AGV, la alcalinidad del sistema, la concentración de amonio y la de dióxido de carbono. Los AGV podrán encontrarse en forma hidrolizada o no en función del pH del reactor; el amonio libre presente en el reactor puede causar la inhibición del proceso al aumentar de manera sostenida el pH con lo que se aumenta la concentración de amonio. Asimismo, la calidad del biogás en términos de cantidad de dióxido de carbono estará íntimamente ligada al pH, ya que, a pH bajo, el dióxido de carbono se disuelve en el agua formando ácido carbónico, mientras que a pH básico el dióxido se encuentra disuelto en formas de bicarbonato y carbonato para pH entre 6,6 y 11,3 y pH superior a 13 respectivamente.

➤ **Nutrientes** ^[8]:

Los microorganismos anaerobios requieren una serie de nutrientes para el correcto funcionamiento de sus metabolismos, en función de la cantidad requerida de dichos nutrientes se clasifican como macronutrientes y micronutrientes, si hay carencia de alguno de ellos el proceso no se realizará con los resultados esperados. Debe destacarse que las necesidades de nutrientes que precisan los microorganismos anaerobios son significativamente menores que las necesidades de los microorganismos aerobios, al presentar los primeros un metabolismo más lento que los segundos.

A continuación, se procede a listar los macronutrientes y micronutrientes más comúnmente empleados:

- **Macronutrientes:** carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo, azufre, calcio y magnesio. La relación de carbono-nitrógeno deben estar acordes con el sistema, pues relaciones bajas conducen a una proliferación de amonio y una posible inhibición de las arqueas metanogénicas, y relaciones excesivamente altas conduce a carencias en nitrógeno componente esencial de las proteínas necesarias para un adecuado metabolismo bacteriano.
- **Micronutrientes:** hierro, manganeso, zinc, molibdeno, cobre, cobalto, níquel, boro, cloro, sodio, selenio, sílice y wolframio. También en este

grupo se enmarcan sustancias orgánicas como aminoácidos, purinas y pirimidinas y vitaminas. Las carencias de micronutrientes pueden alterar la cadena de degradación microbiana, ya que son cofactores de enzimas o coenzimas que intervienen en el crecimiento de las bacterias y en la biosíntesis del metano ^[8].

Por tanto, cuando un sustrato carece de macronutrientes o micronutrientes es necesario que sean incorporados al digestor en forma de compuestos solubles o como disoluciones de nutrientes estándar.

➤ **Mezcla ^[8]:**

La eficiencia de la operación vendrá en buena medida determinada por el correcto grado de mezcla del sustrato con los microorganismos, asimismo una correcta mezcla propiciará la no existencia de espacios muertos o caminos preferentes en el interior del digestor. Un correcto grado de mezcla contribuye a homogenizar las condiciones del reactor y diluir las sustancias tóxicas y una rápida evacuación del biogás de la mezcla.

➤ **Sistemas de agitación ^[8]:**

En línea con lo expuesto en lo relativo a la mezcla es conveniente destacar que existen múltiples sistemas de agitación, que utilizan agitadores o turbinas de baja velocidad. En otros casos es posible utilizar el biogás para que ejerza como agitador, haciéndolo borbotear en el interior del digestor. Sin duda la velocidad de agitación debe ser la adecuada, preferiblemente baja para evitar destruir los flóculos formados por los microorganismos y que facilitan las relaciones sintróficas existentes.

3. Aprovechamiento de los recursos generados en la digestión anaerobia: biogás y digesto. [10]

La digestión anaerobia genera biogás y digesto, que requieren ser acondicionados para sus posteriores usos. Es conveniente recordar que el biogás es una mezcla de gases constituidos fundamentalmente por metano y dióxido de carbono, aunque también contiene en menor proporción, vapor de agua, hidrógeno, ácido sulfhídrico y amoníaco.

El proceso de acondicionamiento del biogás depende en gran medida del uso al que se destine el biogás, requiriendo algunos usos una purificación más exigente que otros. En líneas generales la purificación siempre consiste en eliminar la mayor cantidad de ácido sulfhídrico para evitar corrosiones tras la combustión al ser éste un gas ácido, y la eliminación de la mayor parte del vapor de agua y el dióxido de carbono que no aportan nada en términos de combustión.

A. Aprovechamiento energético del biogás: ^[10]

El biogás producido en la digestión anaerobia destaca por sus grandes cualidades como combustible (un biogás con un contenido de metano del 55-65%, tiene un poder calorífico de entre 22.000 y 26.0000 kJ/m³), por tanto, sus usos estarán íntimamente ligados a esta propiedad. Aparte de por sus buenas propiedades como combustible y que posee una combustión ciertamente más eficiente que otros combustibles, se hace primordial quemar el biogás puesto que si es emitido a la atmósfera causa un grave

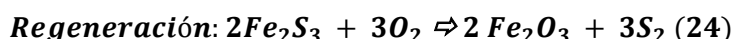
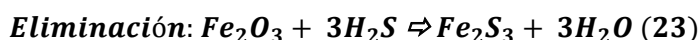
perjuicio en términos de cambio climático, dado que el GWP del metano (principal constituyente del biogás) es 23 veces superior al del dióxido de carbono.

- **Uso en motores de combustión:** el biogás debidamente acondicionado (eliminadas las mayores cantidades posibles de vapor de agua, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico) puede ser utilizado en motores de combustión interna, que si están acoplados a un alternador pueden ser empleados para la generación de energía eléctrica. Por otro lado, los motores de combustión pueden ser utilizados como generadores o ser utilizados como propulsores en vehículos. Cabe destacar que el uso en motores de combustión requiere realizar una operación de acondicionamiento que consiste en adaptar los sistemas de alimentación y dosificación del combustible a las cámaras de combustión. La relación de compresibilidad del metano es del orden de 8/1, lo que hace que el biogás sea especialmente indicado para motores cuyo ciclo de combustión sea el ciclo de Otto, aunque también es factible que se empleen en motores de ciclo Diesel por la alta relación de compresibilidad.
- **Uso en lámparas de gas:** las lámparas de gas se basan en que hacer pasar un gas en combustión a través de un filamento provoca la incandescencia de éste. Las necesidades de purificación del biogás para este uso son mayores o iguales que para el caso de los motores de combustión, siendo esencial la eliminación del ácido sulfhídrico y el vapor de agua. La intensidad lumínica vendrá determinada principalmente por el caudal de gas aportado.
- **Uso en quemadores:** el biogás puede ser utilizado en quemadores tanto domésticos como industriales. Un buen diseño de los quemadores permite una adecuada combustión, reduciendo sustancias perjudiciales como el monóxido de carbono. Para que el biogás pueda ser utilizado en quemadores de tipo doméstico deberá ser suministrado a la red de distribución de gas natural, y para ser incorporado a la misma debe tener una calidad asimilable a la calidad del gas natural, siendo el biogás sometido a una exigente purificación.
- **Uso en calderas:** las calderas son dispositivos que aprovechan el calor liberado en la combustión para calentar agua y generar vapor, y este vapor posteriormente podrá ser utilizado para generación de energía eléctrica, como fluido calefactor, etc. Las calderas pueden ser acondicionadas para la utilización del biogás, este acondicionamiento dependerá en gran medida del tipo de combustible utilizado con anterioridad en la caldera. Para este tipo de usos, las exigencias de purificación del biogás son de las más altas, puesto que una alta presencia de vapor de agua o dióxido de carbono originará una disminución del rendimiento del sistema, y una excesiva cantidad de H_2S provocará una corrosión de los materiales del sistema elevando los costes de mantenimiento y reparación de la caldera.

B. Purificación del biogás: ^[10]

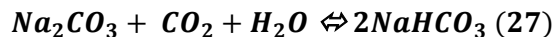
Las operaciones de purificación del biogás buscan principalmente la eliminación de la inmensa mayoría del ácido sulfhídrico que se produce por la degradación de compuestos proteínicos que contengan azufre, así como la reducción de sulfitos de carácter inorgánico a sulfatos. La necesidad de retirar el ácido sulfhídrico estriba en que la combustión de éste puede generar ácido sulfúrico, que es altamente corrosivo y puede dañar los equipos e instalaciones. Así mismo se hace necesario eliminar las mayores cantidades de vapor de agua y dióxido de carbono por las razones expuestas en el apartado de uso en calderas del presente documento. Existen actualmente diversas operaciones de purificación que consiguen los objetivos anteriormente mencionados, y a continuación se hará una breve descripción de ellas.

- **Burbujeo en agua:** es una de las técnicas más sencillas empleadas para la eliminación del dióxido de carbono, como ventaja principal se encuentra su sencillez. La operación emplea columnas rellanas, y agua para solubilizar el dióxido en dicha agua. Como principales desventajas se encuentran las ingentes necesidades de agua, y la alta corrosión generada por las aguas que tienen un pH ácido.
- **Adsorción química del H_2S :** esta técnica sencilla y que provee resultados aceptables se emplea para la eliminación de ácido sulfhídrico, justo antes de su entrada en los dispositivos de aprovechamiento energético o térmico. Se coloca un material poroso constituido por óxido de hierro, cuando el gas impuro pasa a su través se forma sulfuro de hierro y vapor de agua. Una vez se ha saturado el material se procede a la limpieza de este haciendo circular una corriente de aire en contracorriente, que regenera el óxido y se obtiene azufre. Las reacciones involucradas se muestran a continuación.



- **Acción biológica:** esta técnica es utilizada para la eliminación del gas sulfhídrico y tiene unos altos rendimientos, de incluso el 100%. Dicha operación consiste en amontonar una pila de compost con residuos de matadero de un metro de alto, y el gas fluye a su través por una tubería perforada en sentido ascendente. La ventaja de esta técnica es que el compost obtenido es de alta calidad.
- **Borboteo alcalino:** esta técnica se utiliza para eliminar el CO_2 de las corrientes de biogás, aunque si el tiempo de reacción es prolongado, el carbonato de sodio puede reaccionar para eliminar el ácido sulfhídrico mediante la formación de un precipitado de hidrogeno sulfuro de sodio. Para la eliminación simultánea de dióxido de carbono y se emplean otros álcalis como amoníaco, fenolato de sodio. Este procedimiento emplea un tanque lleno de una solución fuertemente alcalina (hidróxido de sodio, potasio o calcio) a una concentración entre 2,5-3,0 M, sobre esta solución se hace borbotear la corriente de biogás. Si el tiempo de contacto se prolonga y la presión de dióxido de carbono permanece

constante se puede llegar a formar un precipitado de bicarbonato sódico. Las reacciones que tienen lugar en este proceso son:



- **Eliminación del vapor de agua:** la eliminación del vapor de agua se puede realizar mediante la instalación de expansiones en las tuberías de conducción, en el fondo de esta expansión se colocará un registro que se abrirá cada dos días. Adicionalmente otra técnica de eliminación consiste en hacer pasar el gas a través de un intercambiador de calor, con tubos de cobre en cuyo interior se encuentra nitrógeno líquido a -230°C , a dicha temperatura el vapor de agua condensa rápidamente no así el biogás que puede continuar su camino, esta operación, tiene el riesgo de que el agua puede pasar a estado sólido, congelarse y generar problemas de obstrucción.

La eliminación de las sustancias anteriormente citadas busca mejorar la calidad del biogás, pero en el caso del dióxido de carbono puede ser interesante la utilización de éste para ser utilizado como materia prima dado que a diferencia de los otros componentes indeseados está en una proporción relativamente alta. De los usos más destacados del dióxido de carbono, podemos destacar: ^[16]

- Componente principal de los extintores de incendios.
- Fluido refrigerante en aparatos de aire acondicionado.
- Complejo antibacteriano.
- Solvente en polimerización.
- Producción de nanomateriales.

C. Aprovechamiento del digesto

Por otro lado, el proceso de acondicionamiento del digesto es muy sencillo, pues una vez obtenido, puede ser compostado y utilizado posteriormente como fertilizante agrícola.

III. Objetivos

A continuación, se van a exponer los diversos objetivos que se plantearon para abordar la realización de este TFG.

- El objetivo principal de este trabajo es la puesta a punto de uno de los digestores de la planta piloto ubicada en el laboratorio de la unidad docente de Química II.
- Realizar un estudio en profundidad de algunas de las variables de proceso y su repercusión en el funcionamiento del proceso como pH y cantidad de sustrato en la alimentación del reactor.
- Realizar la monitorización continua de los parámetros del sistema mediante el controlador PLC de la planta (pH, temperatura, caudal generado) y mediante la acción manual (pH del efluente, volumen de efluente acumulado, composición del biogás, contenido de AGV del efluente, etc).
- Establecer los distintos protocolos de actuación para los procedimientos de limpieza, vaciado y llenado del reactor que permitan un uso posterior de manera sencilla y cómoda.
- Iniciar el conocimiento del funcionamiento de los distintos equipos asociados a la planta, los problemas que pueden originarse y la forma de solucionarlos.

Finalmente, como objetivo más abstracto quedaría el hecho de que todo el trabajo realizado permite profundizar en una alternativa de gran interés para solventar un problema acuciante como es la gestión de residuos. Así mismo, el principal atractivo de esta técnica es la valorización energética de los residuos.

IV. Metodología Experimental:

1. Montaje:

El montaje experimental es totalmente nuevo, puesto que la instalación es una planta piloto construida siguiendo las directrices del plan nacional “Integración Sostenible de Procesos de Captura y Valorización de Dióxido de Carbono” y gracias a sus fondos. Las unidades de la planta piloto son:



Figura 12: Planta piloto construida con los fondos del Plan Nacional

Unidades y Equipos:

- Dos reactores de vidrio de 5 L, con rebose para la salida de efluente. Ambos reactores tienen sendas camisas que permiten el control de la temperatura.
- Unidad de dosificación: compuesta por una bomba peristáltica para alimentar a uno de los reactores (el que actualmente se encuentra en funcionamiento), una tolva de alimentación (se encarga de alimentar el reactor encargado del pretratamiento de la materia orgánica) y dos rotámetros que permiten recircular el biogás a cada reactor para utilizarlo como agitación.
- Unidad de medida: se compone de dos equipos idénticos, cuyo funcionamiento es el siguiente: el sistema consta de un Arduino y un tubo de cristal en forma de “u” relleno de agua, de tal forma que el gas entra alternativamente por una u otra rama hasta que se alcanza una diferencia de presión igual al valor de consigna del Arduino. En ese momento se intercambia la rama por la que entra el biogás y el contador de pulsos se actualiza, así como el valor del caudal producido y acumulado.

- Unidad de control: se compone de un sistema basado en PLC que permite el control de los dispositivos de dosificación, control del baño termostático y control de la recirculación de biogás. Asimismo, permite observar los valores de los parámetros más característicos del sistema como el pH y la temperatura.
- Baño termostático: consistente en un depósito con una boya que indica nivel de agua bajo. Tiene un selector de temperatura condicionado por la temperatura máxima fijada como punto de consigna en la unidad de control.
- Bomba peristáltica: permitía la dosificación de la alimentación siguiendo un flujo constante previamente programado

Instrumentación:

- Sonda de temperatura
- Electrodo de pH para muestras sucias, Marca Hamilton, modelo Polilyte Plus (H VP 425 Pt 100)
- Cromatógrafo de gases, Marca Varian, modelo CP-4900
- Bomba peristáltica Marca Heidolph, modelo Pump Drive PD5201

1. Puesta en marcha y funcionamiento:

Reactivos:

- Sosa caustica (NaOH) en forma de lentejas.
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) de 85% de riqueza.
- Ácido clorhídrico (HCl) 37% en peso.
- Azúcar de mesa marca Azucarera.
- Azúcar de mesa marca Hacendado.
- Mezcla de nutrientes según norma ISO 11734.
- Bicarbonato sódico (NaHCO_3).
- Lodos para biometanización.
- Hidróxido sódico (KOH).

Materiales:

- Tamiz con luz de malla de 4 mm.
- Recipiente de plástico colector de lodos filtrados.
- Recipiente de plástico transparente para el almacenamiento de los lodos en la nevera una vez filtrados.
- Embudos de diverso tamaño.
- Vasos de precipitados de 5000 mL, 2000 mL, 1000 mL, 600 mL, 500 mL, 250 mL, 100 mL, 75 mL, 50 mL y 40 mL.
- Probetas de 60 mL, 10 mL y 5 mL.
- Termómetro.
- Pipeta Pasteur.
- Viales de muestras
- Matraces aforados de 100 mL y 10 mL.
- Espátula.

- Recipiente de plástico de 2000 mL de capacidad para recogida de efluente.
- Recipiente de plástico de (alto*ancho*profundo) 12*21*36 cm para recogida de efluente.
- Cajón de plástico para recogida de efluente.
- Recipiente de plástico de 2000 mL de capacidad para la construcción de un gasómetro rudimentario.
- Frasco lavador de 250 mL.
- Bridas de plástico, llaves Merck, llave fija, llaves inglesas
- Teflón
- Jeringa y microjeringa
- Pinzas con nueces

Instrumentación:

- | | |
|--|---|
| - Granatario, marca Mettler, modelo PJ4000 | - Agitador magnético marca Bunsen, modelo MC8 |
| - Electrodo de pH para muestras sucias Marca Hach, modelo 50 117 | - Cromatógrafo de gases Marca Fisons, modelo GC 8000 Series |
| - Balanza analítica, marca Precisa, modelo XB 220A | |

Procedimiento de calibración de instrumentación de la planta:

El procedimiento de puesta en marcha requiere de la realización previa de las calibraciones de todos los instrumentos presentes en la planta tales como caudalímetro, pH-metro y bomba peristáltica de dosificación. Otros instrumentos como la sonda de temperatura o el control de la agitación del reactor no se pueden calibrar de forma sencilla y rápida por las propias características del sistema. Asimismo, dentro de este apartado se debe incluir la prueba de estanqueidad del sistema que garantizará que el biogás producido no se pierde en las conexiones del sistema y que es enviado directamente a la unidad de medida.

➤ Calibración de la bomba peristáltica perteneciente a la planta piloto:

En primer lugar, se decidió que se acometería la calibración en funcionamiento en modo continuo, es decir que dosificará sin interrupciones durante un tiempo estipulado. La calibración se realizó mediante la medida del tiempo en que tardaba en llenarse una probeta de capacidad 5 o 10 mL (dependiendo de la velocidad de giro fijada en el controlador FIC-01). Como se sabía el peso de la probeta en vacío, pues se pesó con anterioridad, para hallar la masa de agua depositada en la misma, se restaba lo que pesaba la probeta llena, una vez concluida la prueba. Dicha masa de agua se transformaba en volumen con la densidad del agua corregida a la presión y temperatura a la que se realizó la calibración. Una vez obtenido el volumen dosificado y sabiendo el tiempo empleado obtener el caudal es inmediato.

Para realizar la calibración de la bomba se recorrió todo el rango disponible de velocidades de giro, desde 1 hasta 10 rpm, habiendo un incremento entre medida y medida de 2 rpm, a excepción de la primera y la segunda. La figura 13, muestra la recta de calibrado obtenida para la bomba peristáltica asociada a la unidad de

dosificación, la recta de calibración de dicha figura corresponde a un funcionamiento en régimen continuo.

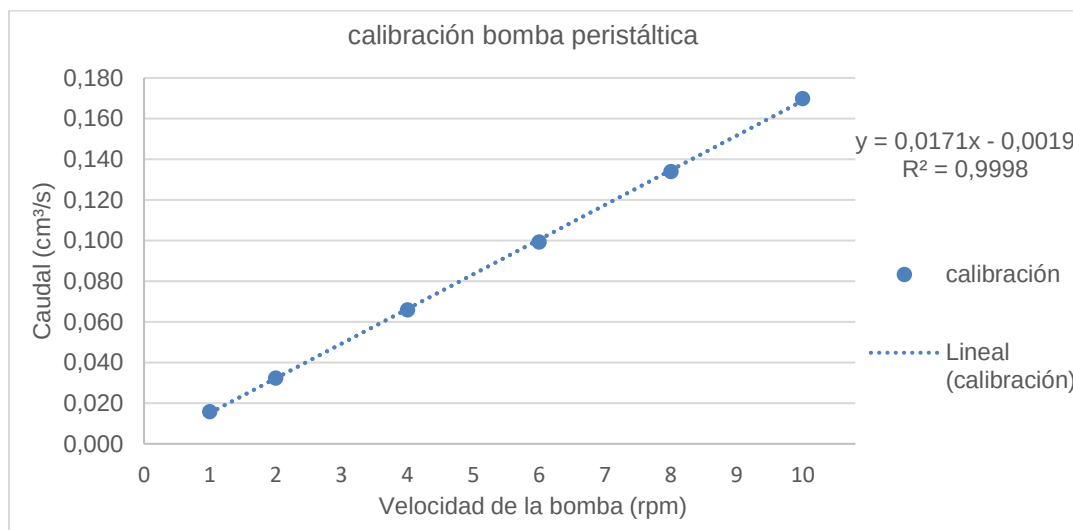


Figura 13: calibración de la bomba peristáltica (en continuo) perteneciente a la planta piloto

A la vista de los resultados arrojados en la primera calibración de la bomba se obtuvieron una serie de tiempos de residencia menores todos ellos y de forma apreciable que el tiempo de residencia fijado como objetivo (8 días) para este régimen de funcionamiento. Ante esto se decidió realizar una calibración de la bomba en funcionamiento discontinuo.

La calibración de la bomba consistió en medir en un tiempo fijo (300 s) la masa de agua acumulada en una probeta de 60 mL de la cual se conocía su peso en vacío. La transformación de esa masa en volumen se realiza mediante la densidad (corregida a la temperatura y presión de la calibración). Se recorrió todo el rango de velocidades de giro desde 2 rpm hasta 10 rpm. La figura 14, representa la recta de calibrado de la bomba peristáltica de la unidad de dosificación de la planta, en régimen discontinuo.

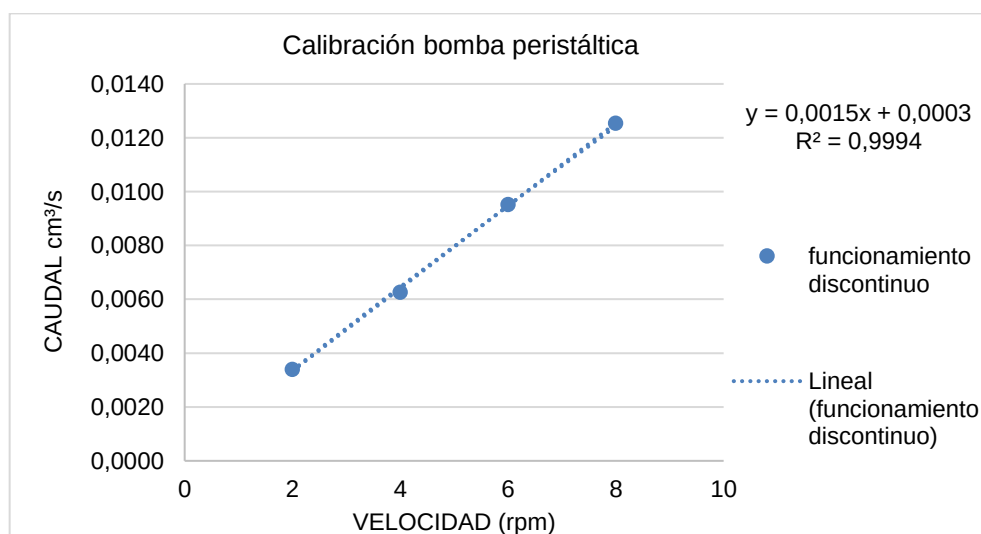


Figura 14: calibración de la bomba peristáltica (en discontinuo) perteneciente a la planta piloto

➤ **Calibración del rotámetro (caudalímetro de bola):**

El rotámetro es un instrumento empleado en la calibración posterior del caudalímetro de la planta, por lo que es primordial asegurar su calibración correcta.

La calibración de este rotámetro se realizará mediante un caudalímetro de pompas. El procedimiento es el siguiente:

En primer lugar, se conecta el compresor al caudalímetro de bola y se regula el flujo mediante la rueda que el instrumento dispone para tal fin. A continuación, se conecta la salida del caudalímetro a la entrada del caudalímetro de burbuja (el instrumento que realmente nos permitirá realizar la medida). Para realizar la medida se ajusta el flujo del caudalímetro de bola para que permanezca fijo en un valor de la escala de medida, tras esto se crea una burbuja en el caudalímetro homónimo que sea arrastrada por el flujo de aire proveniente del compresor, y se mide el tiempo que tarda esa burbuja en alcanzar una marca de 5 mL o 10 mL. Con eso se obtiene un volumen fijo en un tiempo variable, o lo que es lo mismo distintos valores de caudal. Para calibrar el caudalímetro de bola se recorrieron todos los valores de la escala que el instrumento posee desde 150 mm hasta 10 mm variando de 20 en 20 mm.

Al realizar la calibración se debía tomar especial cuidado que no hubiera variaciones de flujo producidas por el compresor que se encendía a intervalos de tiempo regulares motivado porque la presión de salida decrecía. Asimismo, se producían variaciones de caudal puesto que resultaba complicado estabilizar la bola en un valor fijo y esta oscilaba. A continuación, se muestra la figura 15 que muestra la representación de la curva de calibrado del caudalímetro de gas empleando la bola de vidrio

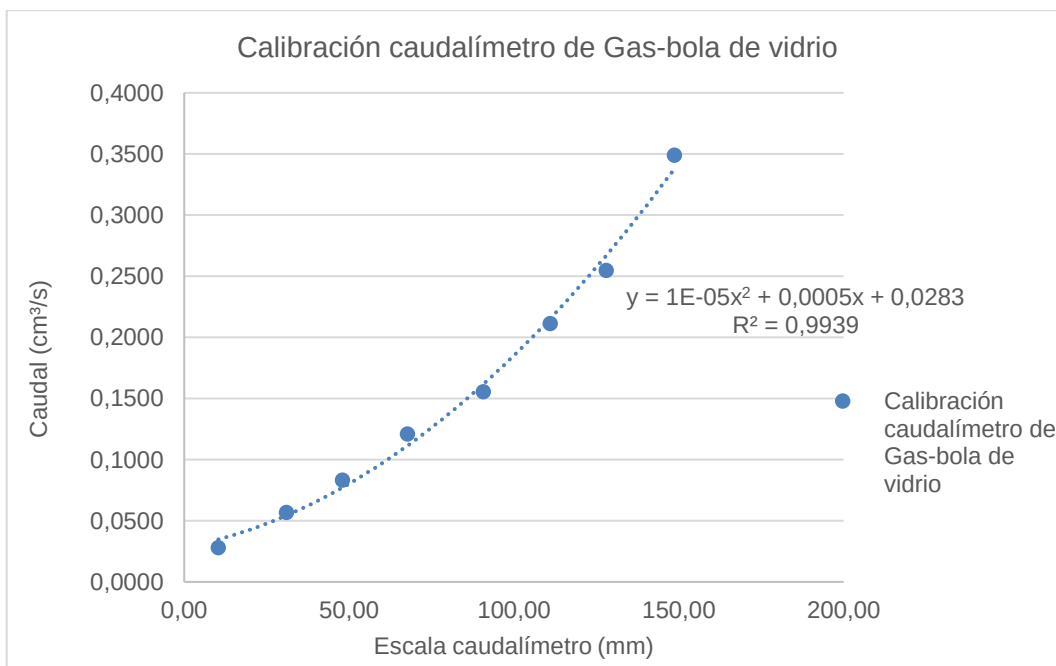


Figura 15: calibración del caudalímetro de bola (con bola de vidrio)

➤ **Prueba de estanqueidad:**

Es primordial que antes de realizar cualquier calibración de la unidad de medida de biogás se pueda asegurar la estanqueidad del sistema, dado que en caso contrario la medida quedaría desvirtuada por la presencia de fugas. La prueba de estanqueidad debe ser repetida cada vez que se vuelve a arrancar el sistema y siempre que alguno de los instrumentos que están en el reactor sea retirado.

Para la prueba de estanqueidad se conectó el compresor a la entrada de gases del reactor y se creó una diferencia de presión (ejemplificada en una diferencia de nivel en las ramas del sifón). Se toma una diferencia de altura en las ramas, que se marca con rotulador en el sifón. A partir de entonces se cierra la llave que aporta aire al sistema y se espera durante un tiempo observando la evolución de la diferencia de altura entre los meniscos de ambas ramas. Si la diferencia de altura entre ambas ramas permanece constante, significa que el sistema es estanco y por consiguiente no hay fugas. Si la diferencia entre meniscos disminuye significa que hay una fuga y debe ser localizada para ser subsanada. Si la diferencia de alturas entre meniscos aumenta implica que hay una generación de gas (posiblemente debida a que la llave de entrada de gases no está completamente cerrada).

Para localizar las fugas se debe realizar una comprobación de cada junto susceptible de la planta piloto. Las juntas se impregnan de agua jabonosa y si se observa el crecimiento de burbujas se ha localizado la fuga. Con estas comprobaciones se localizaron tres fugas:

- a. Fuga en la unidad de medida: se localizó la fuga en una sección de tubo de goma dentro de la unidad del caudalímetro. Se procedió a ajustar la tuerca donde se encontraba dicha fuga, comprobándose que se solucionó el problema. La zona dónde se detectó la fuga aparece en la figura 16.

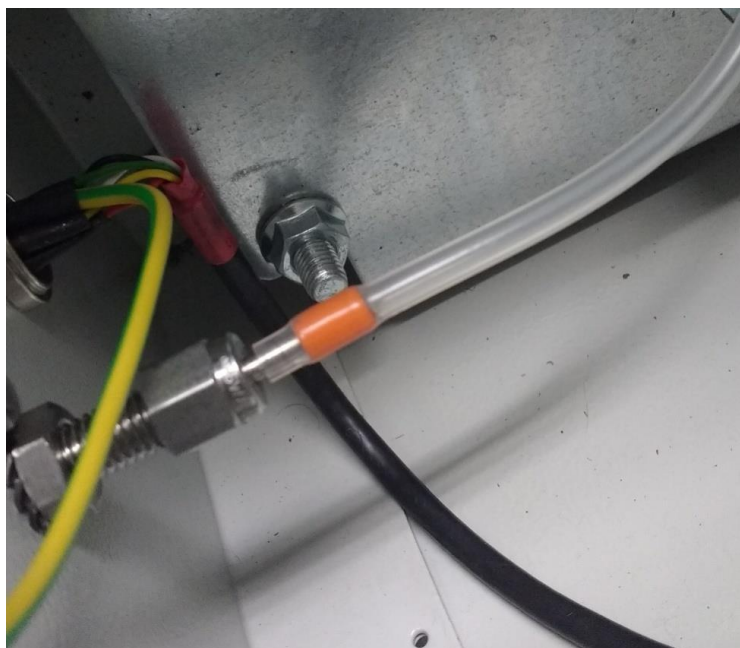


Figura 16: zona dónde se detectó una de las fugas del sistema (interior del caudalímetro)

- b. Fuga en la unidad de media: se localizó una segunda fuga en el ajuste de los tubos que conducen el gas al dispositivo en forma de U para la medida del caudal. Las fugas se sellaron con teflón. La figura 17 muestra la zona dónde se encontraba la segunda fuga



Figura 17: zona dónde se detectó una de las fugas del sistema (interior del caudalímetro)

- c. Fuga en la entrada de gas al reactor: debido a que la goma no se ajustaba correctamente. Se solucionó con teflón en la entrada del conducto y ajustando la goma a las dimensiones de la tubería mediante una brida. La figura 18, muestra el lugar donde se detectó la tercera fuga.



Figura 18: zona dónde se detectó una de las fugas del sistema (conducto de entrada de gases al digestor)

➤ **Calibración del caudalímetro:**

Para la calibración del caudalímetro se procedió de esta forma: en primer lugar, se conectó el compresor al caudalímetro de bola, y éste se conectó a la entrada de gases del reactor. Seguidamente se encendió el compresor y se ajustó el caudal a un valor fijo en la escala del rotámetro, después se procedió a abrir la entrada de gases del reactor. Una vez hecho esto, comenzó el conteo de pulsos.

Para calibrar el caudalímetro se tomó un tiempo fijo, y se anotó el volumen que indicaba el sensor FI-03 en mL acumulados. Con dicho volumen y tiempo se halló el caudal que suministraba, y se comparó con el caudal que el rotámetro proporcionaba. Al comparar ambos valores se observó que no coincidían, debido a que la consigna de presión del Arduino que controla la medida era demasiado alta. Ante esto se decidió llamar a la empresa DEMEDE para que reprogramara dicha consigna y se pudiera ajustar desde la unidad de control. Cuando la empresa vino para realizar las modificaciones de programación, calibraron de nuevo el caudalímetro para adecuar la consigna a un valor real. Los técnicos de la empresa inyectaban en la unidad un volumen fijo de aire mediante una jeringuilla y al igual que se hizo con el compresor se buscaba encontrar el valor de consigna que permitiera igualar el caudal inyectado con el caudal registrado.

Posteriormente se procedió a verificar la calibración realizada mediante el procedimiento descrito en el párrafo anterior y se verificó que el nuevo valor de consigna era el correcto.

➤ **Calibración del pH-metro:**

El pH-metro que está en el interior del reactor se debe calibrar antes de cada carga de lodos, este pH-metro está especialmente preparado para trabajar con muestras sucias.

El procedimiento de calibración sigue estos pasos: en primer lugar, se debe retirar el pH-metro del reactor, para ello se necesita desconectar el pH-metro de la unidad de control, porque en caso contrario es muy probable que al realizar la operación de extracción el pH-metro se rompa debido a las tensiones mecánicas que sufre por tener una gran longitud y tener limitado el movimiento por la conexión a la unidad de control. Una vez desconectado, se procede a su extracción, se afloja la tuerca que lo mantiene firme y se comienza a extraer con cuidado, sujetándolo firmemente la parte más cercana a la tuerca y tratando de mantener el pH-metro lo más recto posible. Una vez extraído se procede a calibrarlo. Se sujeta y se dispone verticalmente con ayuda de un soporte y dos nueces. A continuación, se conecta de nuevo a la unidad de control asegurándose que la conexión es correcta pues de otro modo la medida que se observa sería falsa. Finalmente se procede a calibrar el pH-metro con los patrones de pH 4,7 y 10. Entre medida y medida el pH-metro debe ser limpiado con agua destilada y secado antes de iniciar una nueva medida para evitar contaminar los patrones. Generalmente las tres medidas del pH-metro no coincidirán con lo esperado y habrá ciertas variaciones, para solventar esto se debe ir a la unidad de control y ajustar la sensibilidad y la pendiente del pH-metro para que las medidas de cada patrón se ajusten lo más posible a la medida nominal. Este procedimiento se debe repetir en varias ocasiones pues es frecuente que cuando se consiga ajustar

una medida con el valor teórico, otra se descompense. El procedimiento de reintroducción en el reactor es similar al de retirada, la variación es el orden de la secuencia de pasos que es la inversa.

Carga del reactor:

El procedimiento de carga del reactor agrupa todas las operaciones que requieren realizarse para poner en operación la planta de producción de biogás.

En primer lugar, se debe tener filtrada una cierta cantidad de lodos (250 g para el ensayo 0 y 1 y 500 g para el ensayo 2). A continuación, se debe preparar la primera carga del reactor, que debe contener una cantidad fija de: lodos, mezcla de nutrientes ISO 11734 y azúcar de mesa. Esas cantidades están referidas a cada litro de alimentación y en el caso del sustrato varían a lo largo de la duración de los diferentes experimentos. Asimismo, es vital que dicha carga tenga una disolución tampón que evite una acidificación en exceso del medio de reacción. La disolución tampón utilizada, siempre en primera instancia, está basada en una disolución de ácido fosfórico neutralizado parcialmente con sosa caustica y ajustada a pH 8-8,3. Se utiliza ácido fosfórico parcialmente neutralizado pues permite ajustar el pH a valores alcalinos no demasiado elevados, en torno a 8 (un pH mayor que 9 en el digestor puede implicar que las bacterias no salgan de su estado latente y permanezcan inhibidas).

Esta primera carga siempre se prepara en un vaso de precipitados de 5L. Una vez preparada se procede a introducirla en el reactor. Se introduce a través del orificio de la sonda de pH (ver calibración de pH-metro). Es imprescindible utilizar un embudo y realizar la carga desde una posición elevada para que sea un proceso más simple. Una vez terminada la carga y reconectada la sonda de pH, se procede a la purga del sistema con nitrógeno. De igual mod, este es momento puede ser utilizado para realizar la última comprobación de estanqueidad del sistema. Justo después de comenzar la purga con nitrógeno se puede comenzar la agitación del sistema mediante los agitadores del sistema, y si la alimentación del reactor está lista, se puede realizar la conexión del tanque de alimentación y el reactor para que al finalizar la purga de nitrógeno se pueda comenzar a alimentar el digestor.

2. Muestreo y análisis:

A lo largo de los ensayos realizados se realizan la medida de una serie de parámetros del funcionamiento de la planta. Estas medidas se realizan como realimentación de las medidas que el sistema de control toma a intervalos de tiempo fijos. Dichas medidas se realizan una vez al día salvo los fines de semana y festivos.

- pH de la alimentación que se prepara los lunes, miércoles y viernes (de forma habitual) y pH de la alimentación sobrante preparada la vez anterior.
- Medida del pH del efluente,
- Medida del volumen de efluente recogido en 24 horas

El sistema de control de la planta permite el muestro en continuo de ciertas variables del sistema, asimismo permitiría representar su variación en la pantalla de la unidad de control.

- pH del reactor
- Temperatura del reactor
- Velocidad de la agitación

- Velocidad de giro de la bomba peristáltica
- Valores discretos de caudal proporcionados por el sensor FI-03.

Desafortunadamente los valores discretos de caudal, no eran representados adecuadamente en el fichero de datos que contiene todos los datos del ensayo, pues en su lugar de un valor aparece un 0. Sin embargo, este hecho se subsanó al calcular el caudal medio de las horas del día como la diferencia entre el volumen acumulado al principio de dicha hora y el volumen al final de la misma, sabiendo que el lapso de tiempo es 60 minutos, se obtiene así un valor de caudal promedio de una hora en mL/min. Asimismo, la pantalla de la unidad de control te permite visualizar los valores de pH, temperatura, caudal producido, volumen producido, pulsos contados por el Arduino y posibilita concebir una rápida visión de conjunto del sistema, por lo que la toma de decisiones sobre el funcionamiento de la planta es rápida.

Los archivos de datos tomados por la unidad de control se descargan en el ordenador una vez a la semana, preferentemente los viernes, y se elaboran las pertinentes representaciones gráficas de la evolución temporal de los parámetros más importantes del sistema como: producción diaria, pH y composición del biogás.

Análisis del biogás:

El análisis del biogás se efectúa mediante la técnica de cromatografía de gases. El cromatógrafo se conectaba a una válvula de salida del reactor, la válvula se abría y la muestra era aspirada por el cromatógrafo.

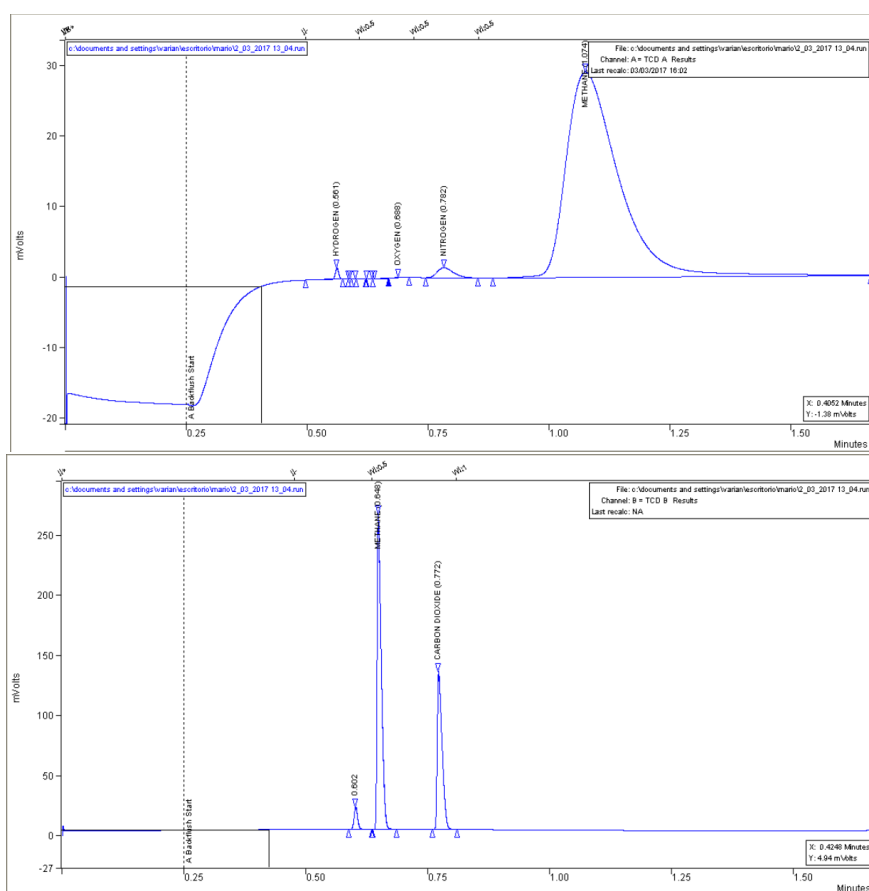


Figura 19: Ejemplo de cromatogramas de análisis de biogás

En la figura 19, se muestra el aspecto de uno de los cromatogramas (vistos mediante el software Workstation Toolbar) realizados el día 2 de marzo a las 13:04. En la parte superior se muestra el canal A y en la inferior el canal B.

- **Fundamento de la cromatografía:** ^[11]

Para el caso que nos ocupa, la técnica de cromatografía empleada es la cromatografía Gas – Sólido. En ella una fase estacionaria (sólida) retiene de diferente forma las muestras de analito, lo que provoca que los distintos componentes atraviesen la columna por completo en instantes de tiempo diferentes (tiempos de retención diferentes de cada gas). A la salida de la columna existe un sensor (detector de conductividad térmica, detector termoiónico de llama, detector de captura de electrones, entre otros) que asigna una señal a los distintos gases según la concentración de los mismos. El analito es transportado a través de la columna mediante lo que se denominan como gases portadores, cuya única función es el transporte de las muestras de analito a lo largo de la columna. Dichos gases deben ser inertes y no interaccionar con el analito.

- **Descripción del equipo y el procedimiento de medida:**

El equipo empleado es un cromatógrafo de gases marca VARIAN CP-4900 con dos columnas rellenas, la columna A es un tamiz molecular y permite detectar los gases metano, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno en diferentes picos, la columna B presenta un relleno de polímero poroso y permite detectar los gases metano y dióxido de carbono, por el contrario, el hidrógeno, el nitrógeno y el oxígeno son representados en un mismo pico. El sensor a la salida de ambas columnas es un sensor de conductividad térmica (TCD). El equipo utiliza como gases portadores el Helio para la columna A y el Argón para la columna B.

- Sensor TCD: el funcionamiento de este sensor consiste en un elemento es calentado eléctricamente cuya temperatura a potencia eléctrica constante depende de la conductividad térmica del gas circulante. De manera que cuando la conductividad varía es debido al analito está saliendo de la columna. Las principales ventajas de este sensor son su simplicidad, su amplio rango dinámico lineal, su respuesta universal tanto para sustancias orgánicas como inorgánicas, y el carácter no destructivo de la medida. Su principal inconveniente es su baja sensibilidad.

Bajo estas líneas se encuentra la figura 20. En ella se observa el equipo utilizado, la figura 9 muestra el cromatógrafo marca VARIAN,

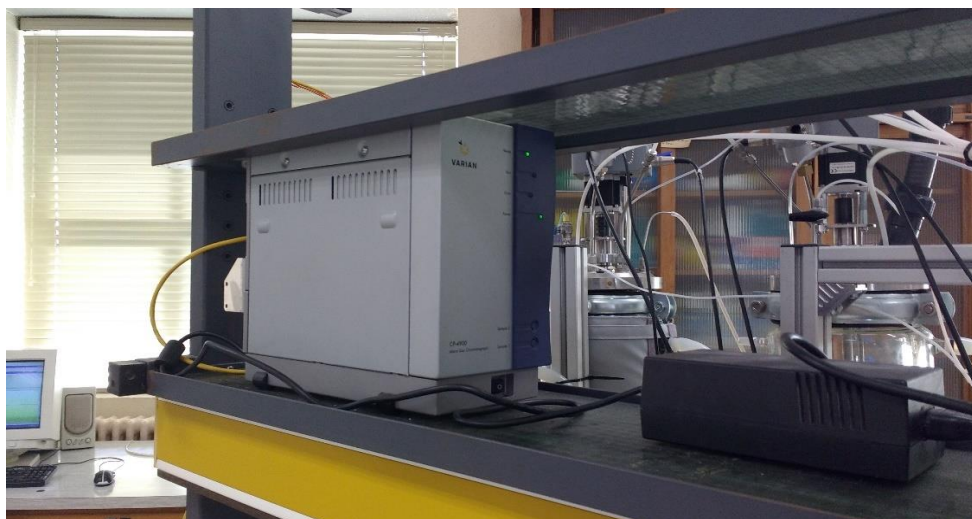


Figura 20: Cromatógrafo VARIAN

El procedimiento de medida requiere en primer lugar abrir las balas que contienen los gases de helio y argón que actúan como gases portadores, seguidamente se enciende el cromatógrafo y el ordenador y una vez que el cromatógrafo tiene encendida la luz “Ready”, se procede a cargar el programa Workstation Toolbar y a cargar el método. Cuando el proceso de carga se completa se procede a conectar el cromatógrafo con la salida de gases del biorreactor. Finalmente se procede a la inyección de la muestra y el resultado será observado en la pantalla del ordenador.

A continuación, se muestran las figuras 21, 22, 23, 24, 25 y 26 que muestran las rectas de calibrado que el método de medida tenía asociadas. Estas rectas se realizaron mediante cromatografía de gases, pues se disponía de unos gases patrón de los cuáles se conocía la concentración. Como se puede observar en la figura 22 la recta de calibración del metano en el canal A no era excesivamente adecuada y por ello se decidió solo utilizar el canal B como el utilizado para determinar el metano, por esta razón y porque los picos en este canal estaban mucho mejor definidos que en el canal A.

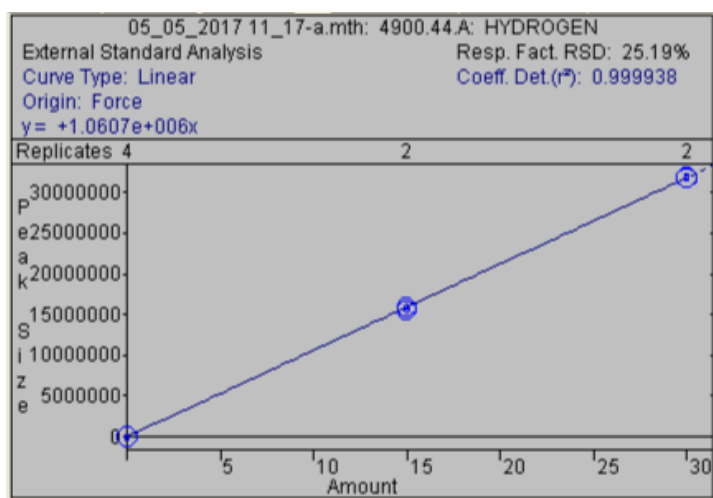


Figura 21: Recta de calibración del hidrógeno en el Canal A

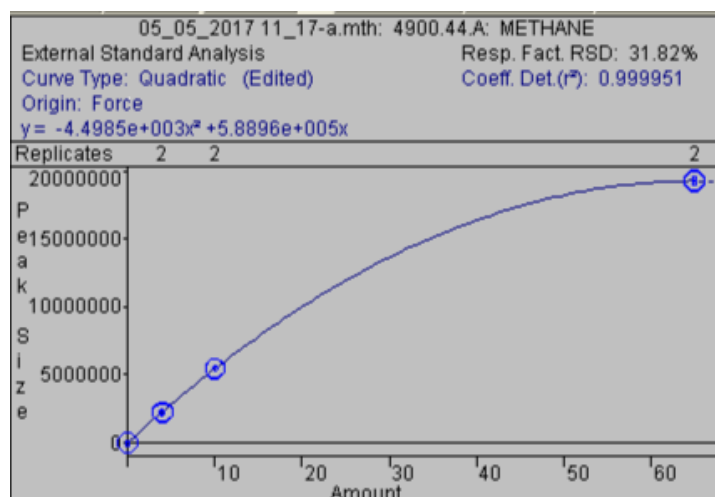


Figura 22: Recta de calibración del metano en el canal A

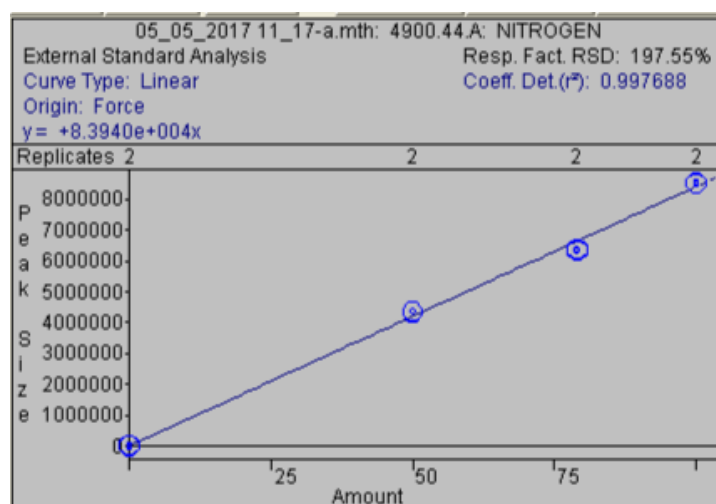


Figura 23: Recta de calibración del nitrógeno en el canal A

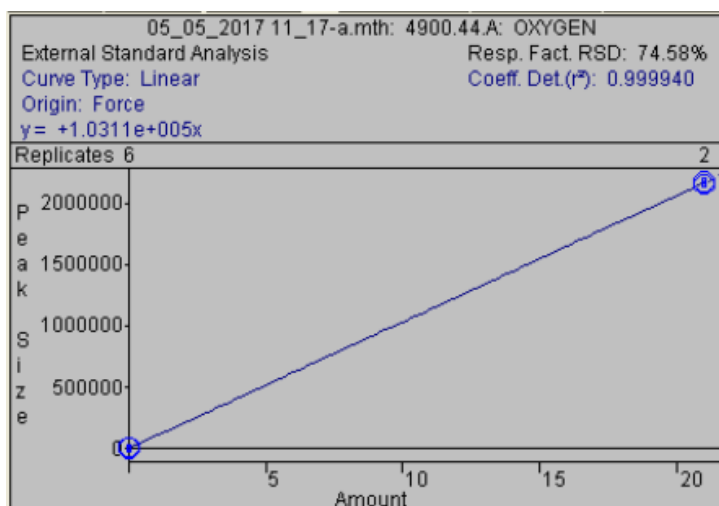


Figura 24: Recta de calibración del oxígeno en el canal A

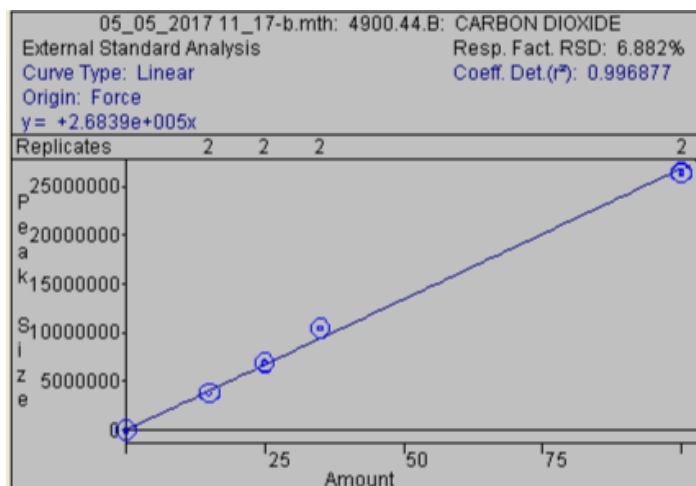


Figura 25: Recta de calibración del dióxido de carbono en el canal B

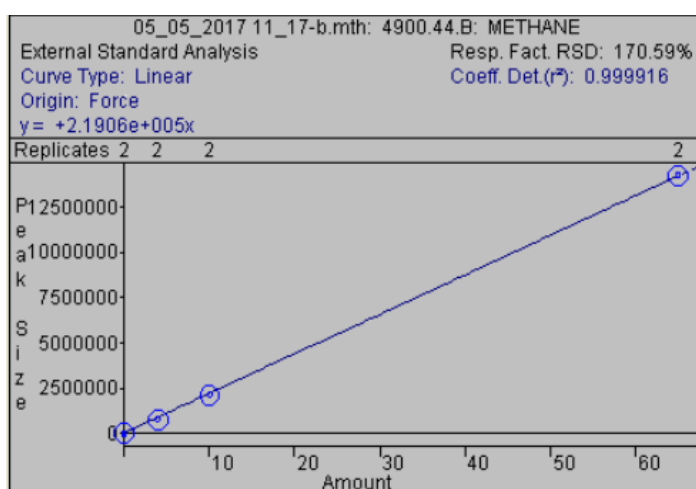


Figura 26: Recta de calibración del metano en el canal B

Análisis de Azúcares:

Cuando se realizó el primer ensayo se tuvo que cambiar el tipo de azúcar de mesa que se estaba empleando pues se acabó el que quedaba de proyectos anteriores, se compró otro azúcar de marca blanca de una gran superficie, con un valor nutricional exactamente igual al de la marca Azucarera. A priori no se esperaban variaciones efectos en las variables del sistema, sin embargo, si se apreciaron variaciones notables en la producción diaria por lo que se decidió realizar una serie de pruebas a ambos tipos de azúcares.

- Pruebas de humedad:

Se realizaron dos pruebas de humedad de los azúcares y en ambos casos se observó una textura y aspecto distinto de ambos azúcares tras los análisis.

El procedimiento de análisis consiste en: primeramente, se introducen 2 vasos de precipitados de 50 mL marcados, con los nombres de las empresas azucareras a las que pertenece cada azúcar, en la estufa a 110 °C y se dejan durante 24 horas aproximadamente. Pasado ese tiempo se sacan con precaución de la estufa, se dejan enfriar 10 min y son pesados en vacío en la balanza analítica. Tras esto se procede a depositar una cantidad similar de cada azúcar en cada vaso. Se vuelven a pesar en la balanza analítica y se

reintroducen en la estufa, dónde permanecerán otras 24 horas. Finalmente se retiran de la estufa y tras un pequeño lapso de tiempo en el que se deben enfriar, se vuelven a pesar. La humedad se calcula como porcentaje entre la cantidad de azúcar contenida en el vaso de precipitados previa a la entrada en la estufa y la contenida a la salida de la misma.

- *Análisis de actividad óptica:*

- ***Fundamento del análisis de la actividad óptica.*** ^[12]

Las sustancias orgánicas que presentan un carbono asimétrico, que es aquel que presenta los 4 sustituyentes diferentes originan la isomería óptica, generando la presencia de dos isómeros si hay un carbono asimétrico o quiral, isómero dextrógiro o levógiro. Un isómero es la imagen especular del otro y su principal diferencia es la forma en que desvían la luz polarizada plana, siendo desviada hacia la derecha por isómeros dextrógiros y a la izquierda para los levógiros. Para determinar la actividad óptica se deben preparar disoluciones de azúcar de concentración conocida y estudiar la desviación de la luz polarizada que realizan las muestras al ser atravesada por dicha luz.

La razón de ser del análisis es comprobar si ambos azúcares utilizados presentaban distinta actividad óptica. El azúcar de mesa es principalmente sacarosa un dímero compuesto por glucosa y fructosa. Este dímero es posible que presente isomería y que en el azúcar se encuentren isómeros dextrógiros o levógiros o una mezcla de ambos.

- ***Descripción del procedimiento y del equipo.***

Para realizar la prueba en el polarímetro se procedió a preparar dos disoluciones al 1% de cada azúcar, cada disolución se introdujo en una cubeta de 1 dm³ de capacidad y que se insertó en el polarímetro marca CARL ZEISS que empleaba una lámpara de sodio para emitir luz polarizada. Se observó el polarímetro y si se observaba un círculo con una franja intermedia oscura y a los lados unos sectores circulares claros, la muestra es levógira, si se observan dos sectores circulares oscuros y en el medio una franja clara, indicaba que la muestra es dextrógira, como se ve en la figura 28.

Seguidamente, se muestra la figura 27 que es una fotografía del polarímetro empleado para analizar los distintos azúcares.



Figura 27: Polarímetro marca CARL ZEISS

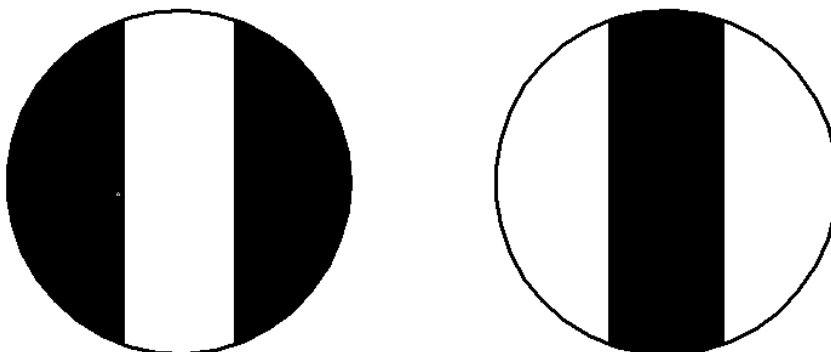


Figura 28: Vista de los distintos isómeros según su carácter dextrógiro (izquierda) o levógiro (derecha) según el equipo empleado

Análisis de AGV: ^[11]

De manera periódica se toman muestras de efluente que se analizan en el cromatógrafo de gases, en dicho equipo se determina la composición del efluente (determinación de la presencia de ácidos grasos volátiles).

- ***Fundamento del análisis de la cromatografía de gases para determinación de AGV.***

Al igual que en el caso de la cromatografía de gases utilizada para el análisis del biogás se basa en una cromatografía gas-sólido. Y por tanto tiene la misma base de operación, no obstante, son diferentes equipos y tienen algunos componentes diferentes, como por ejemplo el estado de la muestra de analito, en el caso de los AGV los analitos estaban en estado líquido y era necesario inyectarlos mediante un microjeringuilla. Asimismo, otra diferencia entre ambos es el tipo de interacciones, de tipo polar, entre la fase estacionaria y los componentes de la muestra, que en la práctica implica que los analitos se muestren en orden por punto de ebullición al presentar los compuestos una polaridad similar.

- ***Descripción del procedimiento y del equipo.***

El equipo es de la marca FISIONS modelo 8600 series. El equipo consta de una columna capilar, un sistema de inyección tipo Split (inyecta una cantidad

menor que la que presenta la muestra y el resto es purgado) y el detector es de ionización en llama (FID). El gas portador es helio, y aire e hidrógeno son comburente y combustible para la llama.

- Detector de ionización de llama (FID): el procedimiento de medida se basa en que cuando los analitos se pirolizan liberan electrones y/o iones que son susceptibles de conducir electricidad en la llama. Entre el extremo del quemador y el electrodo colector se aplica una diferencia de potencial y se mide la corriente que circula resultando proporcional a la concentración de analito. Las principales ventajas de este tipo de detector son su elevada sensibilidad, su resistencia, fácil manejo y el escaso nivel de ruido. Por el contrario, sus principales inconvenientes son el carácter destructivo de la medida y que no todos los gases pueden ser analizados con este detector.

En cuanto al proceso de medida requiere una preparación de muestra. En primer lugar, se toman 100 μ L de muestra, a continuación, se acidifica con 2 mL de ácido fosfórico diluido 1:100 (0,85 %), con un pH final por debajo de 3. Toda esta disolución se introduce en un matraz de 10 mL y se enrasa con agua destilada. Una vez preparada la muestra se procede a conectar el equipo y se abren los gases portadores. Finalmente se inyecta 5 μ L de muestra en el cromatógrafo, empleando un microjeringa. El equipo empleado se muestra en la figura 29.



Figura 29: Cromatógrafo de gases para análisis de AGV

3. Parada técnica, procedimiento de limpieza y procedimiento de puesta en servicio:

Parada Técnica:

En los digestores anaerobios es preciso realizar paradas con objeto de limpiar el reactor o simplemente a causa de la muerte o desactivación de cierto tipo de bacterias y consecuente empeoramiento de la calidad del biogás producido.

A los 60 días de realizar la primera carga del digestor se decidió de realizar la primera parada técnica, motivada entre otras razones por:

- La calidad de biogás había empeorado notablemente, registrándose una caída en la cantidad de metano que contenía el biogás, lo que conducía a pensar que la población de organismos metanogénicos hubiera desaparecido.
- No era conocido el estado de limpieza de los instrumentos presentes en el reactor, específicamente el pH-metro, la duda surgió en el momento en que se observa una discrepancia de hasta 0,7-1,0 unidades de pH entre el valor que ofrece la sonda de pH y el pH del efluente.

Finalmente, el día 3 de abril a las 11:00 AM se procedió a realizar la parada técnica, en primer lugar, se paró la agitación, la dosificación y el registro de datos. A continuación, se procedió a retirar la sonda de pH, para poder introducir por dicha abertura una manguera que permitiera limpiar el interior del digestor. Lamentablemente, cuando se retiró la sonda de pH ésta se rompió debido a las tensiones generadas al retirarla. Tras la fractura se intentó desconectar la sonda de la unidad de control, y fue una ardua tarea, finalmente se consiguió mediante la utilización de unos alicates. De este contratiempo se extrajo la conclusión de que la sonda del pH no puede ser retirada del reactor sin previamente desconectarla, asimismo, se tomó en consideración que el contacto de la sonda con la unidad de control no se debía apretar demasiado para facilitar la desconexión en futuras ocasiones.

Una vez retirada la sonda de pH, el biogás que quedará en el reactor puede salir. Antes de realizar esta operación se abrieron las ventanas del laboratorio para ventilar de manera adecuada el lugar, no sólo por la peligrosidad del biogás sino por los olores que desprende. Asimismo, se utilizaron guantes de nitrilo para realizar la operación, pues en todo momento se llevaban a cabo las pertinentes medidas de seguridad en laboratorios.

Finalmente se procede a vaciar el contenido del reactor, de entre los diversos métodos que se probaron, el más sencillo y más eficaz era conectar la salida del reactor con una tubería de plástico y comunicar dicha salida con el desagüe del laboratorio. Esta práctica puede realizarse debido a que el efluente contenido en el reactor está compuesto fundamentalmente por ácidos grasos volátiles y al ser vertido por el desagüe el efecto principal es un aumento de la DBO₅ de esa agua residual generada, que posteriormente va a ser tratada en las EDARs correspondiente, no generando esto un peligro medioambiental.

Procedimiento de limpieza:

Para realizar la limpieza del reactor se procedió al ensamblado de un tubo de suficiente longitud que permitiera comunicar el grifo de la pila de la mesa con la entrada de agua (orificio del pH-metro) en la parte superior. El tubo se montó uniendo secciones de distinta longitud y diámetro. Una vez construido se procedió a probar que las uniones fueran resistentes a cambios de presión (para poder introducir más presión en el agua de lavado). Se conectó la manguera y se acometió la limpieza. El procedimiento de limpieza consistió en rellenar de agua varias veces

el digestor y vaciarlo. También se buscó mediante el movimiento de la goma que conducía el agua llegar a todas las paredes del reactor y de forma repetida en el tiempo se pinzaba ligeramente la manguera para aumentar la presión del agua y conseguir limpiar de manera más eficaz.

El tubo que comunicaba el tanque de almacenamiento con el reactor se encontraba muy sucio, se podía apreciar pequeños sólidos en suspensión y posiblemente microorganismos, por ello se consideró imprescindible limpiar el tubo antes de realizar la calibración de la bomba. Para su limpieza se utilizó agua destilada caliente, y disoluciones 1-100 y 2-100 de HCl en agua destilada. El procedimiento siempre era el mismo, se tomaba un vaso de precipitados de 500 mL, se llenaba de agua destilada o con la disolución de agua-HCl correspondiente y se bombea el fluido en cuestión a través del tubo hasta un vaso de precipitados de 250 mL. El proceso se repetía varias veces, a alta velocidad y baja velocidad y modificando el sentido de giro de los rodillos, con lo que se modificaba el sentido del flujo.

Procedimiento de puesta en servicio:

El procedimiento de puesta en servicio consiste en repetir todas las calibraciones y pruebas que permitan asegurar que el sistema está listo y preparado para acometer una nueva carga del reactor. (Ver Sección Procedimiento de calibración de la instrumentación de la planta).

Cabe destacar que en busca de una mayor rapidez y por consiguiente una pronta puesta en servicio de la planta, la bomba peristáltica se calibró mediante medición de volumen y no por pesada como se hizo en la calibración inicial. El fluido para realizar las calibraciones era agua destilada cuya densidad es 1 g/cm³ aproximadamente.

➤ **Calibración de la bomba peristáltica:** Pump Drive PD5201

Dado que por problemas con la bomba peristáltica de la unidad de dosificación se decidió sustituir ésta, parte del ensayo 1 y todo el ensayo 2 fue realizado con una bomba nueva, que tenía otros parámetros de funcionamiento.

La nueva bomba tiene 4 parámetros de funcionamiento:

- **Speed:** permite seleccionar la velocidad de giro de la bomba
- **Volumen (vol.):** hace referencia al volumen que dosifica si el funcionamiento es en discontinuo.
- **Tube:** permite introducir el diámetro de tubo en milímetros. El software que controla la bomba tiene unos valores de diámetro de tubo pre-establecidos.
- **Pause:** indica el tiempo de pausa entre dos inyecciones consecutivas, este intervalo puede ser introducido en horas, minutos o segundos.
- **Flow:** permite modificar el flujo que suministra la bomba. Se expresa en ml/min.

El primer paso para realizar la calibración es determinar que parámetros permanecerán fijos y cuáles variarán para cubrir un rango determinado. Asimismo, debemos encontrar un juego de parámetros que suministren un rango de caudal adecuado para las condiciones de operación que se desean (tiempo de residencia en torno a 8 días). De los parámetros que permanecen constantes

se estimó adecuado que fueran la velocidad de giro (8 rpm), el diámetro de tubo (3,1 mm), el flujo (6,4 mL/min) y la pausa (70 s). De este modo el único parámetro sujeto a variación era el volumen dosificado (que varió de 0,3 mL-1,2 mL). La razón por la que se fijó la velocidad de giro en 8 rpm fue para que la bomba aporte suficiente fuerza al fluido para superar la pérdida de carga del sistema. La pausa se fijó en 70 segundos ya que se encontró que era un tiempo adecuado para evitar un calentamiento excesivo de la unidad.

Para encontrar el rango de parámetros adecuado se procedió a realizar pruebas variando un parámetro y no sometiendo el resto a perturbaciones. Dichas pruebas consistían en ver el caudal suministrado en 5 minutos, no debiendo ser superior a 1 mL/min, si se cumplía se había encontrado un posible punto de operación sobre el que sustentar la calibración, sino cumplía con el requisito, se buscaba otro juego de parámetros.

A continuación, se muestra la gráfica (figura 30) que recoge la recta de calibrado de la bomba en las condiciones descritas anteriormente.

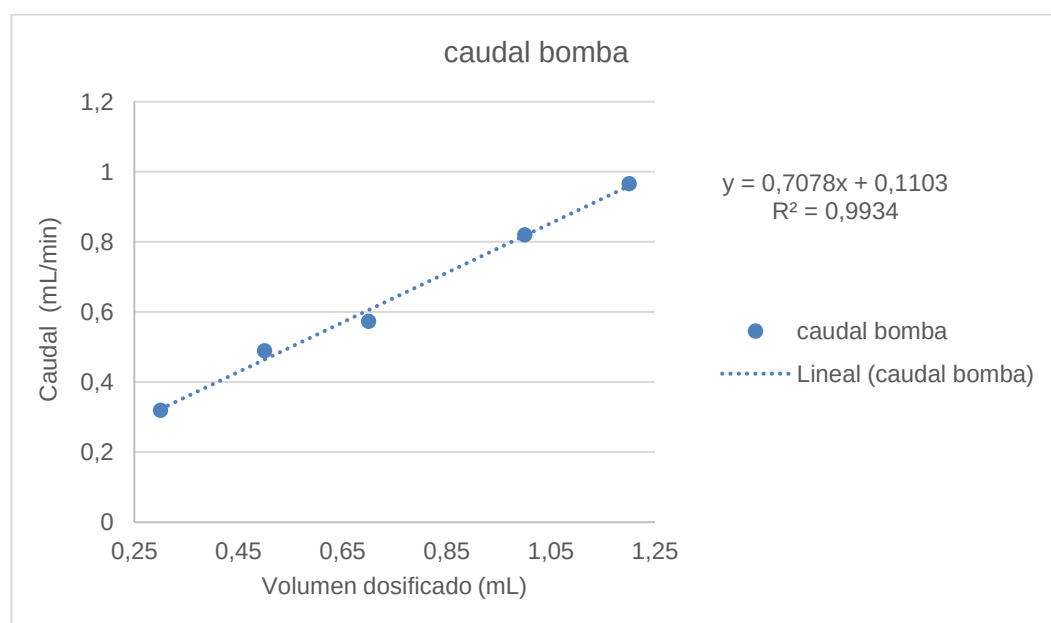


Figura 30: calibración de la bomba peristáltica (en discontinuo) no perteneciente a la planta piloto

Se debe remarcar que el rango de volumen dosificado no llegó a 0,1 mL porque se observó que el resultado quedaba desvirtuado al ser el tiempo de dosificación demasiado reducido y no expulsar las gotas desde el tubo.

V. Resultados y discusión:

Como primera aproximación a los ensayos se muestran la tabla 4 y 5 que contienen los datos más relevantes de cada ensayo como fecha de inicio y finalización y las condiciones.

Tabla 4: duración de los ensayos

Ensayo	Fecha de inicio	Fecha de finalización	Duración
Ensayo 0	3 de febrero 2017	17 de febrero 2017	15 días
Ensayo 1	17 de febrero 2017	3 de abril de 2017	45 días
Ensayo 2	7 abril de 2017	17 de mayo de 2017	40 días

Tabla 5: condiciones de los ensayos

Ensayo	Carga inicial de lodos	Sustrato al comienzo en la alimentación	Sustrato al final en la alimentación	Cantidad de nutrientes por litro de alimentación	Tampón empleado
Ensayo 0	50 g/L	2 g azúcar/L	2 g azúcar/L	10 mL/L	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
Ensayo 1	50 g/L	2 g azúcar/L	7,5 g azúcar/L	10 mL/L	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
Ensayo 2	100 g/L	5 g azúcar/L	7,5 g azúcar/L	20 mL/L	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

1. Ensayo 0:

En primer lugar, se debe mencionar que el ensayo tenía como uno de los objetivos iniciales probar variaciones en la composición de la alimentación (suministrar alimentaciones cada vez más ricas en sacarosa). Sin embargo, el primer problema encontrado resultó ser que cuando se conectó la bomba peristáltica esta no permitía un funcionamiento en discontinuo, por tanto, para adecuarse a esta situación se decidió que funcionara en continuo a las menores revoluciones posibles (0,5 rpm lo que proporcionaba un caudal de 0,399 mL/min, lo que se traduce en un tiempo de residencia de 8,70 días). Asimismo, un problema en la configuración del caudalímetro impidió que se registraran datos de producción y limitó la introducción de perturbaciones en la alimentación.

Evolución del experimento:

Durante la evolución del experimento, se preparaba alimentación los lunes, miércoles y viernes. De los parámetros más destacados del sistema se tenían registro gracias a la unidad de control de la planta, por otro lado, se controlaban al menos 3 veces por semana la evolución de la composición del gas de salida, la cantidad y pH del efluente acumulado en un tiempo dado, y el pH de la alimentación.

La figura 31 mostrada bajo estas líneas muestra la evolución temporal que tuvo el pH a lo largo del ensayo. Se puede observar como dicha el pH comenzó en un valor básico (8,26) y tuvo un declive pronunciado durante los dos primeros días de ensayo,

para finalmente quedar en un valor estable en torno a 6,90 durante el resto del ensayo. La figura 32 muestra la evolución de las composiciones a lo largo del tiempo que duró dicho ensayo. Se observa como durante los primeros días del ensayo el nitrógeno introducido en la purga aún permanecía en gran proporción en el reactor, no habiendo éste podido ser desalojado todavía. Asimismo, la evolución del metano fue satisfactorio, pues aumentó desde el inicio del estudio. Finalmente, en cuanto al hidrógeno y al dióxido de carbono se observa que el primero comenzó a descender desde el inicio del ensayo (como se ha comentado en la sección del Estado del Arte, en las primeras fases de la digestión se genera hidrógeno que posteriormente se consume para dar lugar a metano); el dióxido de carbono por otro lado se observa que permaneció en una cantidad constante entorno al 7%.

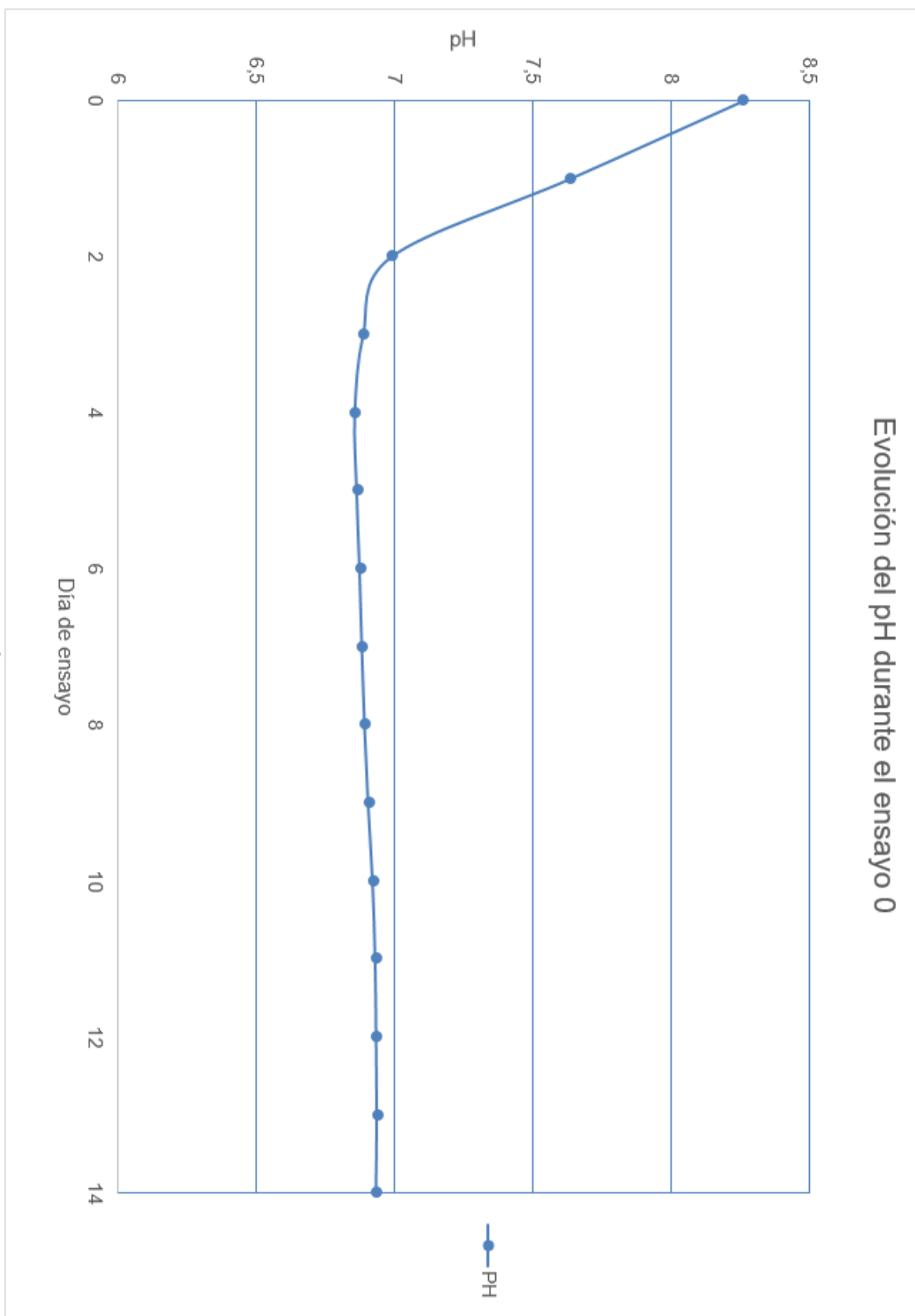


Figura 31: evolución del pH durante el ensayo 0.

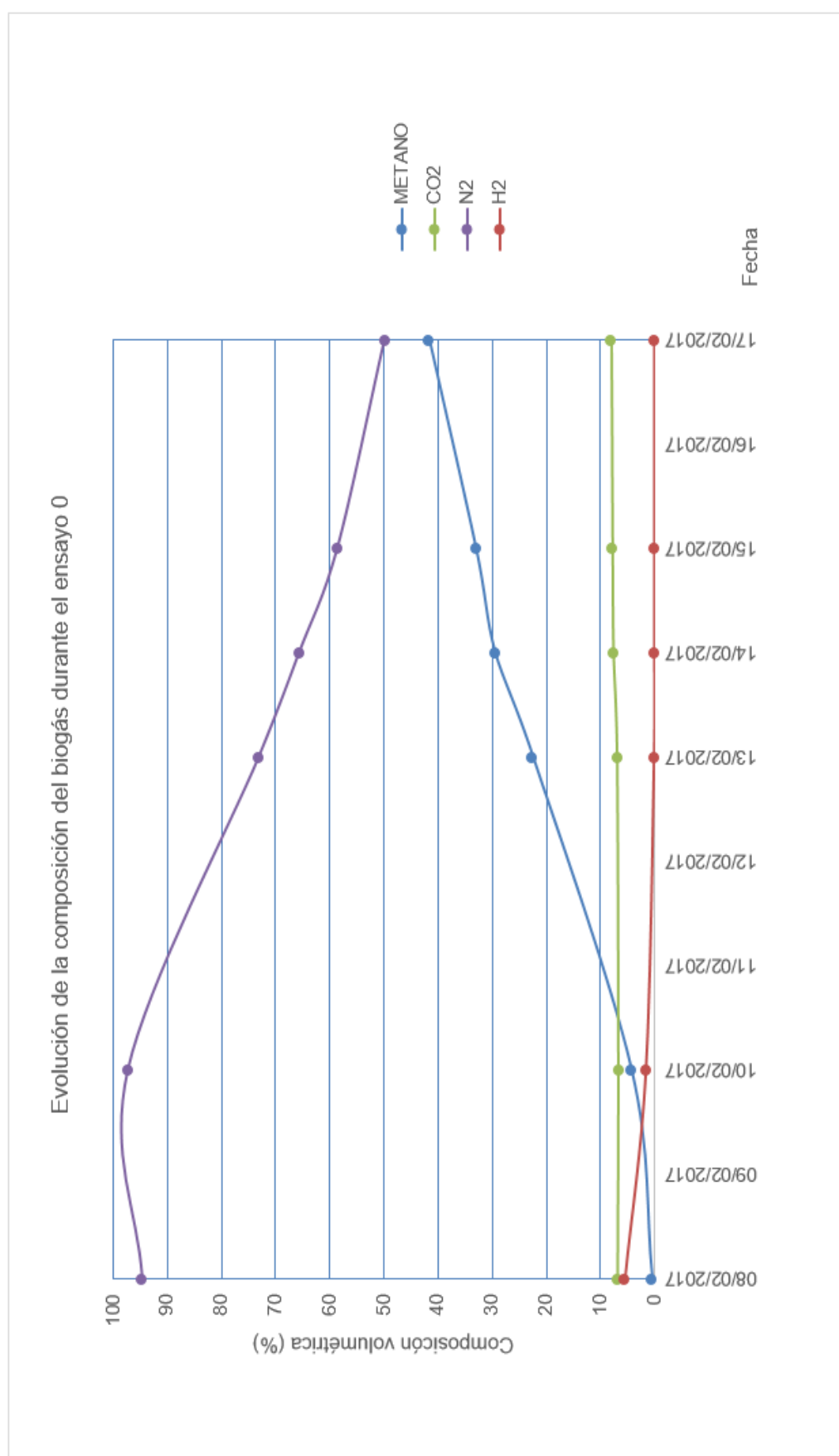


Figura 32: Evolución de las composiciones del biogás en el ensayo 0.

Día 1 (3/02/2017):

Se procedió a preparar la primera carga del reactor. La primera carga tenía un volumen de 5 L y estaba compuesta por:

- 31,1 g NaOH
- 57,9 g H₃PO₄
- 56 mL mezcla de nutrientes ISO 11734
- 10,2 g de azúcar de mesa marca Azucarera.
- 250 g de lodos de tamaño de partícula inferior a 4 mm.
- pH: 8,26

Esta primera carga se preparó en un vaso de precipitados de 5L de capacidad y se introdujo por el orificio destinado a la sonda de pH, que previamente había sido retirada. Para introducir la alimentación se precisó de la utilización de un embudo de gran tamaño que facilitara la operación. A continuación, se realizó la purga del oxígeno del reactor mediante nitrógeno. El nitrógeno se introdujo directamente desde una bala al reactor por la correspondiente entrada de gases.

Una vez realizada la purga se procedió a preparar la alimentación para el fin de semana, se estimó conveniente preparar una alimentación de 3L, basándose en el consumo real (1728 mL) de la bomba y sobredimensionando dicha cantidad. El sobredimensionamiento fue de un 73,6% pues dado que la bomba no funcionaba de manera correcta se estimó oportuno tal exceso para impedir a toda costa una entrada de aire en el reactor por causa de una falta de alimentación, pues implicaría el fin del experimento al ser un sistema anaerobio.

La alimentación del reactor constaba de los siguientes componentes:

- 34,588 g H₃PO₄ (teórico)/ 37,6 g (reales)
- 18 g NaOH (teórico)/ 20,9 (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 35 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 6 g azúcar de mesa (teórico)/ 6 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,12

Una vez finalizada la purga y durante la purga se observó que el caudalímetro generaba pulsos debido a que el sistema tenía la presión aportada por el nitrógeno. Sin embargo, a las 14:45 se observó una descompensación del sifón y por consiguiente de las ramas del caudalímetro. Se volvió a ajustar manualmente el nivel de las ramas del caudalímetro. El nivel del sifón se compensó abriendo-cerrando varias veces la salida de gases hacia el cromatógrafo, teniendo especial cuidado de no dejar la llave abierta pues al haber una depresión en el sistema causa la entrada masiva de aire hasta que se igualan las presiones. En el caudalímetro se sacaron las gomas y se volvieron a recolocar en su sitio.

Día 4 (6/02/2017):

El caudalímetro no registró pulsos durante el fin de semana, asimismo en el sifón no hubo diferencia entre las ramas del mismo lo que lleva a plantearse la posibilidad de existencia de fugas, aunque se había comprobado en numerosas ocasiones la estanqueidad del sistema.

Por otro lado, se observó un fuerte descenso del pH en el reactor, pues el viernes se registraron valores de 8,2 y ese lunes el pH estaba en torno a 6,9. Este hecho permite asegurar que el sistema había arrancado y había comenzado la etapa acidogénica (descenso del pH por la generación de ácidos grasos).

Se prepararon 2L de alimentación basándose en el consumo real y aplicando un coeficiente de seguridad (73,6 %).

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 24,6 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 12,5 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 25 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 4 g azúcar de mesa (teórico)/ 4,1 g azúcar de mesa (real).

Día 5 (7/02/2017):

Se recogieron 840 mL de efluente y su pH es de 7,02. Todavía no había habido generación de gas que se apreciara en el caudalímetro. El pH en el interior del reactor se mantiene constante en torno a 6,87.

Día 6 (8/02/2017):

Se realizó el primer análisis en el cromatógrafo de gases y se observó una producción de hidrógeno notable (en torno a un 6% composición en volumen), con lo que se comprueba que el proceso si había arrancado.

Se recogieron 850 mL de efluente y su pH fue de 7,04. Se prepararon 2L de alimentación que se ajustó a un pH de 8,04.

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 24,5 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 14,1 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 4 g azúcar de mesa (teórico)/ 4,5 g azúcar de mesa (real).

Día 7 (9/02/2017):

Aún no se apreciaba generación de biogás en el caudalímetro. Se comenzó a plantear la posibilidad de parar el ensayo dado que el caudalímetro no registraba actividad alguna, sin embargo y a la vista del cromatograma realizado el día anterior se sabía que el sistema funcionaba, y que no debía pararse. Cobraba fuerza la hipótesis de una fuga de gas en el sistema.

Día 8 (10/02/2017):

Todavía no se han generado pulsos, se planteó la posibilidad de existencia de fugas en el circuito y se estudió la posibilidad de realizar una prueba de estanqueidad. Se recogieron 850 mL de efluente con un pH de 7,06. El pH de la alimentación preparada el día 8/02/2017 presentaba un pH de 8,06.

Se prepararon 3L de alimentación para el fin de semana, se ajustó a pH 8,10.

- 34,588 g H_3PO_4 (teórico)/ 38.2 g (reales)

- 18 g NaOH (teórico)/ 18,1 (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 36 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 6 g azúcar de mesa (teórico)/ 6 g azúcar de mesa (real).

Día 11 (13/02/2017):

Dado que la unidad de medida continúa sin generar pulsos que registraran la medida de biogás producido, se procedió a realizar la prueba de estanqueidad.

Se acumularon unos 2300 mL de efluente en el colector y se observó que el sifón estaba descompensado, posiblemente debido a que la descarga de efluente estaba sumergida en el mismo. El pH del efluente se alcalinizó, tenía un valor de 7,1. Asimismo la alimentación del fin de semana se había acidificado y presentaba un pH de 7,96. Se prepararon 2L de alimentación de las siguientes características.

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 24,0 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 14,5 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 26 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 4 g azúcar de mesa (teórico)/ 4,2 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,07

A las 12:00 se procedió a realizar la prueba de estanqueidad con el sistema en funcionamiento. Para ello se tomó una jeringuilla de 60 cm³, se llenó de aire y se inyectó al sistema. La inyección se realizó a través el sifón, de manera que se introdujo una cantidad determinada de aire, para conseguir una diferencia de altura entre ambas ramas del mismo. Previamente a la inyección se aisló el sistema del caudalímetro, esto es, se pinzó la tubería de comunicación entre ambos equipos. Cuando se hubo creado la diferencia de presión suficiente, ejemplificada en la diferencia de altura entre los meniscos de fluido en ambas ramas del sifón, se procedió a esperar un cierto tiempo y ver la evolución del menisco en posición inferior. Tras un tiempo de unos 20 minutos se observó que no hay variación en la posición del menisco, por lo que se concluyó que el sistema era estanco hasta el caudalímetro. A continuación, se volvió a comprobar el caudalímetro para ello, se desconectó del circuito que lo comunicaba con el reactor y se introdujo aire soplado mediante una tubería de goma. Las uniones susceptibles de presentar fugas se impregnaron de agua jabonosa, si en dichas uniones se observara el crecimiento de burbujas se habría detectado la fuga. Al introducir aire en la unidad no se observaron fugas. Asimismo, se comprobó que el caudalímetro si daba pulsos y tenía capacidad para medir (está comprobación se realizó periódicamente los días anteriores y se observó que el caudalímetro podía registrar pulsos).

Día 12 (14/02/2017):

Se observó que la alimentación del día anterior se había enturbiado apreciablemente. Se consiguió solucionar el problema del caudalímetro y este comenzó a pulsar. El problema detectado se explicó debido a que las gomas no estaban introducidas adecuadamente y no estaban siendo presionadas de forma correcta por las partes móviles del sistema, y aunque el sistema funcionaba pues registraba pulsos necesitaba una presión mucho mayor de lo normal para realizar la medida y era por esta razón que no se registraba producción de biogás.

Día 13 (15/02/2017):

Se prepararon 2L de alimentación con las siguientes características:

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 24,0 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 14,5 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 26 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 4 g azúcar de mesa (teórico)/ 4,2 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,07

Se continuó observando que la alimentación se enturbiaba a medida que pasaba el tiempo y estaba contenida en el tanque de alimentación. Esta turbidez se debía a la proliferación de microorganismos aerobios ya que la alimentación estaba en contacto con el ambiente y contiene nutrientes. De igual modo está turbidez creciente se traducía también en una acidificación más rápida de la alimentación, presentaba un pH de 7,93. Para tratar de mitigar este problema se decidió lavar el tanque de almacenamiento. Se percibió una disminución del efluente acumulado, habiéndose acumulado 1600 mL a las 12:00 del 15/02/2017 habiéndose vaciado por última vez el día 13/02/2017 a las 10:30.

Para comprobar la bondad de la medida del caudalímetro se decidió acoplar un gasómetro a la unidad de medida. El gasómetro consistía en un recipiente de 2L cilíndrico que presentaba dos orificios en su base, uno de ellos era para la salida del agua que desalojaba el gas y el otro era para la entrada del gas. El gasómetro (figura 33) se conectó al caudalímetro mediante una tubería de pequeño diámetro de plástico. Se observó que el gasómetro afectó a la medida del caudalímetro (el caudal registrado decreció en cuanto se conectó y se equilibró a medida que paso el tiempo).



Figura 33: Imagen del montaje del gasómetro empleado

Día 14 (16/02/2017):

Se continuó con el gasómetro conectado al caudalímetro y se comprobó que la medida del caudalímetro coincidía con la del gasómetro. Se acumularon 1600 mL de efluente en 46,5 h.

Día 15 (17/02/2017):

Se decidió que este debía ser el último día del ensayo 0, en este día se paró la adquisición de datos y se inició una nueva adquisición de datos a las 14:56 que constituiría el comienzo del ensayo 1.

A lo largo de este día se prepararon las rectas de calibrado del cromatógrafo con los distintos patrones para poder saber la composición de las muestras de gas extraídas.

Conclusiones:

Este ensayo no aporta datos de interés desde el punto de vista del estudio de perturbaciones, debido a los problemas iniciales con el caudalímetro, pues la alimentación se mantuvo en unos valores de concentraciones de reactivos constantes. Sin embargo, este ensayo sirvió para comprobar el funcionamiento de la planta piloto.

- En primer lugar, se observó que el caudalímetro es una parte crítica del sistema y que el adecuado ajuste de las gomas en su interior influye decisivamente en su correcto funcionamiento.
- Cualquier modificación del sistema (ampliar la planta con un gasómetro) modificaba la pérdida de carga del sistema y por tanto modificaba transitoriamente las medidas del caudalímetro. Asimismo, se observó una interacción negativa entre ambos instrumentos de medida, pues en un par de ocasiones las ramas del caudalímetro se descompensaron y la tubería de comunicación entre ambos dispositivos se llenó de agua. Por esta razón se decidió eliminar el gasómetro de la instalación, pues ya había cumplido su cometido de verificar la medida del caudalímetro.
- En cuanto a la evolución del experimento se puede decir que la producción registrada (últimos tres días) era relativamente baja, unos 150 mL al día. Las composiciones del biogás eran coherentes, se observaba un incremento de metano y dióxido de carbono y una disminución del hidrógeno generado en las primeras fases del arranque.
- El biogás generado tenía una alta concentración de nitrógeno procedente de la purga. El sistema tarda en eliminar ese nitrógeno residual por sus propios medios.

2. Ensayo 1:

Para este segundo ensayo se fijó como línea de actuación la variación de la cantidad de azúcar de mesa contenido en la alimentación, sin embargo, por causas de la evolución del experimento se observó un descenso continuo e imparable del pH por lo que se decidió cambiar el tampón utilizado y pasar a un sistema formado por bicarbonato-sosa. Asimismo, se observó que el tipo de azúcar parecía tener

influencia en el comportamiento de las bacterias, sin embargo, este comportamiento fue de manera puntual y en las pruebas realizadas a los azúcares empleados no arrojaron ninguna evidencia concluyente.

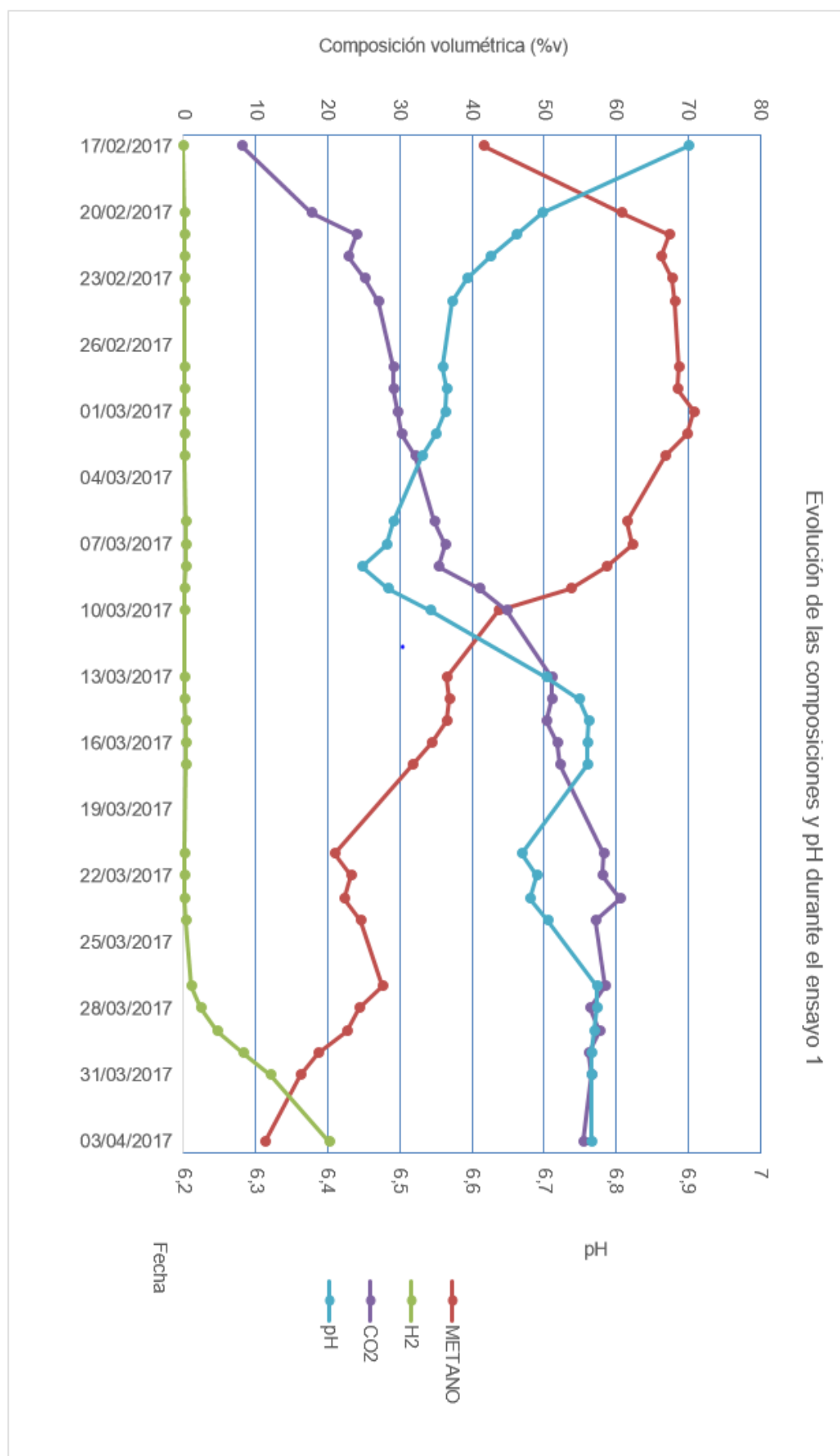
Evolución del experimento:

Para este experimento se monitorizaron las variables de pH y temperatura dentro del reactor, así como la producción gracias al sistema de toma de datos de la unidad de control. La alimentación al igual que en el ensayo anterior se preparaba habitualmente los lunes, miércoles y viernes, en esos días era cuando se medía el pH de la alimentación sobrante del día anterior. También se realizaban medidas del efluente acumulado, tanto pH como cantidad acumulada en 24 horas, al menos una vez al día. Se controlaba la composición del biogás mediante cromatografía de gases. Se tomaban muestras del efluente dos veces por semana (lunes y viernes) para análisis de AGV.

A continuación, se muestran la figura 34 y 35 que muestra la evolución de distintos parámetros del sistema durante el ensayo 1. La figura 34 muestra la evolución de las composiciones del biogás en cuanto a metano, dióxido de carbono e hidrógeno. También muestra la evolución del pH en el ensayo. Como se puede observar, el metano presentó una tendencia al alza en los primeros días del ensayo, sin embargo y debido a la continuada disminución del pH, esta tendencia se detuvo, y comenzó a caer. Más adelante parecía que había una recuperación de la producción de metano, pero sólo fue el principio del fin, pues poco después la producción de hidrógeno comenzó a subir notablemente en detrimento de la producción de metano. El dióxido de carbono evolucionaba de forma inversa al metano aumentando cuando este disminuía debido a la caída del pH o bien por la descomposición del bicarbonato como se observa a partir del 7 de marzo.

La figura 35 muestra la producción de biogás a lo largo de los días, y la variación del pH, como se observa en la gráfica el sistema nunca llegó a alcanzar un estado estable pues es evidente las apreciables fluctuaciones en la producción diaria debidas entre otras razones a la disminución del pH.

Figura 34: Evolución de las composiciones del biogás y del pH en el reactor a lo largo del tiempo en el ensayo 1



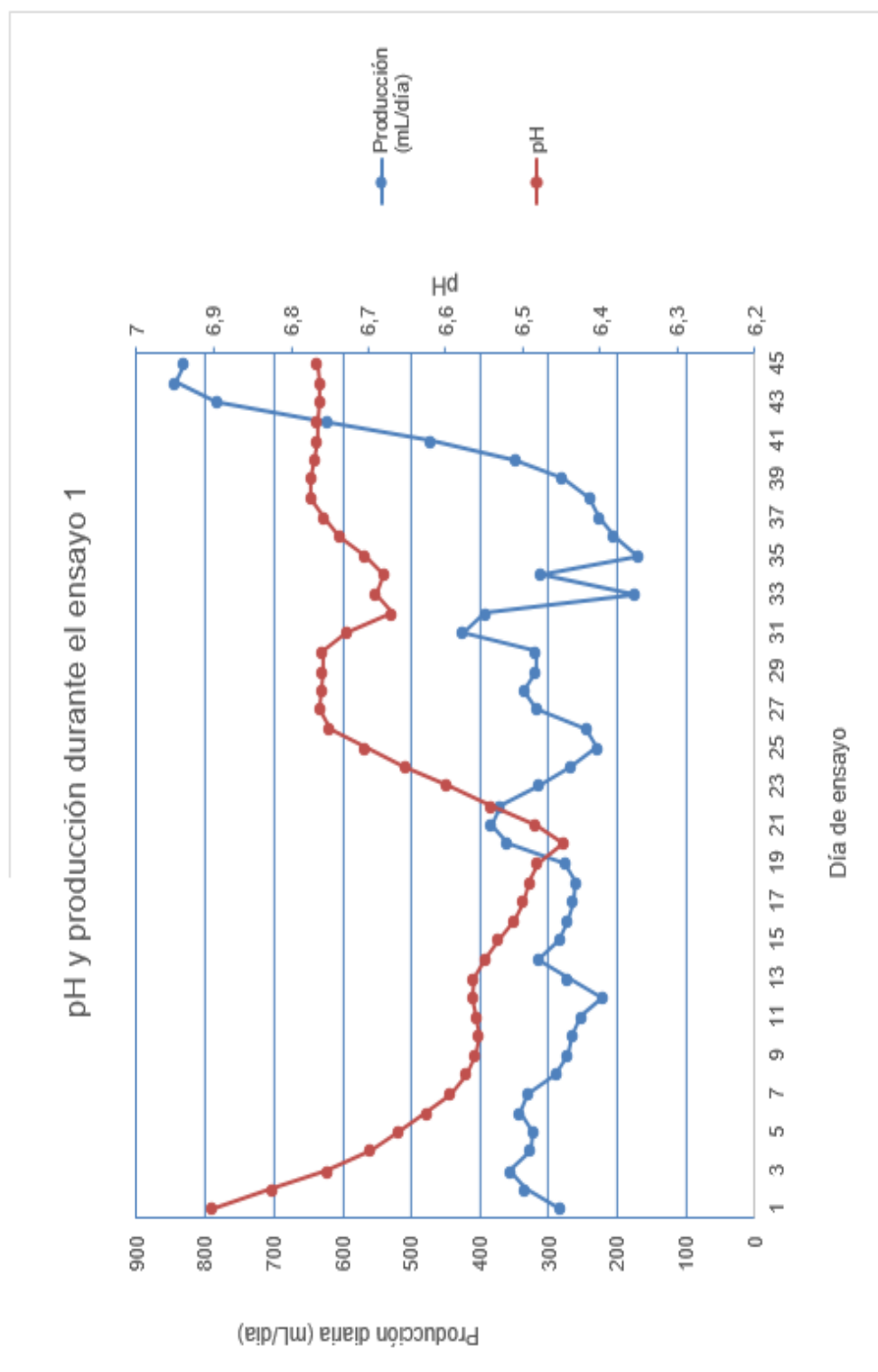


Figura 35: Evolución de la producción del biogás y del pH en el digestor a lo largo del tiempo en el ensayo 1

Día 1 (17/02/2017):

Se procedió a preparar 3L de alimentación, con un contenido superior en azúcar que, en el ensayo anterior, pasando de 2 g/L a 5 g/L. La alimentación preparada ese día tenía las siguientes características:

- 34,588 g H_3PO_4 (teórico)/ 34.3 g (reales)
- 18 g NaOH (teórico)/ 18,3 (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,2 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,13

De igual modo durante este día se procedió a realizar las rectas de calibrado de los patrones para la cromatografía de gases. (Ver sección Muestro y Análisis- Análisis del biogás). Asimismo, se decidió que para los fines de semana se debía cambiar el colector de efluentes, pues el recipiente de 2L que se utilizaba con anterioridad corría serio riesgo de desbordarse, a su vez, cuando la rama del sifón se encontraba sumergida en el colector descompensaba el sifón. Por ello se decidió cambiar a una bandeja roja de plástico de dimensiones (12*21*36 cm). Dicha bandeja se pesó en el granatario para medir el efluente acumulado por pesada y obtener el volumen con la densidad del efluente, que sería determinada más adelante. La bandeja pesó 365,6 g.

Se midió el pH del efluente y se obtuvo un valor de 7,18. También se midió el pH de la alimentación preparada el miércoles anterior y se observó una acidificación considerable, presentaba un pH de 7,93.

Día 4 (20/02/2017):

Al regresar al laboratorio el lunes por la mañana se observaron diferentes aspectos a tener en cuenta: en primer lugar, la producción de gas aumentó (se habían generado 900 mL, lo que equivale a una media de 0,3 L/día). Asimismo, se observó una bajada de pH en torno a las 0,2 unidades de pH, pasando a ser el nuevo valor de pH de 6,72. El pH del efluente acumulado durante el fin de semana siguió alcalinizándose, su valor era de 7,22. De igual modo se observó un deterioro de la alimentación traducido en el descenso del pH de la misma, que tenía un valor de 7,96.

Se prepararon 2L de alimentación con las siguientes características:

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 23,7 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 13,1 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 10 g azúcar de mesa (teórico)/ 10 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,75

Debido al descenso del pH apreciado durante el fin de semana se decidió aumentar el valor inicial del pH de la alimentación para mitigar dicha caída.

Día 5 (21/02/2017):

El efluente acumulado durante 24 horas fue 643,2 mL. El pH registrado por la sonda en el interior del reactor siguió acidificándose, asimismo el pH del efluente también presentaba el mismo comportamiento, situándose el valor del pH en 6,98.

Día 6 (22/02/2017):

Se siguió observando una caída constante en el valor del pH. Asimismo, la alimentación se acidificaba apreciablemente con el paso del tiempo, la que se preparó el día 20 de febrero presenta un pH de 8,14. Se registró el efluente acumulado durante 25,75 horas (744 g).

Se prepararon 2L de alimentación con las siguientes características:

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 23,3 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 12,4 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 10 g azúcar de mesa (teórico)/ 10,4 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,66

Durante la operación de toma de muestra de alimentación del día anterior entró una pequeña cantidad de aire en el circuito de alimentación, cuando se detectó que estas burbujas iban a entrar al reactor se procedió a realizar el análisis de la composición del gas mediante el cromatógrafo para minimizar el efecto nocivo del aire en el digestor.

Día 7 (23/02/2017):

El efluente acumulado desde las 12:00 AM del 22 de febrero hasta las 13:45 del día siguiente fue 825 mL, y su pH era 6,96.

Día 8 (24/02/2017):

Ante la imparable caída del pH en el interior del digestor se decidió aumentar el pH de la alimentación hasta un valor de 9, para tratar de subsanar esta caída. La alimentación sobrante de la tanda anterior presentaba un pH de 8,05 (continuaba acidificándose con el paso del tiempo). Se midió el pH del efluente y tenía un valor de 6,87.

Se prepararon 3L de alimentación con las siguientes características:

- 34,588 g H_3PO_4 (teórico)/ 35,3 g (reales)
- 18 g NaOH (teórico)/ 18 (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,1 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,99

Para preparar la alimentación de este día, se produjo la siguiente incidencia, el azúcar de mesa marca Azucarera se había agotado y parte del contenido de azúcar de la alimentación era de la marca blanca de Mercadona (6,7 g azúcar Azucarera; 8,4 g azúcar Hacendado).

Se procedió a la determinación de la densidad del efluente, para ello se tomó una probeta de 1L y se llenó de efluente, a continuación, se introdujo un densímetro y se determinó la densidad, que era de 1,015 g/cm³.

Día 11 (27/02/2017):

Se observó un descenso apreciable en la producción diaria del sistema, asimismo se observó una disminución de diferencia de presión, mostrada en una menor diferencia de altura entre los meniscos presentes en las ramas del sifón.

Se procedió a preparar 2L de alimentación, se continuó ajustando el pH de la misma a pH 9, pues parecía que se había conseguido frenar la caída del pH del reactor. La alimentación preparada constaba de:

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 27 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 12,1 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 10 g azúcar de mesa (teórico)/ 10,4 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,02

El efluente acumulado durante el fin de semana ascendió a 2055,05 mL y el pH del mismo era 6,98.

Día 12 (28/02/2017):

Se apreció que continuaba bajando la producción diaria de biogás, el descenso era del 25% con respecto a la media de los días anteriores.

Día 13 (01/03/2017):

Se prepararon 2L de alimentación con las siguientes características:

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 24,2 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 12,1 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 23 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 12,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 12,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,1

A la vista de la caída de la producción se decide aumentar un 25% el contenido de azúcar de la alimentación para contrarrestar la caída de la producción. A fecha de 01/03/2017 el caudal diario ha caído un 32% del valor tomado como referencia (325 mL).

Se han acumulado 800 mL desde las 14:30 del día anterior y su pH es de 6,83, continúa acidificándose.

Día 14 (02/03/2017):

Se han recogido 780 mL de efluente en algo más de 24 horas y su pH presenta un valor de 6,85.

Día 15 (03/03/2017):

Se preparan 3L de alimentación para el fin de semana:

- 34,588 g H_3PO_4 (teórico)/ 35,9 g (reales)
- 18 g NaOH (teórico)/ 18,7 (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 32 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 18,75 g azúcar de mesa (teórico)/ 18,8 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,01

La alimentación sigue acidificándose con el paso del tiempo, la que se preparó el miércoles anterior presenta un pH de 8,4. Se recogen 750 mL de efluente en 24 horas y presenta un pH de 6,86.

Día 18 (06/03/2017):

Se observa que la tendencia que llevaba manteniendo el pH durante la semana anterior de mantenerse estable en torno a un valor constante desaparece y comienza a caer de nuevo. Asimismo, se observa que la calidad del biogás producido comienza a disminuir, el dióxido de carbono aumenta y el metano disminuye. Ante estos datos se comienza a valorar la posibilidad de cambiar el tampón a emplear. Lamentablemente de las sustancias disponibles que nos permitan realizar disoluciones tampón en un rango de 6-10 no son abundantes, asimismo no todas sirven puesto que algunas de ellas provienen de oxácidos de la familia de los halógenos, los cuáles tienen un alto poder desinfectante y por tanto es inviable su uso.

Se comienza a preparar 2L de alimentación:

- 23,058 g H_3PO_4 (teórico)/ 24,5 g (reales)
- 12 g NaOH (teórico)/ 12,5 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 21 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 12,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 12,6 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,13

El pH de la alimentación preparada el viernes toma un valor de 8,41. Se acumularon 2008,86 mL de efluente durante el fin de semana, con un pH de 6,89.

Día 19 (07/03/2017):

Se han recogido 730 mL de efluente durante 24 horas, el pH del mismo permanece en torno a 6,87.

Día 20 (08/03/2017):

A la vista de los resultados de los cromatogramas, en los cuales se continúa la caída sin remedio del metano producido, y dado que el pH se acerca a valores cada vez más críticos para la existencia de los microorganismos, se decide cambiar el tampón basado en sales ácidas del ácido fosfórico y emplear el tampón basado en bicarbonato de sodio. Mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach se procede a determinar las cantidades necesarias de cada reactivo.

La alimentación preparada se ajustó a pH 10 para forzar una recuperación del pH dentro del digestor, la misma presentaba:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,85 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,6 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 12,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 12,6 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,99

Durante el día se observó que la goma de alimentación de la bomba había quedado estrangulada por el mecanismo de impulsión, al solucionar el problema y liberarla se causó una descompensación de la presión del sistema pues parte del contenido de la goma de alimentación se vació. Esto originó una descomposición del caudalímetro y del sifón, aunque finalmente se restablecieron de nuevo las presiones sin mayores incidencias. En otro orden de cosas, se realizó la medida de actividad óptica de las disoluciones de los distintos azúcares sin resultados concluyentes (pues ambas disoluciones presentaban una actividad óptica muy similar) con un polarímetro marca CARL ZEISS. Se procedió de esta manera pues como se observa en la figura 35 a partir del octavo día de ensayo hubo una caída apreciable de producción y se pensó en la posibilidad que fuera causada por el azúcar, por el contrario, en la figura 34 se observa como la composición del metano aún permanecía en valores altos (en torno al 70%).



Figura 36: Polarímetro

Día 21 (09/03/2017):

Se observó una fuerte disminución del efluente recogido a causa de una posible obstrucción de la tubería que alimenta el reactor en su parte superior. La producción del biogás aumentó considerablemente debido a que el nuevo tampón se descomponía liberando CO₂ en medios ácidos. Se midió tanto el pH del efluente (pH=6,83) como el pH de la alimentación (pH=10,05).

Día 22 (10/03/2017):

Se estaba consiguiendo el efecto deseado con el cambio de tampón, el pH del digestor comenzaba a subir. La posible obstrucción del conducto de alimentación parecía subsanada pues se volvía a recoger una cantidad estable de efluente (640 mL) con un pH de 6,95.

La alimentación preparada (3L) constaba de:

- 25,2 g NaHCO_3 (teórico)/ 25,31 g (reales)
- 3,82 g NaOH (teórico)/ 3,89 (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 18,75 g azúcar de mesa (teórico)/ 18,76 g azúcar de mesa (real).
- pH: 10,01

Día 25 (13/03/2017):

Se preparan 2L de alimentación:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,9 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,6 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 25 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 12,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 12,6 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,95

Se recogieron 1691,33 mL durante el fin de semana y presenta un pH de 7,00. La alimentación preparada el viernes presenta un pH de 9,90. Se observa que la alimentación preparada con bicarbonato se deteriora mucho menos con el paso del tiempo, su pH apenas cambia.

Día 26 (14/03/2017):

El efluente acumulado durante algo más de 26 horas ascendió a 680 mL. Se mide el pH del efluente y se observa que se ha alcalinizado de forma notable, tomando un valor de 7,80.

Día 27 (15/03/2017):

Se decide a aumentar la carga de glucosa al detectar una discrepancia importante entre la medida del pH en el interior del digestor y la medida del pH de efluente. Al aumentar la carga de glucosa se busca aumentar la generación de ácidos grasos y por tanto adecuar de nuevo el valor de pH. Se midió el pH de la alimentación preparada el día anterior, se obtuvo un valor de 9,94.

La alimentación preparada (2L) en esta ocasión tenía las siguientes características:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,8 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,6 (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 21 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,81

Se decide que la alimentación preparada durante este día no se ajuste a pH 10 para evitar una alcalinización excesiva del medio de reacción.

A la vista de la diferencia existente entre el pH del efluente y el que indica la sonda del interior del digestor se deciden realizar dos actuaciones: en primer lugar, de aquí en adelante el pH se medirá de una muestra recogida en un espacio de tiempo de 2 horas (lo que tarda en acumularse 50 mL de pH en un vaso de precipitados), y se va a realizar una prueba con una disolución de NaHCO_3 0,1 M, dicha disolución se ajustará a pH 7 mediante la adición de HCl y se la dejará expuesta al ambiente

durante 24 horas observando su comportamiento. En lo referido a las pruebas anteriores se obtienen las siguientes conclusiones:

- El pH del efluente se alcaliniza con el tiempo (la muestra recogida en 2 horas dio un pH de 7,36 mientras que el pH del efluente acumulado presentaba un pH de 7,8).
- La disolución de NaHCO_3 0,1 M, se alcalinizó con el tiempo, siendo el pH final de la misma de 8,5.

El montante total de efluente recogido durante este día fue de 610 mL. Durante este día se realizó la primera prueba de humedad del azúcar sin obtener resultados concluyentes. El contenido en humedad de ambas muestras es muy similar y altamente insignificante, la relación entre ambos valores es del doble entre ambas.

Día 28 (16/03/2017):

Se mide el pH del efluente recogido durante 2 horas y se obtiene un valor de 7,60. El efluente acumulado durante el día asciende a 595 mL. Desde el cambio de tampón se ha observado una recuperación del pH en el medio de reacción, seguida posteriormente de una estabilización en torno a 6,75 unidades de pH.

Día 29 (17/03/2017):

Se preparan 4,0 L de alimentación para que el sistema tenga alimentación suficiente durante los 4 días que el laboratorio permanecerá cerrado debido a la festividad de San José. La alimentación preparada consta de:

- 33,6 g NaHCO_3 (teórico)/ 33,6 g (reales)
- 5,1 g NaOH (teórico)/ 5,1 (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 41 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 30 g azúcar de mesa (teórico)/ 30 g azúcar de mesa (real).
- pH: 10,09

La muestra de efluente recogido durante dos horas presenta un pH de 7,81. El efluente acumulado durante el día asciende a 615 mL.

Día 32 (21/03/2017):

A las 9:37 se registró una incidencia con la bomba de alimentación, uno de los empalmes que unen los distintos conductos de goma se soltó, desequilibrando las presiones del sistema y por consiguiente la medida del caudal. Este problema fue detectado con rapidez y solventado, volviendo el sistema a la normalidad a las 10:37. Se comienza a percibir que la bomba no funciona adecuadamente, pues sobra más alimentación de la que inicialmente; asimismo se observa una fuerte disminución del efluente recogido durante el fin de semana (1172,7 mL en 4 días que equivale a unos 300 mL al día, la mitad de lo esperable).

La alimentación preparada para ser dosificada durante el fin de semana presenta un pH de 10,09 y el pH del efluente fresco se sitúa en 7,93. Comienza a notarse un nuevo descenso del pH en el interior del reactor.

Se preparó 1L de alimentación con la siguiente composición:

- 8,4 g NaHCO_3 (teórico)/ 8,4 g (reales)
- 1,275 g NaOH (teórico)/ 1,3 g (real)

- 10 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 10 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 7,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 7,7 g azúcar de mesa (real).
- pH: 10,09

Día 33 (22/03/2017):

La alimentación se ha acidificado apreciablemente, su pH es de 9,72. Mientras tanto el pH de la muestra de efluente es de 7,72. Se ha acumulado un volumen de efluente igual 600 mL.

Las características de la alimentación preparada (2L) fueron:

- 16,8 g NaHCO₃ (teórico)/ 16,9 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,6 g (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 22 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 10 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,68

Día 34 (23/03/2017):

Las sospechas que se tenían acerca del funcionamiento de la bomba y sobre si éste era correcto son fundadas. A las 9:45 se detecta que la bomba no dosifica adecuadamente, es no imprime la suficiente fuerza al fluido como para introducirlo en el reactor. Esto se detecta al observar que las burbujas de aire presentes en la goma no avanzan cuando si deberían hacerlo. Se trata de solucionar este problema, intentando modificar el montaje interior de la unidad de dosificación, sin embargo, esto no es viable y se recurre al plan B. Dicho plan B consiste en utilizar otra bomba peristáltica. Al optarse por esta vía se tuvo que realizar la calibración de la bomba pues la dosificación había sido detenida, para poder encontrar el rango de operación deseado. Una vez realizada la calibración, se optó por un régimen de flujo en discontinuo que proporcionaba un caudal de 0,5 mL/min.

En ese mismo día se acumuló un efluente de 200 mL con un pH de 7,70 (muestra fresca, recogida durante 2 horas).

Día 35 (24/03/2017):

Se preparan 3L de alimentación para el fin de semana:

- 25,2 g NaHCO₃ (teórico)/ 25,4 g (reales)
- 3,82 g NaOH (teórico)/ 3,9 g (real)
- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 22,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 22,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,73

El efluente acumulado asciende a 790 mL con un pH de 7,54, por otro lado, el pH de la alimentación preparada el miércoles es de 9,7. Se tomó la decisión de no ajustar a pH 10 las alimentaciones preparadas para evitar un excesivo aumento del pH. Comienzan una serie de problemas con el cromatógrafo de gases y la temperatura de la línea de muestra que terminarán con la sustitución de una pieza dañada en el mes de abril.

Día 36 (27/03/2017):

Se preparan 2L de alimentación:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,8 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,6 g (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,77

La medida del pH de la alimentación preparada durante el fin de semana es 9,72. En cambio la medida del pH del efluente es de 7,63. Se acumularon 1710,04 mL de efluente durante el fin de semana.

Los problemas detectados en el cromatógrafo persisten, pero se subsanan parcialmente colocando una brida para fijar una pieza y restringir su movimiento. En otro orden de cosas se observa que el tubo de alimentación del reactor presenta suciedad y dicha suciedad puede dificultar el avance del fluido a su través.

Día 39 (28/03/2017):

Se recogen 600 mL de efluente y su pH es de 7,68.

Día 40 (29/03/2017):

Se realiza la segunda prueba de humedad del azúcar sin resultados destacables, si bien es cierto que la humedad de ambas muestras es ínfima, hay una diferencia entre ambas en un factor de 2,65. Asimismo se observa que una de las muestras presenta una diferente textura a la otra, así como una tonalidad ligeramente amarillenta. La principal diferencia de esta segunda prueba de humedad con respecto a la primera fue la cantidad empleada, siendo en esta ocasión significativamente mayor.

Se procede a preparar 2L de alimentación:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,8 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,5 g (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,74

El pH del efluente se sitúa en un valor de 7,75 y la acumulación del mismo fue de 600 mL. Asimismo, el pH de la alimentación preparada en la tanda anterior era de 9,72.

Día 41 (30/03/2017):

El efluente acumulado durante 24 horas ascendió a una cantidad de 600 mL. Y su pH se situó en un valor de 7,82.

Día 42 (31/03/2017):

Se preparan 3L de alimentación, cuya composición es:

- 25,2 g NaHCO_3 (teórico)/ 25,2 g (reales)
- 3,825 g NaOH (teórico)/ 3,8 g (real)

- 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 30 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 22,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 22,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,74

El efluente acumulado ascendió a 600 mL, su pH fue de 7,72. Por otro lado el pH de la alimentación preparada el día 29/03 era de 9,72.

Día 45 (03/04/2017):

Este es el último día del ensayo y se procederá a parar la planta para comenzar con la parada técnica. Los últimos datos registraron fueron el pH de la alimentación preparada para ser suministrada durante el fin de semana (9,72) y el pH del efluente que fue de 9,74. También se registró el efluente acumulado durante el fin de semana (1546,45 mL).

Análisis de AGV:

Como se muestra en la tabla 6 se observa que la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) siguió una tendencia al alza en los días que duró el ensayo, esto implica que el sistema evolucionaba de forma correcta, sin embargo, se debe destacar que los AGV pueden inhibir el propio proceso por una alta concentración debido a que comienzan a hacer disminuir el pH, como se observa en la figura 34. Este hecho se observó durante el ensayo 1 hasta el cambio de tampón, ocurrido el día 8 de marzo, momento en el cual se consiguió estabilizar el pH. Asimismo, es de destacar que la principal ruta de obtención de metano es la que tiene como producto intermedio el ácido acético, el cual como se observa en la tabla está en mayor concentración.

Según bibliografía a pH ácido predomina el ácido butírico, mientras que a pH básicos lo hacen los ácidos acético y propiónico. Dado que en ambos ensayos el pH se situó en las cercanías de la neutralidad, y como se ve en las tablas 6 y 7 es lógico que se presentarán las especies anteriormente mencionadas debido a que no había las condiciones para que una especie microbiana predominara fuertemente sobre las demás.^[8]

Tabla 6: concentración de los AGV en distintas fechas durante ensayo 1.

Fecha	Ácido y concentración en g/L						Total (Suma de todos los AGV)
	Ác. Acético	Ác. Propionico	Ác. Isobutírico	Ác. Butírico	Ác. Isovalérico	Ác. Valérico	
23/02/2017	1,44	0,24	0,04	0,34	0,02	Fuera del rango de detección	2,08
27/02/2017	2,12	0,24	0,04	0,50	0,05	0,01	2,96
06/03/2017	0,80	0,19	0,02	0,61	0,03	Fuera del rango de detección	1,65
10/03/2017	1,77	0,33	0,03	0,84	0,03	0,01	2,98
13/03/2017	2,35	0,56	0,07	1,16	0,06	Fuera del rango de detección	4,20
17/03/2017	2,11	0,53	0,01	0,64	0,01	Fuera del rango de detección	3,30
22/03/2017	2,33	0,84	0,05	0,87	0,12	Fuera del rango de detección	4,21
24/03/2017	2,23	0,80	0,02	0,87	0,03	Fuera del rango de detección	3,95
31/03/2017	1,87	0,80	0,01	0,88	0,04	Fuera del rango de detección	3,60
03/04/2017	2,10	0,94	0,04	1,14	0,04	0,01	4,27

Conclusiones:

Este ensayo ha resultado muy productivo por su larga duración y por las dificultades del día a día encontradas y la forma de subsanarlas. Las principales conclusiones de este ensayo se comentan bajo estas líneas:

- En primer lugar, se debe destacar el crucial papel que juega la dosificación en el sistema, una inadecuada dosificación genera variaciones en parámetros clave del sistema tales como el tiempo de residencia o el pH que influye notoriamente en la cantidad y calidad del biogás producido.
- En segundo lugar, la capacidad de tamponamiento de una disolución buffer dependerá de su concentración y del sistema empleado para una misma concentración. Por ejemplo, del ensayo 0 se ve que un sistema de tamponamiento basado en sales ácidas del ácido fosfórico en concentración 0,1 M funciona de manera correcta para concentraciones de azúcar de 2,0 g/L. Para concentraciones superiores a 5,0 g/L resulta inefectivo. Para que este sistema funcione se debe llevar el pH del tampón a rangos de pH muy alejados de la capacidad máxima de taponamiento lo que implica un deterioro acusado en el tiempo. Por otro lado, los sistemas de tamponamiento basados en bicarbonato sódico funcionan bien con cargas de glucosa de hasta 7,5 g/L, con cargas superiores no se han realizado ensayos. El principal inconveniente de este sistema de tamponamiento es el hecho de que a pH menor que 6,6 comienza a liberar CO₂, empeorando la calidad del biogás producido.
- Continuando con las conclusiones extraídas sobre los sistemas de tamponamiento se debe decir que el sistema basado en sales ácidas del ácido fosfórico favorece una proliferación de bacterias en la propia alimentación con el paso del tiempo al ser el fósforo, junto con el nitrógeno, un nutriente esencial para el ciclo de vida de las bacterias. También es conveniente recalcar que el sistema basado en bicarbonato de sodio tiene un coste económico menor bien sea porque la cantidad de sosa empleada para su elaboración es significativamente menor o porque el bicarbonato sódico es un producto cotidiano disponible en los supermercados por sus aplicaciones en la industria alimentaria a diferencia del ácido fosfórico.
- Las bacterias metanogénicas son los microorganismos más sensibles presentes en el digestor, una vez que se han inhibido es difícil que se recuperen. Esta inhibición se detecta principalmente por un fuerte aumento del hidrógeno que compone el biogás.
- Se ha observado que cuando las bacterias metanogénicas se inhibieron o murieron, la producción de biogás aumento de manera sustancial, a la par que lo hacía la producción de hidrógeno, de tal manera que es razonable plantear la hipótesis por la cual se puede conjeturar que la etapa limitante de la digestión anaerobia es la metanogénesis.
- En lo referido a la planta piloto en sí, cabe destacar que el sistema de medida de caudal está fuertemente vinculado a la presión del sistema y cualquier desequilibrio en la misma tiene efecto en el caudal, asimismo si el sifón se descompensa se traduce en una alteración inmediata en la unidad de caudal.

3. Ensayo 2:

Para este segundo ensayo se procedió en primer lugar a realizar una primera carga del reactor con el doble de carga de lodos a la empleada para la carga realizada en el ensayo 1. Asimismo, se utilizó un contenido inicial de glucosa mayor. Los nutrientes empleados en cada alimentación iban acordes a la cantidad de glucosa empleada, salvo que, por escasez de los mismos, momento en el cuál deban ser racionados.

Evolución del experimento

Para este experimento se monitorizaron las variables de pH y temperatura dentro del reactor, así como la producción de biogás gracias al sistema de toma de datos de la unidad de control. La alimentación al igual que en el ensayo anterior se preparaba habitualmente los lunes, miércoles y viernes, en esos días era cuando se medía el pH de la alimentación sobrante del día anterior. También se realizaban medidas del efluente acumulado, tanto pH como cantidad acumulada en 24 horas, al menos una vez al día. Para el análisis de la composición de los gases se realizaban tres análisis diarios, y siempre se rechazaban los dos primeros análisis pues el cromatógrafo no se encontraba aún en el rango de funcionamiento óptimo. Se tomaban muestras del efluente dos veces por semana (lunes y viernes) para análisis de AGV.

A continuación, se presentan las figuras 37 y 38 que muestran la evolución de la composición y la producción de biogás y el pH durante la duración del ensayo 2. En la figura 36 se observa como la composición de metano permaneció constante en torno a al 30%, mientras que el dióxido de carbono creció rápidamente tras el cambio de sistema de tamponamiento, y permaneciendo en valores de en torno el 65%. También se observa en la figura 36 que a medida que el pH se situaba en valores próximos a la neutralidad, el dióxido de carbono disminuía ligeramente causado por un desplazamiento hacia la izquierda del equilibrio hidrogeno carbonato-dióxido de carbono. Por otro lado, en la figura 38 se observa que en el proceso de arranque se generó una gran cantidad de biogás que es fundamentalmente nitrógeno procedente de la purga. Tras el arranque el sistema se estabilizó, desde el día 3 hasta el 11. Momento en que una perturbación lo desequilibra (esta perturbación es posible que fuera la cantidad de nutrientes empleados). Esta perturbación fue superada el día 21 y desde entonces continuó con un funcionamiento y producción estable tal y como se aprecia en la figura 38.

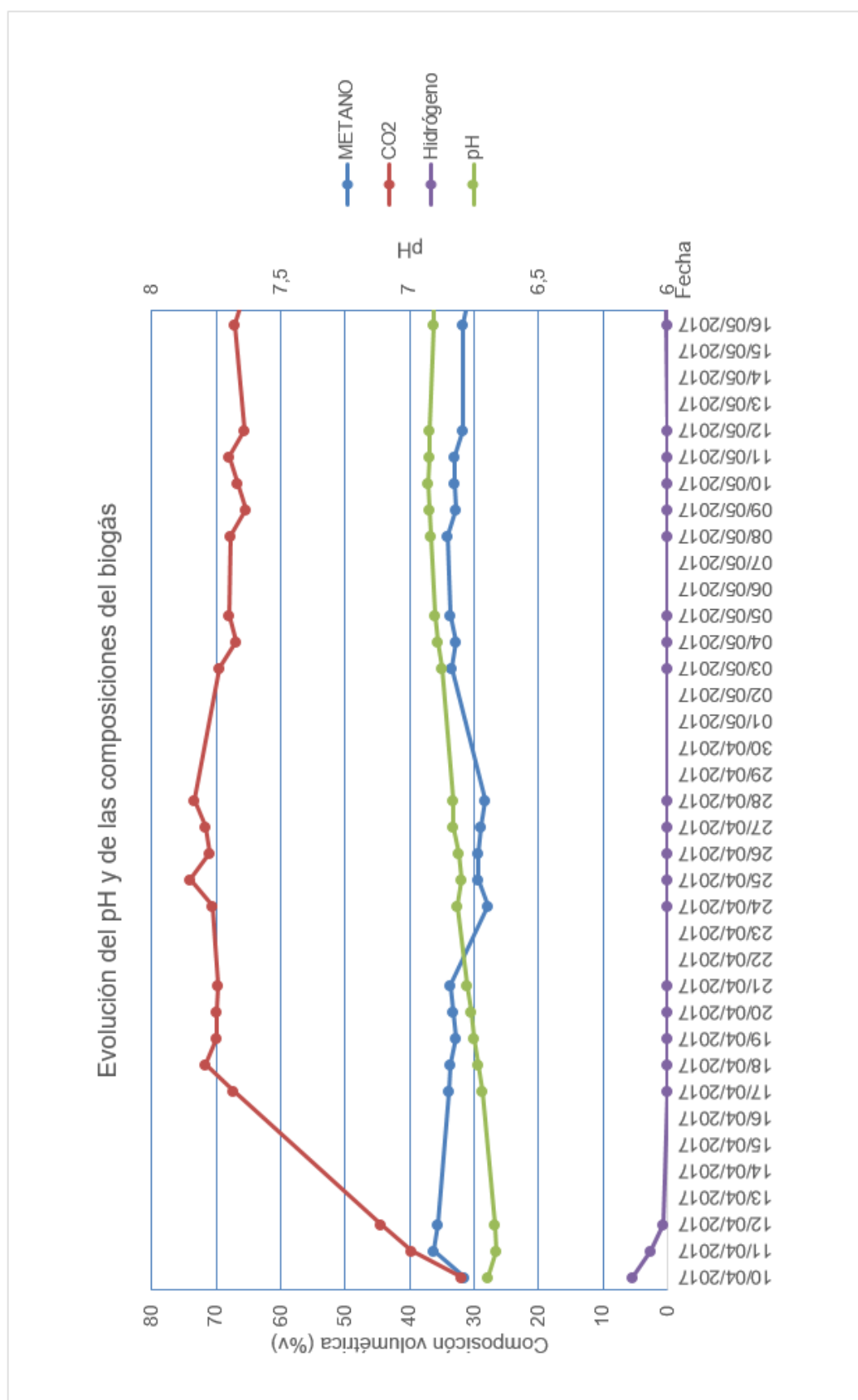


Figura 37: Evolución de las composiciones y el pH durante el ensayo 2

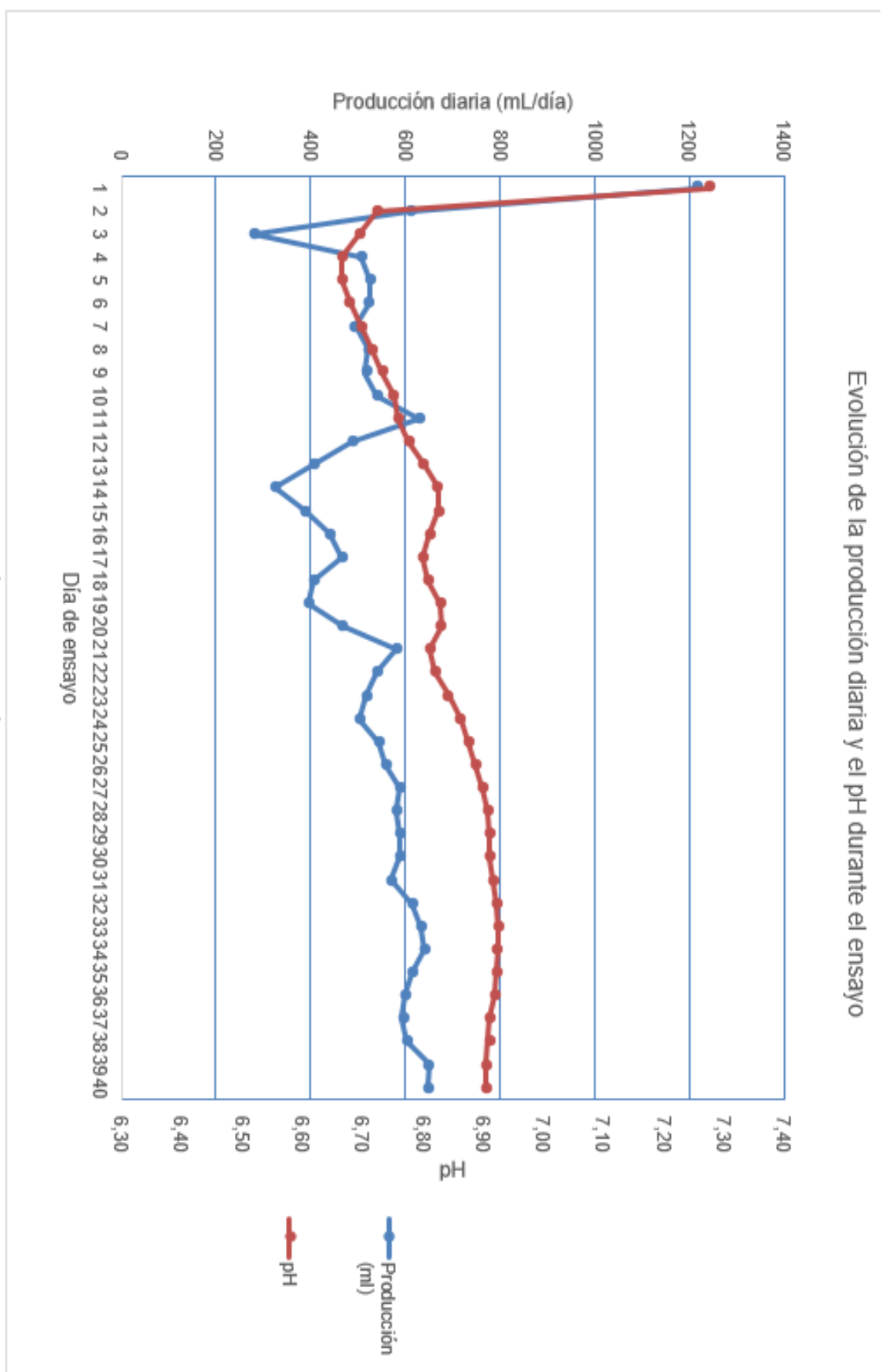


Figura 38: Evolución de la producción y el pH durante el ensayo 2

Día 1 (7/04/2017):

Tras realizar todas las calibraciones de la instrumentación, se procedió a realizar la preparación de la primera carga del reactor, en un vaso de precipitados de 5L con la siguiente composición:

- 57,9 g H_3PO_4 (teórico)/ 57,9 g (reales)
- 30 g NaOH (teórico)/ 30 g (reales)
- 100 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 100 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 25 g azúcar de mesa (teórico)/ 25 g azúcar de mesa (real).
- 500 g lodos (teóricos) /500,8 g (reales)
- pH: 8,21

A las 13:22 se completó la operación de carga del reactor y a las 13:46 se conectó la bomba de dosificación. Antes de que se conectara la bomba se había realizado ya la preparación de la alimentación que iba a estar dosificándose durante el fin de semana (3L). La alimentación presentaba las siguientes características:

- 37,74 g H_3PO_4 (teórico)/ 35,3 g (reales)
- 18 g NaOH (teórico)/ 18,2 g (reales)
- 60 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 60 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15 g azúcar de mesa (real).
- pH: 8,19

Se pesó una caja en la que se acumularía el efluente durante largos períodos de tiempo sin temor a que hubiera un desbordamiento de la misma. Su peso en vacío era de 462,5 g.

A las 15:00 el sifón se descompensó de manera fortuita, por ende, también lo hizo el caudalímetro. Para solucionar esta descompensación se decidió abrir y cerrar en repetidas ocasiones durante un breve lapso de tiempo (secuencia abrir-cerrar de manera instantánea) la llave de gases que comunica con el cromatógrafo. Se debe realizar de manera rápida la operación dado que en el sistema había una depresión (menor presión que en el exterior) y si dicha válvula permaneciera abierto demasiado tiempo causaría una infiltración de aire en el sistema y por consiguiente de oxígeno. Asimismo, se procedió a retirar las gomas que son pinzadas por el caudalímetro y se volvieron a recolocar. Desafortunadamente no se colocaron de manera correcta hasta las 18:00 hora en que se consiguieron colocar de manera correcta, a la media hora el sistema comenzó a generar pulsos.

Día 4 (10/04/2017):

Se decidió cambiar de tampón debido a la experiencia en el ensayo 1. El tampón de sales ácidas de ácido fosfórico solo se utilizó en las primeras etapas pues presenta un pH adecuado para el arranque. El tampón de bicarbonato sódico presentaba pH superior a 9, demasiado alcalino para que las bacterias pasaran de estado latente a estado activo.

Se observó que había un posible atasco en el sifón, y al intentar moverlo mediante presión en la goma, se originó una descompensación de la presión del sistema. Para solucionar este inconveniente se procedió a repetir el procedimiento de apertura y cierre rápido de la válvula de comunicación con el cromatógrafo. A su vez, se observó que hay una acumulación en la parte baja del sifón, se procedió a realizar un

vaciado parcial del sifón, y llenado con agua destilada. Una vez recuperado el equilibrio del sistema y recolocado el sifón en una posición nueva el sistema funcionó de nuevo con normalidad. Tanto en este día, como en el día del arranque se procedió a soplar para generar pulsos en el caudalímetro y comprobar así su funcionamiento, dichos pulsos son descontados en la generación de biogás.

Cuando se procedió a la realización de los cromatogramas, se observó que los tiempos de retención se habían desplazado, se encontró la posible explicación en la pieza que se sustituyó la semana pasada, pues era un sensor de temperatura (fue necesario realizar la sustitución de un sensor de temperatura del cromatógrafo dado que este elemento estaba estropeado y dificultaba la toma de medias pues el programa no permitía analizar las muestras al no tener la temperatura requerida) y si este elemento no daba una lectura correcta y el nuevo sensor sí los tiempos de retención en la columna sí que pueden mostrar esa variación. Se decidió crear un nuevo método en el que se varían los tiempos de retención del oxígeno y el nitrógeno pues se observó que eran los que no quedan bien identificados con el anterior método.

Se preparó 1 L de alimentación que presentaba las siguientes características:

- 8,4 g NaHCO_3 (teórico)/ 8,4 g (reales)
- 1,275 g NaOH (teórico)/ 1,3 g (reales)
- 15 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 15 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 7,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 7,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,92

Se midió el pH de la alimentación del fin de semana resultando ser igual al inicial (8,19). Se midió el pH del efluente y se obtuvo un valor de 7. El efluente acumulado durante el fin de semana fue 1046,40 mL.

Día 5 (11/04/2017):

Se preparó 1L de alimentación a la que se le añadieron 200 mL de disolución tampón de pH 10,04 para aumentar el pH de la alimentación que era originalmente de 9,84. La alimentación preparada en este día, presentaba:

- 8,4 g NaHCO_3 (teórico)/ 8,4 g (reales)
- 1,275 g NaOH (teórico)/ 1,2 g (reales)
- 15 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 15 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 7,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 7,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,84

Disolución de pH 10,04 (200 mL)

- 1,68 g NaHCO_3 (teórico)/ 1,7 g (reales)
- 0,255 g NaOH (teórico)/ 0,3 g (reales)

Desde la preparación de la alimentación del primer día se decidió racionar la cantidad de nutrientes empleada por litro de alimentación, pasando de 20 mL/L el primer día a 15 mL/L el cuarto y quinto día y finalmente 12 mL/L el sexto día. Este racionamiento se debía a la escasez de nutrientes y era primordial esperar hasta el final de Semana Santa para preparar una nueva disolución de nutrientes.

Dado que el pH del digestor parecía que continuaba en descenso se decidió poner la bomba a máximas revoluciones durante un breve período de tiempo, lamentablemente se descompensó el sifón y el caudalímetro, aunque rápidamente ambos volvieron a la normalidad. Se recogieron 600 mL de efluente, con un pH de 6,98.

Día 6 (12/04/2017):

Se acumularon 525 mL de efluente y su pH era de 6,97. Se procedió a cambiar al colector de gran capacidad de efluente para evitar desbordamientos durante la Semana Santa. Se midió el pH de la alimentación preparada el día anterior, obteniendo un valor de 9,87.

Se procedió a preparar 4,5 L de alimentación:

- 37,8 g NaHCO₃ (teórico)/ 37,8 g (reales)
- 5,73 g NaOH (teórico)/ 5,8 g (reales)
- 54 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 53 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 33,75 g azúcar de mesa (teórico)/ 33,8 g azúcar de mesa (real).
- pH: 10,05

Se observó una diferencia sustancial entre el caudal registrado por los pulsos generados en la rama de la izquierda de los generados en la rama de la derecha. Se decidió que podría ser conveniente realizar, en días posteriores, a un estudio más exhaustivo.

Día 11 (17/04/2017):

Se prepararon 2L de alimentación con la siguiente composición:

- 16,8 g NaHCO₃ (teórico)/ 16,8 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,7 g (real)
- 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,2 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,71

Se observó que había sobrado 1400 mL de la alimentación preparada para su dosificación durante Semana Santa. La misma presentaba un aspecto turbio, sin embargo, su pH era próximo al original (pH=10,01). Se esperaba que hubiera sobrado una cantidad menor de alimentación, pues la cantidad que sobró corresponde a un caudal de dosificación de 0,43 mL/min en lugar de los 0,499 mL/min.

Se recogieron 2353 mL durante 5 días, lo que corresponde a unos 470 mL por día aproximadamente.

Se comenzaba a valorar la posibilidad de sustituir el hidróxido de sodio por hidróxido de potasio dado que se tiene la sospecha de que quizá la concentración de sodio en el digestor esté llegando a límites de toxicidad parcial para las bacterias, causando la inhibición de algunas de ellas, debido a que el sodio estaba siendo aportando tanto como parte del bicarbonato como por el hidróxido sódico utilizado para ajustar el pH del tampón. Según la bibliografía consultada, una concentración de sodio en el

digestor superior a 3,3 g/L puede ser parcialmente tóxica y por encima de 8,0 g/L cauda la inhibición total.^[9]

Día 12 (18/04/2017):

Se procedió a preparar 2L de alimentación con las siguientes características:

- 16,8 g NaHCO₃ (teórico)/ 16,9 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,5 g (real)
- 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,1 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,98

Se midió el pH del efluente, resultando ser 7,28. Asimismo se observó una ligera disminución del pH del efluente acumulado, acumulándose 500 mL. El pH de la alimentación preparada el lunes se situó en un valor de 9,73. No hubo mayores incidencias durante el día.

Día 13 (19/04/2017):

Se procedió a preparar 2L de alimentación con la siguiente composición:

- 16,8 g NaHCO₃ (teórico)/ 16,7 g (reales)
- 2,55 g NaOH (teórico)/ 2,4 g (real)
- 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 24 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,0 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,88

La alimentación preparada el día anterior, presentaba un pH de 9,96; asimismo el efluente recogido poseía un pH de 7,36. El volumen del mismo acumulado fue de 500 mL. Se comenzó a observar un ligero incremento del pH en el interior del reactor, y una ligera disminución del metano producido. La preparación excesiva de alimentación se debió a una ligera confusión en cuánto a los días en los cuáles se debía preparar.

Día 14 (20/04/2017):

Se recogieron 500 mL de efluente con un pH de 7,37. Se procedió a preparar 1,5 L de disolución de NaHCO₃ con una molaridad de 0,13. Dicha disolución se emplearía al día siguiente para preparar 3L de alimentación.

Se continuaba observando el aumento del pH en el interior del digestor, asimismo se observó un ligero incremento del metano producido y una disminución del dióxido de carbono generado en el proceso.

Día 15 (21/04/2017):

Se procedió a realizar la alimentación con la disolución preparada el día pasado, y completando con 8,4 g de NaHCO₃. Así la alimentación preparada consta de:

- 25,2 g NaHCO₃ (teórico)/ 25,2 g (reales)
- 3,825 g NaOH (teórico)/ 3,8 g (reales)
- 60 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 60 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)

- 22,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 22,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,72

En este día se volvió a la cantidad prevista de nutrientes añadida por litro, dado que ya se había preparado la disolución de nutrientes ISO 11734. Se siguió observando el aumento del pH en el interior del digestor, así como en la producción de metano, sin embargo, parece que la producción neta de biogás era inferior a lo anteriormente registrado. Se acumularon 600 mL de efluente con un pH de 7,49. De igual manera se comprobó el pH de la alimentación preparada el miércoles anterior, siendo su valor de 9,88.

Se decidió que en los próximos días se realizaría una limpieza exhaustiva de la columna del cromatógrafo de gases y se procedería a su vez a realizar una nueva calibración del aparato, dado que se observó que los tiempos de retención del oxígeno y el nitrógeno se habían desplazado significativamente, lo que podía indicar que la columna estaba saturada de dióxido de carbono.

Día 18 (24/04/2017):

Se realizó la calibración del cromatógrafo con las condiciones vigentes de la columna, pues se había observado que los tiempos de retención habían cambiado debido a la saturación de la misma por dióxido de carbono. Dicha calibración se repetió el miércoles, una vez se había limpiado la columna durante 24 horas, con el método específico.

Se prepararon 2L de alimentación con las siguientes características:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,7 g (reales)
- 4,208 g KOH (teórico)/ 4,2 g (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,2 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,94

Se cambió la sosa caustica por hidróxido de potasio para reducir la posible toxicidad del sodio. De igual modo, se sabe que si se introducen otros iones como Ca^{2+} o K^+ los efectos tóxicos de los iones se reducen.^[9]

Se observó en los cromatogramas que el metano había bajado ligeramente (5 puntos porcentuales), del mismo modo se advirtió que la concentración de dióxido de carbono, permanecía similar a la obtenida en el cromatograma anterior.

Se recogieron 1417,9 mL durante el fin de semana, lo que se correspondía con 472 mL al día aproximadamente. El pH del efluente se situó en 7,66. Asimismo el pH de la alimentación preparada para el fin de semana fue de 9,68.

Día 19 (25/04/2017):

Se recogieron 500 mL de efluente con un pH de 7,74. No hubo mayores incidencias destacables a lo largo del día.

Tras la realización de los cromatogramas diarios, se procedió a limpiar la columna del cromatógrafo mediante el método destinado a tal fin. La limpieza duró 24 horas aproximadamente.

Día 20 (26/04/2017):

Se procedió a realizar la calibración del cromatógrafo, con los tres patrones presentes, así como con los patrones de dióxido de carbono y nitrógeno. Una vez realizada la calibración se procedió a crear un nuevo método con los tiempos de retención obtenidos para las especies presentes.

Se procedió también a la preparación de 2L de alimentación:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,7 g (reales)
- 4,208 g KOH (teórico)/ 4,2 g (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 41 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,1 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,70

El pH de la alimentación preparada el lunes tenía un valor de 9,89. Del mismo modo, se recogieron 600 mL de efluente con un pH de 7,68.

En otro orden de cosas, se observó que en la parte baja del sifón había gran cantidad de sólidos acumulados, así que, para evitar un posible atasco en el futuro, se decidió vaciarlo parcialmente. Para ello, se procedió a obstruir (mediante llave Merck) la comunicación del biorreactor con el caudalímetro para evitar la descompensación de las ramas del mismo al vaciar el sifón. Desafortunadamente una vez completada la operación de llenado-vaciado parcial del sifón para su limpieza, se observó que las ramas del caudalímetro estaban descompensadas, se ajustaron de manera manual en 4 ocasiones hasta que el sistema comenzó de nuevo a generar pulsos de medida. Dicho proceso se produjo a los 25 min de terminar la limpieza del sifón.

Tras la realización de los análisis de la composición del gas, se dejó la válvula que comunica el reactor con el cromatógrafo abierta durante 3 horas, sin embargo, no hubo incidencias ni fugas de biogás debido a que el sistema se encontraba conectado al cromatógrafo, y gracias a esta conexión no hubo fugas.

Día 21 (27/04/2017):

Se procedió a realizar los cromatogramas de rigor, habiéndose decidido que en primer lugar se debía analizar una muestra de aire, y si sus tiempos de retención eran adecuados se procedería a realizar el análisis del biogás, si se vieran anomalías en los tiempos de retención de la muestra de aire se procedería a realizar una limpieza de la columna durante 24 horas, una vez se hubieran realizado los análisis correspondientes a dicho día.

El volumen de efluente acumulado durante 24 horas fue 540 mL y su pH fue 7,77. El pH en el interior del digestor continúa en torno a 6,82.

Día 22 (28/04/2017):

Se realizó la medida del pH tanto del efluente como de la alimentación sobrante, preparada el miércoles. La alimentación presentaba un pH de 9,7 y el efluente presentaba un pH de 7,6. Asimismo se tomó una muestra de efluente para ser analizada para determinar la concentración de AGV. Se midió también la cantidad de efluente acumulado durante 24 horas, dicha cantidad ascendió a 600 mL.

Se realizaron los análisis del biogás y no se observaron anomalías, la composición es similar a la que ha tenido durante toda la semana.

Se prepararon 4,5 L de alimentación para que hubiera suficiente cantidad para ser dosificada durante el puente de mayo. Se trabajó con un exceso teórico de 900 mL como margen de seguridad. Las características de la alimentación fueron:

- 37,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 37,7 g (reales)
- 9,45 g KOH (teórico)/ 9,7 g (real)
- 90 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 90 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 33,75 g azúcar de mesa (teórico)/ 33,8 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,99

Día 27 (03/05/2017):

En el análisis del biogás mediante cromatografía de gases se observó un ligero aumento del metano (33% en volumen) y una ligera disminución del dióxido de carbono, en torno a un punto porcentual. Se observó que los tiempos de retención comenzaban a desplazarse ligeramente en comparación a cuando la columna estaba limpia, por ello se decidió realizar una limpieza del cromatógrafo durante 5 horas.

Se observó un aumento del pH en el digestor, situándose en un valor que oscilaba alrededor de 6,90 unidades de pH. Se prepararon 2 L de alimentación con las siguientes características:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,8 g (reales)
- 4,208 g KOH (teórico)/ 4,2 g (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 42 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,1 g azúcar de mesa (real).
- pH: 10,01

La alimentación que fue preparada para ser dosificada durante el puente de mayo, presentaba un pH muy similar al que se obtuvo en su preparación (pH = 9,98), sin embargo, es cierto que a simple vista presentaba una turbidez considerable y un olor a azúcar fermentado. Se observó que sobraron 400 mL extra de alimentación.

Se midió la cantidad de efluente recogida a lo largo de las fiestas, y se midió su pH. Dicha cantidad correspondía a 500 mL diarios, y presentaba un pH de 7,68.

Día 28 (04/05/2017):

Se venía observando desde el día 3 de mayo que en ciertos momentos del día la producción se disparaba, habiendo picos de producción de 2,3 mL/min. Asimismo, se procedió a limpiar el sifón pues había sólidos que comenzaban a acumularse en la parte baja del mismo, dificultando el trasiego de efluente.

El procedimiento de limpieza consistía en obstruir el conducto que lleva el gas al caudalímetro para evitar que este se descompensara. Una vez hecho esto se procedió a vaciar parcialmente el sifón y rellenarlo después con agua destilada, esta operación se repitió hasta conseguir que los sólidos contenidos en el mismo fueran expulsados. Una vez conseguido esto se rellenó el sifón de agua destilada hasta el momento en que, en su posición de operación, las ramas del mismo tuvieran un nivel

de líquido adecuado. Tras esto se restableció la comunicación con el caudalímetro, y se retornaron sus ramas a la posición de equilibrio de manera manual.

Los cromatogramas realizados en este día arrojaron una pequeña variación en la composición de metano (bajada de un 0,5%). Se midió el pH del efluente, siendo este 7,78 y su acumulación en 24 horas ascendió a 580 mL. No hubo mayores incidencias durante el día.

Día 29 (05/05/2017):

Se procedió a preparar la alimentación que sería dosificada durante el fin de semana, con las siguientes características:

- 25,2 g NaHCO_3 (teórico)/ 25,2 g (reales)
- 6,3 g KOH (teórico)/ 6,3 g (reales)
- 60 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 60 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 22,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 22,6 g azúcar de mesa (real).
- pH: 10,1

Se empleó un bicarbonato sódico distinto, de venta en farmacias, y que según la composición que aparecía en la etiqueta era puro. Se usó este bicarbonato puesto que el reactivo de la marca Panreac se había agotado.

Se procedió a tomar una muestra de efluente, para realizar el análisis de AGV. Asimismo, se midió el pH del mismo y su acumulación a lo largo de 24 horas, resultando un pH de 7,97 y una acumulación de 520 mL. De igual modo se midió el pH de la alimentación sobrante y éste se situó en un valor de 9,95. A pesar de que la alimentación no se acidificó de manera considerable, si se enturbió apreciablemente.

El análisis del biogás realizado mediante cromatografía arrojó unos resultados similares a los obtenidos a lo largo de la semana.

Día 32 (08/05/2017):

Se procedió a preparar 2L de alimentación, con la siguiente composición:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,7 g (reales)
- 4,208 g KOH (teórico)/ 4,2 g (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,96

Se decidió ir reduciendo el pH de la alimentación de entrada a medida que el pH en el interior del digestor permaneciera estable en torno a 6,90. El pH de la alimentación preparada para ser introducida en el digestor durante el fin de semana, se situó en 9,90 tras 3 días. Se sigue observando que la alimentación se enturbia con el paso del tiempo. El volumen de efluente acumulado fue de 1417 mL durante el fin de semana, lo que aproximadamente se corresponde con 472 mL al día, su pH era de 8,13.

Se tomó muestra de efluente para el análisis de AGV y los cromatogramas diarios no presentaron ninguna anomalía destacable.

Día 33 (09/05/2017):

Se realizaron los cromatogramas correspondientes y la composición permanece en valores cercanos al 33% para el metano y al 65% para el dióxido de carbono. Se midió el pH del efluente, siendo su valor de 7,89. Asimismo se anotó la cantidad de efluente acumulada durante 24 horas y dicha cantidad fue de 600 mL.

En el resto de la jornada no hubo mayores incidencias.

Día 34(10/05/2017):

Se procedió a preparar 2L de alimentación, cuya composición fue:

- 16,8 g NaHCO_3 (teórico)/ 16,8 g (reales)
- 4,208 g KOH (teórico)/ 4,2 g (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 15 g azúcar de mesa (teórico)/ 15,1 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,91

Se realizaron los cromatogramas diarios, obteniendo una composición similar al día anterior, se decidió limpiar la columna mediante el método correspondiente para tal fin. Se midió el pH de la alimentación preparada el lunes, siendo el valor de éste de 9,88. Asimismo se cuantificó el volumen de efluente acumulado durante 24 horas, siendo 600 mL de efluente acumulado con un pH de 7,91.

Día 35 (11/05/2017):

Se realizaron los cromatogramas de cada día y se observó que el metano permanecía en valores similares al día anterior (33% en volumen) y el dióxido se encontraba en valores cercanos a 66% en volumen.

Se midió el pH del efluente y se obtuvo un valor de 7,9. De igual modo se midió la cantidad de efluente acumulado durante 24 h, resultado de 600 mL.

Día 36 (12/05/2017):

Se prepararon 3,5 L de alimentación para ser dosificada durante 4 días, con la siguiente composición:

- 29,4 g NaHCO_3 (teórico)/ 29,4 g (reales)
- 7,35 g KOH (teórico)/ 7,35 g (real)
- 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 40 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 26,25 g azúcar de mesa (teórico)/ 26,3 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,90

Al realizar los cromatogramas diarios se observó una ligera disminución de la composición de los gases producidos, tanto metano como dióxido de carbono. Durante este día se tomó una muestra de efluente para su análisis en el cromatógrafo de gases.

Por otro lado, se midió la cantidad de efluente generada durante 24 h y dicha cifra ascendió a unos 580 mL, su pH era de 7,9. También se tomó muestra de la alimentación que iba a ser desechada para análisis de su pH, siendo el valor obtenido de 9,87.

Día 40 (16/05/2017):

Se preparó 1L de alimentación que sería la última alimentación que se prepararía para este ensayo:

- 8,4 g NaHCO_3 (teórico)/ 8,4 g (reales)
- 2,1 g KOH (teórico)/ 2,0 g (real)
- 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (teórico)/ 20 mL mezcla nutrientes ISO 11734 (real)
- 7,5 g azúcar de mesa (teórico)/ 7,5 g azúcar de mesa (real).
- pH: 9,94

Se realizaron los cromatogramas diarios y se observó una ligera disminución del metano generado (variación de -1%). Del mismo modo se procedió a tomar una muestra de efluente para medir la concentración de AGV presentes en la misma. Se anotó la cantidad de efluente generada durante el fin de semana y ascendió a unos 502 mL/día. El pH del efluente se situó en un valor de 7,70 y el de la alimentación preparada para el fin de semana fue 9,78.

Análisis de AGV:

La tabla 7, muestran una tendencia similar a la tabla 6, se observa que la concentración de AGV en el efluente aumenta a medida que se suceden los días en el experimento, sin embargo, esta mayor concentración de AGV no se tradujo en un descenso del pH como se puede comprobar en la figura 38. Asimismo, tampoco se tradujo en una inhibición parcial de los microorganismos pues como se muestra en la figura 37, la composición del biogás permaneció constante durante todo el ensayo. De igual modo, se observa en la tabla 7 que el ácido acético sigue siendo la especie predominante y en líneas generales todos los ácidos presentes han aumentado su concentración con respecto a las concentraciones del ensayo 1 (tabla 6) lo que es sin duda debido a la mayor proporción de microorganismos en el reactor que hubo en este ensayo, y que consecuentemente generan una mayor cantidad de AGV. Finalmente se debe resaltar que tanto en el ensayo 1 como en el ensayo 2 (tablas 6 y 7) la presencia de los ácidos grasos iso (isovalérico, isobutírico) se mantuvo en valores muy bajos, casi despreciables.

Tabla 7: concentración de los distintos AGV en distintas fechas durante el ensayo 2

Fecha	Ácido y concentración en g/L						
	Ác. Acético	Ác. Propionico	Ác. Isobutirico	Ác. Butirico	Ác. Isovalérico	Ác. Valérico	Total
21/04/2017	1,97	0,43	0,08	1,26	0,10	0,08	3,92
25/04/2017	2,42	0,55	0,10	1,29	0,11	0,05	4,52
28/04/2017	3,03	0,63	0,08	0,97	0,10	0,03	4,84
03/05/2017	3,07	0,73	0,07	1,04	0,11	0,02	5,04
05/05/2017	2,57	0,54	0,04	0,73	0,10	0,01	3,99
08/05/2017	3,06	0,59	0,04	0,75	0,11	0,03	4,58
12/05/2017	3,12	0,57	0,04	0,78	0,08	0,03	4,62
16/05/2017	3,78	0,74	0,06	1,00	0,11	0,03	5,72

Conclusiones:

Este ensayo ha sido muy útil para comprobar ciertas suposiciones que se habían hecho en cuanto a la carga inicial de lodos. Asimismo, ha servido para comprobar si los cambios en los constituyentes del tampón afectan a la cantidad y calidad del biogás. También en este ensayo se introdujeron perturbaciones condicionadas por la ausencia de materias primas, es decir, la disolución de nutrientes ISO 11734 estaba próxima a agotarse durante el desarrollo del segundo ensayo. Se decidió que la técnica de laboratorio encargada a la gestión de la planta piloto, se encargara de la preparación de una nueva disolución de nutrientes siguiendo la norma ISO 11734. Debido a la cercanía de la Semana Santa, se tuvo que poner en práctica una política de racionamiento para asegurar que el suministro de nutrientes no se interrumpiera hasta que se hubiera preparado la nueva disolución.

- En primer lugar, se observó que la carga inicial de lodos introducidos condiciona la producción, así como la rapidez del arranque. Se advirtió que la evolución del pH durante el tramo inicial de arranque fue mucho más rápida que al comienzo del ensayo 0. Esto sin duda viene determinado por la mayor concentración de microorganismos en el biorreactor, dado que, a mayor cantidad de lodos introducidos, mayor cantidad de microorganismos en el lecho de reacción.
- La mayor concentración de microorganismos, posibilitó que la producción de biogás fuera significativamente mayor dado que podían degradar la materia orgánica introducida de manera más rápida en un mismo lapso de tiempo.
- Se observó que la disolución de nutrientes preparada se había realizado de forma correcta a pesar de que, en el momento de la preparación, ésta adquirió un color extraño, parduzco, significativamente diferente al color que presentaba la disolución empleada hasta la fecha.
-
- Se decidió cambiar la sosa caustica por hidróxido de potasio para ajustar el pH de la alimentación pues según la bibliografía ^[9] una alta concentración de sodio puede ser tóxica causando inhibición parcial o total de las bacterias, según el rango de concentración. Asimismo, se decidió emplear hidróxido sódico debido a que se comprobó en bibliografía que a pesar de que también es tóxico, los valores a los que afecta al desarrollo de las bacterias son significativamente mayores que los que presenta el sodio.
- Se ha observado que el tampón basado en bicarbonato de sodio con una concentración de 0,1 M es adecuado para mantener el pH sin grandes variaciones siempre en torno a 6,90. Este valor permanece constante siempre y cuando el pH de entrada sea cercano a 9,90. Desafortunadamente, como ya se observó en el ensayo 1 la introducción del bicarbonato conlleva que la concentración de dióxido de carbono aumente de manera notable debido a la descomposición del carbonato al ser atacado por los ácidos grasos presentes en el digestor.
- El proceso de arranque requiere que el tampón utilizado este basado en sales ácidas del ácido fosfórico pues este sistema presenta la máxima capacidad

de tamponamiento en el intervalo de 7-8 unidades de pH, intervalo óptimo de funcionamiento de los digestores anaerobios.

- La composición del biogás ha permanecido relativamente constante en lo que a metano se refiere, sin grandes variaciones. No ha sido así para el caso del dióxido de carbono que aumentó de manera notable al introducir el tampón basado en bicarbonato, aunque al cabo de los días la composición del dióxido de carbono se estabilizó en un valor cercano al 65%.

4. Cuadro resumen de resultados más destacados de los ensayos:

En las tablas 8 y 9 se muestran algunos de los resultados más representativos para que sea rápido y fácil establecer una comparación entre los mismos.

Tabla 8: Resultados representativos de los diferentes ensayos

Ensayo	pH en el digestor	Producción media (ml/día)	Producción total
Ensayo 0	Estable en torno a 6,90	No superior a 160,00 mL/día	547,65 mL
Ensayo 1	Fluctuó, su punto mínimo fue 6,44 y se estabilizó en 6,70 al cambiar de tampón	340,37 mL/día	12867,40 mL
Ensayo 2	Estable en torno a 6,90	528,41 mL/día	22026,75 mL

Tabla 9: Resultados representativos de las composiciones del biogás en los ensayos

Ensayo	Composición de CH ₄	Composición de CO ₂	Composición de H ₂
Ensayo 0	Creció hasta el 33%	No superior al 8%	Siempre inferior al 5%
Ensayo 1	Creció hasta el 70%, pero al final cayó hasta apenas un 11%	Permaneció entorno al 30% hasta el cambio de tampón; se disparó hasta el 65%	Siempre inferior al 5%. Al final se disparó hasta el 20%
Ensayo 2	Estable en torno al 30%	Permaneció en torno al 65%	Siempre inferior al 5%

5. Evaluación de impactos:

Tras la realización de los tres ensayos se debe evaluar el impacto que esta técnica de eliminación de residuos tiene en los ámbitos social y ambiental.

En lo referido a impacto ambiental debemos de hablar del biogás como producto energético. El biogás generalmente está compuesto por dióxido de carbono, metano, nitrógeno, hidrógeno y ácido sulfhídrico, y debido a la presencia de estos componentes debe ser purificado antes de cualquier uso posterior (la purificación consiste principalmente una desulfuración parcial o total dependiendo del uso que vaya a tener el biogás por los problemas de corrosión derivados de la presencia de H₂S). En el caso del biogás producido por la planta piloto se compone principalmente de metano, dióxido de carbono, nitrógeno, concentraciones inferiores al 1% de hidrógeno y trazas de oxígeno. Las aplicaciones energéticas del biogás van desde la

generación de energía eléctrica mediante la combustión en motores alternativos, la incorporación a la red de suministro doméstico o el empleo como combustible en automoción. Es necesario resaltar que los gases producidos en la digestión anaerobia fundamentalmente, tienen efectos perjudiciales sobre el cambio climático. Por ejemplo, el metano presenta un potencial de calentamiento (GWP, en inglés) 23 veces superior al del CO_2 , esto implica que cada tonelada de CH_4 emitida a la atmósfera equivale a 23 toneladas de CO_2 en términos de efecto invernadero. Por otro lado, el ácido sulfhídrico es un gas ácido que puede originar la lluvia ácida ya sea por su propia disolución en masas de agua o porque genere posteriormente los óxidos de azufre. Como solución a este problema se plantea la valorización energética del biogás es decir su aplicación en los campos antes mencionados en estas líneas. El ácido sulfhídrico puede ser separado y llevado a las unidades Claus para producir azufre. El biogás exento de azufre puede ser purificado hasta obtener biometano (composición superior al 99% en metano) que puede ser incorporado directamente a la red de gas natural; o puede ser concentrado hasta obtener un gas con una concentración de metano en torno al 65%, y este biogás puede ser utilizado en combustión en motores alternativos para la obtención de electricidad. Por otro lado, el CO_2 obtenido tanto como componente del biogás como subproducto de la combustión puede ser capturado y utilizado en aplicaciones diversas tales como refrigerante, agente extintor de incendios, agente para el tratamiento de aguas, etc. De igual modo que se han resaltado las bondades que puede conllevar la utilización del biogás, se debe recordar que éste es un subproducto de la técnica de eliminación de RSU que es la digestión anaerobia. Las otras técnicas abordadas en mayor profundidad en la Sección 2 Estado del Arte del presente trabajo, son la incineración y el vertido controlado, sin embargo, estas alternativas no presentan tantas ventajas a priori como esta técnica, pues en el caso de la incineración se requiere una gran inversión en equipos de purificación de efluentes gaseosos, asimismo esta técnica posee una limitada capacidad de tratamiento. Por otro lado, el vertido controlado requiere de ingentes cantidades de espacio, y actualmente es un problema acuciante debido a la elevada tasa de generación de residuos.

Finalmente, en el aspecto de impactos sociales, este trabajo está enmarcado en el ámbito de la profundización en el estudio de la digestión anaerobia que es una gran solución para el tratamiento de residuos, que actualmente es un problema para muchas ciudades pues las técnicas abordadas hasta la fecha (depósito en vertedero) requiere que los residuos por una ciudad sean tratados en esa misma ciudad, y eso requiere un gran espacio que en ocasiones no se tiene. La Unión Europea a través del artículo 5 de la directiva 1999/31/CE obliga a los estados miembros a reducir en un 35% en peso los RSU biodegradables generados en 1995 destinados a vertedero en un plazo máximo de 15, en línea con el cumplimiento de este objetivo se sitúa la digestión anaerobia que permite tratar la fracción orgánica de los RSU. Como dato adicional debe resaltarse que Alemania actualmente cuenta con unos 8000 digestores que permiten la valorización de RSU, y España cuenta con 37, con lo que existe mucho camino por recorrer.

VI. Conclusiones:

A lo largo del desarrollo de este trabajo se han recopilado numerosos datos y se han desarrollado distintas perturbaciones para estudiar la evolución del sistema. Los ensayos realizados han tenido una extensión de 100 días y a lo largo de los mismos se han podido recoger una serie de conclusiones así cómo formular una serie de hipótesis sobre el comportamiento del sistema.

En primer lugar, se ha afianzado la idea de que el pH es un parámetro crucial para el devenir del sistema, pues el pH afecta tanto a la producción de biogás como a la calidad del mismo. El pH es un factor que tiene un rango de operación estrecho, no es conveniente que el pH en el interior del digestor sea superior a 8 ni inferior a 6,5. Algunos autores ^[8] amplían este rango por debajo a un pH de 6. Ciertamente es muy difícil establecer un valor en concreto de pH pues depende de las poblaciones presentes en el biorreactor, así mismo no existe un valor ideal, sino un óptimo pues los diferentes géneros de bacterias presentes en el digestor presentan distintos pH de actividad. Muchos autores acuerdan ^[9] que el valor de pH más recomendable es un pH en torno a la neutralidad, (pH conseguido en los ensayos 0 y 2). Habiendo conseguido un pH muy cercano al óptimo se observa como la producción de biogás permanece estable sin grandes variaciones (ensayo 2, en el tramo final e inicial). Ligado al pH se encuentra la composición, que puede fluctuar con las variaciones de este parámetro y se deben distinguir distintos casos:

- Bajada de pH utilizando un tampón basado en sales ácidas del ácido fosfórico: Desde el inicio del ensayo 1, se observó una caída constante del pH pues las sales ácidas de ácido fosfórico a la concentración empleada se mostraban incapaz de detener el descenso de pH. Se observó que a partir de un pH de 6,56 la actividad metanogénica comienza a sufrir un declive considerable que continúa de manera inexorable hasta que el pH se consigue recuperar y situar en valores próximos a 6,7 (ensayo 1).
- Subida del pH utilizando un tampón basado en sales ácidas del ácido fosfórico: Un incremento rápido y significativo en el pH en el interior del digestor puede ocasionar una rotura del delicado equilibrio que mantienen los microorganismos presentes en su interior, desestabilizando el sistema.
- Subida de pH utilizando un tampón basado en bicarbonato sódico: Una subida de pH utilizando un tampón de bicarbonato tiene dos efectos: en primer lugar, el dióxido de carbono, tiende a disminuir dado que por aumento del pH se desplaza el equilibrio $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2$ en el sentido del hidrogeno carbonato. Seguidamente el segundo efecto que se puede apreciar es una disminución de la cantidad de metano motivada por un incremento importante de pH en un corto espacio de tiempo lo que puede llevar aparejado la inhibición de las bacterias. (ensayo 1)
- Bajada de pH utilizando un tampón basado en bicarbonato sódico: En este caso el cambio conlleva sin duda el aumento de CO_2 originado por la descomposición del hidrogeno carbonato, si la bajada sigue siendo continuada puede originar asimismo la inhibición de los organismos metanogénicos. (ensayo 1)

Se ha comprobado que la evolución del pH depende de una serie de factores, más o menos obvios que en cualquier caso merecen análisis:

- Correcto funcionamiento de la unidad de dosificación: si la unidad de dosificación (bomba peristáltica) no administra la cantidad de alimentación estipulada originará un cambio en el tiempo de retención hidráulico del reactor que modificará la composición de las sustancias presentes en el reactor. Asimismo, y debido a que con la alimentación se administra una solución tampón, si el caudal aportado al digestor no es el adecuado no se podrá mantener el pH por aporte de la disolución buffer. Este problema se observó durante el ensayo 1 que debido a un funcionamiento ininterrumpido durante el ensayo y por presumiblemente problemas de refrigeración (la carcasa de la misma estaba muy caliente al tacto) la bomba comenzó a fallar y a no dosificar. De igual modo debe destacarse que los problemas que atañen a la dosificación no sólo tienen su explicación en la bomba peristáltica sino también tienen su origen en el progresivo ensuciamiento de los tubos que portaban la alimentación hasta el reactor, dicha suciedad era causada por la proliferación de microorganismos en el tanque de almacenamiento de la alimentación o por la precipitación de fosfatos (originados por el tampón de sales ácidas del ácido fosfórico-sosa caustica).
- Cantidad de nutrientes presentes en la alimentación: se observó que, dependiendo del tipo de tampón empleado en la alimentación, así como de la cantidad de nutrientes utilizados por litro de alimentación, ésta presenta una mayor o menor tendencia a enturbiarse. Esta turbidez se debe a que los microorganismos aerobios presentes en el ambiente comienzan a degradar la materia orgánica de la alimentación (azúcar de mesa), esta incipiente degradación causa que la alimentación se acidifique paulatinamente causando que el pH de entrada al reactor sea cada vez más bajo.
- Renovación del líquido contenido en el reactor: si el sifón presenta algún tipo de obstrucción que dificulte la salida normal de efluente origina un aumento de la concentración de AGV en el digestor que provocan una caída en el valor del pH.

Seguidamente, en este apartado de conclusiones se va a realizar una breve mención a la temperatura. Es bien sabido que los procesos anaerobios se deben desarrollar en condiciones mesófilas (25-40 °C) o termófilas (55-70 °C) debido en gran medida a la lenta cinética de todos estos procesos, y que se busca aumentar la velocidad de los mismos con un incremento de la temperatura. En el caso de todos los ensayos descritos en este trabajo se ha operado en condiciones mesófilas (35,4 °C). Esta temperatura era conseguida mediante un sistema de agua calefactora que circulaba por el interior de la camisa del reactor. Gracias al correcto funcionamiento de este equipo no ha habido perturbaciones que puedan ser achacadas a la variación de temperatura.

Del mismo modo que se ha hablado de factores como el pH o la temperatura se debe mencionar el sustrato, es decir la cantidad de alimento que los microorganismos tienen a su disposición para degradar. A lo largo de los ensayos 1 y 2 se ha ido variando la cantidad de sustrato presente en la alimentación, siendo en el primer ensayo variaciones continuadas aproximadamente una vez a la semana. En el segundo ensayo se realizaron sólo dos variaciones de concentración de sustrato

dado que se introdujeron otras perturbaciones como modificación de la cantidad de nutrientes, cambio en la disolución de nutrientes o introducción de hidróxido de potasio como agente alcalino en el tampón.

En otro orden de cosas, se deben comentar las conclusiones extraídas del funcionamiento de la planta piloto. En primer lugar, se ha detectado que el caudalímetro es uno de los elementos cuyo funcionamiento es crítico, puesto que se ha observado que es muy sensible a la presión del sistema (si se descompensa las ramas del sifón, originado por una descompensación de la presión del sistema). Asimismo, se probó, durante el ensayo 1, la conexión de esta unidad con un gasómetro improvisado, observando que hay una fuerte interacción entre ambos y se originan una descompensación de las ramas del caudalímetro.

De igual modo, se constató que en el proceso de arranque siempre existe una descompensación de las presiones, que inutiliza temporalmente el caudalímetro, este ligero inconveniente se soluciona retirando las gomas del interior del caudalímetro y volviéndolas a introducir correctamente.

Finalmente se puede concluir comentando que se han establecido protocolos de actuación para el llenado y vaciado de los digestores, estableciendo un proceso sistemático que permite ahorrar tiempo y evitar daño en los equipos.

VII. Líneas Futuras:

En lo concerniente a líneas futuras se puede abarcar varios campos de investigación.

En primer lugar, se puede ampliar la gama de sustratos procesados en la instalación, así como la complejidad de los mismos pues durante los ensayos realizados el sustrato utilizado era azúcar de mesa compuesto de sacarosa, es decir, únicamente se introducían hidratos de carbono, que además eran de fácil asimilación por parte de las poblaciones microbianas, debido a que la sacarosa es un dímero fácilmente hidrolizable que se compone de glucosa y fructosa. Una posible línea de estudio puede ser en primer lugar introducir compuestos grasos y proteínicos fácilmente hidrolizables que permitan una rápida asimilación, y posteriormente introducir de manera paulatina materia orgánica más elaborada como restos de poda o restos de comida de la cafetería de la Escuela. En la figura 39, vemos la alimentación preparada con manzanas trituradas que ha supuesto el siguiente paso en el avance hacia alimentaciones preparadas con una mayor cantidad de sustancias, no siendo sólo carbohidratos.



Figura 39: Alimentación preparada empleando manzanas previamente trituradas

En segundo lugar, se puede profundizar en la optimización del tampón a emplear para mantener el pH del digestor en los valores óptimos (en las inmediaciones de la neutralidad), debido a que el tampón utilizado en el segundo ensayo a esa concentración presenta un resultado satisfactorio en cuanto al mantenimiento del pH, sin embargo, presenta la gran desventaja que es que por la introducción de hidrógeno carbonato se libera una gran cantidad de dióxido de carbono. Actualmente las alternativas existentes de tampones se han probado (sales ácidas del ácido fosfórico y bicarbonato sódico). Una posibilidad interesante es aumentar la concentración de un tampón basado en sales ácidas del ácido fosfórico y evaluar si es más beneficioso que el tampón basado en bicarbonato en términos de coste, calidad del biogás, y posibles problemas de tóxicos (los iones sodio y potasio presentan toxicidad para las bacterias a distintos niveles de concentración).

Finalmente, durante el desarrollo de los tres ensayos se han observado ciertas anomalías en el caudalímetro, por ejemplo, se advirtió que el caudal registrado cuando sube el menisco en una de las ramas es notablemente diferente al caudal registrado cuando lo hace el otro menisco. De igual modo se observó que la unidad presenta una mala interacción cuando se conecta con otros equipos al modificarse la pérdida de carga del sistema y además es clara la dependencia de este equipo con la presión, quizá se podría reintroducir un caudalímetro que, aunque fuera menos preciso fuera más robusto ante perturbaciones de presión.

Bibliografía:

- [1]. COMUNIDAD, DE MADRID. Plan Regional de Residuos Urbanos (2006-2016). *Madrid: Comunidad de Madrid. Consultado en: <http://www.Madrid.org/cs/Satellite>, 2007.*
- [2]. SÁEZ, GONZÁLEZ, Mariano, Tratamiento de Residuos Urbanos en la Comunidad de Madrid. *Consultado en: <http://www.upv.es/contenidos/ACALCISO/info/U0674663.pdf>*
- [3]. BARRADAS REBOLLEDO, Alejandro. Gestión integral de residuos sólidos municipales: estado del arte. 2009.
- [4]. HURTADO, RODRÍGUEZ, Encarnación, TEMA 8. Gestión de residuos. Operaciones de valorización y eliminación. Consultado en: https://aulaweb.etsii.upm.es/webaula/privado/alum_index.asp (2015).
- [5]. GONZÁLEZ, Taboada; AGUILAR, V.; VEGA, A. La tecnología de plasma y residuos sólidos. *Revista Académica de Ingeniería de la facultad de Ingeniería Universidad Autónoma de Yucatán*, 2009.
- [6]. Figura 8: Consultado en; <http://slideplayer.es/slide/10297490/> Consultado el 10 de junio de 2017
- [7]. BIOMASA, I. D. A. E. Digestores anaerobios. IDAE (*Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía*), ELABORACIÓN TÉCNICA BESEL, SA (*Departamento de Energía ISBN-13: 978-84-96680-21-0. Madrid 2007, 2007.*
- [8]. MORENO, J., et al. De residuo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad. *Editorial Mundi-Prensa. Madrid, 2014.*
- [9]. SERRANO MORAL, Antonio. Tratamiento de residuos y subproductos agroindustriales mediante co-digestión anaerobia. 2015
- [10]. HERNÁNDEZ, Luis Alfredo. Tecnologías para el aprovechamiento del gas producido por la digestión anaeróbica de la materia orgánica. *Agronomía Colombiana*, 1996, vol. 13, no 1, p. 76-90.
- [11]. GOMIS YAGÜES, Vicente. Tema 3. Cromatografía de gases. *Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial*, 2008.
- [12]. HIDALGO, JAVIER RUIZ. PREPARACIÓN DE MATERIALES DIDÁCTICOS PARA QUÍMICA ORGÁNICA POR PARTE DEL ALUMNADO DE BACHILLERATO.
- [13]. DOMÉNECH MARTÍNEZ, Pablo. Puesta a punto de un biorreactor en continuo a escala de laboratorio para la metanización de residuos. 2016.
- [14]. DEL ESTADO, Jefatura. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. 2013.
- [15]. Tabla de precios de Compost COGERSA. Consultado en: <http://www.cogersa.es/metaspacesportal/14498/19176> Consultado el 10 de junio de 2017
- [16]. VEGA, F; LOURDES. 2010. *El CO₂ como recurso. De la captura a los usos industriales*. 1ª. ed. Barcelona: Fundación Gas Natural. ISBN 9788461411955

Planificación temporal y Presupuesto

La planificación del proyecto se presenta en la tabla 10, en ella aparecen las tareas y subtareas llevadas a cabo durante el trabajo, así como su fecha de inicio y finalización.

Tabla 10: Planificación temporal del proyecto

	Etapas proyecto	Inicio	Final	
1	Estudio Previo	20-09-16	31-01-17	
1.1	Reunión Inicial	21-09-16	21-09-16	
1.2	Búsqueda bibliográfica inicial	26-10-16	28-10-16	
1.3	Presentación de la planta	05-10-16	05-10-16	
1.4	Calibración de instrumentos	18-10-16	12-12-16	
1.5	Comprobación de estanqueidad	21-11-16	31-01-17	
1.6	Definición de objetivos	30-01-17	30-01-17	
2	Desarrollo de experimentos	03-02-17	16-05-17	
2.1	Ensayo 0	03-02-17	17-02-17	
2.2	Ensayo 1	17-02-17	03-04-17	
2.3	Parada técnica	03-04-17	07-04-17	
2.4	Ensayo 2	07-04-17	16-05-17	
3	Análisis de datos	17-02-17	18-05-17	
3.1	Representación del datos del Ensayo 0	18-02-17	18-02-17	
3.2	Representación de datos del Ensayo 1	17-02-17	05-04-17	
3.3	Representación de datos del Ensayo 2	11-04-17	18-05-17	
4	Redacción de la memoria	07-04-17	19-06-17	
4.1	Discusión y Resultados	10-04-17	19-05-17	
4.2	Montaje experimental	11-04-17	07-06-17	
4.3	Introducción y objetvos	06-06-17	12-06-17	
4.4	Resumen y Estado del Arte	09-06-17	14-06-17	
4.5	Conclusiones y líneas futuras	23-05-17	26-05-17	
4.6	Presupuesto y planificación temporal	12-06-17	14-06-17	
4.7	Anexos, Índices y glosarios	14-06-17	18-06-17	
5	Entregas de revisión y seguimiento	24-05-17	20-06-17	
5.1	Entrega 1 y corrección	24-05-17	31-05-17	
5.2	Entrega 2 y corrección	12-06-17	15-06-17	
5.3	Entrega 3 y corrección	13-06-17	17-06-17	
5.4	Entrega final	19-06-17	19-06-17	
6	Entrega en plataforma Indusnet	23-06-17	26-06-17	

La figura 40 muestra el diagrama de Gantt del proyecto, que se corresponde con la representación gráfica de las actividades incluidas en la tabla 10.

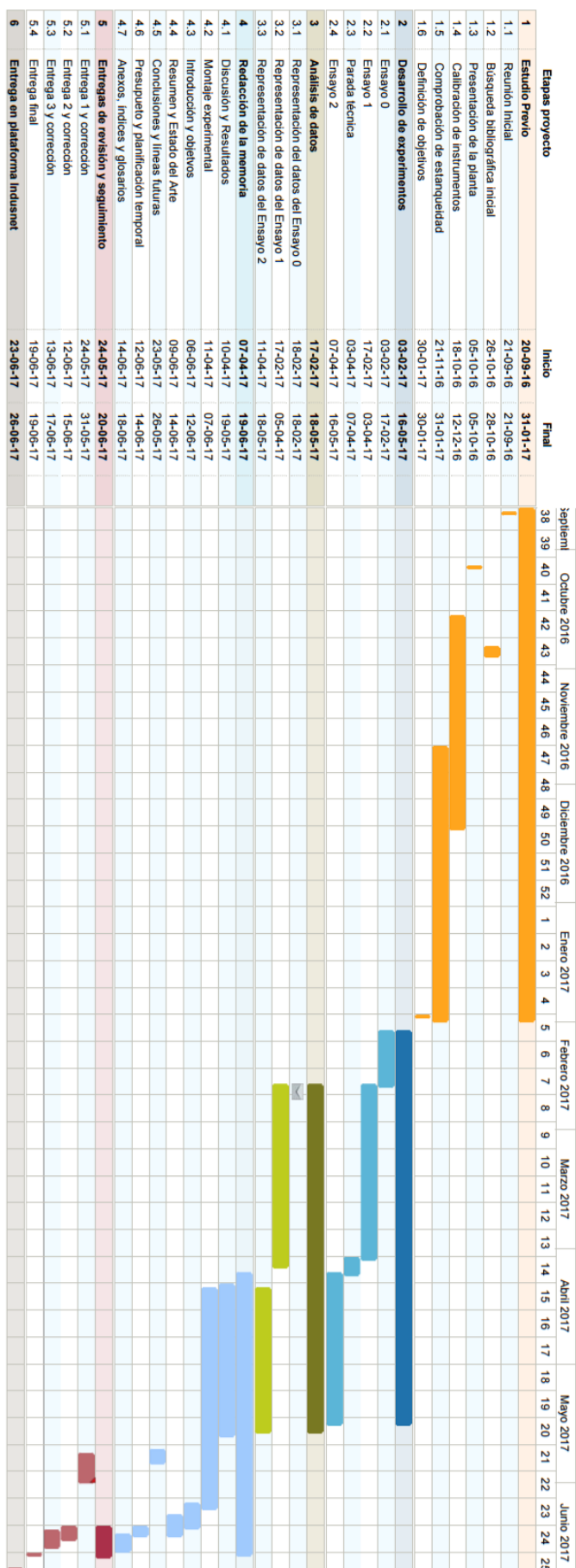


Figura 40: Diagrama de Gantt del proyecto realizado mediante Tom's Planner

Seguidamente se van a exponer las distintas partidas presupuestarias que han conllevado la realización del trabajo:

1. Planta piloto e instrumentación asociada a su funcionamiento:

La tabla 11 recoge los presupuestos de los equipos que componen la planta piloto, y la instrumentación que ha sido asociada a su funcionamiento. La instrumentación y equipos de la planta piloto se supondrá una amortización lineal en 10 años, salvo el caso de la unidad de control que se fijó en 6 años, todos los costes se ponderaron por un periodo de uso de 8 meses. El coste unitario figura sin IVA, el IVA es calculado sobre el montante total.

Tabla 11: Presupuesto de equipos e instrumentos asociados a la planta

Equipo/ Instrumentación	Proveedor	Unidades	Coste unitario (€)	Coste total (€)	Amortización (€/año)
Sistema controlador del reactor basado en PLC	Demede	1	5.708,00	5.708,00	428,10
Bomba peristáltica y conexiones	Demede	1	490,00	490,00	36,75
Medidores volumétricos de gas modelo Milicounter	Demede	1	1.840,00	1.840,00	138,00
Granatario, marca Mettler, modelo PJ4000	Burkle	1	798,00	798,00	59,85
Calentador termostático con recirculación	Demede	1	1.895,00	1.895,00	142,13
Cromatógrafo Marca Fisons modelo GC 8000 series	Metrohm	1	17.000,00	17.000,00	1.275,00
Agitadores magnéticos	Demede	2	1.085,00	2.170,00	162,75
Reactor de vidrio de 5 L con encamisado y válvula de descarga inferior, boca de salida lateral para descarga por rebose con sifón, tapa metálica con diferentes tomas y cierre estanco y sistema de agitación por recirculación con difusores	Demede	1	2.627,50	2.627,50	197,03
Electrodo de pH marca Hamilton modelo Polilyte Plus (H VP 425 Pt 100)	Hamilton	1	444,62	444,62	33,35
Bomba peristáltica Marca Heidolph, modelo Pump Drive PD5201	Arpival	1	3.292,00	3.292,00	246,90
Cromatógrafo Marca Varian, modelo CP-4900	Metrohm	1	13.000,00	13.000,00	975,00

Tabla 11: Presupuesto de equipos e instrumentos asociados a la planta

Equipo/ Instrumentación	Proveedor	Unidades	Coste unitario (€)	Coste total (€)	Amortización (€/año)
Electrodo de pH para muestras sucias Marca Hach, modelo 50 117	ServiQuimia	1	546,00	546,00	40,95
Balanza analítica, marca Precisa, modelo XB 220A	Burkle	1	1.402,00	1.402,00	105,15
Agitador magnético marca Bunsen, modelo MC8	ServiQuimia	1	126,00	126,00	9,45
Polarímetro Marca Carl Zeiss	ServiQuimia	1	560,00	560,00	42,00
Total, sin IVA				51.899,12	3.892,41
IVA (21%)				10.898,82	817,41
Total				62.797,94	4.709,82

2. Materiales

Los precios de los materiales tienen incluido el IVA del 21%.

Tabla 12: Presupuesto de materiales

Material	Proveedor	Unidades	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Pies de laboratorio	ServiQuimia	1	37,81	37,81
Tubos para efluente	ServiQuimia	1	1,52	1,52
Tubos para limpieza	ServiQuimia	5	1,52	7,60
Recipiente de 2L	ServiQuimia	2	4,08	8,16
Frasco lavador 250 mL	ServiQuimia	1	1,8	1,80
Tamiz 4 mm	ServiQuimia	1	139,16	139,16
Cajón grande colector de efluente	Bricor	1	9,95	9,95
Bandeja pequeña colector de efluente	Bricor	1	2,68	2,68
Viales toma de muestra de efluente	ServiQuimia	20	0,30	6,00
Embudos de plástico	ServiQuimia	3	0,50	1,50
Microjeringa	VWR	1	3,18	3,18
Jeringa	VWR	1	0,61	0,61
Film de parafina	Carrefour	1	3,72	3,72
Teflón	SilverLine	1	2,86	2,86

Tabla 12: Presupuesto de materiales

Material	Proveedor	Unidades	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Llaves inglesas	-	3	6,45	19,35
Llave fija	-	1	5,31	5,31
Pinzas	ServiQuimia	3	14,47	43,41
Bridas de plástico	ServiQuimia	3	$7,1 \times 10^{-3}$	0,02
Vasos de precipitados	ServiQuimia	16	-	-
❖ 40 mL	ServiQuimia	2	0,87	1,74
❖ 50 mL	ServiQuimia	1	0,82	0,82
❖ 75 mL	ServiQuimia	1	0,96	0,96
❖ 100 mL	ServiQuimia	2	0,91	1,82
❖ 250 mL	ServiQuimia	1	1,09	1,09
❖ 500 mL	ServiQuimia	3	1,57	4,71
❖ 600 mL	ServiQuimia	2	1,88	3,76
❖ 1000 mL	ServiQuimia	2	2,89	5,78
❖ 2000 mL	ServiQuimia	1	3,55	3,55
❖ 5000 mL	ServiQuimia	1	17,66	17,66
Probetas	ServiQuimia	3	-	13,44
❖ 5 mL	ServiQuimia	1	3,70	3,70
❖ 10 mL	ServiQuimia	1	3,99	3,99
❖ 60 mL	ServiQuimia	1	5,75	5,75
Recipiente colector de lodos filtrados	Bricor	1	7,80	7,80
Matraces aforados	ServiQuimia	2	-	-
10 mL	ServiQuimia	1	8,37	8,37
1000 mL	ServiQuimia	1	28,02	28,02
Termómetro	ServiQuimia	1	5,24	5,24
Pipetas pasteur	ServiQuimia	1	0,021	0,021
Llaves Mohr	ServiQuimia	2	2,23	4,46
Embudo de cristal	ServiQuimia	1	3,99	3,99
Total				421,31

3. Productos y reactivos ^[13]

La tabla 13 recoge las cantidades usadas de reactivos y sus precios.

Tabla 13: Presupuesto de reactivos y productos

Producto/Reactivo	Marca	Cantidad	Coste unitario	Coste total (€)
Ácido fosfórico 85%	Panreac	350, 87 mL	76,50 €/L	26,841
Ácido clorhídrico	Panreac	30,00 mL	33,17 €/L	1,00
Hidróxido sódico	Panreac	290,00 g	36,65 €/kg	10,63
Hidróxido potásico	Panreac	110,00 g	23,70 €/kg	2,61
Disolución de nutrientes ISO 11734	Panreac	1,10 L	57,23 €/L	62,95
Azúcar de mesa	Azucarera/ Hacendado	700,00 g	0,70 €/kg	0,49
Bicarbonato sódico	Panreac/ Cofares/ Torres Muñoz	560,00 g	4,74 €/kg	2,65

Tabla 13 Presupuesto de reactivos y productos

Producto/Reactivo	Proveedor	Cantidad	Coste unitario	Coste total (€)
Helio	Air Liquide	0,35 m ³	15,38 €/m ³	5,38
Dióxido de carbono	Air Liquide	0,02 m ³	6,32 €/m ³	0,13
Nitrógeno	Air Liquide	0,45 m ³	5,32 €/m ³	2,39
Argón	Air Liquide	0,25 m ³	22,42 €/m ³	5,61
Patrones de gases	Air Liquide	0,05 m ³	67,13 €/m ³	3,36
Total				124,01

4. Personal:

Los costes de personal figuran en la tabla 14, en estos costes se encuentran las horas dedicadas por el alumno, los tutores y la técnica de laboratorio.

Tabla14: Presupuesto de personal

Persona y Cargo	Número	Horas	Coste horario (€/h)	Coste total (€)
Tutores-Doctores	2	100	40 €/h	4.000,00
Alumno	1	380	15 €/h	5.700,00
Personal de apoyo-Técnica de laboratorio	1	427,50	7 €/h	2.992,50
Total	4	907,50	-	12.692,50

5. Coste de servicios auxiliares:

Los servicios auxiliares es una partida difícil de estimar, entre estos servicios se incluyen la electricidad consumida, el agua destilada consumida y el agua empleada en labores de limpieza, los productos de limpieza o el papel. Al ser una partida difícil de estimar se contabiliza como una partida alzada a la que según una estimación se asigna un 10 % del presupuesto de las otras partidas. El resultado de esta partida es pues 2.160,18 €.

6. Presupuesto total:

La tabla 15 muestra el presupuesto total desglosado por partidas, todas ellas con IVA incluido.

Tabla 15: Presupuesto total

Partidas	Coste total (€)
Equipo/Instrumentación	4.709,82
Material	421,31
Productos/Reactivos	124,01
Personal	12.692,50
Servicios auxiliares	2.160,18
Total (€)	20.107,82

Índice de Figuras

Figura 1: Vista general de toda instalación de la planta piloto.....	7
Figura 2: Pila de compostaje.....	11
Figura 3: Diagrama de bloques de la operación de compostaje.....	12
Figura 4: Esquema de la planta incineradora de las Lomas (Parque Tecnológico de Valdemingómez – Madrid).....	13
Figura 5: Esquema de la pirólisis.....	14
Figura 6: Esquemas de gasificación en lecho fijo: a) flujo contracorriente y b) flujo paralelo.....	15
Figura 7: Diagramas de Flujo y Energía de una instalación PEM (Plasma Enhanced Melter).....	16
Figura 8: Digestores anaerobios en construcción en Tel Aviv, Israel.....	17
Figura 9: Digestores sin retención de biomasa.....	17
Figura 10: Digestores con retención de biomasa.....	18
Figura 11: Fases de la digestión anaerobia.....	19
Figura 12: Planta piloto construida con los fondos del Plan Nacional.....	35
Figura 13: Calibración de la bomba peristáltica (en continuo) perteneciente a la planta piloto.....	38
Figura 14: Calibración de la bomba peristáltica (en discontinuo) perteneciente a la planta piloto.....	38
Figura 15: Calibración del caudalímetro de bola (con bola de vidrio).....	39
Figura 16: Zona dónde se detectó una de las fugas del sistema (interior del caudalímetro).....	40
Figura 17: Zona dónde se detectó una de las fugas del sistema (interior del caudalímetro).....	41
Figura 18: Zona dónde se detectó una de las fugas del sistema (conducto de entrada de gases al digestor).....	41
Figura 19: Ejemplo de cromatogramas de análisis del biogás.....	44
Figura 20: Cromatógrafo VARIAN.....	46
Figura 21: Recta de calibración del hidrógeno en el canal A.....	46
Figura 22: Recta de calibración del metano en el canal A.....	47
Figura 23: Recta de calibración del nitrógeno en el canal A.....	47
Figura 24: Recta de calibración del oxígeno en el canal A.....	47
Figura 25: Recta de calibración del dióxido de carbono en el canal B.....	48
Figura 26: Recta de calibración del metano en el canal B.....	48
Figura 27: Polarímetro marca CARL ZEISS.....	50

Figura 28: Vista de los distintos isómeros según su carácter dextrógiro (izquierda) o levógiro (derecha) según el equipo empleado.....	50
Figura 29: Cromatógrafo de gases para análisis de AGV.....	51
Figura 30: calibración de la bomba peristáltica (en discontinuo) no perteneciente a la planta piloto.....	54
Figura 31: Evolución del pH durante el ensayo 0.....	57
Figura 32: Evolución de las composiciones del biogás en el ensayo 0.....	58
Figura 33: Imagen del montaje del gasómetro empleado.....	62
Figura 34: Evolución de las composiciones del biogás y del pH en el reactor durante el ensayo 1.....	65
Figura 35: Evolución de la producción del biogás y del pH en el digestor a lo largo del tiempo del ensayo 1	66
Figura 36: Polarímetro.....	71
Figura 37: Evolución de las composiciones y el pH durante el ensayo 2.....	80
Figura 38: Evolución de la producción y el pH durante el ensayo 2.....	81
Figura 39: Alimentación preparada empleando manzanas previamente trituradas.....	99
Figura 40: Diagrama de Gantt del proyecto realizado mediante Tom's Planner.....	103

Índice de Tablas

Tabla 1: Concentraciones de toxicidad por Deublein y Steinhauser,2011.....	23
Tabla 2: Resumen de trabajos de inhibición por nitrógeno amoniacal.....	24
Tabla 3: Resumen de trabajos de inhibición por sulfuros.....	27
Tabla 4: Duración de los ensayos.....	55
Tabla 5: Condiciones de los ensayos.....	55
Tabla 6: Concentración de los distintos AGV en distintas fechas durante el ensayo 1.....	77
Tabla 7: Concentración de los distintos AGV en distintas fechas durante el ensayo 2.....	92
Tabla 8: Resultados representativos de los diferentes ensayos.....	94
Tabla 9: Resultados representativos de las composiciones del biogás en los ensayos.....	94
Tabla 10: Planificación temporal del proyecto.....	102
Tabla 11: Presupuesto de equipos e instrumentación asociados a la planta.....	104
Tabla 12: Presupuesto de materiales.....	105
Tabla 13: Presupuesto de reactivos y productos.....	107
Tabla 14: Presupuesto de Personal.....	107
Tabla 15: Presupuesto total.....	107
Tabla 16: Valores discretos de pH, producción de biogás y producción acumulada durante el ensayo 0.....	114
Tabla 17: Composiciones del biogás durante el ensayo 0.....	114
Tabla 18: Valores discretos de pH, producción de biogás y producción acumulada durante el ensayo 1.....	115
Tabla 19: Composiciones del biogás durante el ensayo 1.....	116
Tabla 20: Resultados análisis de humedad.....	116
Tabla 21: Valores discretos de pH, producción de biogás y producción acumulada durante el ensayo 2.....	117
Tabla 22: Composiciones del biogás durante el ensayo 2.....	118

Acrónimos

RSU: Residuos Sólidos Urbanos

FORM: Fracción Orgánica de Residuos Municipales

AGV: Ácidos Grasos Volátiles

COV: Compuestos Orgánicos Volátiles

GWP: *Global Warming Potential*

UASB: *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

IC: *Internal Circulation*

UNESCO: *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*

PEM: *Plasma Enhanced Melter*

PLC: *Programmable Logic Controller*

ISO: *International Standardisation Organisation* (francés)

CDR: Combustibles Derivados de los Residuos

TFG: Trabajo de Fin de Grado

GC: *Gas Chromatography*

TCD: *Thermal Conductivity Detector*

FID: Flame Ionization Detector

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días

Glosario

Residuo: *cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar.*

Residuo Comercial: *residuos generados por la actividad propia del comercio, al por mayor y al por menor, de los servicios de restauración y bares, de las oficinas y de los mercados, así como del resto del sector servicios.*^[14]

Residuo Doméstico: *residuos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos los similares a los anteriores generados en servicios e industrias. Se incluyen también en esta categoría los residuos que se generan en los hogares de aparatos eléctricos y electrónicos, ropa, pilas, acumuladores, muebles y enseres así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria. Tendrán la consideración de residuos domésticos los residuos procedentes de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas, los animales domésticos muertos, y los vehículos abandonados.*^[14]

Compost: *enmienda orgánica obtenida a partir del tratamiento biológico aerobio y termófilo de residuos biodegradables recogidos separadamente. No se considerará compost el material orgánico obtenido de las plantas de tratamiento mecánico biológico de residuos mezclados, que se denominará material bioestabilizado.*^[14]

RSU: *todos aquellos que se generan en los núcleos urbanos procedentes de la actividad doméstica, comercial y de servicios y los residuos procedentes de la limpieza de calles y acondicionamiento de parques y jardines*

Vermicompostaje: *digestión aerobia que utiliza lombrices como organismo encargado de degradar la materia orgánica.*

Arquea: *microorganismos procariontes anaerobios y que generan metano como producto de su metabolismo.*

Facultativo: *microorganismo que es capaz de sobrevivir tanto en condiciones aerobias como anaerobias.*

IC: *(Internal Circulation), tipo de digestor anaerobio caracterizado por tener un tiempo de retención hidráulico (TRH) de entre 3 y 5 h y poseer una altura de 20 m.*

UASB: *(Upflow Anaerobic Sludge Blanket), tipo de digestor anaerobio caracterizado por un TRH mayor de 8 horas y una altura máxima de 5 m.*

GWP: *(Global Warming Potential), Potencial de calentamiento equivalente. Da una idea de la equivalencia que tiene un kilogramo de gas (que influye en el efecto invernadero) en comparación con un kilogramo de dióxido de carbono, es decir establece a cuántos kilogramos de dióxido de carbono equivale la emisión de un kilogramo de dicho gas a la atmósfera en términos de efecto invernadero.*

Luz Polarizada: *aquella que presenta vibraciones del campo eléctrico en una única dirección del espacio, y no en las tres dimensiones a diferencia de la luz convencional.*

Dextrógiro: *aquel isómero de un compuesto químico que desvía la luz polarizada hacia la derecha.*

Levógiro: *aquel isómero de un compuesto químico que desvía la luz polarizada hacia la izquierda.*

Sustrato: *materia empleada por los microorganismos de los tratamientos biológicos de degradación de residuos que utilizan como alimento y es utilizado por dichos alimentos como fuente de energía y para su reproducción.*

DBO₅: *(Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días). Parámetro de estudio de la calidad de las aguas residuales que indica la cantidad de materia orgánica biodegradable presente en la misma.*

Sintróficas: *relaciones de simbiosis que tienen lugar en el interior de los digestores anaerobios, por la cuál los productos de la degradación de un sustrato por parte de una población microbiana son aprovechados como sustrato por otra población microbiana.*

Anexos

1. Anexos Ensayo 0:

La tabla 16 muestra los valores discretos de caudal y pH registrados en la unidad de control, asimismo la tabla 17 muestra la evolución de las composiciones del biogás durante los días de ensayo.

La tabla 16, no registra valores de caudal y biogás acumulado debido a que hasta el onceavo día de ensayo no se arregló el caudalímetro y los registros anteriores correspondían a comprobaciones realizadas de manera artificial.

Tabla 16: Valores discretos de pH, producción de biogás y producción acumulada durante el ensayo 0.

Día de ensayo	pH promedio en el digestor	Caudal (mL/día)	Acumulado (mL)
0	8,26	-	-
1	7,63	-	-
2	6,98	-	-
3	6,88	-	-
4	6,85	-	-
5	6,86	-	-
6	6,87	-	-
7	6,88	-	-
8	6,89	-	-
9	6,90	-	-
10	6,92	-	-
11	6,93	106,00	106,00
12	6,93	139,00	245,00
13	6,93	152,00	397,00
14	6,93	150,00	547,00

Tabla 17: Composiciones del biogás durante el ensayo 0.

Compuestos expresados en % en volumen					
Fecha	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄
08/02/2017	6,75	5,57	94,70	0,21	0,53
10/02/2017	6,60	1,61	97,35	0,03	4,36
13/02/2017	6,85	0,07	73,08	0,82	22,53
14/02/2017	7,61	0,003	65,60	1,45	29,51
15/02/2017	7,79	0,008	58,54	1,11	33,04
17/02/2017	8,04	0,005	49,80	0,32	41,64

2. Anexos Ensayo 1:

A continuación, se muestran las tablas 18 y 19, que contienen la información recogida en cuanto a pH en el interior del digestor, producción diaria y producción acumulada (tabla 18) y composiciones del biogás (tabla 19).

Tabla 18: Valores discretos de pH, producción de biogás y producción acumulada durante el ensayo 1.

Día de ensayo	pH promedio en el digestor	Caudal (mL/día)	Acumulado (mL)
1	6,90	283,94	283,94
2	6,83	333,49	617,42
3	6,75	356,90	974,32
4	6,70	325,58	1.299,90
5	6,66	322,70	1.622,60
6	6,63	341,54	1.964,14
7	6,59	330,60	2.294,74
8	6,57	288,65	2.583,39
9	6,56	271,78	2.855,17
10	6,56	265,09	3.120,26
11	6,56	252,32	3.372,58
12	6,57	221,01	3.593,58
13	6,56	272,23	3.865,82
14	6,55	314,18	4.180,00
15	6,53	284,39	4464,39
16	6,51	272,38	4.736,78
17	6,50	263,11	4.999,89
18	6,49	259,92	5.259,81
19	6,48	275,42	5.535,23
20	6,44	360,09	5.895,32
21	6,48	382,58	6.277,90
22	6,54	370,73	6.648,63
23	6,60	313,58	6.962,21
24	6,65	267,67	7.229,88
25	6,70	228,76	7.458,64
26	6,75	244,26	7.702,90
27	6,76	316,77	8.019,67
28	6,76	335,16	8.354,83
29	6,76	318,29	8.673,12
30	6,76	319,05	8.992,17
31	6,73	424,08	9.416,25
32	6,67	393,22	9.809,47
33	6,69	174,04	9.983,51
34	6,68	311,45	10.294,96
35	6,70	168,87	10.463,83
36	6,74	205,35	10.669,18
37	6,76	226,63	10.895,82
38	6,77	239,55	11.135,37
39	6,77	279,07	11.414,44
40	6,77	349,30	11.763,74
41	6,77	472,11	12.235,85
42	6,77	622,59	12.858,44
43	6,76	783,56	13.642,00
44	6,76	844,21	14.486,21
45	6,77	830,65	15.316,86

Tabla 19: Composiciones del biogás durante el ensayo 1.

Compuestos expresados en % en volumen					
Fecha	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄
17/02/2017	8,04	0,01	49,8	0,32	41,64
20/02/2017	17,67	0,02	24,17	0,13	60,84
21/02/2017	24,04	0,01	18,75	0,68	67,30
22/02/2017	22,92	0,02	14,77	0,11	66,25
23/02/2017	25,21	0,03	10,46	0,08	67,70
24/02/2017	27,09	0,03	8,37	0,06	68,19
27/02/2017	29,01	0,03	4,72	0,15	68,74
28/02/2017	29,01	0,03	3,97	0,08	68,51
01/03/2017	29,63	0,03	3,66	0,02	70,88
02/03/2017	30,32	0,07	3,30	0,12	69,83
03/03/2017	32,16	0,15	2,85	0,11	66,90
06/03/2017	34,80	0,29	2,28	0,09	61,42
07/03/2017	36,36	0,30	2,23	0,17	62,17
08/03/2017	35,31	0,29	2,82	0,17	58,71
09/03/2017	41,04	0,13	2,20	0,10	53,72
10/03/2017	44,79	0,07	1,70	0,08	43,72
13/03/2017	51,17	0,12	1,55	0,09	36,52
14/03/2017	51,16	0,16	1,80	0,29	36,88
15/03/2017	50,24	0,20	1,83	0,09	36,49
16/03/2017	51,80	0,27	1,70	0,10	34,42
17/03/2017	52,14	0,35	1,69	0,07	31,66
21/03/2017	58,27	0,15	1,20	0,06	20,9
22/03/2017	58,01	0,16	1,41	0,10	23,28
23/03/2017	60,49	0,12	1,48	0,16	22,27
24/03/2017	57,07	0,24	1,70	0,08	24,61
27/03/2017	58,42	1,11	1,96	0,12	27,53
28/03/2017	56,39	2,40	1,96	0,10	24,33
29/03/2017	57,73	4,57	1,94	0,09	22,66
30/03/2017	56,16	8,24	1,71	0,07	18,69
31/03/2017	56,62	12,02	1,52	0,07	16,24
03/04/2017	55,38	20,26	1,16	0,08	11,24

En la tabla 20 mostrada a continuación se exponen los resultados obtenidos en las pruebas de humedad del azúcar realizadas en el ensayo 1. Siendo el vaso 1, el que contiene azúcar azucarera y el vaso 2 azúcar comprada en Mercadona.

Tabla 19: Resultados análisis de humedad.

Masa inicial de azúcar azucarera (g)	Masa inicial de azúcar Mercadona (g)	Masa final de azúcar azucarera (g)	Masa final de azúcar Mercadona (g)	Humedad relativa azúcar Azucarera (%)	Humedad relativa azúcar Mercadona (%)
1,8611	1,5630	1,8597	1,5604	0,075	0,16
6,8383	6,8649	6,8371	6,8617	0,017	0,046

3. Anexos Ensayo 2:

Finalmente, las tablas 21 y 22 muestran los resultados del ensayo 2, siendo la tabla 21 análoga a la tabla 18, y la tabla 22 análoga a la tabla 19.

Tabla 21: Valores discretos de pH, producción de biogás y producción acumulada durante el ensayo 2.

Día de ensayo	pH promedio en el digestor	Caudal (mL/día)	Acumulado (mL)
1	7,28	1216,76	1.216,76
2	6,72	611,95	1.828,71
3	6,70	280,90	2.109,61
4	6,67	505,55	2.615,16
5	6,67	524,86	3.140,02
6	6,68	523,49	3.663,50
7	6,70	495,06	4.158,57
8	6,72	522,42	4.680,99
9	6,73	515,58	5.196,58
10	6,75	539,30	5.735,87
11	6,76	628,52	6.364,39
12	6,78	488,83	6.853,22
13	6,80	405,99	7.259,22
14	6,83	325,74	7.584,95
15	6,83	386,23	7.971,18
16	6,81	441,10	8.412,29
17	6,80	464,97	8.877,26
18	6,81	406,90	9.284,16
19	6,83	396,26	9.680,42
20	6,83	468,62	10.149,04
21	6,81	579,58	10.728,62
22	6,82	539,90	11.268,52
23	6,84	519,08	11.787,60
24	6,86	502,97	12.290,57
25	6,88	543,86	12.834,42
26	6,89	560,12	13.394,54
27	6,90	588,09	13.982,63
28	6,91	581,86	14.564,49
29	6,91	588,24	15.152,73
30	6,91	588,70	15.741,42
31	6,92	570,91	16.312,34
32	6,92	614,84	16.927,18
33	6,93	632,32	17.559,50
34	6,92	640,07	18.199,57
35	6,92	614,99	18.814,56
36	6,92	600,25	19.414,81
37	6,91	593,56	20.008,37
38	6,91	604,20	20.612,57
39	6,91	650,10	21.262,67
40	6,91	645,85	21.908,52

Tabla 22: Composiciones del biogás durante el ensayo 2.

Compuestos expresados en % en volumen					
Fecha	CO₂	H₂	N₂	O₂	CH₄
10/04/2017	31,89	5,42	31,48	1,21	31,49
11/04/2017	39,77	2,50	22,99	Fuera del rango de detección	36,16
12/04/2017	44,57	0,64	14,62	Fuera del rango de detección	35,65
17/04/2017	67,43	0,01	1,93	Fuera del rango de detección	33,79
18/04/2017	71,57	0,01	1,70	0,02	33,60
19/04/2017	69,98	0,004	1,50	0,018	32,71
20/04/2017	69,87	0,001	1,51	0,029	33,30
21/04/2017	69,72	0,01	1,59	Fuera del rango de detección	33,64
24/04/2017	70,63	0,005	1,51	0,02	27,85
25/04/2017	74,10	0,005	1,49	0,01	29,28
26/04/2017	71,06	0,008	1,47	0,06	29,30
27/04/2017	71,77	0,08	1,36	0,03	28,97
28/04/2017	73,44	0,04	1,20	0,03	28,21
03/05/2017	69,55	0,01	1,20	Fuera del rango de detección	33,40
04/05/2017	67,01	0,001	1,29	0,008	32,73
05/05/2017	68,01	0,003	1,26	Fuera del rango de detección	33,66
08/05/2017	67,71	0,013	1,18	0,003	34,20
09/05/2017	65,44	0,002	1,22	0,017	32,86
10/05/2017	66,70	0,002	1,26	Fuera del rango de detección	33,06
11/05/2017	68,05	0,004	1,31	Fuera del rango de detección	33,03
12/05/2017	65,58	0,07	1,23	Fuera del rango de detección	31,78
16/05/2017	67,09	0,10	1,11	0,02	31,66
17/05/2017	65,74	0,10	1,13	0,017	30,78