



**Universidad**  
Zaragoza

# Proyecto Fin de Carrera

## DISEÑO DE UN MODELO SEMIEMPÍRICO DE CODIGESTIÓN ANAEROBIA

### “MEMORIA”

Autor

CARLOS SANTOLARIA CAPDEVILA

Director y ponente

BORIS REBOLLEDO GAJARDO

ANTONIA GIL MARTINEZ

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2014

## **DISEÑO DE UN MODELO SEMIEMPÍRICO DE CODIGESTIÓN ANAEROBIA**

### **RESUMEN**

Una buena opción para el aprovechamiento energético y la reducción de emisiones de efecto invernadero de los residuos agropecuarios es el proceso de digestión anaerobia. Este proceso biológico degradativo (fermentativo), se lleva a cabo en un medio libre de oxígeno, en el cual gracias a la acción de varios grupos de microorganismos se logra la desintegración, transformación y estabilidad de la materia orgánica biodegradable. Como resultado final del desarrollo de este proceso se obtiene un gas combustible que recibe el nombre de biogás por el hecho de producirse mediante un proceso biológico. El biogás es una mezcla gaseosa formada, principalmente, por metano y dióxido de carbono y pequeñas proporciones de otros gases.

La aplicación del proceso de digestión anaeróbica al tratamiento de purines de cerdos está limitada por su baja relación C/N, bajo contenido en materia orgánica, alto contenido en nitrógeno amoniacal y agua. Estas limitaciones pueden ser superadas mediante la digestión conjunta (codigestión) con residuos agrícolas y de la industria agroalimentaria, con composiciones complementarias. La codigestión es la estrategia más eficaz para incrementar la producción de biogás al digerir purines porcinos.

El objetivo del presente trabajo es la confección de un modelo semiempírico de codigestión anaeróbica para la estimación de la producción máxima de metano a partir de la mezcla óptima de cosustratos. Por ello, se realiza una exhaustiva revisión bibliográfica respecto al potencial bioquímico de metano de los distintos residuos biodegradables y de los purines porcinos para su transformación mediante codigestión anaeróbica en biogás.

Para la elección de los cosustratos se tienen en cuenta las características físico-químicas del sustrato como sólidos totales, sólidos volátiles, balance Carbono/Nitrógeno, etc. además de la composición de la materia orgánica y el análisis elemental de cada sustrato. Basándose en estos parámetros se ha desarrollado un modelo semiempírico que permite predecir el potencial bioquímico de metano.

Con base en los resultados obtenidos en este estudio, se puede inferir que es factible la producción de biogás con un alto contenido de metano a partir de la codigestión anaerobia de los residuos orgánicos seleccionados. Y es una buena opción la codigestión anaeróbica de purín porcino con otros cosustratos para aumentar la producción de metano.

Los datos utilizados para el diseño de este modelo semiempírico y para la validación del modelo se han extraído de estudios experimentales e información obtenida en artículos científicos.

## Índice

<b>1. Introducción</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1. Simulación de sistemas anaerobios</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2. Objetivos</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3. Planificación del trabajo</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Digestión anaerobia</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1. Productos finales de la digestión anaerobia</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2. Etapas de la digestión anaerobia</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2.1. Hidrólisis</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2.2. Acidogénesis</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2.3. Acetogénesis</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.4. Metanogénesis</b> .....	<b>13</b>
<b>2.3. Parámetros ambientales y de control</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3.1. Temperatura</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3.2. pH y alcalinidad</b> .....	<b>16</b>
<b>2.3.3. Relación Carbono – Nitrógeno (C/N)</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3.4. Tiempo de retención y velocidad de carga</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3.5. Tóxicos e inhibidores</b> .....	<b>18</b>
<b>3. Selección de sustratos</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. Características</b> .....	<b>20</b>
<b>4. Modelo</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1. Mezcla a codigerir</b> .....	<b>26</b>
<b>4.2. Validación del modelo con datos experimentales</b> .....	<b>29</b>
<b>5. Conclusiones generales</b> .....	<b>30</b>
<b>6. Referencia Bibliográfica</b> .....	<b>31</b>

## Índice Anexos

<b>1. Historia de la tecnología</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. Situación de la generación de biogás en la Unión Europea y en España</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Modelos matemáticos</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Modelos para calcular la producción de biogás</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1.1. Buswell &amp; Mueller (1952)</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1.2. Boyle (1976)</b> .....	<b>8</b>

---

2.1.3.	Baserga (1998).....	8
2.1.4.	Keymer & Schilcher (2003) .....	8
2.1.5.	Amon et al.(2007) .....	8
2.2.	Modelos con reacciones cinéticas.....	9
2.2.2.	Modelo Angelidaki (1992) .....	12
2.2.3.	ADM-1 (Anaerobic Digestión Model) .....	13
2.3.	Desarrollo de un modelo .....	15
3.	Selección de sustratos .....	16
3.1.	Purín Porcino.....	17
3.2.	Alperujo.....	20
3.3.	Cascarilla de arroz.....	23
3.4.	Residuos Frutícolas (PERA).....	25
3.5.	Paja de cereales ( trigo y cebada) .....	27
3.6.	Residuos de las industrias cárnicas.....	28
3.7.	Residuos de la Remolacha .....	31
3.8.	Maíz .....	32
3.9.	Lodos Residuales.....	34
3.10.	Resumen .....	36
3.11.	Conclusión.....	38
4.	Modelo .....	38
4.1.	Mezcla a codigerir .....	45
4.1.1.	Conclusión de las mezclas .....	48
4.1.	Validación modelo con datos científicos.....	51
5.	Conclusiones generales.....	56
6.	Referencia Bibliográfica.....	58

## TERMINOLOGÍA

A continuación se incluye la definición de algunos términos utilizados.

- **Asociación Sintrófica:** Se refiere a la dependencia entre grupos de bacterias.
- **ATP:** El trifosfato de adenosina o adenosín trifosfato (ATP, del inglés *Adenosine TriPhosphate*) es un nucleótido fundamental en la obtención de energía celular.
- **Biogás agroindustrial:** Biogás obtenido a partir de subproductos/residuos orgánicos de origen ganadero, agrícola y de la industria alimentaria.
- **Digestión anaerobia:** Descomposición biológica anaerobia (sin oxígeno) de la materia orgánica, para obtener biogás (metano, dióxido de carbono y trazas de otros gases) y digestato.
- **Digestato (o digerido):** Material semilíquido obtenido tras la codigestión anaerobia de residuos orgánicos.
- **Digestato líquido:** Fracción líquida (generalmente con un contenido en sólidos totales inferior al 5%) obtenida del digestato bruto tras un proceso de separación sólido-líquido.
- **Digestato sólido:** Fracción sólida (generalmente con un contenido en sólidos totales superior al 20%) obtenida del digestato bruto tras un proceso de separación sólido-líquido.
- **Energía primaria:** Energía derivada de los recursos naturales antes de su conversión. Esta definición incluye tanto las energías fósiles como las renovables.
- **Estiércol:** Deyecciones generadas en las explotaciones intensivas de ganado vacuno. (bajo contenido en agua)
- **Exoenzima o una enzima extracelular:** Es una enzima que es secretada por una célula y que trabaja fuera de esa célula. Por lo general se utiliza para romper las moléculas grandes que no serían capaces de entrar en la célula de otra manera.
- **Gallinaza:** Deyecciones generadas en las explotaciones intensivas de gallinas ponedoras y pollos de carne o broilers. (bajo contenido en agua)
- **Purín:** Es el conjunto de heces y orina eliminados por los animales, a los que se añade: el agua del interior de las naves (desperdiciada por los bebedores automáticos, pérdida en las fugas de la canalización, agua de limpieza, el pienso desperdiciado en las tolvas y comederos) y agua procedente del exterior de las naves (lluvia sobre fosos y balsas descubiertas, escorrentía que por superficie, llega a los fosos exteriores) (Abaigar et al., 1999)
- **Sustrato:** Materia prima, influente o material orgánico que se introduce en la planta de biogás.
- **Tiempo retención hidráulico (TRH):** Cociente entre el volumen del digestor y el caudal, o volumen de carga diaria. La unidad en la que se expresa es “día”. Indica el tiempo que el sustrato permanece por término medio en el digestor. Esta definición es válida para digestores continuos y semicontinuos, que funcionan en condiciones estacionarias. El término en inglés es *Hydraulic Retention Time* (HRT).
- **Velocidad de carga orgánica (VCO):** Cantidad de materia orgánica introducida por unidad de volumen útil de digestor y tiempo. La unidad en la que se expresa es “kg SV/m<sup>3</sup> y día” o “DQO/m<sup>3</sup> y día”. Valores bajos implican baja concentración en el *input* y/o elevado tiempo de retención. El término en inglés es *Organic Loading Rate* (OLR).

## LISTA DE ACRÓNIMOS

- **AF:** Filtro anaerobio (*Anaerobic Filter*)
- **AGCL:** Ácidos grasos de cadena larga
- **AGV:** Ácidos grasos volátiles
- **BMP:** Potencial bioquímico de metano
- **CE:** Conductividad eléctrica
- **CSTR:** Reactor continuo de tanque agitado (*Continuous Stirred-Tank Reactor*)
- **DQO:** Demanda química de oxígeno
- **EDARI:** Estación Depuradora de Aguas Residuales Industriales
- **FORSU:** Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos
- **MGRT:** Tiempo de residencia mínimo garantizado (*Minimum Guaranteed Retention Time*)
- **MO:** Materia orgánica
- **MS:** Materia seca
- **MCF:** Factor de conversión de metano
- **PFR:** Reactor de flujo pistón (*Plug Flow Reactor*)
- **RB:** Residuo Biodegradable
- **RSU:** Residuo sólido urbano
- **SPA:** Subproducto animal
- **SV:** Sólidos Volátiles
- **ST:** Sólidos Totales
- **Tep:** Toneladas equivalente de petróleo
- **TKN:** Nitrógeno total Kjeldahl
- **UASB:** Reactor de lecho de lodos (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)
- **SANDACH:** Subproductos animales no destinados al consumo humano

## 1. Introducción

Durante la segunda parte del siglo XX la ganadería europea se transformó en una industria moderna y eficiente, no obstante las perspectivas de crecimiento se han visto limitadas por un aumento en los problemas ambientales (contaminación del agua, suelo y aire) asociados a la alta producción de deyecciones ganaderas. (Burton y Turner, 2003)(Cap.1 - Anexos)

La digestión anaeróbica de los residuos agropecuarios provenientes de las explotaciones ganaderas representa una opción viable como fuente de energía, sin embargo, la producción reducida de biogás a partir de estos residuos no justifica el coste de inversión de los sistemas de tratamiento. Una solución factible para aumentar la productividad de biogás y metano es añadir otros residuos biodegradables a los residuos agropecuarios, tales como desechos que se generan durante la cosecha o residuos orgánicos agroindustriales (codigestión) (Flotats, 2008).

La codigestión anaeróbica consiste en el tratamiento conjunto de dos o más sustratos de diferente origen. Frente a procesos de digestión que emplean un solo sustrato este planteamiento cuenta con importantes ventajas técnicas, medioambientales y económicas que se describen a continuación (Flotats, X., 2010)

La codigestión anaerobia permite aprovechar la complementariedad de la composición de los residuos. El mejor ejemplo es la codigestión de deyecciones ganaderas y residuos alimentarios. Los residuos ganaderos tienen una reducida concentración de materia orgánica y una baja relación C/N, pero cuentan con una concentración elevada de micro y macronutrientes (básicos para el crecimiento de microorganismos anaerobios) así como capacidad tampón (pH ligeramente alcalino) fundamental para evitar procesos de acidificación. Los residuos alimentarios ricos en carbohidratos, proteínas y grasas suelen tener una alta proporción de materia orgánica biodegradable y una alta relación C/N, pero su digestión anaerobia se ve afectada negativamente por la ausencia de micronutrientes y también por problemas de acidificación.

La principal ventaja de la codigestión se establece en el aprovechamiento de la sinergia de las mezclas a codigerir, compensando las carencias de cada uno de los sustratos por separado. Además de incrementar el potencial de producción de biogás, la adición de cosustrato fácilmente biodegradable confiere una estabilidad adicional al sistema. Este efecto puede deberse a un aumento en la biomasa activa resultando en una mayor resistencia a fenómenos de inhibición. También las partes inorgánicas de algunos de estos cosustratos han mostrado un efecto positivo frente a los procesos de inhibición por amonio (Angelidaki y Ellegaard, 2003).

En la [tabla 1](#) se indican las características relativas para la codigestión de diferentes tipologías de residuos orgánicos. Flechas con diferentes sentidos indican un posible interés en la mezcla de sustratos, al compensarse una carencia relativa de uno de los dos residuos. La capacidad tampón (alcalinidad) de lodos de planta depuradora presenta tal variabilidad que es difícil la generalización (Flotats et al., 2001).

	<b>RESIDUOS GANADEROS</b>	<b>LODOS DEPURADORA</b>		<b>FRACCIÓN ORGÁNICA RES. MUNICIPALES</b>	<b>RESIDUOS INDUSTRIA ALIMENTARIA</b>
<b>Micro y macronutrientes</b>	↑	↑		↓	↓
<b>Relación C/N</b>	↓	↑	↓	↑	↑
<b>Capacidad tampón (alcalinidad)</b>	↑			↓	↓
<b>Materia orgánica biodegradable</b>	↓	↓	↑	↑	↑

**Tabla 1. Caracterización relativa para la codigestión de diferentes residuos orgánicos. (Fuente Flotats et al., 2001)**

Además de los beneficios que supone la complementariedad de composiciones, se ha comprobado que residuos que contienen tóxicos, como el tetracloroetano, pueden ser degradados por vía anaerobia si los microorganismos utilizan estiércol como sustrato primario, siguiendo el tóxico una ruta co-metabólica (Ahring et al., 1996).

La codigestión permite integrar la valorización de los residuos orgánicos de una zona geográfica determinada. De este modo conseguimos obtener por un lado una fuente de energía de carácter renovable en forma de biogás, y por otro un subproducto resultante de la digestión denominado digestato con características de fertilizante orgánico y aplicable en agricultura bajo condiciones controladas. Se trata por tanto de un reciclaje integral que reduce el impacto ambiental de estos residuos (contaminación suelo, agua, olores, etc.). No obstante, es fundamental realizar un balance de nutrientes antes de la aplicación del digestato al campo, debido a la concentración de nitrógeno o de fósforo del digestato. En caso de haber zonas vulnerables es imprescindible acudir a técnicas de reducción o recuperación de estos nutrientes (AINIA, 2011).

A nivel económico, el incremento en la producción de biogás se traduce en mayores ingresos por la venta de la electricidad y/o uso del calor producido. Además, la gestión de algunos residuos empleados como cosustrato puede generar también ingresos. Por otro lado, el hecho de integrar en una sola instalación el tratamiento de todos los residuos de una zona permite ahorrar costes de inversión y operación si lo comparamos con el tratamiento por separado de cada uno de los residuos gestionados (Probiogas, 2009).

Las ventajas genéricas del proceso se conciben y las líneas de investigación y desarrollo se dirigen a conocer mejor el proceso a nivel microbiológico, a aumentar la velocidad del proceso, a ampliar la capacidad de control, a incrementar el potencial de producción de biogás, a mejorar el balance energético, a integrar el proceso en un tratamiento completo y a mejorar el balance económico. (Flotats, X., 2000)



### 1.1. Simulación de sistemas anaerobios

Un modelo validado de digestión anaeróbica constituye una herramienta muy útil, tanto para la optimización del diseño, como para la operación de plantas de tratamiento, permitiendo determinar el efecto de las características del sustrato y la carga sobre el desarrollo del proceso de digestión anaerobia.

En la literatura se recogen modelos matemáticos complejos capaces de simular el proceso de digestión anaeróbica, estableciendo un balance positivo entre la complejidad y la aplicación. No obstante, la implantación de estos modelos requiere la determinación de varias decenas de parámetros específicos y el desarrollo de un amplio número de ecuaciones dinámicas sobre el sistema de cálculo computacional.

Por lo que se ha optado por diseñar un modelo basado principalmente de un conjunto reducido de ecuaciones, las cuales permitan simular el comportamiento del consumo de un metabolito<sup>1</sup> específico y paralelamente estimar la producción de metano.

### 1.2. Objetivos

El objetivo general del trabajo es desarrollar un modelo semiempírico de codigestión anaerobia para estimar la producción máxima de metano a partir de la mezcla óptima de purín de cerdo con residuos orgánicos agroindustriales. Para la obtención de este objetivo se plantearon los siguientes propósitos:

- Definir los sustratos utilizados en el proceso de codigestión para poder determinar las características físico-químicas de los residuos a codigerir.
- Estimar el potencial de producción de metano de cada sustrato por separado.
- Contrastar los potenciales obtenidos con datos bibliográficos.
- Revisión bibliográfica de la mezcla óptima para codigerir purín con otros residuos.
- Estimación de la producción de metano a partir de la codigestión de purín con residuos orgánicos agroindustriales.
- Comparación de la producción estimada de metano con resultados obtenidos en estudios experimentales o en plantas piloto.

Todos estos objetivos se traducen en la obtención de un modelo sencillo, rápido y ajustado a la realidad, que permita predecir los resultados que se obtendrían de un sistema a escala piloto par la codigestión de un sustrato en particular.

### 1.3. Planificación del trabajo

#### **Memoria:**

En el capítulo 2, se hace una revisión bibliográfica general del proceso de digestión anaerobia, válida para todos los capítulos siguientes.

En el capítulo 3, se resumen las principales características técnicas de los residuos orgánicos agroindustriales seleccionados.

En el capítulo 4, se analiza el modelo y se contrasta con datos bibliográficos.

---

<sup>1</sup> Compuestos formados como intermediarios en el metabolismo. Son productos de una reacción y, a la vez sustratos de la próxima.

En el capítulo 5, se resumen las conclusiones generales del trabajo y consideraciones de futuro.

En el capítulo 6, se detallan las referencias bibliográficas correspondientes a todos los capítulos.

**Anexos:**

En el capítulo 1, se realiza una breve presentación sobre la historia y la situación del biogás en la Unión Europea y España.

En el capítulo 2, se exponen los diferentes modelos matemáticos sencillos y complejos utilizados en la realización del trabajo.

En el capítulo 3, se describen las principales características técnicas de los residuos orgánicos agroindustriales seleccionados.

En el capítulo 4, se desarrolla el modelo, se examinan los resultados y se contrasta con datos bibliográficos.

En el capítulo 5, se definen las condiciones generales del trabajo y posibles trabajos de futuro.

En el capítulo 6, se detallan las referencias bibliográficas.

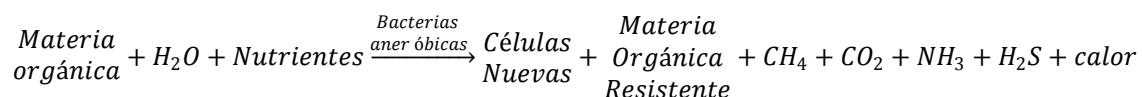
## **2. Digestión anaerobia**

La digestión anaerobia, también denominada biometanización, es un proceso biológico degradativo (fermentativo) desarrollado en un ecosistema libre de oxígeno, en el cual gracias a la acción de varios grupos de microorganismos se logra la desintegración, transformación y estabilidad de la materia orgánica biodegradable. Como resultado final del desarrollo de este proceso se obtiene un gas combustible. Este gas recibe el nombre de biogás por el hecho de producirse mediante un proceso biológico. Es rico en metano (60-70% CH<sub>4</sub>) y dióxido de carbono (30-40% CO<sub>2</sub>). Utilizando el proceso de digestión anaerobia es posible convertir gran cantidad de residuos, residuos vegetales, estiércoles, efluentes de la industria alimentaria y fermentativa, de la industria papelera y de algunas industrias químicas, en subproductos útiles (Flotats et al., 2008).

Cuando la digestión o fermentación transcurre en presencia de oxígeno se produce un proceso aerobio que va acompañado de la formación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y amoníaco (NH<sub>3</sub>), principalmente, además de liberarse gran cantidad de calor. Por el contrario, la digestión anaerobia transcurre con una menor tasa de evacuación de calor lo que determina un contenido energético más elevado de los productos resultantes y consecuentemente un mayor rendimiento energético del proceso. Concretamente, en la digestión anaerobia más del 90% de la energía disponible por oxidación directa se transforma en metano, consumiéndose sólo un 10% de la energía en crecimiento bacteriano frente al 50% consumido en un sistema aerobio (Muñoz Valero et al., 1987).

El éxito en el arranque de un sistema anaerobio depende de que se mantenga el adecuado equilibrio de los organismos responsables de la fermentación que intervienen en el primer paso, de la hidrólisis y de los microorganismos responsables de la metanogénesis. Este equilibrio se consigue mediante la adecuada inoculación, así como por medio del control de la producción de ácido orgánico y del pH durante el arranque del proceso (Rittmann, 2001).

La [ecuación 1](#) muestra que la materia orgánica junto con el agua en una reacción biológica bajo condiciones anaeróbicas produce metano y dióxido de carbono. Adicionalmente a esta reacción se forman otros gases en bajas concentraciones como amoníaco (NH<sub>3</sub>) y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), a la vez que células nuevas, materia orgánica resistente que no es degradada en su totalidad y calor.



Ecuación 1

## 2.1. Productos finales de la digestión anaerobia

Los principales productos de la descomposición de la materia orgánica, trabajando en sistemas de alta carga orgánica y en mezcla completa, son el biogás y el digestato.

### Biogás

Es una mezcla gaseosa formada, principalmente, por metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y pequeñas proporciones de otros gases, como H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, etc. La composición o riqueza del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. En la [Tabla 2](#) se muestran valores medios de composición del biogás en función del sustrato utilizado.

COMPONENTE	RESIDUOS AGRÍCOLAS	LODOS DE DEPURADORA	RESIDUOS INDUSTRIALES	GAS DE VERTEDERO
Metano	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
Dióxido de carbono	20-50%	20-50%	30-50%	34-55%
Agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrógeno	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
Sulfuro de hidrógeno	100-700ppm	0-1%	0-8%	0.5-100ppm
Amoníaco	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Monóxido de carbono	0-1%	0-1%	0-1%	Trazas
Nitrógeno	0-1%	0-3%	0-1%	0-20%
Oxígeno	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm (terpenos, esterres...)

Tabla 2. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado (Coombs, 1990)

## Digestato

Las características del digestato, dependen mucho del tipo de sistema, pero tratando con sistemas de mezcla completa y con residuos orgánicos, se puede decir que el digestato es la mezcla de los residuos orgánicos estabilizada y la biomasa microbiana producida. Durante el proceso anaerobio parte de la materia orgánica se transforma en metano, por lo que el contenido en materia orgánica es menor en el digestato. Se trata, además, de un producto más mineralizado, con lo que normalmente aumenta el contenido de nitrógeno amoniacal y disminuye el nitrógeno orgánico.

### 2.2. Etapas de la digestión anaerobia

La digestión anaerobia está caracterizada por la existencia de varias fases consecutivas diferenciadas en el proceso de degradación del sustrato (término genérico para designar, en general, el alimento de los microorganismos), interviniendo 4 grandes poblaciones de microorganismos (ilustración 1). Estas poblaciones se caracterizan por diferentes velocidades de crecimiento y diferente sensibilidad a cada compuesto intermedio como inhibidor (p.e.,  $H_2$ , ácido acético o amoníaco producido en la acidogénesis de aminoácidos). Esto implica que cada etapa presentará diferentes velocidades de reacción según la composición del sustrato y que el desarrollo estable del proceso global requerirá de un equilibrio que evite la acumulación de compuestos intermedios inhibidores o la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), que podría producir la bajada del pH. Para la estabilidad del pH es importante el equilibrio  $CO_2$ -bicarbonato. Para hacer posible algunas reacciones es necesaria la asociación sintrófica<sup>2</sup> entre bacterias acetogénicas y metanogénicas. (Flotats et al., 2011)

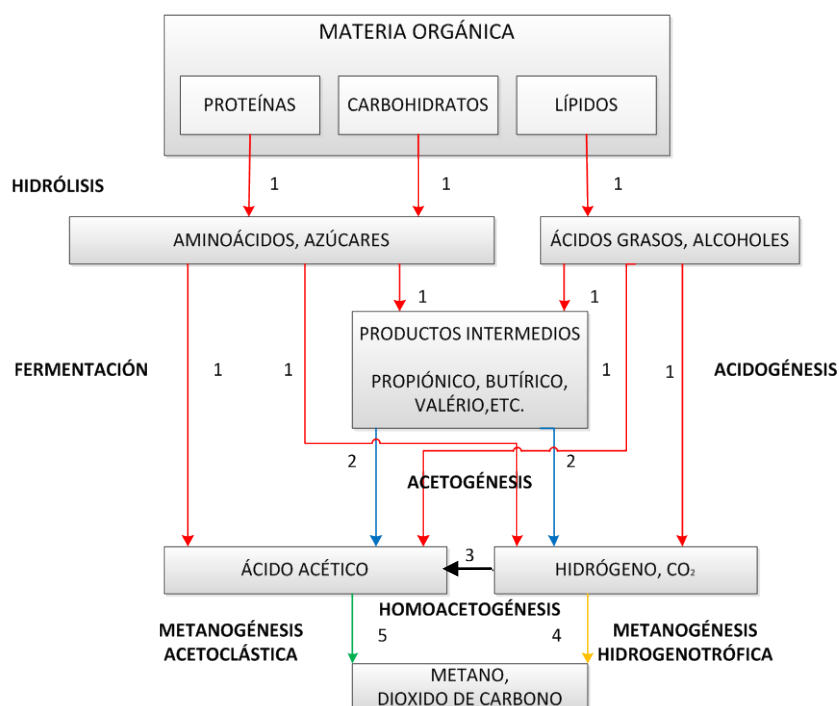


Ilustración 1. Esquema del proceso de digestión anaerobia. (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991) 1) Bacterias fermentativas; 2) Bacterias acetogénicas; 3) Bacterias homoacetogénicas; 4) Bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5) Bacterias metanogénicas acetoclásticas.

<sup>2</sup> Colaboración de varias especies para realizar una reacción química

La primera fase es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas (proteínas, hidratos de carbono y lípidos) que son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos *fermentativos*. Como resultado se producen compuestos solubles, que serán metabolizados por las bacterias anaerobias en el interior de las células. Los compuestos solubles (azúcares, alcoholes, aminoácidos y ácidos grasos) son fermentados por los microorganismos *acidogénicos* que producen, principalmente, ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, dióxido de carbono e hidrogeno. Los ácidos grasos de cadena corta son transformados en ácido acético, hidrogeno y dióxido de carbono, mediante la acción de los microorganismos *acetogénicos*. Por último, ocurre la *metanogénesis*, que produce metano principalmente a partir de ácido acético y en menor medida a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Los estudios bioquímicos y microbiológicos realizados hasta ahora, dividen el proceso de descomposición anaerobia de la materia orgánica en cuatro fases o procesos.

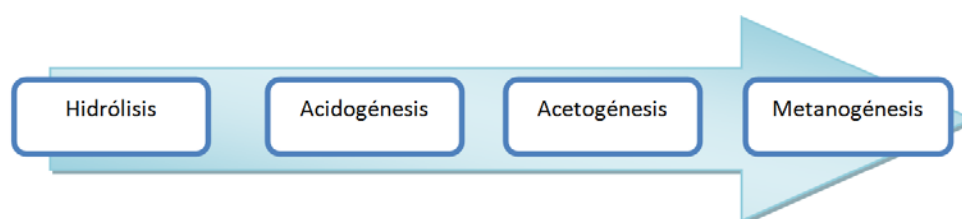


Ilustración 2. Etapas del proceso de digestión anaerobia.

### 2.2.1. Hidrólisis

Cualquier sustrato se compone de los tres tipos básicos de macromoléculas: hidratos de carbono, proteínas y lípidos. Esta materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles, que puedan atravesar la membrana celular. Por lo tanto, la hidrólisis es el primer paso necesario para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos. La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares<sup>3</sup> secretada por las bacterias fermentativas (Shin y Song, 1995). No todas las bacterias producen enzimas extracelulares y normalmente una enzima extracelular solo degrada un tipo de sustrato por eso se necesitan un gran número de bacterias para el proceso. Los productos de esta etapa son: azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos (Gerardi, 2003; Dueblein y Steinhauser, 2008).

Este primer paso se llama licuación o hidrólisis y se divide en tres partes (Gujer y Zehnder, 1983):

- Hidrólisis de las proteínas en aminoácidos simples.
- Hidrólisis de los carbohidratos en azúcares simples.
- Hidrólisis de las grasas y aceites en glicerina y ácidos grasos.

El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso depende de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica

<sup>3</sup> Enzima secretada por una célula y que trabaja fuera de la pared celular. Se utilizan para romper las moléculas grandes que no serían capaces de entrar en la célula de otra manera.

particulada (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991) y del tamaño de partícula (Hills y Nakano, 1984).

Uno de los principales componentes de la materia orgánica, sobretodo en residuos ganaderos, son los materiales lignocelulósicos, compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa. La Lignina es un material altamente refractario a la degradación anaerobia, afectando también a la biodegradabilidad de la celulosa, de la hemicelulosa y de otros polímeros, convirtiéndose su degradación en el proceso limitante de la velocidad de la hidrólisis y por lo tanto, de la degradación anaerobia de determinados sustratos (Sleat y Mah, 1987; Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991; Veeken y Hamelers, 1999).

Las proteínas constituyen un sustrato muy importante en el proceso de digestión anaerobia ya que además de ser fuente de carbono y energía, los aminoácidos derivados de su hidrólisis tienen un elevado valor nutricional. Las proteínas son hidrolizadas por proteasas en proteasas, peptonas, péptidos y aminoácidos. Los aminoácidos producidos son degradados a ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrógeno, amonio y sulfuro reducido. Generalmente la tasa de hidrólisis de proteínas es menor que la de los carbohidratos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

La degradación de lípidos en ambientes anaerobios consiste en una ruptura inicial de las grasas por un grupo de enzimas hidrolíticas (lipasas) en los correspondientes ácidos grasos de cadena larga y moléculas de glicerol o galactasa (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

La tasa de hidrólisis, en general, aumenta con la temperatura (Veeken y Hamelers, 1999) independientemente del compuesto de que se trate.

### **2.2.2. Acidogénesis**

En esta etapa tiene lugar la fermentación de las moléculas orgánicas solubles por varios organismos fermentativos formando compuestos tales como ácido acético, ácido fórmico, hidrógeno y dióxido de carbono, que pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas. De acuerdo a la ruta metabólica utilizada durante la fermentación también se pueden generar compuestos orgánicos más reducidos como ácido láctico, etanol, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico principalmente, que tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas para poder ser utilizados por las bacterias metanogénicas (Stams, 1994).

A continuación se describen las diferentes fermentaciones que se producen en la etapa acidogénica.

#### ***Fermentación de carbohidratos solubles***

La fermentación de azúcares se realiza por diversos tipos de microorganismos, siguiendo diferentes rutas metabólicas, en función del organismo responsable, y obteniendo productos finales diferentes. Los principales microorganismos son los que convierten la glucosa y algunos aminoácidos en ácido butírico, ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno (Madigan et al., 1998). Las proporciones de los diversos productos se modifican por la duración y las

condiciones de la fermentación, siendo el ácido butírico y el ácido acético los productos mayoritarios si el pH se mantiene alcalino (Madigan et al., 1998).

Las bacterias ácido-propiónicas llevan a cabo un proceso distinto, en el que se produce la fermentación del ácido láctico, carbohidratos y polihidroalcoholes, produciendo principalmente, ácido propiónico, succínico, ácido acético y dióxido de carbono. Sus requerimientos nutricionales son complejos y crecen con lentitud (Metzler, 1981).

#### ***Fermentación de aminoácidos***

Los principales productos de la fermentación de aminoácidos y de otras moléculas nitrogenadas son los ácidos grasos de cadena corta, ácido succínico, ácido aminovalérico e hidrogeno. La fermentación de aminoácidos se considera un proceso rápido y en general, no limita la velocidad de degradación de compuestos proteicos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

#### ***Fermentación de los ácidos grasos de cadena larga***

La ruta principal de degradación de AGCL es la  $\beta$ -oxidación. Los ácidos grasos libres son introducidos en la célula a través de la pared celular. Este proceso puede ser desarrollado por un gran número de microorganismos, incluso un número mayor que los organismos capaces de hidrolizar las grasas. La  $\beta$ -oxidación es un ciclo en espiral que va liberando un acetyl-CoA en cada bucle, produciendo, principalmente ácido acético (Ratledge, 1992).

### **2.2.3. Acetogénesis**

El hidrogeno y el ácido acético pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos, pero otros productos de la fermentación como el ácido valérico, ácido butírico, ácido propiónico, algunos aminoácidos, etc. necesitan ser transformados por las bacterias acetogénicas en productos más sencillos como el ácido acético e hidrogeno. Los procesos acetogénicos son energéticamente difíciles, por lo que necesitan la interacción con los organismos metanogénicos u otros organismos consumidores de hidrógeno (Stams, 1994).

Se tiene que evitar una acumulación de hidrógeno debido a que actúa como inhibidor. Por lo tanto, el papel del hidrógeno como intermediario es de importancia crítica en las reacciones de digestión anaerobia. (Mosey, 1983).

Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados *homoacetogénicos*, que consumen hidrógeno y dióxido de carbono, para producir ácido acético. Este tipo de bacterias son capaces de crecer heterotróficamente en presencia de azúcares o compuestos monocarbonados (como la mezcla  $H_2/CO_2$ ), al contrario que los metanogénicos, siendo más parecidos a los fermentativos que a los metanogénicos, a pesar de utilizar los mismos sustratos (Madigan et al., 1998).

### **2.2.4. Metanogénesis**

Los microorganismos metanogénicos pueden ser considerados como los más importantes dentro del conjunto de microorganismos anaerobios, ya que son los responsables de la

formación de metano y de la eliminación del medio de los productos de los grupos anteriores, siendo, además, los que dan nombre al proceso general de *biometanización*.

Las bacterias metanogénicas son las responsables de la formación del metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente tales como acetato, hidrógeno, dióxido de carbono, formato, metanol y algunas metilaminas (Madigan et al., 1998).

En función del sustrato principal, se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos (Cairó y París, 1988):

- Los *hidrogenotróficos*, que consumen hidrógeno y ácido fórmico.
- Los *acetoclásticos*, que consumen grupos metilos de acetato, metanol y algunas aminas.

Las bacterias metanogénicas acetoclásticas son el principal precedente del metano, considerándose que alrededor del 70 % del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir de acetato (McCarty, 1971). A pesar de que, la mayoría de los microorganismos metanogénicos son capaces de utilizar el hidrógeno como aceptor de electrones y sólo dos géneros son capaces de utilizar el acetato (Ferguson y Math, 1987).

En la fase metanogénica, los microorganismos son estrictamente anaeróbicos i con tasas de crecimiento del orden de cinco veces menores que los microorganismos acidogénicos (Flotats et al., 2008). Esto significa que si las bacterias metanogénicas tienen algún problema para reproducirse y consumir los ácidos por efecto de algún inhibidor o por carencia de tiempo en el proceso, se producirá una acumulación de ácido, una bajada del pH y el proceso se saturará (Flotats et al., 2008). Durante una digestión estable, las concentraciones de sustancias intermedias debe ser baja (menos de 10 ppm de ácido acético y menos de 0,1% de hidrógeno en el gas), pero si, por cualquier razón, la población de metanogénos es baja, las concentraciones de estos productos puede elevarse demasiado (hasta 100 ppm de ácido acético y 10% de hidrógeno en el gas). Esta acumulación viene acompañada de una fuerte caída de la producción de metano y la acidificación del medio (Jarabo, 1999).

### **2.3. Parámetros ambientales y de control**

La digestión anaerobia se realiza convenientemente cuando se alcanza y mantiene un equilibrio entre las distintas fases de su desarrollo. Este equilibrio se logra mediante la adecuación de los parámetros operacionales que influyen sobre su ecosistema (Muños-Valero et al., 1987). A continuación se presentan los factores que ejercen mayor influencia sobre el desempeño de un sistema anaeróbico.

#### **2.3.1. Temperatura**

La temperatura es un parámetro que afecta directamente a la velocidad de producción de ácidos en el interior del digester e incluso al rendimiento del proceso (Muños-Valero et al., 1987). Variaciones bruscas de temperatura en el digester pueden provocar la desestabilización del proceso (Mata-Álvarez, 2003).



El intervalo de temperaturas en que se encuentran las bacterias anaerobias en la naturaleza es desde 0 °C a 97 °C, aunque existen tres rangos de temperatura en donde la tasa máxima específica de crecimiento ( $\mu_{max}$ ) es mayor conforme aumenta la temperatura (Van Lier et al., 1993). Dentro de cada rango de temperatura, existe un intervalo en que dicho parámetro se hace máximo, determinando así la temperatura de trabajo óptima en cada uno de los rangos posibles de operación (Ilustración 3).

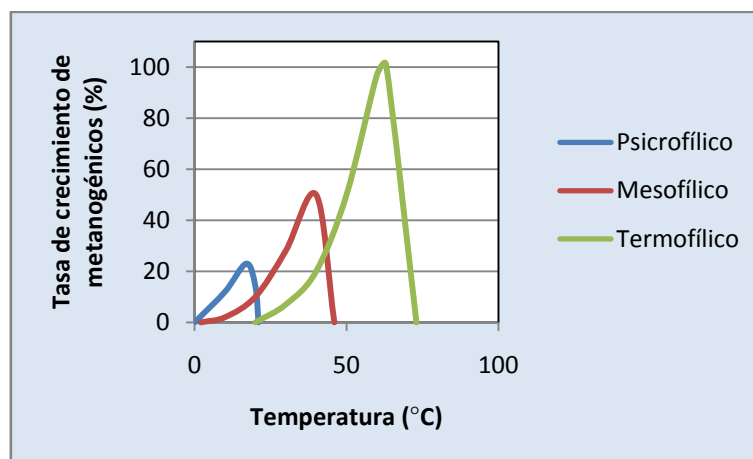


Ilustración 3. Dependencia de la constante de crecimiento con la temperatura (Van Lier et al., 1997).

Estos rangos de temperaturas definen a su vez tres procesos distintos:

#### Rango Psicrófilico

Para temperaturas inferiores a 25 °C, en donde el máximo rendimiento se logra para esta temperatura. Con temperaturas inferiores a 15 °C la producción de gas es independiente de la misma. En todo caso el rendimiento es bajo (Muñoz-Valero et al., 1987).

#### Rango Mesofílico

El rango óptimo de temperatura en régimen mesofílico se encuentra en torno a 35-40 °C y es aplicable a cualquier tipo de digestor. Es el rango más habitual en plantas de biogás individuales, ya que proporciona un proceso estable y con cierta tolerancia a pequeños cambios de temperatura (Flotats et al., 2011)

#### Rango Termofílico

El rango óptimo de temperatura en régimen termofílico se encuentra entre 55-60 °C y es aplicable a cualquier tipo de digestor. Se obtienen mayores producciones de biogás por m<sup>3</sup> de digestor para un mismo tiempo de retención al comparar con el régimen mesofílico, pero por el contrario presenta un balance energético más desfavorable. La comunidad ecológica que se desarrolla suele ser más sensible y existe un mayor riesgo de inhibición por amonio que en el caso de rango mesofílico. Por ello, se requiere un mayor control y seguimiento (Flotats et al., 2011).

La producción de biogás, en ausencia de inhibidores, aumenta con la temperatura, puesto que aumenta la tasa de crecimiento de los microorganismos; temperaturas más bajas implican tiempos de retención más largos, y por lo tanto mayores volúmenes de reactor. La tasa de

hidrólisis también aumenta con la temperatura (Veeken y Hamelers, 1999), por lo que el régimen termofílico puede tener gran interés al tratar residuos en los que la hidrólisis sea la etapa limitante, como los residuos con alto contenido en componentes lignocelulósicos.

### 2.3.2. pH y alcalinidad

Los microorganismos anaerobios necesitan un pH en torno a la neutralidad, entre 6,5 y 8 (Flotats et al., 2008). Para que el proceso se desarrolle satisfactoriamente y no se disminuya la producción de metano, el pH no debe bajar de 6 ni subir de 8. El valor del pH en el digester no sólo determina la producción de biogás sino también su composición. Una disminución del pH a valores por debajo de 6 trae como consecuencia la inhibición del crecimiento de las bacterias metanogénicas, esto hace que disminuya la producción de metano y aumente el contenido de dióxido de carbono (Monnet, 2004). Si el pH siguiese descendiendo por debajo de 4,5 – 5, la inhibición afecta también a las bacterias fermentativas, parándose por consiguiente la digestión (Muñoz-Valero et al., 1987). En cualquier caso, el pH no se considera una buena variable de control por resultar demasiado lenta: una vez detectada una variación importante de pH, el fracaso del sistema puede ser ya irreversible (Iza, 1995).

Por otro lado, el pH es un importante modulador del sistema puesto que influye en varios equilibrios químicos, pudiendo desplazarlos hacia la formación de una determinada componente que tenga influencia en el proceso. Su papel es fundamental en el equilibrio amonio – amoníaco, teniendo, por tanto, una gran importancia en el proceso general, por ser el amoníaco libre un importante inhibidor de la fase metanogénica (Zeeman et al., 1985). También influye en la acumulación de ácidos grasos volátiles provocando un descenso en el pH que será más o menos acusado en función de la alcalinidad del medio (Marchaim, et al., 1993).

La alcalinidad es una medida de la capacidad tampón<sup>4</sup> del medio. La capacidad tampón puede ser proporcionada por un amplio rango de sustancias, siendo una medida inespecífica. En el rango en torno a la neutralidad, el principal equilibrio químico que controla la alcalinidad es el dióxido de carbono-bicarbonato. La presencia y concentración de un compuesto tampón depende de la composición del sustrato y de la carga orgánica total. Por lo que, un nivel suficiente de alcalinidad es necesaria para amortiguar la caída de pH, por ejemplo debida a la formación y acumulación de ácidos.

Aunque el valor de este parámetro depende del sustrato bajo tratamiento, durante el desarrollo normal del proceso de digestión anaerobia, la alcalinidad debe permanecer en el intervalo de 3000 a 5000 mg CaCO<sub>3</sub>/l, asegurando así el buen control del pH y una adecuada estabilidad del sistema (Tchobanoglous et al., 2003).

El pH en el digester es función de la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas, de la concentración de ácidos volátiles y de la propia alcalinidad de la materia prima. Las bacterias responsables del mecanismo de producción de biogás son altamente sensibles en el pH.

---

<sup>4</sup> Solución amortiguadora o reguladora que es capaz de mantener estable el pH de una disolución frente a la adición de cantidades relativamente pequeñas de ácidos o bases fuertes.

### 2.3.3. Relación Carbono – Nitrógeno (C/N)

Las bacterias responsables del desarrollo del proceso de digestión anaeróbica requieren una serie de nutrientes minerales además de una fuente de carbono para su correcto desarrollo. Los principales nutrientes esenciales en un sistema anaeróbico son fósforo, nitrógeno, sulfuro, hierro, níquel, cobalto, selenio, molibdeno, riboflavina y vitamina B<sub>12</sub>, presentes generalmente en los sustratos orgánicos biodegradables en cantidades superiores a las necesarias para suplir los requerimientos de las diversas poblaciones bacterianas (Speece, 1987).

La relación óptima de carbono/nitrógeno (C/N) del material a digerir que necesitan las bacterias para crecer se encuentra entre 20 y 30. Los valores inferiores implican un exceso de nitrógeno y posibles problemas de inhibición por amoníaco; los valores superiores, hasta 70 para residuos con alto contenido en carbohidratos, o hasta 200 para residuos con alto contenido en grasas, no crean problemas importantes debido a la baja tasa de transformación celular de los microorganismos anaerobios (Flotats, 2008).

La fuente esencial de carbono es el CO<sub>2</sub>, que se fija en las células y se reduce a metano. La fuente principal de nitrógeno en la metanogénesis es el amoníaco. Como la síntesis de biomasa celular se halla bastante limitada en el proceso de fermentación anaerobia, las necesidades de nitrógeno están cubiertas cualesquiera que sean los residuos tratados. Sin embargo, el rendimiento en metano puede verse afectado por una excesiva concentración de nitrógeno orgánico (Muñoz Valero et al., 1987).

Habitualmente, los residuos ganaderos suministran una suficiente concentración de nutrientes, siendo más común la presencia de problemas por exceso que por defecto de nutrientes. Una forma de equilibrar la relación C/N es mediante mezclas de residuos con diferentes relaciones de C/N. (Mata Álvarez et al., 2000). Ver [tabla 3](#).

SUBPRODUCTO	RELACIÓN C/N
Purín de cerdo	3 - 10
Purín de ganado bovino	6 - 20
Gallinaza	3 - 10
Residuos matadero	2-8
Desperdicios de cocina	4 - 12
Residuos de frutas	35
Maíz, arroz, trigo	60 - 90
Vinazas	4 - 10
Lodos residuales	16

**Tabla 3. Relación Carbono/Nitrógeno para algunos subproductos (Adaptación de Steffen, R., Szolar, O., y Braun, R. (1998). Feedstocks for Anaerobic Digestion )**

### 2.3.4. Tiempo de retención y velocidad de carga

El tiempo de retención hidráulico (TRH) es el cociente entre el volumen del digester y el caudal a tratar. El tiempo de retención celular (TRC) es el tiempo medio que los microorganismos están en el reactor. El tiempo de retención hidráulico coincide con el tiempo de retención celular, en los sistemas de mezcla completa, por lo que para permitir el desarrollo de la población bacteriana, el tiempo de retención deberá ser suficientemente largo.

La fracción de materia orgánica degradada aumenta al aumentar el TRH, sin embargo la producción volumétrica de metano ( $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{m}^3\text{reactor}\cdot\text{día}$ ) disminuye, una vez superado el óptimo. Es por lo tanto necesario determinar para cada tipo de residuo y de digestor el tiempo de retención que optimiza el proceso.

Los tiempos de retención usuales utilizando residuos ganaderos varían mucho según el tipo de residuo, por lo general en condiciones mesofílicas el rango es de 15 a 30 días y en condiciones termofílicas es de 12 a 14 días (Monnet, 2004). Hay un tiempo mínimo por debajo del cual no hay actividad y que en el caso de deyecciones ganaderas, el periodo puede ir de los 3 a los 7 días (Flotats et al., 2008).

La velocidad de carga orgánica (VCO) es la cantidad de materia orgánica que se introduce en el digestor cada día por metro cúbico de reactor y se calcula como el cociente entre la concentración de SV en la entrada y el tiempo de retención.

Cuando la carga orgánica es muy elevada, el tiempo de retención es menor, de manera que la descomposición de la materia orgánica disminuye. Normalmente se trabaja con valores de carga orgánica no superiores a  $3,5 - 4 \text{ kg}\cdot\text{SV}/\text{m}^3\cdot\text{día}$  (Flotats et al., 2008).

Altas cargas orgánicas, en ausencia de inhibidores, proporcionan altas producciones volumétricas de biogás. Sin embargo, la inestabilidad aumenta también con el aumento de la carga, especialmente en el caso de sobrecargas puntuales, que conllevan la acumulación de ácidos grasos volátiles (Ahring et al., 1995).

### 2.3.5. Tóxicos e inhibidores

No hay una clara distinción en los estudios que aparecen en la bibliografía entre la inhibición y la toxicidad. Batstone et al., (2002) sugirió de acuerdo con Speece, (1987) estas definiciones:

- Toxicidad: efecto perjudicial sobre el metabolismo biológico
- Inhibición: alteración de la función biológica

La toxicidad normalmente tiene efectos irreversibles mientras que la inhibición es reversible. Por lo general, la inhibición anticipa la toxicidad. Los sustratos inhibidores o bien afectan a la estructura celular o a las enzimas que intervienen en el metabolismo (Eder y Schulz, 2006).

Los inhibidores más comunes se forman durante la degradación del sustrato, como los ácidos grasos volátiles (AGV), los ácidos grasos de cadena larga (AGCL) y el amoníaco. O están presentes en el sustrato como los compuestos de azufre, los metales pesados y los antibióticos (Boe K, 2006).

#### ***Ácidos grasos volátiles (AGV)***

Los ácidos grasos volátiles son los productos más importantes intermediarios del proceso anaerobio, por lo tanto es fundamental conocer su evolución. De hecho, este parámetro es uno de los más utilizados en los sistemas de control debido a su rápida respuesta a las variaciones en el sistema, como en el caso de sobrecargas orgánicas (Ahring et al., 1995), o en el caso de la introducción de tóxicos. El aumento de la concentración de ácidos grasos volátiles está relacionado con la disminución en la producción de biogás (Hill et al., 1987).

Los ácidos grasos volátiles (ácido acético, propiónico y butírico) pueden inhibir algunos procesos en el reactor anaerobio, sin embargo, son necesarias concentraciones de ácido acético por encima de 4000 mg/l o más, es decir concentraciones muy altas para que llegue a afectar a la producción de metano (Ahring, B.K. 1995). Si se sobrepasa este nivel, la digestión cesará en dos o tres días debido a que los metanógenos no pueden utilizar los ácidos a la misma velocidad con que se producen.

### **Ácidos grasos de cadena larga (AGCL)**

AGCL son compuestos intermedios de la digestión anaerobia de los lípidos y sus formas asociadas, y pueden inhibir el proceso anaerobio, incluso en bajas concentraciones. Por lo tanto la adsorción de AGCL sobre la pared celular puede jugar un papel importante sobre la inhibición (Batstone et al., 2002).

### **Amoníaco**

El amoníaco es la principal causa de inestabilidad asociada a la digestión anaerobia de deyecciones ganaderas y se produce por la degradación biológica del nitrógeno orgánico presente en el sustrato mayoritariamente en forma de proteínas y de urea (Chen et al., 2008). El nitrógeno amoniacal es un importante nutriente para el crecimiento de los microorganismos, cuya carencia puede provocar el fracaso en la producción de gas y una concentración excesivamente alta puede limitar el crecimiento de los microorganismos (Bryant et al., 1971).

Los principales microorganismos afectados por las altas concentraciones de amonio son los metanogénicos. Los microorganismos metanogénicos que consumen acético (acetoclásticos) son más sensibles a la inhibición por amoníaco que los consumidores de H<sub>2</sub> (hidrogenófilos) (Angelidaki y Ahring, 1993).

Es importante examinar los factores más influyentes que gobiernan el proceso anaerobio. Los microorganismos, especialmente los metanogénicos, son altamente susceptibles a los cambios en las condiciones ambientales. Debido a esto, se requiere un cuidadoso monitoreo de las condiciones ambientales, para controlar estos parámetros dentro de su rango óptimo.

En la siguiente [tabla 4](#) se exponen los valores óptimos de los parámetros más influyentes en el proceso de digestión anaeróbica.

PARÁMETROS	VALORES ÓPTIMOS	
Temperatura (°C)	Psicrofílico	15 – 18
	Mesofílico	25 – 35
	Termofílico	50 – 60
pH	6,8 – 7,4	
Relación Carbono – Nitrógeno (C/N)	>30	
Tiempo de retención (días)	Mesofílico	15 – 30
	Termofílico	12 – 14
Velocidad de carga (kg·SV/m <sup>3</sup> ·día)	1 – 5	

Tabla 4. Valores óptimos de los parámetros de control.

### 3. Selección de sustratos

El sustrato es el material orgánico con el cual se alimenta a un digestor para su descomposición anaeróbica, es por ello que existe una gran cantidad y variedad de sustratos animales y vegetales que son posibles de emplear. Sin embargo, para que esta tecnología sea rentable económicamente y una excelente fuente de energía, se priorizará emplear desechos orgánicos, es decir materiales que no tengan otra aplicación y que son contaminantes orgánicos, para dar valor agregado al convertirlos en materia prima.

El material orgánico utilizado como carga se puede dividir en dos grupos, materias ricas en nitrógeno (proteínas, nitratos, amoníaco, etc.) y materias primas ricas en carbono (en forma de carbohidratos). El nitrógeno es utilizado como constituyente para la formación celular y el carbono es utilizado como fuente de energía (Guevara, 1996).

Los residuos ganaderos, y en concreto el purín de cerdo, pueden ser una buena base para la codigestión porque, generalmente presentan un contenido de agua más alto que la mayoría de residuos industriales, una mayor capacidad tampón y aportan una amplia variedad de nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos anaerobios (Angelidaki y Ahring, 1997a).

Además del purín de cerdo se han seleccionado diferentes residuos orgánicos agroindustriales (agrícolas o de la producción y distribución de alimentos) como posibles cosustratos para la digestión con purín porcino. Los residuos seleccionados para codigerir con el purín porcino son los siguientes:

- Alperujo
- Cascarilla de arroz
- Residuos Frutícolas (Pera)
- Paja de cereal (trigo y cebada)
- Residuos de las industrias cárnicas
- Residuos de la Remolacha
- Ensilado de maíz
- Lodos Residuales

En el Capítulo 3 de los *Anexos* se describen las principales ventajas de la utilización de cada sustrato, los factores influyentes para su digestión anaerobia, la composición tanto físico-química como el análisis elemental y las limitaciones o inconvenientes del residuos a digerir.

#### 3.1. Características

En esta sección se detallan las principales características técnicas a tener en cuenta en un residuo o mezcla de residuos para su valorización energética en forma de biogás.

- **Sólidos Totales / Humedad**

Los residuos de origen animal, especialmente el purín porcino, tiene un contenido inferior al 10% de ST mientras que otros residuos superan 20%. El agua contenida en los residuos no produce biogás y por tanto ocupa un volumen no aprovechado en el digestor. Sin embargo,

resulta imprescindible para que el proceso fermentativo se desarrolle adecuadamente a nivel microbiológico. Así pues, debe alcanzar un equilibrio entre la producción de biogás asociada al aporte de sólidos y la humedad necesaria para la digestión.

#### - Sólidos Volátiles / Biodegradabilidad

El porcentaje de sólidos volátiles respecto al de sólidos totales (% sb S.T.) de los residuos orgánicos agroindustriales suele variar entre el 70 – 95% sb S.T. Residuos con porcentaje inferior al 60% sb S.T. no suelen considerarse buenos sustratos para la digestión anaerobia (Flotats y Sarquella, 2008). Una buena digestión es clave para obtener un alto rendimiento de metano.

#### - Balance C/N

La relación Carbono/Nitrógeno (C/N) de un residuo, o mezcla de residuos, tiene una gran importancia para el proceso fermentativo. Para una degradación óptima se recomienda un ratio 20 – 30. Valores inferiores implican un exceso de nitrógeno y posibles problemas de inhibición por amoníaco, no obstante, valores superiores, hasta 70 no crean problemas importantes debido a la tasa de transformación celular de los microorganismos anaerobios (Flotats, 2008).

#### - PH y alcalinidad

Los microorganismos anaerobios necesitan un pH en torno a la neutralidad, entre 6,5 y 8, para que el proceso se desarrolle satisfactoriamente y no se disminuya la producción de metano. El principal problema de los residuos orgánicos agroindustriales, en especial los residuos lignocelulósicos, es la caída del pH, a causa de la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV). Por lo tanto, estos residuos pueden ser una buena opción mezclados con purín porcino debido al alto contenido de nitrógeno presente en el purín, que puede neutralizar la acumulación de AGV y mantener el pH estable (Banks et al. 1998).

En la [tabla 5](#), se resumen las principales características de los residuos seleccionados.

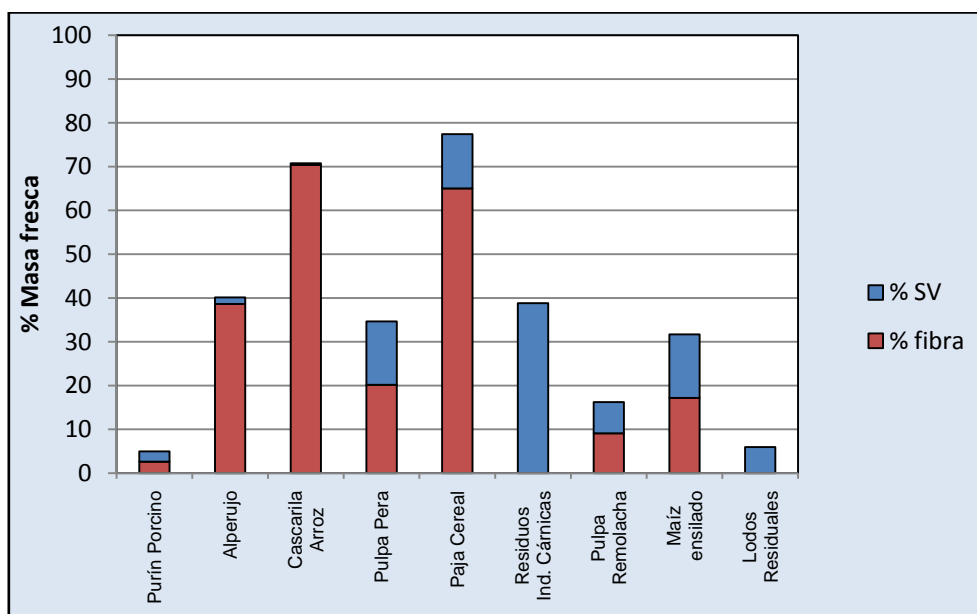
SUSTRATOS	HUMEDAD %	PH	RELACIÓN C/N	SÓLIDOS TOTALES %	SÓLIDOS VOLÁTILES %	SÓLIDOS VOLÁTILES % sb S.T.
Purín Porcino	92,6	8,39	5,36	7,4	4,96	67
Alperujo	55,8	5,38	31,89	44,2	40,13	90,8
Cascarilla de Arroz	12	6,5	77,4	88	80,4	91,36
Pulpa de Pera	64,6	3,45	50,64	35,4	34,65	97,88
Paja de Cereal	14	6,46	60	86	77,40	90
Res. Ind. Cárnicos	46,76	7,67	7,02	53,24	38,82	72,9
Pulpa de Remolacha	82,5	3,9	37,27	17,5	16,23	92,74
Maíz ensilado	67	3,8	70,77	33	31,68	96
Lodo Residuales	90,55	6,5	14,6	9,45	5,95	63

Tabla 5. Características de los residuos orgánicos agroindustriales seleccionados. Fuente: Yagüe et al., (2011), Tortosa et al., (2012), Rice Knowledge Bank, Dinsdale et al., (2000), Hejnftelt, A. y Angelidaki, I. (2009), Weiland et al., (1993), Mahanna, (1998), Flotats, X. et al., (1999).

La mayor parte de los componentes de los residuos orgánicos agroindustriales (incluyendo proteína y minerales), están asociados a la pared celular o fibra. Evidentemente la celulosa, hemicelulosa y lignina son los principales constituyentes de la pared celular, cuya interrelación es compleja y tiene variaciones de acuerdo con el recurso lignocelulósico de que se trate. (Flaig et al., 1977). Los residuos lignocelulósicos son resistentes a la digestión anaeróbica a causa de estar compuestos por una compleja y rígida matriz, muy resistente a la hidrólisis. Celulosa y hemicelulosa pueden ser degradadas en el proceso de digestión anaeróbica, no así la lignina (Zhong, 2011).

El primer paso en la degradación anaeróbica de residuos orgánicos y generalmente la etapa limitante del proceso es la hidrólisis, etapa donde la materia orgánica polimérica se hidroliza en compuestos solubles (Chen F. et al., 2007). Para mejorar el grado de hidrólisis y la velocidad del proceso es favorable someter a los residuos orgánicos a tratamientos previos (Blanch, 2011). El ensilaje de maíz resulta ser un método útil de pretratamiento para facilitar la acción enzimática y aumentar la producción de metano (Pakarinen, 2011).

En la [ilustración 4](#), se puede apreciar cómo los residuos orgánicos agroindustriales tienen mayor contenido de sólidos volátiles que el purín, sin embargo, presentan un alto contenido de fibra, predominando los residuos lignocelulósicos como el alperujo, la cascarilla de arroz y la paja de cereal.



**Ilustración 4. Contenido de fibra o pared celular en los sólidos volátiles de los residuos seleccionados.**

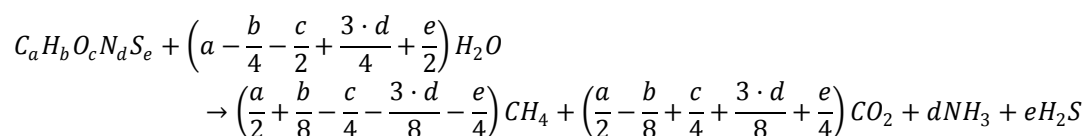
Los residuos cárnicos se ven limitados por fenómenos de inhibición que ralentizan y hasta pueden hacer inviable el proceso. Estos fenómenos son debidos a inhibición por nitrógeno amoniacal y por ácidos grasos de cadena larga (AGCL), ambos productos intermedios de la descomposición anaerobia de las proteínas y los lípidos presentes en los residuos cárnicos (Henjfeld y Angelidaki (2009), Luste et al., (2008)).



#### 4. Modelo

Basándose en que se parte de datos obtenidos de estudios experimentales y de artículos científicos, se ha desarrollado un modelo para poder estimar el potencial de producción de metano y la producción máxima teórica de metano a partir de la mezcla óptima de cosustratos (Cap.4 – Anexos).

Para la confección del modelo se ha utilizado la ecuación estequiométrica de Buswell creada en 1952 y mejorada por Boyle en 1976 (Cap.2 – Anexos). Esta **ecuación 2** permite obtener los rendimientos teóricos de metano (CH<sub>4</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), además de las concentraciones de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y sulfuro de hidrogeno (H<sub>2</sub>S).



**Ecuación 2**

A partir del análisis elemental de cada sustrato, adquirido de datos bibliográficos, se ha obtenido los rendimientos teóricos de biogás (tabla 6).

SUSTRATO	BIOGÁS	
	% CH <sub>4</sub>	% CO <sub>2</sub>
Purín	65,9	30,4
Cascarilla de Arroz	51,5	47,9
Alperujo	53	45,9
Pulpa de Pera	50,3	48,8
Paja de Cereal	54	45,5
Pulpa de Remolacha	49,1	49,7
Maíz ensilado	57,8	41,4
Residuos Cárnicos	67,1	29,2
Lodos Residuales	60,5	36,8

**Tabla 6. Rendimiento teórico de biogás para la ecuación 2.**

En la ecuación de Buswell y Boyle no se tiene en cuenta la degradación de la materia orgánica, por eso se ha utilizado la fórmula matemática de Chandler et al. (1980), modificada por Kayhanian y Tchobanoglous (1992) para calcular la degradabilidad del proceso.

$$\text{Degradabilidad M.O} = 100 - 5,41 * (\% \text{lignina})^{0,76}$$

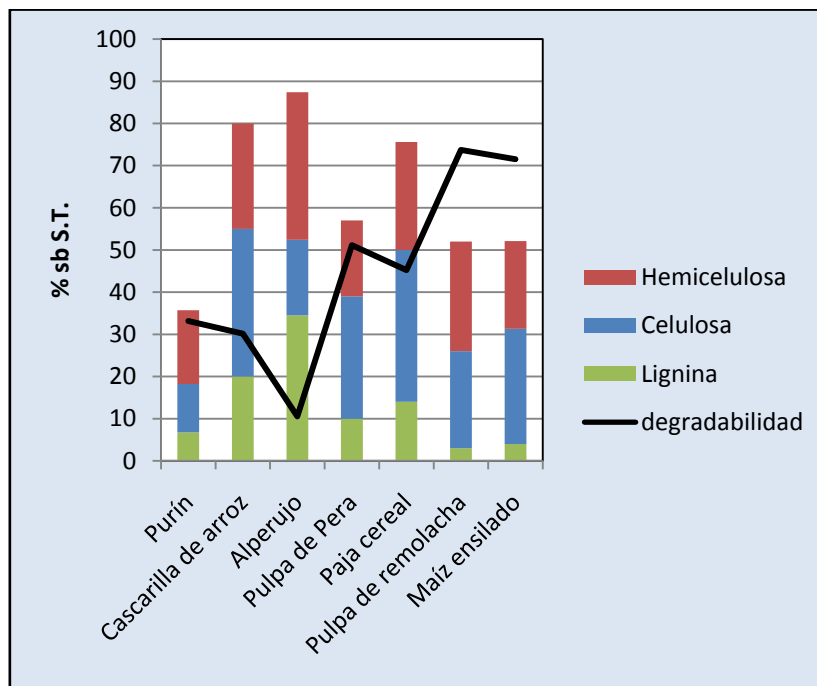
$$\% \text{lignina} = \left( \frac{\text{lignina (\% sb ST)}}{\text{Total Fibra (\% sb ST)} / 100} \right)$$

**Ecuación 3**

Gracias a la **ecuación 3** se ha podido obtener el porcentaje de degradabilidad de los residuos orgánicos que contienen lignina. El porcentaje máximo de descomposición de la materia

orgánica es del 83% sb SV, el restante 17% sb SV, es utilizado para el crecimiento de las células bacterianas y de los productos metabólicos.

En la *ilustración 5* se observa el porcentaje de sólidos totales (S.T.) de los residuos lignocelulósicos, destacando la aportación de los tres polímeros (hemicelulosa, celulosa y lignina) y el efecto de la lignina restringiendo la degradabilidad del residuo, predominando el alperujo.



**Ilustración 5. Composición de la fibra o pared celular y degradabilidad en % sb S.T. de cada residuo.**

La degradación de la materia orgánica de los residuos cárnicos y de los lodos residuales, se han obtenido a partir de datos bibliográficos.

SUSTRATOS	DEGRADABILIDAD (%)	REFERENCIA
Residuos Cárnicos	65	Hejnfelt y Angelidaki (2009)
Lodos Residuales	35	Suzuki et al., 2006

**Tabla 7. Degradabilidad de los residuos cárnicos y de los lodos residuales.**

Los subproductos animales (SPA) se caracterizan por un elevado contenido en materia orgánica, principalmente compuesta por proteínas y grasas. Por lo que pueden resultar diferentes índices de degradabilidad en función del sustrato considerado, ya que sustratos con mayor contenido de proteínas resultan ser menos degradable, a causa de proteínas estructurales tipo colágeno o queratina, consideradas de elevada resistencia a la degradación anaerobia y sustratos con mayor contenido en grasas presentan menor velocidad inicial de producción de metano, posiblemente debido a la inhibición causada por la cantidad de lípidos y ácidos grasos de cadena larga (AGCL) (Palatsi et al., 2007).

Cada residuo orgánico tiene asociado un potencial máximo de producción de metano, existiendo diferencias importantes según su composición y grado de degradabilidad.

El potencial bioquímico de metano o BMP (Biochemical Methane Potential) es un valor experimental de la cantidad máxima de producción de metano por gramo de sólidos volátiles (SV) y se obtiene incubando la materia prima a 52 °C (termofílica) o a 35 °C (mesofílica) y dejándola fermentar en lotes. Transcurrido un tiempo de retención se mide el volumen de biogás producido y se determina la cantidad de metano (CH<sub>4</sub>) y de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Este valor puede ser utilizado como un índice del potencial de biodegradabilidad anaerobia, además de ser utilizado actualmente para diseñar y operar digestores anaerobios.

El potencial teórico de metano (ecuación 4) se obtiene a partir del carbono contenido en el sustrato, la degradación de la materia orgánica y el rendimiento teórico de metano.

$$BMP_{calculado} \left[ \frac{m^3 \cdot CH_4}{kg \cdot SV} \right] = \left( \left( \frac{C_{\%ST}}{100} \right) * \left( \frac{Degradabilidad_{\%}}{100} \right) * \left( \frac{CH_4_{\%}}{100} \right) * \left( \frac{ST}{SV} \right) \right) * 1,867$$

Ecuación 4

En la siguiente tabla 8 se realiza una comparativa entre los valores obtenidos con la ecuación 4 y los datos bibliográficos de artículos científicos obtenidos a partir ensayos en laboratorio.

SUSTRATO	POTENCIAL DE METANO (m <sup>3</sup> ·CH <sub>4</sub> /kg·SV)		REFERENCIA
	BMP <sub>calculado</sub>	BMP <sub>bibliográfico</sub>	
Purín	0,345	0,347	Flotats y Sarquella, (2008)
Cascarilla de Arroz	0,054	0,043	Contreras-Vazquez, L.M, et al., (2012)
Alperujo	0,065	0,089	Cebrián, M., (2013)
Pulpa de Pera	0,236	0,250	Steffan, R., et al., (1998)
Paja de Cereal	0,240	0,243	Moller, H., Sommer S., Ahring, B., (2004)
Pulpa de Remolacha	0,322	0,360	Vereda Alonso, C., et al., (2007)
Maíz ensilado	0,385	0,323	Frédéric Mayer, (2013)
Residuos Cárnicos	0,574	0,600	Vavilin, et al., (2008)
Lodos Residuales	0,322	0,33	Palatsi et al., (2006)

Tabla 8. Comparativa BMP calculados vs BMP bibliográficos.

Los potenciales de metano de los residuos orgánicos agroindustriales manifestaron una correlación acorde con sus características químicas, siendo apropiados para la producción de metano como mono-sustrato, siempre y cuando en pruebas experimentales no se produzca inhibición.

Como se observa los mayores rendimientos de metano se obtuvieron para los residuos cárnicos, seguidos del maíz ensilado, mientras la cascarilla de arroz y el alperujo mostraron muy bajo rendimiento. Este bajo potencial se corresponde con el contenido de lignina que presentan estos residuos, con efecto negativo en la biodegradabilidad del residuo (Chandler et al., 1980).

Analizando los potenciales obtenidos a partir de ensayos experimentales y los obtenidos en el presente estudio, se perciben diferencias a causa de la variabilidad de los residuos y la simplificación del modelo (ilustración 6). Es muy difícil ajustar un modelo para distintos residuos, ya que cada residuo tiene unas características diferentes.

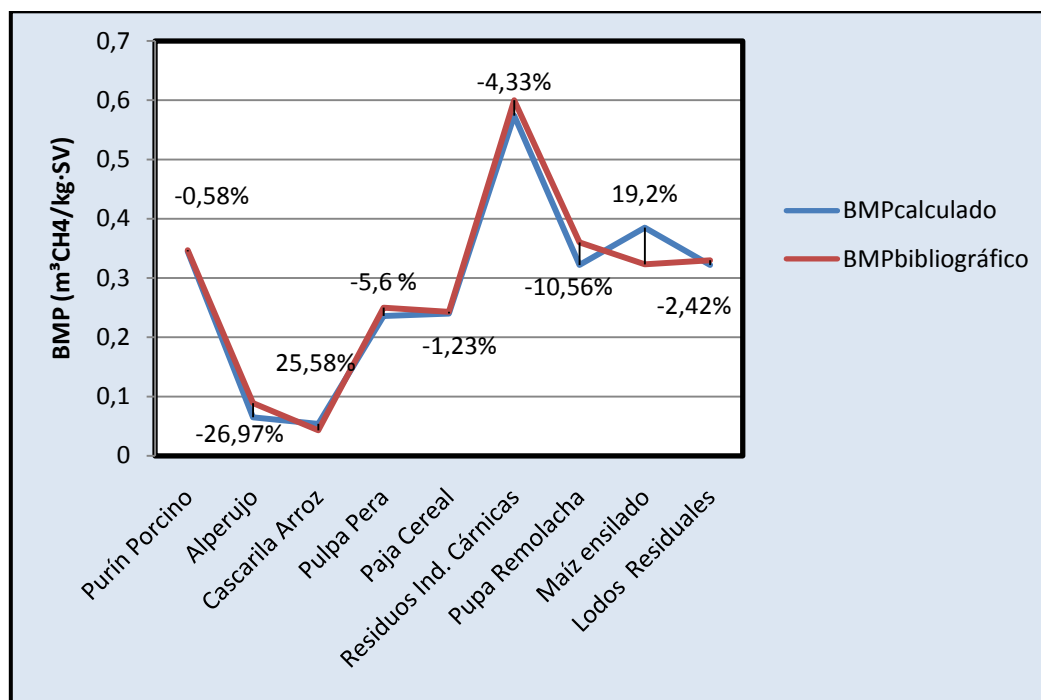


Ilustración 6. Contrastación gráfica del potencial teórico y experimental de los distintos residuos.

El potencial bioquímico de metano en ensayos de laboratorio tiene diferencias respecto al obtenido en el presente estudio a causa de que tienen en cuenta factores como la temperatura, el tiempo de retención, la carga orgánica, etc. que influyen en el proceso de digestión anaerobia. Estos factores son de gran interés en el análisis del proceso de digestión anaerobia así como para un adecuado diseño de los digestores.

Otro factor influyente son los pretratamientos químicos y enzimáticos que facilitan la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos, pero a la vez se reduce la rentabilidad del proceso ya que se encarecen los costes.

#### 4.1. Mezcla a codigerir

Se ha realizado un estudio para seleccionar la mejor mezcla de codigestión, evaluando distintas mezclas con purín porcino teniendo en cuenta el rendimiento o producción de metano por unidad de SV. Se ha optado por codigerir purín porcino con residuos orgánicos agroindustriales debido a la complementariedad de las composiciones, aumentando la concentración de materia orgánica y la relación C/N del purín solo. Además la codigestión proporciona una estabilidad al proceso de digestión e incrementa considerablemente la producción de metano.

El presente estudio hace una evaluación preliminar sobre la posible mezcla de cosustratos (Tabla 9), para permitir dar una orden de magnitud de la producción de metano. Las mezclas presentadas en este estudio se han seleccionado de la información obtenida en artículos científicos (Probiogas, 2009)

MEZCLA	SUSTRATOS
M1	Purín +Alperujo
M2	Purín + Cascarilla de arroz
M3	Purín + Pulpa de pera
M4	Purín + Paja de cereal
M5	Purín +Pulpa de remolacha
M6	Purín + Ensilado de maíz
M7	Purín + Residuos Cárnicos
M8	Purín + Lodos Residuales

Tabla 9. Mezclas a codigerir

El valor así obtenido será el potencial máximo teórico que se verá limitado a escala piloto o industrial en función del control que se mantenga de los parámetros ambientales y operacionales del proceso.

Con base a los resultados obtenidos, el proceso de codigestión incrementó considerable la producción de metano respecto a la producción solo con purín porcino, debido al mayor aporte de sólidos volátiles (Tabla 8).

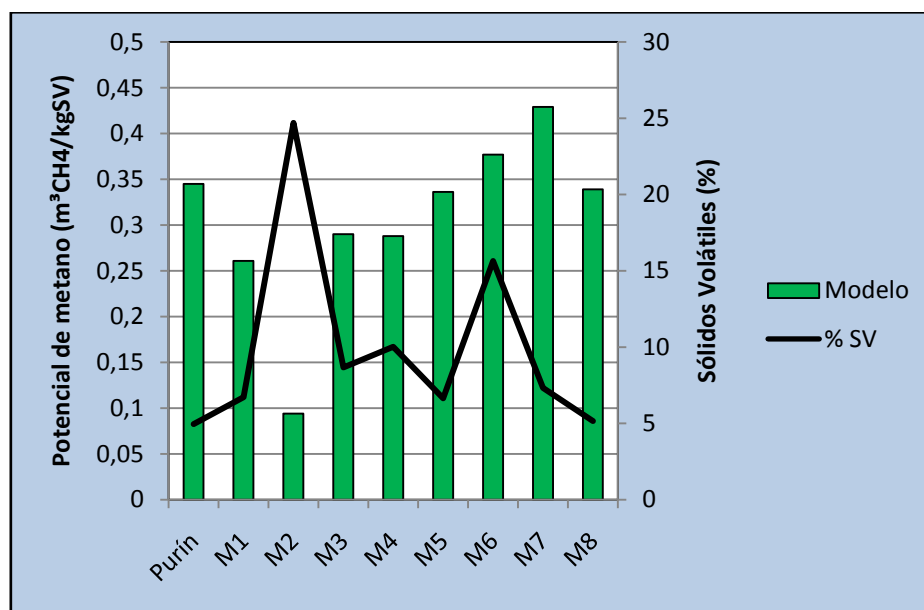
MEZCLA	PROPORCIÓN		POTENCIAL DE METANO (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgSV)	SV APORTADOS (gSV/kg)	PRODUCCION METANO (m <sup>3</sup> /t.residuo)	% DE AUMENTO DE METANO
	Purín (%)	Cosustrato (%)				
M1	95	5	0,261	67,197	17,534	2,5
M2	70	30	0,094	246,983	23,364	36,68
M3	87,5	12,5	0,290	86,721	25,182	47,31
M4	93	7	0,2879	100,317	28,883	68,96
M5	85	15	0,3362	66,514	22,363	30,82
M6	60	40	0,377	156,486	59,055	245,47
M7	93	7	0,429	73,313	31,507	84,3
M8	80	20	0,339	51,596	17,51	2,43

Tabla 10. Tabla resumen de la producción estimada de metano aportada por las mezclas.

Los resultados han mostrado que la producción teórica de metano de las mezclas evaluadas ha sido superior a la digestión anaerobia cuando solo se ha utilizado purín como sustrato. El mejor valor se ha obtenido a partir de la codigestión con maíz ensilado aumentado la producción hasta un 245 % respecto la digestión mono-sustrato con purín porcino.

También cabe destacar que el tratamiento conjunto de purín y alperujo según Flotats et al., (2001) y Cebrián, M (2013) aporta estabilidad al proceso, ya que el alperujo como mono-sustrato hace inestable el proceso debido al bajo contenido en nitrógeno y a las altas concentraciones de compuestos aromáticos presentes (polifenoles).

En la siguiente **ilustración 7** se visualiza el potencial obtenido en el modelo y el contenido de sólidos volátiles aportados en la mezcla para codigerir según proporciones realizadas en estudios experimentales o en plantas industriales.



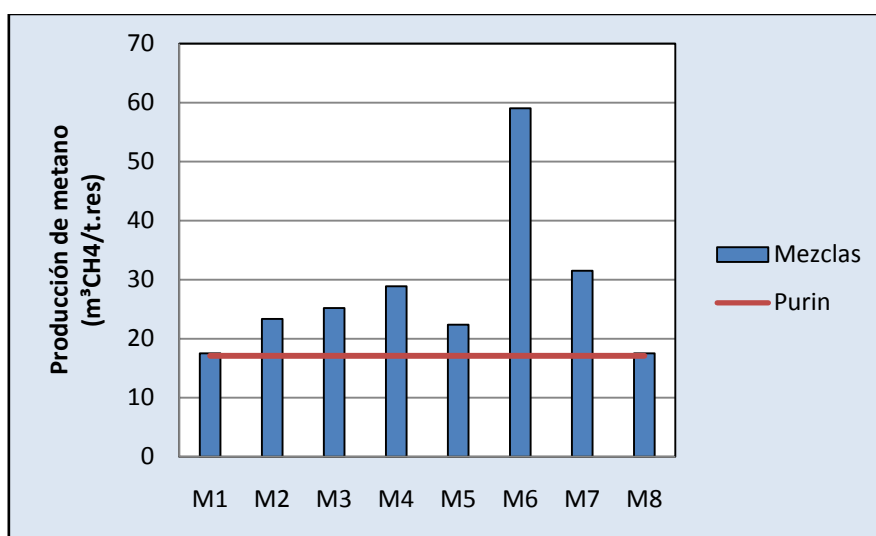
**Ilustración 7. Potencial de metano logrado con el modelo y contrastación del aporte de sólidos volátiles del purín con los aportados por los residuos orgánicos seleccionados.**

A partir de la ilustración anterior se deduce que aunque en el proceso de codigestión de purín con cascarilla de arroz (M2), se ha aportado la mayor cantidad de sólidos volátiles, el potencial teórico de metano es bajo, a causa del bajo potencial de la cascarilla de arroz.

$$CH_4 \left[ \frac{m^3 CH_4}{t.resid.} \right] = S.V._1 \left[ \frac{kg * SV}{t.resid.} \right] * BMP_1 \left[ \frac{m^3 CH_4}{kg * SV} \right] + S.V._2 \left[ \frac{kg * SV}{t.resid.} \right] * BMP_2 \left[ \frac{m^3 CH_4}{kg * SV} \right]$$

**Ecuación 5**

Según la **ecuación 5**, para alcanzar una buena producción de metano es necesario tener un alto potencial de metano (BMP) y aportar el máximo número de sólidos volátiles a la mezcla.



**Ilustración 8. Comparación de las mezclas codigeridas respecto al purín como mono-sustrato.**

La codigestión de purín con paja de cereal (M4), maíz ensilado (M6) y residuos cárnicos (M7) han resultado ser las mezclas con mayor producción de metano (ilustración 8). Con base a los resultados obtenidos el tratamiento conjunto de residuos ganaderos y de la industria alimentaria aporta beneficios para los dos sectores, y contribuye a la gestión integral de éstos.

#### 4.2. Validación del modelo con datos experimentales

En este capítulo se han contrastado los resultados aportados por el modelo con datos adquiridos en estudios experimentales o plantas piloto (Cap. 4 – Anexos). Para la validación del modelo se ha de tener en cuenta las siguientes consideraciones.

- Las características de los purines depende de muchos factores: alimentación, edad, explotación (engorde, maternidad, ciclo cerrado), etc. por lo que no es fácil tipificar la composición. Además es importante no almacenarlo demasiado tiempo, ya que decae muy deprisa la productividad de biogás, al producirse fermentaciones espontáneas.
- En el modelo se estima la viabilidad de los sustratos fibrosos para ser dirigido anaeróbicamente, basándose en su contenido de lignina.
- En este modelo no se tiene en cuenta el efecto de inhibición por amoníaco, por fenómenos de sobrecarga orgánica o por acumulación de ácidos grasos.
- Las proporciones de las mezclas han sido extraídas de datos bibliográficos, pudiendo resultar no ser exactamente la óptima de la mezcla.
- Puede haber desviaciones en la producción de metano causadas por fenómenos o factores que el modelo semiempírico no tiene en cuenta, dada la gran complejidad de los residuos y del proceso de digestión anaerobia.
- A causa de no encontrar estudios sobre la codigestión de purín con cascarilla de arroz (ilustración 9), no se puede validar la mezcla, por lo que se deduce que no es un buen sustrato para utilizar en el proceso de digestión anaerobia. A razón de que su principal uso mundial es para la conversión en energía mediante procesos termo-químicos debido a su alto contenido en componentes inorgánicos (De Sousa-Santos, 1994; Brigwater, 1995; Yin et al., 2002).

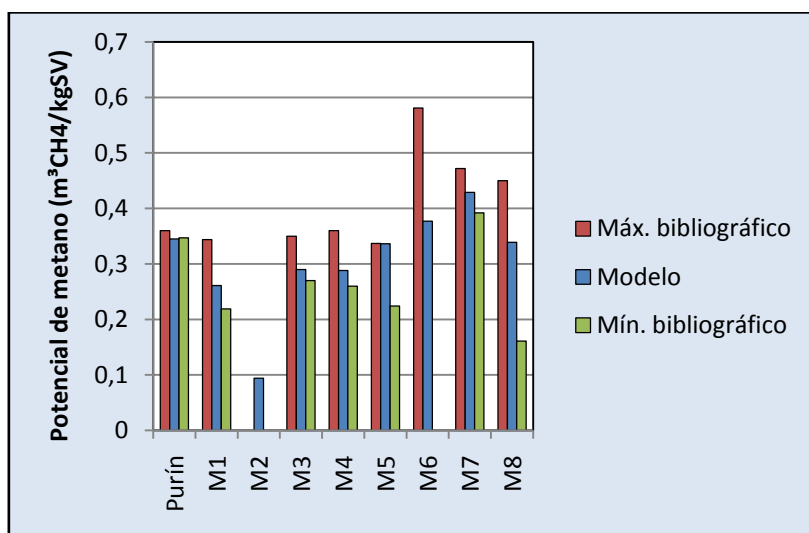


Ilustración 9. Comparación entre el potencial alcanzado con el modelo y los potenciales máximos y mínimos obtenidos en estudios experimentales. (Fuente: Alvarez et al.,(2009), Flotats y Sarquella (2008), Flotats et al., (2001), Cebrián, M (2013), Vivekananda y Kamaraj (2011), Moller et al., (2006) ... (Cap.4 – Anexos )).

## 5. Conclusiones generales

En la actualidad existen muchos residuos orgánicos biodegradables, sobre los cuales no se realiza un tratamiento eficiente y terminan dispuestos en rellenos sanitarios o en las vertientes hídricas.

Con base en los resultados obtenidos en este estudio, se puede inferir que, es factible la producción de biogás con un alto contenido de metano, a partir de la codigestión anaeróbica de los residuos orgánicos agroindustriales seleccionados. Y la codigestión anaeróbica de purín con otros sustratos es buena opción para aumentar la producción de metano.

A pesar del incremento en la producción de metano, al mezclar diferentes tipos de residuos se corre el riesgo de introducir sustancias tóxicas o inhibitoras para el proceso anaerobio, siendo preciso determinar la viabilidad de la mezcla, así como la proporción adecuada de cada sustrato, y la optimización de otros parámetros del proceso, como la temperatura, velocidad de carga, etc. Por otro lado, la introducción de sustratos altamente degradables, característica valorada para mejorar la producción de gas, puede provocar problemas de sobrecarga orgánica en el reactor, y liberar compuestos inhibidores del crecimiento de los microorganismos. Por ejemplo, el alto contenido en lípidos de algunos residuos industriales proporciona altos potenciales teóricos de producción de biogás, pero, en función de la concentración y composición de ácidos grasos, puede resultar altamente tóxico para el crecimiento microbiano (Galbraith et al., 1971; Hanki et al. 1981; Koster y Cramer, 1987; Angelidaki y Ahring, 1992; Hwu et al., 1997). Es, por tanto, necesario realizar estudios de viabilidad de las mezclas, determinando la presencia de tóxicos o inhibidores que puedan invalidar el nuevo residuo como cosustrato.

Hay un conjunto de modelos que han sido publicados para el modelamiento del proceso de digestión anaeróbica como el modelo de Angelidaki et al., (1992) o el Modelo de Digestión Anaerobia N° 1 (ADM-1) (2001), demostrando ser herramientas eficaces para la simulación del proceso de digestión anaeróbica, estableciendo un balance positivo entre la complejidad y la aplicabilidad. No obstante la implementación de estos modelos requiere la determinación de varias decenas de parámetros específicos y la composición química del sustrato bajo análisis.

En este modelo se presentó un ajuste cercano entre los datos obtenidos teóricamente y los datos bibliográficos obtenidos a través de estudios experimentales. El modelo parte de la composición química y elemental obtenida de artículos científicos, debido a la complejidad de las técnicas de medición necesarias para establecer la composición química y elemental del residuo.

A partir de los resultados logrados con el modelo semiempírico, se concluye que el modelo intenta reproducir el proceso teórico de la digestión anaeróbica, basándose principalmente en la producción de metano (ecuación 4), pero presenta importantes simplificaciones del proceso, como parámetros ambientales y de control. Por consiguiente es importante establecer la necesidad de realizar una mayor caracterización del sustrato y una serie de ensayos experimentales con el fin de calibrar el modelo y obtener una mayor precisión en los resultados para un sustrato específico.



La razón de este estudio se ha basado en la determinación de un modelo teórico, sencillo y con información de fácil acceso, con el cual se comprueba la viabilidad de la codigestión anaerobia de purines con residuos orgánicos agroindustriales permitiendo mejorar la producción de metano de los purines y posibilitar una vía de estabilización y producción energética de los residuos orgánicos agroindustriales. Este estudio es una primera aproximación al desarrollo de una estrategia óptima para el tratamiento de residuos orgánicos biodegradables de origen agroindustriales y ganaderos.

#### **Consideraciones de futuro:**

Queda pendiente para nuevos estudios analizar en profundidad qué ocurre con la gallinaza, o con deyecciones ganaderas de otros animales, como ganado bovino o caprino, de los que no se han encontrado suficientes datos bibliográficos para su estudio.

El modelo no tiene en cuenta o no depende de la temperatura, carga orgánica, tiempo de retención hidráulica etc., debido a que no se ha podido realizar un estudio experimental de cada mezcla. Es por tanto una línea de investigación abierta, en la que sería interesante introducir los procesos necesarios, para modelar y calibrar el modelo.

Otro estudio para mejorar la producción de metano de los residuos seleccionados, puede ser mediante pretratamientos para mejorar la degradabilidad del sustrato, o aumentar la temperatura para aumentar la velocidad de crecimiento de los microorganismos y la eficiencia de la fase hidrolítica.

## **6. Referencia Bibliográfica**

- Adebayo, A., Jekayinfa, S., y Linke, B. (2012). Effect of co-digestion on biogas production. A case study of cow slurry with maize cob. American Society of Agricultural and Biological Engineers, full-text.
- Ahring, B.K. (1995). Methanogenesis in thermophilic biogas reactors. Antonie van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology, Vol. 67(1), pág. 91-102.
- Ahring, B.K. y Westermann, P. (1988). Product Inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in a thermophilic coculture. Applied and environmental microbiology. Vol. 54(10), pág. 2393-2397.
- Ahring, B.K., García, H., Mathrani, I. y Angelidaki, I. (1996). Co-digestion of manure with organic toxic waste in biogas reactors. Pag. 125-132.
- Ahumada, L.M. y J.E. Rodríguez-Páez (2006). Uso del SiO<sub>2</sub> obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 30 (117): 581-594.
- AINIA (2011). Valorización energética: producción de biogás mediante codigestión anaerobia de residuos/subproductos orgánicos agroindustriales. Dept. Calidad y Medio Ambiente. [www.coitvac.org/cms/site\\_0001/comunicados/AINIA](http://www.coitvac.org/cms/site_0001/comunicados/AINIA).
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1992). Effects of free long fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. Applied Microbiology and Biotechnology. Vol. 37(6), pág. 808-812.

- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1993a). Effect of the clay mineral bentonite on ammonia inhibition of anaerobic thermophilic reactor degrading animal waste. *Biodegradation*. Vol. 3(1), pág. 409-414.
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1993b). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 38(1), pag. 560-564.
- Angelidaki, I. y Ahring, B.k. (1997a). Anaerobic digestion in Denmark. Past, present and future. III curso de Ingeniería Ambiental, pág. 336-342. Lleida, octubre de 1997.
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1997b). Monitoring and controlling the biogas process. III curso de Ingeniería Ambiental, pág. 270-282. Lleida, octubre de 1997.
- Andrews, J.F. y Graef, S.P. (1971). Dynamic Modeling and simulation of the anaerobic digestion process. En *Anaerobic biological treatment processes*. Advances in chemistry series, 105. American Chemical Society. Washington D.C.
- Alvarez, R. y Liden, G., (2008). Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, fruit and vegetable waste. *Renew. Energy*, 33, pág. 726 – 734.
- Angelidaki, I. y Ellegaard, L. (2003). Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109 (1-3), pág. 95 – 105.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L. y Ahring, B.K. (1993). A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 42, pág 159-166.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L. y Ahring, B.K. (1999). A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 63(3), pág. 363-372.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., Deng, H. y Schmidt, J.E. (2002). Anaerobic digestion of olive oil mill effluents together with swine manure in UASB reactors. *Water Science and Technology* 45(10), 213-218.
- Ashbell, G. y Weinberg, Z.G., (2001). Ensilaje de cereales y cultivos forrajeros en el trópico. *Memorias de la conferencia electrónica de la FAO sobre el ensilaje en los trópicos*. Estudio FAO producción y protección vegetal 161, pág. 111-119.
- Babaei, A., Shayegan, J., y Roshani, A., (2013). Anaerobic slurry co-digestion of poultry manure and straw: effect of organic loading and temperature. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2013 pág. 3360 – 3375.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. y Vavilin, V.A. (2002). *Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)*. IWA Scientific and Technical Report Series. Cornwall: International Water Association.
- Banks, C.J., Humphreys, P. N. (1998). The Anaerobic Treatment of a Ligno-cellulosic substrate offering little natural pH buffering capacity. *Water Science and Technology*, 38 (4-5): 29 – 35.
- Blanch, H. W., Simmons, B.A. y Klein-Marcuschamer, D. (2011). Biomass deconstruction to sugars. *Biotechnol J*. 6(9): 1086 – 102.
- Boe, K. (2006). Online monitoring and control of the biogas process. PhD Thesis, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

- Brigwater, A.V. (1995). "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation". *Fuel*. 1995 Vol, 74 No 5, p. 631-653.
- Bryant, M.P., Tzeng, S.F., Robinson, I.M. y Joyner, A.E. (1971). Nutrient requirements of methanogenic bacteria. *Anaerobic biological treatment processes. Advances in chemistry series*, 105. American Chemical Society. Washington D.C.
- Burton, C.H. y Turner, C. (2003). "Manure management. Treatment strategies for sustainable agriculture" *Silsoe Research Institute. 2nd Edition. Bedford, UK.*, pag. 181.
- Buswell, A.M., Mueller, H.F. (1952). Mechanism of Methane fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44(3), pág. 550-552.
- Cabbai, V., Ballico, M., aneggi, E. y Goi, D. (2013). BMP test of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Departament of Chemistry, Physics and Environment, \_University of Udine. N°7*, págs. 1626 – 1632.
- Cabrera, F., Madejón, E., Romero, S.A. y López, R., (2002). Diagnóstico y estudio de alpechines, orujos y alpeorujos. *Jornadas de investigación y transferencia tecnológica del sector oleícola. Córdoba. Pág. 195-199.*
- Cairó, J.J. y París, J.M. (1988). Microbiología de la digestión anaerobia, metanogénesis. *Actas del 4th seminario de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Valladolid*, pág. 41 – 51.
- Calsamíglia, S., Ferret, A. y Bach, A., (2004). FEDNA de valor nutritivo de Forrajes y Subproductos fibrosos húmedos. *Fundación para el Desarrollo de la Nutrición Animal. Madrid*, 70 pp.
- Campos, E., (2001). Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria. *Universitat de Lleida. 2001.*
- Cañete, M., y Sacha, J., (1998). Ensilado de forrajes y su empleo en la alimentación de rumiantes, p. 1-260.
- Cebrián, M., (2013). Producción de biogás a partir de subproductos vegetales. *Unidad alimentaria de AZTI-TECNALIA.*
- Chandler, J.A.; Jewell, W.J.; Gossett, J.M.; Van Soest, P.J. y Robertson, J.B., (1980). Predicting methane fermentation biodegradability. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 10: 93 - 107.
- Chávez, G., Alvarez, T. y Jiménez, A. (2006). Precipitación de metales pesados con sulfuro de hidrogeno biogénico producido a partir de la degradación anaeróbica de material celulósico y xilanósico. *Tesis de Maestría, IIFB, UMSA, La Paz-Bolivia.*
- Chen, Y.R. y Hashimoto, A.G. (1978). Kinetics of methane fermentation. *Biotechnology and Bioengineering Symp.* Vol. 8(1), pág. 269-282.
- Chen F. y Dixon R.A. (2007). Lignin modification improves fermentables sugar yields for biofuel production. *Nature Biotechnology*, 25, 759 – 761.
- Chen, Y., Cheng, J.J. y Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044 – 4064.
- Clark, R.H. y Speece, R.E. (1989). The pH tolerance of anaerobic digestion. *Advanced water pollution research. Int. Conf. 5th*, pág. 1-27.
- Collins, H., Elliot, L. y Papendick, R. (1990a). Descomposition and interactions among wheat residue components. *Soil Science Society of American Journal.* 54: 780-785.

- Coombs, J. (1990). "The present and future of anaerobic digestion", en *Anaerobic digestion: a waste treatment technology*. Editado por Wheatley, A. Critical reports on applied chemistry. Vol 31, pag. 93-138.
- Costello, D.J., Greenfield, P.F. y Lee, P.L. (1991). Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor-1. Model derivation. *Water Research*. Vol. 25(7), pág. 847-858.
- Cuetos, M.J. (2007): *Digestión y codigestión anaerobia de residuos de matadero avícola: control del proceso y evaluación del grado de estabilización*. Tesis 2007.
- Daels, T., Willems, B., Vervaeren, H., Dejans, P., Maes, G., Dumoulin, A. y Van Hulle, S.W.H. (2009). Calibration and statistical analysis of a simplified model for the anaerobic digestion of solid waste. *Environmental technology*, Vol. 30, pág. 1575-1584.
- Demirel, B. y Scherer, P. (2007). Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process.
- De Sousa-Santos M.L. (1994): *Aplicación de comprehensive simulation to pressurize fluidized bed hydrorectorting of shale*. *Fuel* 1994 Vol. 199 No. 8 p. 1459 – 1465.
- Diaz Baez, M., Espitia, S. y Molina, F. (2002). *Digestión anaerobia. Una aproximación a la tecnología*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Instituto de biotecnología. Colciencias. Unibiblos, 2002.
- Dinsdale, R.M., Premier, G.C., Hawkes, F.R. y Hawkes, D.L. (2000). Two stage anaerobic codigestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters. *Bioresource technology*. Vol. 72, pág. 159-168.
- Dueblein, D. y Steinhäuser, A. (2008). *Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.
- Eder, B. y Schulz, H. (2006). *Biogas Praxis (in German)*. 3<sup>rd</sup> Ed., ISBN 3-936896-13-5 ökobuch Verlag, Staufen, Germany.
- FEDNA. Fundación Española para el desarrollo de la nutrición animal. [www.fundacionfedna.org](http://www.fundacionfedna.org)
- Ferguson, T. y Mah, R. (1987). "Methanogenic bacteria", en *Anaerobic digestion of biomass*. Editado por Chynoweth, D.Y y Issacson, R. Elsevier applied science LTD.
- Ferreira, L., Duarte, E., Silva, C. y Malfeito, M. (2007). Fruit waste bioconversion for anaerobic co-digestion with pig manure. Process development for the recycling in decentralized farm scale plants. *Proceeding of the International Conference Progress in Biogas*. Stuttgart, Alemania, 19 – 21 Sep, 135 – 140.
- Field, J.A. y Lettinga, G. (1987). The methanogenic toxicity of phenolic coal conversion wastewater in semicontinuous cultures. *Wat. Res.* 20: 113-122.
- Flaig, W., Nagar, B., Söchtling, H. y Tietjen, C., (1977). Organic materials and soil productivity. Food and Agriculture Organization of the United States. Roma, Italia. Bull 35. 119p.
- Fleming, R., y MacAlpine, M. (2008). Possibilities for Anaerobic Digestion on Ontario Swine Farms. University of Guelph, Ridgetown Campus. pág. 1-15.
- Flotats, X., (2000). Perspectivas de futuro desarrollos e iniciativas en la gestión y tratamiento de purines. RETEMA, Marzo-Abril, pág. 37-47
- Flotats, X., Campos, E. y Bonmatí, A. (1998). Banc d'assaig de digestió anèerobia de residus orgànics. II Jornades sobre Energia, pàg. 21-27.

- Flotats, X., Bonmati, A., Campos, E. y Antunez, M., (1999): Ensayos en discontinuo de codigestión anaerobia termofílica de purines de cerdo y lodos residuales. Efecto del Amonio. Universidad de Lleida, Depto. De Medio Ambiente y Ciencias de la Tierra.
- Flotats, X., Campos, E., Palatsi, J. y Bonmatí, X. (2001). Digestión anaerobia de purines de cerdo y codigestión con residuos de la industria alimentaria. Porci; Monografías de actualidad, Vol. 65, pág. 51-65.
- Flotats, X., Fernández, B., Pascual, A., Ruiz, B. y Gómez, P., (2011). Situación y potencial de generación de biogás. Estudio Técnico PER 2011-2020, pág. 5-54.
- Flotats, X. y Sarquella, L. (2008). Producció de biogás per codigestió anaerobia. Institut català d'Energia. Generalitat de Catalunya.
- Fukuzaki, S., Nishio, N., Shobayashi, M. y Nagai, S. (1990). Inhibition of fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56(3), pág. 719-723.
- Galbraith, H., Miller, T.B., Paton, A.M. y Thompson, J.K. (1971). Antibacterial activity of long chain fatty acids and the reversal with Calcium, Magnesium, Ergocalciferol y Colesterol. *Journal of applied Bacteriology*. Vol. 34(4), pág. 803 – 813.
- Galí, A., Benabdallah, T., Astals, S. y Mata-Álvarez J., (2009). Modified versión of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology* 100(11): 2783-2790.
- Gerardi, M. H., (2003): *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. First ed.. Wiley-Interscience.
- Ghanem, K.M., El-Refai, A.H. y El-Gazaerly, M. A. (1992): Methane production from beet pulp. *Resource Conservation and Recycling* 6, 267-275.
- Guevara, V., A. (1996). Fundamentos básicos para el diseño de biodigestores anaeróbicos rurales. Producción de gas y saneamiento de efluentes. Documento OPS/CEPIS/96. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente – Organización Panamericana de la Salud. Lima, 80p.
- Guillen, R., Heredia, A., Felizón, B., Jiménez, A., Montano, A. y Fernández Bolaños, J., (1992): Fiber fraction carbohydrates in *Olea-Europaea* (Gordal and Manzanilla Var). *Food Chem.* 44: 173-178.
- Gujer, W. y Zehnder, A.J. (1983): Conversion processes in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology* Vol. 15, No 8 – 9, pág. 127 – 167.
- Hansen, K., Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*. Vol. 32(1), pag. 5-12.
- Hansen, T., Schmidt, J., Angelidaki, I., Jensen, J. y Mosebaek, H. (2004). Method for determination of methane potentials of solid organic waste. En: *Waste Manage* 24 (2004), p. 393-400.
- Hanaki, K., Matsuo, T. y Nagase, M. (1981). Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestión process. *Biotechnology and bioengineering*. Vol 23, pág. 1591-1610.
- Hayes, T.D. y Theis, T.L. (1978). The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *Journal water pollution control federation*. Vol. 50 (1) pág. 31-72.
- Hejnfelt, A. y Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 33, 1046 – 1054.
- Hill D.T. y Holmberg, R.D. (1988). Long chain volatile fatty acid relationship in anaerobic digestion of swine waste. *Biological wastes*. Vol. 23, pag. 195-214.

- Hill, D.T., Cobb, S.A. y Bolte, J.P. (1987). Using Volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. Transactions of the ASAE. Vol. 30 (2), pág. 496-501.
- Hills, D.J. y Nakano, K. (1984). Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes. Agricultural Wastes. Vol. 10, pag. 285-295.
- Hobson, P.N., (1990). "The treatment of agricultural wastes", En Anaerobic digestion: a waste treatment technology. Editado por Wheatley, A. Critical reports on applied chemistry. Vol. 31, pag. 93-138. Elsevier applied science LTD.
- Hwu, C.-S., Donlon, B. y Lettinga, G.(1997). Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. Enzyme and Microbial Technology. Vol.21, pag. 207 – 301.
- IDAE-RESA (2011). Situación y potencial de valorización energética directa de residuos. Estudio Técnico PER 2011-2020.
- IGRC, (2008).An Analysis of Available Mathematical Models for Anaerobic Digestion of Organic Substances for Production of Biogas, pág. 5-7.
- Ingeniería y desarrollo: Universidad del Norte.12: 8-9, 2002.
- Iza, J. (1995). Control del proceso anaerobio. I Curs d'enginyeria ambiental. Universitat de Lleida. Lleida, abril de 1995.
- Jarabo, F. (1999). La energía de la biomasa 2º ed. Madrid: S.A.P.T. publicaciones técnicas, S.L., 1999.
- Jiménez, A., Rodríguez, R., Fernández-Caro, I., Guillern, R., Fernández-Bolaños, J. y Heredia, A., (2001): Olive fruit cell wall: Degradation of pectic polysaccharides during ripening. J. Agric. Food Chem. 49: 409-415.
- Kalyuzhnyi, S.V. (1997). Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. II description, verification and application of model. Bioresource technology. Vol. 59, pág. 249-258.
- Karapiar, M., Worgan y M.J.T. (1983). Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction. J. Chem. Technol. Biotech 33: 185-188.
- Kivaisi, A.K., y Mtila, M. (1998). Production of biogás from wáter hyacinth in a two-stage bioreactor. World J. Microbiol. Biotechnol., 14, 125-131.
- Kleerebezem, R. y Van Loosdrecht, M. (2006a). Critical analysis of some concepts proposed in ADM1. Water Science and Technology, Vol. 54, pág. 51-57.
- Kleerebezem, R. y Van Loosdrecht, M.C.M. (2006b). Waste characterization for implementabon in ADM1. Water Science and Technology, Vol. 54, pág. 167-174.
- Kollmann, F. (1953). Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Springer Verlag. Berlin, pág. 168 – 205.
- Koster, I. y Cramer, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long chain fatty acids. Applied and Environmental Microbiology. Vol. 53 (2), pag. 403 – 409.
- Koster, I.W. y Lettinga, G. (1988). Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. Biological Wastes. Vol. 25(1), pág. 51-59.
- Krugel, S., Nemeth y L., Peddie, C. (1998). Extending thermophilic anaerobic digestion for producing class a biosolods at the greater Vancouver regional districts annacis isalnd wastewater treatment plant. Water Science and Technology. Vol. 38(8-9), pág. 409-416.

- Kumar, K y Goh, M. (2000). Crop residues and management practices: Effects on soil quality, soil nitrogen dynamics, crop yield, and nitrogen recovery. *Advances in agronomy*. 68: 197-319.
- Llabres-Luengo, P., y Mata-Alvarez, J. (1988). "Influence of Temperature, Buffer, composition and Straw Particle length on the Anaerobic Digestion of Wheat Straw-Pig Manure Mixtures" *Resources, conservation and Recycling*, 27 – 37.
- Luste, S., Loustarinen S. y Sillanpää, M., (2008). Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 247-255.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M. y Parker, J. (1998). *Brock Biología de los microorganismos*. Edit. Prentice Hall International (UK) Ltd. 8ª ed.
- Mahanna, B., (1996). Proper management assures high-quality silage, grains. *Feedstuffs*, 12 -15. January 10.
- Marchiam, U. y Krause, C. (1993). Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresource technology*. Vol. 43, pág. 195 – 203.
- Mayer, F. (2013). Prediction of biochemical methane potential (BMP) of maize silages reduced to a power using NIR spectra from wet and dried samples.
- Mata-Alvarez, J. (2003). *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA Publishing, London, UK.
- McCarty, P.L. (1971). *Energetics and Kinetics of anaerobic treatment. Anaerobic biological treatment processes*. Advances in chemistry series 105. American Chemical Society. Washinton D.C., 1971.
- Metzler, D.E. (1981). *Catabolismo de los azúcares*. Bioquímica: Las reacciones químicas en las células vivas. Ed. Omega, S.A. Barcelona. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación - MAPA (1994). *Métodos oficiales de análisis de alimentos*. Mundi-Prensa. Madrid.
- Moeller, H.B. y Andersen, G. (2006). How to double the gas production through the addition of solid biomass. *Bioenergy research* no 13. April 2006 pág. 6 – 7.
- Moeller, H.B. y Nielsen, A., M. (2006b). Straw and energy cops in biogas plants. *Bioenergy research* no 14. June 2006 pág. 4 – 5.
- Monnet, F. (2004). *An introduction to anaerobic digestion of organic waste*. Final Report, Remade Scotland, November 2004.
- Monod, J. (1950). La technique de culture continue. Théorie et applications. *Annals Institute Pasteur*. Vol. 79(1), pág. 390-410
- Mosey, F.E. (1983). Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acid from glucose. *Water Science and Technology*. Vol. 15, pag. 209-232
- Muñoz Valero, J.A., Ortiz Cañavate, J. y Vázquez Minguela, J. (1987). *Técnica y aplicaciones agrícolas de la biometanización*. Serie Técnica - Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Madrid
- Palatsi J., Fernández, B., Vavilin, V.A. y Flotats, X. (2007). Anaerobic biodegradabilidad of fresh slaughterhouse waste: interpretation of results by simplified model. 11<sup>th</sup> World Congress on Anaerobic Digestion (AD11). *Bioenergy for our future*. Brisbane (Australia), 23-27 septiembre 2007.

- Palatsi, J., Rodríguez-Abalde, A., Fernandez, B. y Flotats, X. (2011). Digestión anaerobia de subproductos de la industria cárnica. 58-63.
- Pavlostathis, S.G. y Giraldo-Gómez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical reviews in environmental control*. Vol. 21 (5,6), pág. 411-490.
- Pakarinen, A. et al. (2011). Evaluation of preservation methods for improving biogas production and enzymatic conversion yields of annual crops. *Biotechnology for Biofuels*. 4 -20.
- Pfeffer, J.T. y Khan, K.A., (1976). Microbial production of methane from municipal refuse. *Biotechnol. Bioeng.* 18, 1179-1191.
- Pompaes, F. (1998). Los residuos orgánicos utilizables en la agricultura: origen, composición y características. 4º Curso de Ing. Ambiental. Lleida.
- Probiogas, (2009). Manual de Estado del Arte de la Codigestión Anaerobia de Residuos Ganaderos y Agroindustriales. Vol. 2, pág. 1-54.
- Rittmann, B y McCarthy, P. (2001). *Biotecnología del medio ambiente: Principios y aplicaciones*. Editorial Mc GrawHill.
- Ratledge, C. (1992). Microbial Oxidations of fatty alcohols and fatty acids, en *Mini-review compilation: Biodegradation and Biotransformations of oils and fats*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 55, pag. 397-414.
- Rice Knowledge Bank. [www.knowledgebank.irri.org/rkb/rice-milling](http://www.knowledgebank.irri.org/rkb/rice-milling).
- Rubio, J., Romero, L. y García-Morales, J. (2011). Biomethanization of "ALPERUJO" (Two phase olive mill waste) with cattle manure: inoculum adaptation.
- Salminen, E., Einola, J. y Rintala, J. (2003). The methane production of poultry slaughtering residues and effects of pretreatments on the methane production of poultry feather. *Environ. Technol.* 24, 1079 – 1086.
- Sharma, S.K., Mishra, I.M., Shrama, M.P. y Saini, J.S. (1988). Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass*, 17, 251 – 263.
- Shin, H. y Song, Y. (1995). A model for evaluation of anaerobic degradation characteristics of organic waste: focusing on kinetics, rate-limiting step. *Environmental technology*. Vol. 16, pág. 775-784.
- Siegrist, H., Renggli, D y Gujer, W. (1993). Mathematical modeling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Water Science and Technology*. Vol. 27(2), pág. 25-36.
- Sleat, R. y Mah, R. (1987): Hydrolytic bacteria, in *Anaerobic digestion of biomass*. Ed. Chynoweth D. Y y Isaacson, R. Elsevier applied science LTD.
- Speece, R.E. (1987). "Nutrient Requirements", en *Anaerobic Digestion of biomass*. Editado por Chynoweth D.Y. y Isaacson, R. Elsevier applied science LTD.
- Speece, R.E. (1987). "Toxicity", en *Anaerobic Digestion of biomass*. Ed. Chynoweth D. Y. y Isaacson, R. Elsevier applied science LTD.
- Stams, A.J.M. (1994). Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie van Leeuwenhoek*. Vol. 66, pág. 271-294.
- Steffen, R., Szolar, O. y Braun, R. (1998). *Feedstocks for Anaerobic Digestion*. Institute for Agrobiotechnology Tulln, University of Agricultural Sciences, Vienna.
- Suzuki, Y., Tsujimoto, Y., Matsui, H. y Watanabe, K. (2006): Decomposition of extremely hard-to-degrade animal proteins by thermophilic bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102(2), 77-81.



- Tchobanoglous, G., Burton, F. y Stensel, H. (2003). Wastewater engineering. Treatment and reuse. Metcalf and Eddy, 4<sup>th</sup> edition, USA.
- Tiehm, A., Nickel, K. y Neis, U. (1997). The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Science and Technology*. Vol. 36(11), pág. 121-128.
- Tortosa, G., Aburquerqur, J.A., Ait-Baddi, G. y Cegarra, J. (2012). The production of comercial organic amendaments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste (“alperujo”). *Journal of Cleaner Production* 26: 48-55.
- Universidad de Córdoba. <http://www.uco.es/servicios/nirs/fedna/tablas/cerealVAL.pdf>
- Van Lier, J.B., Hulsbeek, J., Stams, A.J. y Lettinga, G. (1993). Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implication for reactor start-up and operation. *Bioresource technology*. Vol. 43, pag. 227-235.
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Rytov, S.V. y Ponomarev, A.V. (1995). Modeling ammonia and hydrogen sulfide inhibition in anaerobic digestion. *Water Research*. Vol. 29(3), pág. 827-835.
- Vavilin V. A. Fernandez, B., Palatsi, J. y Flotats, X., (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Management*, 28(6), 939-951.
- Veeken, A. y Hamelers, B. (1999). Effect of temperature on hydrolysis rates of selectes biowaste components. *Bioresource technology*. Vol. 29, pág. 249-254.
- Weiland, P., (1993). One and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues. *Water Sci. Technol.* 27(2), 145 – 151.
- Wong, M.H. (1990). Anaerobic digestion of pig manure mixed with sewage sludge. *Biological wastes*. Vol. 31, pág 223-230
- Yagüe, M.R., Bosch-Serra, A.D., y Boixadera, J. (2012). Measurement and estimation of the fertilizer value of pig slurry by physicochemical models: Usefulness and constraints. *Biosystems Engineering* Vol. 111, Issue 2, pág. 206 – 216.
- Yanfeng Hc, Yunzhi Pang, Xiujin Li, Yanping Liu, Rangping Li y Mingxia Zheng (2009). Investigation on the changes of main compositions and extractives of rice straw pretreated with sodium hydroxide for biogas production, *Energy and Fuels*.23: 2220-2224.
- Yin L.X. et al., (2002). Design and operation of a CFB gasification and power generation system for rice husk. *Biomass and Bioenergy* 2002. Vol.23 p. 181-187.
- Yoda, M. y Nishimura, S. (1997). Controlling granular sludge floatation in UASB reactors. *Wat. Sci. Tech.* Vol 36 ppl 65-173.
- Zeeman, G., Wiegant, W.M., Koster-Treffers, M.E. y Lettinga, G. (1985). The influence of total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. *Agricultural Wastes*. Vol. 14, pág. 19-35.
- Zhong Weizhang, Zhang Zhongazhi, Luo Yijing, Sun Shanshan, Qiao Wei y Xiao Meng (2011). Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production. *Bioresource Technology*, 102, 11177 – 11182.