



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos

**“Valorización de Residuos de la Industria
Agroalimentaria. Codigestión de estiércol de vacuno
lechero y suero de quesería”.**

Recovery of waste from the food-agriculture industry. Co-digestion of
dairy manure and cheese whey.

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de:
Doctora por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Industrial
(RD 1393/2007)

Noelia Muñoz Soler

Director de Tesis:

Prof. Dr. José Luis Rico Gutiérrez

Co-Director de Tesis:

Prof. Dr. Carlos Rico de La Hera

Santander, 2015

A mi abuelo Enrique:

“Hazlo por mí, pero para ti”

Agradecimientos

Durante la elaboración de esta tesis he vivido muchas experiencias, y también me han acompañado muchas personas. Algunas pasaron y otras se quedaron, pero todas me enseñaron algo.

En primer lugar me gustaría agradecer a **José Luis Rico Gutiérrez** por haber creído en mí para esta “carrera de fondo” y principalmente, por su enseñanza diaria y por ofrecerme la oportunidad de trabajar en el campo de la investigación durante tantos años. Agradecer también a **Carlos Rico de La Hera**, la autonomía con la que me ha dejado trabajar todo este tiempo y al **Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos** por facilitarme todo lo necesario para la elaboración de esta tesis.

En segundo lugar tengo que agradecer a **Hipólito García Posadas** su lealtad y constancia, demostrando que se puede ser grande en conocimientos pero también en corazón.

También agradecer a **Alberto Ruiz Jimeno** y al **servicio de gestión académica** por aconsejarme y ayudarme en momentos claves para mí. Especialmente agradecer al servicio de reprografía "**Tratamiento Gráfico del documento**" por su implicación y arduo trabajo en la correcta impresión de esta tesis.

Personalmente, tengo que agradecer a mis padres, **Gaby y Piluca**, así como a mis hermanas **Miri, Pame y Vane** (la sangre no lo es todo) por haberme escuchado, comprendido, aconsejado y preocupado tanto por mí. Soy lo más importante que tengo y de lo que más orgullosa me siento. La distancia lo complicó todo, pero vuestro cariño salvó cualquier barrera. Simplemente OS QUIERO.

En tercer lugar agradecer a **Belén, Saúl, Pablo y Pedro** por su amistad, apoyo diario, confianza en mí y por regalarme tantos buenos momentos en nuestra fría planta -6. Agradecer a todos aquellos **alumnos de proyecto** que se convirtieron en mis compañeros de trabajo (**Bea, Sara, Manu, Álvaro**) y a los que fueron compañeros siendo alumnos. Gracias por vuestra alegría, apoyo y ganas de aprender. Fuimos una gran familia.

En cuarto lugar, agradecer a mis **tías Keka, Angelita y Lola**, porque vuestro entusiasmo y alegría ante la adversidad siempre ha sido el mejor ejemplo para mí. Gracias a mis cuñados **Alberto y Josema**, por su paciencia y entender lo que somos en esta familia.

A mis niñucas: **Antía, Cris D, Cris M, Elia, Gema, Montse, Patri, Raquel y Rosa** por vuestra amistad. Pasan los años y cada día me doy más cuenta que sin lugar a dudas sois el mayor “título” que me llevo de la Universidad. Siempre le ganamos al tiempo y a la distancia.

A mis amig@s **Gelo, Gerardo, PiliVi, PiliGer y Lourdes** por estar pendientes de mí y cuidarme como si fuera una más de vuestra familia. A mis amigas **Diana, Belén y Yoli**, por vuestra lealtad, cariño y ejemplo.

Finalmente quiero y necesito agradecer a todos mis compañeros de **Energylab**, los que están y los que estuvieron. Me siento en deuda con vosotros, por lo que habéis tenido que aguantarme en este año. Gracias por escucharme, apoyarme y ser mi familia en momentos de desmotivación total. Especialmente agradecer a **Ángela**, por ser una grandísima compañera y persona, de la que es muy fácil aprender.

RESUMEN

En los últimos treinta años las explotaciones intensivas de ganado vacuno lechero han aumentado de forma considerable el número de cabezas de ganado, sin modificar la superficie agraria disponible, rompiendo el equilibrio existente entre ganadería y agricultura. Aunque en Cantabria existe suficiente superficie agraria útil para la utilización del estiércol producido como fertilizante natural, es en las granjas con mayor número de cabezas de ganado, ubicadas en zonas próximas a la costa, en las que el residuo pastoso generado tiene problemas para su gestión. Por una parte, su almacenamiento hasta la época adecuada para su aplicación como fertilizante al terreno y por otro la falta de terreno, debido a que se necesita una Ha por cada dos vacas productoras de leche, según el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero. La gestión no adecuada de estos residuos genera contaminación en los recursos hídricos superficiales y subterráneos, en los suelos y en la atmósfera con la emisión de gases con efecto invernadero y destructores de la capa de ozono. La industria transformadora de la leche productora de queso genera suero, un subproducto rico en lactoproteínas y lactosa, que no debiera ser considerado como un residuo, pero que tanto en Cantabria como a nivel mundial tiene en aproximadamente el 50% de los casos, una gestión no adecuada convirtiéndose en un vertido.

En la presente tesis se han investigado las posibles estrategias de tratamiento conjunta de estiércol de vacuno y suero de quesería, generados en zonas geográficas próximas, intentando aprovechar las características totalmente diferentes, pero sinérgicas, de ambos.

El primer capítulo es una introducción a la problemática abordada. En primer lugar el conocimiento del estado del arte respecto a los problemas de los residuos ganaderos, la legislación vigente y los fundamentos del proceso de digestión anaerobia, la herramienta fundamental para valorizar estos residuos transformándolos en energía y fertilizante natural estabilizado. Se plantean los objetivos a alcanzar en la tesis que serán más detallados al final del capítulo. Por último se estudian las características y producción en Cantabria de los dos residuos a estudiar.

En el capítulo dos se abordan los pretratamientos aplicados al estiércol de vacuno lechero para separarle en fracciones sólida y líquida que puedan ser tratadas con tecnologías diferentes. Las sólidas mediante digestión en fase sólida en condiciones termófilas. Las líquidas con condiciones de separación, sólo con tamizado (FLT) y con floculación posterior (FLTFC)

para ser tratadas con el suero en reactores de baja carga (CSTR) y de alta carga (UASB), respectivamente.

El capítulo tres presenta los resultados obtenidos en los ensayos en batch de codigestión de suero-FLT y suero-FLTFC con una relación I/S de 1/1. Mediante ensayos con diseño de experimentos utilizando el programa Statgraphics se estudió en la codigestión suero/FLT el efecto del porcentaje de suero en la mezcla y de la relación I/S en la estabilidad del proceso y la productividad específica metanogénica.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados del tratamiento mediante codigestión de la FLT-suero en un reactor CSTR. En una primera etapa se operó a TRH de 15,6 días, aumentando la relación en masa suero/FLT desde 15/85 hasta 85/15. En una segunda etapa se mantuvo constante la relación suero/FLT en 65/35 y se fue disminuyendo el TRH hasta 8,7 días en que alcanzó la máxima VCO eliminada por el sistema. Finalmente se procedió a separar los digestatos producidos mediante medios mecánicos sin y con utilización de reactivos.

En el capítulo cinco se investigó la codigestión de suero-FLTFC en un reactor UASB para un TRH fijado en 2,17 días de mezclas suero/FLTFC desde 10/90 hasta 85/15. Posteriormente en una segunda fase se procedió a la codigestión de una mezcla de composición constante suero/FLTFC 60/40 disminuyendo el TRH hasta 1,18 días para el que la acumulación de AGV en el efluente indicó que se había alcanzado el límite de eliminación de materia orgánica del sistema.

En el capítulo sexto se presentan los resultados obtenidos en la digestión en batch en rango termófilo de la FST del estiércol de vacuno en un reactor de fase sólida con recirculación de percolado, empleando FLT digerida como inóculo líquido. El reactor fue operado con diferentes cargas de inóculo, empleando 40 kg de FST y cantidades variables de inóculo (24-60 kg). Por otra parte se estudió la influencia de la estrategia de recirculación del percolado en el proceso.

En el capítulo séptimo se procedió a la recuperación del nitrógeno amoniacal presente en el digestato del reactor CSTR mediante la precipitación de estruvita. Se realizó la recuperación a dos pH diferentes 7,5 y 8,5. Fue necesaria la adición de reactivos que aportasen fósforo y magnesio.

En el capítulo ocho de Difusión de Resultados se da la referencia bibliográfica de los tres artículos publicados hasta esta fecha en revistas del Q1. Y de las tres comunicaciones a congresos.

ACRÓNIMOS

%Dep	%Depuración
AB	Alcalinidad debida al bicarbonato
AT	Alcalinidad Total
AGV	Ácido Graso Volátil
AnMBR	Reactor Biológico Anaeróbico de Membrana
AV	Alcalinidad Volátil
BMP	Biological Methane Potencial
BOC	Boletín Oficial de Cantabria
BSA	Albúmina de Suero Bovino
C/N	Relación C/N
CC.AA	Comunidades Autónomas
CEE	Comunidad Económica Europea
CFC	Clorofluorocarbono
CHP	Combined Heat and Power
CR	Con Reactivos
dDM	Estiércol Vacuno Diluido
Dm	Estiércol Vacuno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
dsDM	Estiércol Vacuno diluido tamizado
E1,E2,E3,E4	Ensayos 1,2,3 y 4
EE	Estiércol Entero
FID	Flame Ionization Detector
FFCL	Fracción Floculada Centrifugada Líquida
FFCS	Fracción Floculada Centrifugada Sólida
FL	Fracción Líquida
FLC	Fracción Líquida Centrifugada
FLT	Fracción Líquida Tamizada
FLTFC	Fracción Líquida Tamizada Floculada Centrifugada
FLT FCC	Fracción Líquida Tamizada Floculada Coagulada Centrifugada
FLT FCT	Fracción Líquida Tamizada Floculada Coagulada Tamizada
FLT FT	Fracción Líquida Tamizada Floculada Tamizada
FLTSD	Fracción Líquida Tamizada Suero Digerida
FORM	Fracción Orgánica Residuos Municipales
FS	Fracción Sólida
FSC	Fracción Sólida Centrifugada
FST	Fracción Sólida Tamizada
FSTFC	Fracción Sólida Tamizada Floculada Centrifugada
FST FCC	Fracción Sólida Tamizada Floculada Coagulada Centrifugada
FST FCT	Fracción Sólida Tamizada Floculada Coagulada Tamizada
FST FT	Fracción Sólida Tamizada Floculada Tamizada

GEI	Gas de Efecto Invernadero
GWh	Gigavatio hora
Ha	Hectárea
HAc	Ácido Acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).
HBu	Ácido Butírico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)
HHx	Ácido Hexanoico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)
HiBu	Ácido Isobutírico ($((\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COOH})$
HiVa	Ácido Isovalérico ($((\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-COOH})$
HPr	Ácido Propiónico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$)
HVa	Ácido Valérico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)
I	Inóculo
I/S	Relación inóculo/sustrato
Ks	Constante de afinidad
kWh	Kilovatio hora
LCFA	Ácido Graso de Cadena Larga
LG	Lactoglobulina
m	masa
M	Muestra
M.O	Materia Orgánica
MS	Materia Seca
MSR	Metodología Superficie Respuesta
MW	Megavatio
NI	No información
NKT	Nitrógeno Kjehdal
NPK	Nitrógeno-Fósforo-Potasio
PAM	Poliacrilamida
PE	Potencia Estimada
Pm	Estiércol de ave de corral
Pt	Fósforo total
PVC	Polivinilcloruro
r.p.m	revoluciones por minuto
RD	Real Decreto
S.A.U	Superficie Agraria Util
sDM	Estiércol Vacuno Tamizado
SR	Sin Reactivos
SS	Sólidos en suspensión
SST	Sólido Suspendido Total
SSV	Sólido Suspendido Volátil
ST	Sólidos Totales
SV	Sólidos Volátiles
SV/ST	Relación Sólido Volátil/Sólido Total
TCD	Thermal Conductivity Detector
Tn	Tonelada

TRH	Tiempo Retención Hidráulico
TRS	Tiempo de Retención Sólidos
UASB	Up-flow Anaerobic Sludge Blanket
UE	Unión Europea
UGM	Unidad Ganadera Mayor
V	Volumen
VCO	Velocidad Carga Orgánica
Y	Rendimiento
A-LG	A-lactoglobulina
B-LG	B-Lactoglobulina

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO 1	INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2	PRETRATAMIENTOS: APLICADOS AL ESTIÉRCOL ENTERO: SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO.....	71
CAPITULO 3	ENSAYOS BATCH: CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE ESTÉRCOL VACUNO LECHERO Y SUERO DE QUESERÍA.....	157
CAPITULO 4	TRATAMIENTO EN REACTOR CSTR.....	253
CAPITULO 5	TRATAMIENTO EN REACTOR UASB.....	331
CAPITULO 6	TRATAMIENTO TERMOFÍLICO DE FRACCIÓN SÓLIDA TAMIZADA EN REACTOR DE FASE SÓLIDA CON PERCOLACIÓN.....	397
CAPITULO 7	POSTRATAMIENTO DE EFLUENTES: PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA.....	433
CAPITULO 8	DIFUSIÓN DE RESULTADOS.....	505
ANEXOS		511

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	ESTADO DEL ARTE	7
1.1.1	LOS PROBLEMAS DE LOS RESIDUOS DEL GANADO VACUNO	7
1.1.2	LEGISLACIÓN VIGENTE.....	14
1.1.3	PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA	22
1.2	OBJETIVOS	27
1.3	MATERIAL Y MÉTODOS.	29
1.3.1	SUSTRATOS	29
1.3.2	MÉTODOS ANALÍTICOS	61
1.4	LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	63
1.5	BIBLIOGRAFÍA	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 <i>Actividad Agraria. Datos Generales.</i> (ICANE, 2006).....	8
Tabla 1-2 <i>Explotaciones según su orientación técnico-económica.</i> (ICANE, 2006).....	10
Tabla 1-3 <i>Producción total de residuos en Cantabria susceptibles de ser aprovechados por su valor fertilizante.</i> (INE, 1993)	19
Tabla 1-4 <i>Cantidad de residuos generados en el sector industrial, clase de residuo y tipo de peligrosidad. Año 2010 (Toneladas)</i> (Consejería de Ganadería, Pesca y Desarrollo Rural, 2013).....	20
Tabla 1-5 <i>Complementariedad del estiércol vacuno lechero y suero de quesería</i>	26
Tabla 1-6 <i>Valores medios características sistemas almacenamiento de las deyecciones ganaderas explotaciones estudiadas</i> (Salcedo Diaz, 2011)	44
Tabla 1-7 <i>Valor medio de los parámetros determinados para cada una de las 13 explotaciones estudiadas</i> (Salcedo Diaz, 2011)	45
Tabla 1-8 <i>Valor medio de los parámetros determinados para el conjunto de datos, explotaciones intensivas y semiintensivas. (24 muestreos)</i> (Salcedo Diaz, 2011)	46
Tabla 1-9 <i>Valores medio, máximo, mínimo y desviación estándar de muestras de purín en distintos países de Europa</i> (Salcedo Diaz, 2011).....	48
Tabla 1-10 <i>Composición química media de los purines de vacuno aplicados en el experimento.</i> (Báez-Bernal et al., 2015)	48
Tabla 1-11 <i>Composición del suero dulce y ácido (%)</i> (Franchi, 2010)	53
Tabla 1-12 <i>Producción total de queso y suero en Cantabria</i> (Villar, 2005).....	55
Tabla 1-13 <i>Producción total diaria de suero en Cantabria</i> (Villar, 2005).....	56
Tabla 1-14 <i>Volumen de suero generado en Cantabria en función del tipo de coagulación</i> (Villar, 2005)	57
Tabla 1-15 <i>Gestión del suero en las queserías de Cantabria</i> (Villar, 2005).....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:1 <i>Balance global del consumo de energía eléctrica en Cantabria</i> (Consejería de Innovación, 2014)	13
Figura 1:2 <i>Saldo de intercambio de energía eléctrica por CC.AA</i> (Consejería de Innovación, 2014)	14
Figura 1:3 <i>Porcentaje anual de SAU necesario para aprovechar el</i>	21
Figura 1:4 <i>Esquema de las reacciones de degradación de la materia orgánica</i> (Pavlostathis and Giraldo-Gómez, 1991)	23
Figura 1:5 <i>Ciclo del nitrógeno</i> (Kiely, 1999)	32
Figura 1:6 <i>Formas de nitrógeno (%) en cuatro residuos animales</i> (Irañeta et al., 1999)	32
Figura 1:7 <i>Ciclo del fósforo</i> (Kiely, 1999)	34
Figura 1:8 <i>Causas de contaminación puntual y difusa causadas por las explotaciones ganaderas</i> (Sangiorgi and Provolò, 1997).	37
Figura 1:9 <i>Flujo de fertilizantes en una explotación agraria</i> (Turzo, 1998)	39
Figura 1:10 <i>Las tres etapas fundamentales de la elaboración del queso</i> (Romero del Castillo and Mestres Lagarriga, 2004)	51
Figura 1:11 <i>Localización de las Queserías en Cantabria</i> (Villar, 2005)	55

1.1 ESTADO DEL ARTE

1.1.1 LOS PROBLEMAS DE LOS RESIDUOS DEL GANADO VACUNO

Las explotaciones intensivas de ganado vacuno lechero conllevan la instalación de granjas de tipo industrial en las que se mejora la eficiencia productiva del ganado. Pero el aumento en el número de cabezas de ganado manteniendo la misma superficie agraria ha llevado a que en los últimos 30 años se haya pasado de unas explotaciones que utilizaban el estiércol producido en la granja como fertilizante natural en los campos de cultivo, en un marco de equilibrio entre ganadería y agricultura, en la que no se generaba contaminación apreciable de los recursos hídricos, a unas granjas donde sí surge ese problema al producirse la separación de los sectores ganadero y agrícola.

Así nos encontramos en la actualidad que muchos ganaderos tienen una gran cantidad de residuos pastosos, para los que no disponen de suficientes terrenos de cultivo donde aprovechar su valor fertilizante. Los residuos animales contaminan cada vez más el agua y el suelo; además el uso de fertilizantes con nitrógeno y fósforo ha ocasionado la eutrofización de las aguas. Al problema de la cantidad producida, también se añaden otros del almacenamiento adecuado y suficiente, sistemas de transporte y dispersión sobre los campos, lo que suele provocar una contaminación de las aguas, bien por vertido incontrolado directo, bien por un uso agrícola excesivo o inadecuado que da lugar a una contaminación difusa a través del agua de lluvia. En ambos casos la contaminación puede afectar tanto a las aguas superficiales como a las subterráneas.

En Cantabria, una gran parte de las explotaciones intensivas se encuentran localizadas en la costa, zona turística y de desarrollo urbanístico. Se generan grandes cantidades de un residuo semilíquido, surgiendo la necesidad de aplicar tecnologías para eliminar la contaminación de éste, actuando principalmente sobre la fracción líquida, ya que es esta fracción la que presenta un mayor peligro para el medio ambiente debido a su fluidez. La continuidad de estas explotaciones intensivas en su actual ubicación geográfica pasa por la aplicación de procesos de tratamiento específicos que eliminen los problemas de contaminación generados por la actividad ganadera.

La actividad agraria se basa en unas 18.000 explotaciones que gestionan una superficie de 462.823 hectáreas, de las que 276.390 son superficie agraria útil (SAU) (Consejería de desarrollo rural, 2014)

Tabla 1-1 Actividad Agraria. Datos Generales. (ICANE, 2006)

<i>Comarca</i>	<i>Nº Explota</i>	<i>Total</i>	<i>SAU</i>	<i>¿Qué es?</i>
	<i>Total</i>	<i>Has</i>	<i>Has</i>	
Saja-Nansa	2.558	114.824	54.687	31.578
Liébana	747	53.606	25.819	20.941
Campoo-Los Valles	2.710	93.134	66.099	60.022
Pas-Pisueña	2.870	61.206	45.554	24.997
Miera				
Asón-Agüera	2.404	70.744	40.789	23.019
Zona eje LEADE	11289	393.516	232.951	160.557
Resto.Cantabria	7.172	69.307	43.438	44.617
Total Cantabria	18.461	462.823	276.389	205.174

La especialización productiva es notable: más del 90% de la producción final agraria es aportada por la ganadería, sobre todo de vacuno lechero (Consejería de desarrollo rural, 2014).

En el ANEXO I se muestra el censo bovino por raza de ganado en Cantabria en el año 2009.

En 2009 existían 345.219 cabezas de ganado, siendo el ganado bovino predominante (76,66%), seguido a gran distancia por el ovino (13,78%), caprino (4,61%), equino (4%) y porcino (0,95%) y se generaron 3.891.787 toneladas residuos/año (Cantabria, 2009).

Tabla 1-2 Explotaciones según su orientación técnico-económica. (ICANE, 2006)

Comarca	HERBIVOROS					
	Agricultura	Bovinos de leche	Bovinos de carnes	Bovinos mixtos	Ovinos, caprinos, otros	Total
Saja-Nansa	28	426	940	73	476	2.134
Liébana	16	38	297	50	221	747
Campoo-Los Valles	74	163	843	86	1.102	3.134
Pas-Pisueña Miera	25	1.327	575	337	407	2.870
Asón-Agüera	64	1.094	506	157	302	2.404
Zona eje LEADE	207	3.048	3.161	703	2.508	11.289
Resto.Cantabria	388	2.080	1.397	335	1761	7.172
Total Cantabria	595	5.128	4.558	1.038	4.269	18.461

Las industrias lácteas elaboran diversos productos como leche pasteurizada, mantequilla, queso y otros productos elaborados. Durante los procesos de fabricación se generan, además de las aguas residuales como en cualquier actividad industrial, unos vertidos con alta demanda de oxígeno como es el caso del suero de quesería. El suero es un subproducto resultante de la precipitación y separación de la caseína de la leche durante la fabricación del queso. En general su composición varía con la clase y la calidad de la leche utilizada, así como el tipo de queso a fabricar. El suero conserva un 55% de los nutrientes de la leche, siendo la más abundante lactosa, además de proteínas, sales y ácido láctico. El suero cuando es vertido sin tratamiento se convierte en un problema ambiental grave debido a la elevada cantidad de materia orgánica que aporta (60.000 mg DQO/ l) al cauce receptor. Por tanto, a pesar de que el suero debido a su contenido en lactoproteínas y lactosa, no debiera ser considerado como un vertido, problemas de logística y costes económicos de los procesos en la separación de estos compuestos impiden su recuperación y hace que tenga que ser considerado como un vertido. En Cantabria se producen unas 16900 toneladas de suero cada año de las cuales el 50% no tienen una gestión adecuada.

Las características que presenta el suero de quesería hacen que la digestión anaerobia se presente como una vía para su valorización. A pesar de que carece de capacidad tampón y tiene déficit de nutrientes, su alta biodegradabilidad permite que con el tratamiento por digestión anaerobia, se reduzca su elevada carga orgánica, se genere la producción de energía renovable, en forma de biogás, así como el cumplimiento de la legislación ambiental, evitando la contaminación.

La mezcla del estiércol con el suero de quesería es una opción interesante para la gestión y tratamiento de los mismos. El hecho de que las industrias lácteas estén ubicadas próximas a las explotaciones de ganado vacuno lechero permite que se pueda proponer la codigestión del suero y el estiércol, originándose de esta forma un proceso de digestión más estable, una mayor producción de biogás y la valorización de los residuos orgánicos a la vez que se evita la contaminación.

La situación energética en Cantabria refleja la necesidad del aprovechamiento energético de sus residuos, analizando los datos que se resumen a continuación:

- ❖ Cantabria es una comunidad deficitaria en producción energética: La generación neta de energía eléctrica en Cantabria en 2012 fue de 2.449 GWh, mientras que la demanda total –energía eléctrica final consumida -ascendió a 4.583 Gwh, y el consumo por bombeo a 796 GWh, lo que hace que los saldos de importación de energía eléctrica fuesen de 2.930 GWh en 2010.
- ❖ Esta energía eléctrica importada es en gran parte, generada con fuentes de energía primaria externas (gas natural, carbón y fuel). Esta es, por tanto, una de las principales debilidades de la actual estrategia energética, y supone un alto coste económico para Cantabria, siendo necesario que esta situación sea corregida lo antes posible, incrementando significativamente la generación de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables hasta cumplir los objetivos europeos y nacionales.
- ❖ Cantabria se encuentra lejos de los objetivos 20-20-20 marcados por la unión europea tanto en disminución de Energía Primaria y de

emisiones GEI como en la utilización de Energías Renovables para la generación de energía eléctrica.

- ❖ Incremento notable de las emisiones GEI en el intervalo 1990-2009, lo que indica una tendencia creciente de dichas emisiones contaminantes.
- ❖ Pérdidas importantes por el transporte de energía eléctrica importada. Estas pérdidas ascienden a un 8,8 % de la demanda b.c. de Cantabria.

El balance global de energía eléctrica de Cantabria, queda reflejado con los siguientes datos:

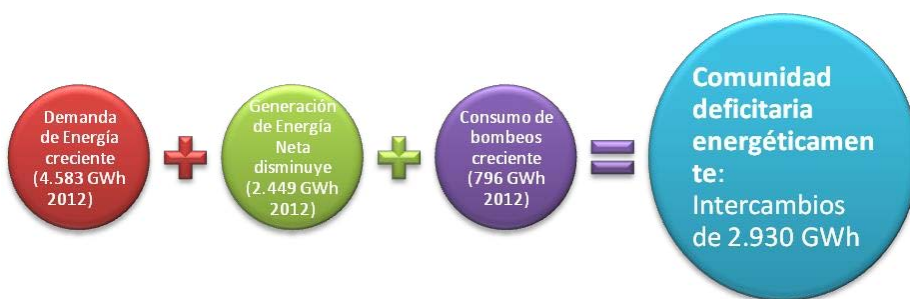


Figura 1:1 Balance global del consumo de energía eléctrica en Cantabria (Consejería de Innovación, 2014)

En la Figura 1:2 se observa que Cantabria es la segunda Comunidad Autónoma que mayor dependencia energética, con un 63,8% de dependencia justo por detrás de la Comunidad Autónoma de Madrid, situación que se debe a una baja generación de energía y al hecho de que a pesar de que la población d Cantabria es del orden de un 1,26 por ciento del total del país, tiene un consumo energético que supone un 2,44 del total (Consejería de Innovación, 2014).

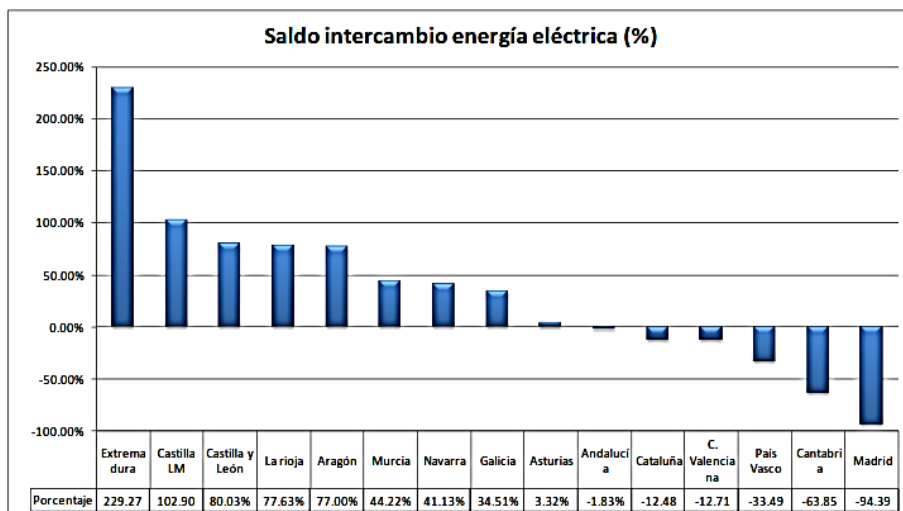


Figura 1:2 Saldo de intercambio de energía eléctrica por CC.AA (Consejería de Innovación, 2014)

1.1.2 LEGISLACIÓN VIGENTE

La legislación medioambiental, como toda norma de control, presenta tres vertientes claramente diferenciadas:

- Preventiva
- Sancionadora y/o coercitiva
- Reparadora

Hoy, estos tres aspectos están presentes en la mayor parte de las legislaciones de la comunidad internacional. En el marco europeo, el problema de la contaminación por nitratos de aguas (tanto subterráneas como superficiales) aparece de modo puntual en todos los estados. Entre otros, la producción ganadera intensiva, la superficialidad de los acuíferos y la caracterización de sus suelos agrícolas (texturas arenosas y de carácter ácido) se manifiestan como factores causantes de esta situación.

En España, las condiciones en la mayor parte de los casos son bien diferentes y solamente se puede hablar, aparte de los casos particulares diseminados por toda la geografía, del núcleo excedentario en residuos

ganaderos de la comarca de Osona (provincia de Barcelona). Este grado de contaminación permite saber hasta dónde se puede llegar y como luchar contra el problema, aunque en la actualidad éste sigue creciendo, a pesar de las regulaciones, véase Cataluña con doce zonas declaradas como zonas vulnerables a la contaminación por nitratos.

Desde esta óptica, la posible severidad de las leyes comunitarias se debería interpretar, mientras se respete el tejido ganadero, como una fuerte ayuda para frenar los problemas ambientales debido a la pérdida de equilibrio entre las actividades agrícola y ganadera.

1.1.2.1 Las leyes comunitarias. La Directiva 91/676

La Directiva del Consejo de 12 de diciembre de 1991 relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en agricultura (91/676/CEE) ha sido incorporada al ordenamiento español por medio del Real Decreto 261/1996 de 16 de febrero. La finalidad de esta Directiva es: reducir la contaminación de las aguas causada o inducida por nitratos de fuentes agrarias y prevenir su extensión.

La propuesta de directiva COM (88) 708, recoge la preocupación de las autoridades comunitarias por el aumento de los niveles de nitratos en las aguas dulces, costeras y marinas contra la contaminación provocada por los nitratos de fuentes difusas.

El memorándum explicativo de este documento hace un análisis de la situación en cada estado miembro y apunta el término de zona vulnerable, que hace referencia a las zonas expuestas a la contaminación por compuestos nitrogenados, o que corran el riesgo de estarlo. Son los estados miembros lo que habrán de designarlas. En España, se consideran como tales:

- Las aguas superficiales y subterráneas que presenten o puedan llegar a presentar una concentración de nitratos de 50 mg/l.
- Embalses, lagos naturales, charcas, estuarios y aguas litorales que se encuentren en estado eutrófico o puedan eutrofizarse en un futuro próximo.

En estas zonas vulnerables, se propone una primera limitación del número de animales productores de estiércol por hectárea, para que el estiércol pueda ser aplicado en los suelos de cultivo propios, según el anexo II, COM (88) 708, CEE, que en el caso de vacuno lechero es de 2 animales productores de estiércol por Ha.

Los informes realizados a nivel europeo evidencian que el calendario previsto de la aplicación de la directiva de nitratos, presenta numerosos incumplimientos, tanto en la incorporación de la directiva al derecho nacional (España la incorpora el 11-3-1996), la elaboración de los códigos de buenas prácticas y en la designación de las zonas vulnerables a finales del año 98 se sigue a la espera de las resoluciones finales.

1.1.2.2 Aplicación España: RD 261/1996

En España la transposición de la Directiva nitratos a través del RD 261/1996 dejó a la Comunidades Autónomas como las encargadas de la realización de la mayoría de actuaciones que comporta la Directiva, reservándose el Estado la elaboración del informe de situación y la comunicación a Bruselas de las diversas actuaciones (España, 1996).

Aunque no hay nada oficial, la totalidad de la Comunidades Autónomas han elaborado el Código de Buenas Prácticas Agrarias aun cuando lo han divulgado de manera muy diferente. La parte que se encuentra más atrasada es la elaboración de los Programas de Actuación.

En el año 2000 se publica el Real Decreto-Ley 9/2000, que transpone la Directiva 97/11/UE ya mencionada anteriormente, recoge que, para cada especie ganadera, las explotaciones ganaderas intensivas cuando superan un determinado número de cabezas deberán ser objeto de evaluación de Impacto Ambiental. Cuando las explotaciones intensivas no superan el número de cabezas especificado en la referida normativa, las Comunidades Autónomas contemplan en su legislación menores niveles de exigencias en relación con los estudios sobre impacto ambiental (España, 2000).

Por otra parte en 2007 se estableció la ley 45/2007, de 13 de diciembre, para el desarrollo sostenible del medio rural que tiene por objeto regular y establecer medidas para favorecer el desarrollo sostenible del medio rural (España, 2007).

Finalmente el 5 de junio, se publicó el RD 949/2009, por el que se establecen las bases reguladoras de las subvenciones estatales para fomentar la aplicación de los procesos técnicos del Plan de biodigestión de Purines, lo cual abre una puerta al desarrollo y estudio de la gestión de los purines y su aprovechamiento (España, 2009).

1.1.2.3 Aplicación Cantabria: Código de Buenas Prácticas

El Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Cantabria (BOC 2.4.97) no señala ninguna zona de riesgo. La situación en Cantabria relativa a cabezas de ganado en el año 1993, tomando datos del Proyecto de I+D “Industria ganadera en Cantabria” en Cantabria (1999), se puede observar en la Tabla 1-3.

Una consideración global de los residuos de potencial aprovechamiento agrícola producidos en Cantabria en relación con la superficie cultivada en Cantabria será:

- Producción anual de residuos orgánicos: 4.983.408 Tm/año
- Contenido en nitrógeno: 26.392 Tm NKT/año
- Hectáreas susceptibles de abonado a 0,170 Tm/Ha/año (Directiva 91/676/CEE): 155.247 Has

Conociendo el área total disponible que supuestamente puede ser abonada (S.A.U.) y la superficie necesaria para depositar los residuos orgánicos, podremos conocer si hay suficiente terreno, o si por el contrario existe un excedente de residuos (BOC, 1997).

Así:

- (S.A.U. para el N disponible): $158.989 - 155.247 = 3.742$ Has

Luego la superficies agraria útil excede 3742 Has a la superficie necesaria para deponer el nitrógeno NKT presente en los residuos orgánicos.

- Si se tienen únicamente en cuenta los residuos ganaderos la superficie excedentaria serían 19.919 Has

Como se observa en la Tabla 1-4, en la actualidad la cantidad de residuos ganaderos generados en Cantabria a nivel industrial (excluidos los establecimientos industriales de menos de 10 asalariados), es bastante menor que el resto de residuos, lo cual no está exento de que exista una problemática asociada a los residuos orgánicos de origen ganadero. En este sentido, la SAU necesaria para aprovechar el estiércol que se genera es menor que la cantidad de existente en Cantabria, no alcanzándose en ningún año de periodo 2002- 2011 el uso de SAU en la totalidad de la superficie disponible. Desde 2008, la SAU necesaria ha ido en descenso debido a la reducción del número de cabezas censadas en la región, hasta 2011 en el que se modifica dicha tendencia aumentando ligeramente.

Tabla 1-3 Producción total de residuos en Cantabria susceptibles de ser aprovechados por su valor fertilizante. (INE, 1993)

GANADERIA				
Especie y tipo	Cabezas Nº	Estiércol Kg/día	Residuo Tm/año	NKT Tm/año
Bovino de 0-12 meses	85.098	5,8	180.153	
Bovino de 12-24 meses	113.470	30	1.242.497	
Bovino > 24 meses	151.044	55	3.032.208	
TOTAL BOVINO	349.612		4.454.858	20.270
Porcino hasta 50Kg	13.716	3	15.019	
Porcino de engorde	9.033	6	19.782	
Porcino reproducción	3.507	10	12.801	
TOTAL PORCINO	26.256		47.602	226
Ovino	76.749	1,5	42.020	444
Caprino	17.299	1,5	9.471	100
Equino	26.846	25	244.970	1.568
Asnal	1.782	25	16.260	105
Mular	356	25	3.249	21
Avícola de puesta	566.000	0,2	41.318	
Avícola de carne	160.000	0,1	5.840	
Otras aves	4.000	0,15	219	
TOTAL AVES	730.000		47.377	663
Cunícula	240.000	0,2	17.520	245
Total ganadera			4.883.327	23.642
LODOS PISCIFACTORIAS	315 Tm pescado/385 Tm pienso consumido;			4
EDAR	541.885		11.864	392
R.S.U.			88.214	794
FERTILIZANTES		N-P-K		1.560
PRODUCCIÓN TOTAL			4.983.408	26.392

Tabla 1-4 Cantidad de residuos generados en el sector industrial, clase de residuo y tipo de peligrosidad. Año 2010 (Toneladas) (Consejería de Ganadería, Pesca y Desarrollo Rural, 2013)

RESIDUOS	NO PELIGROSOS	PELIGROSO
01.1-Disolventes Usados		993
01.2-Residuos ácidos, alcalinos salinos	95	4.904
01.3-Aceites usados		2.506
01.4,02,03.1-Residuos químicos	21.284	12.245
03.2-Lodos de efluentes industriales(secos)	3.631	538
03.3-Lodos y residuos líquidos procedentes Del tratamiento de residuos(secos)	52	443
05-Residuos sanitarios y biológicos	1	3
06.1-Residuos metálicos, férreos	35.441	
06.2-Residuos metálicos, no férreos	1.556	
06.3-Residuos metálicos, férreos y no férreos	3.336	
07.1-Residuos de vidrio	537	0
07.2-Residuos de papel y cartón	18.593	
07.3-Residuos de caucho	450	
07.4-Residuos plásticos	8.090	
07.5-Residuos de madera	11.898	0
07.6-Residuos textiles	138	
07.7-Residuos que contienen PCB		140
08- Equipos desechados (excluidos 8.1y 8.41)	16	144
08.1-Vehículos desechados	3	2
08.41-Pilas y acumuladores	1	17
09.1-Residuos animales y de productos alimenticios	12.218	
09.2-Residuos vegetales	799	
09.3-Heces animales, orina y estiércol	118	
10.1-Residuos domésticos y similares	4.559	
10.2-Materiales mezclados e indiferenciados	8.893	47
10.3-Residuos de separación	513	5
11-Lodos comunes(secos)	3.612	
12.1-Residuos minerales de construcción y demolición	4.314	1
12.2,12.3,12.5-Otros residuos minerales	104.556	270
12.4-Residuos de combustión	191.160	27.758
12.6-Suelos	246	101
12.7-Lodos de dragados	5	0
12.8y 13-Residuos minerales de tratamiento de residuos y residuos estabilizados	9.224	8

En el sector industrial la cantidad de estiércol en toneladas, recogido como residuo es mínimo con respecto al generado en el sector agrario, tal y como se observa en la Tabla 1-4

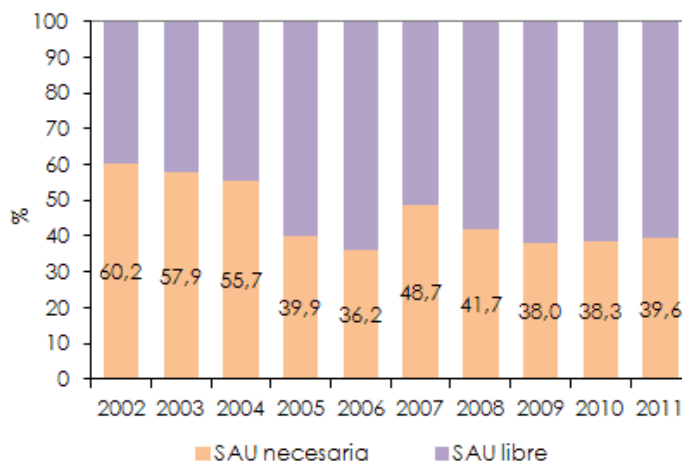


Figura 1:3 *Porcentaje anual de SAU necesario para aprovechar el estiércol generado (Consejería de Ganadería, Pesca y Desarrollo Rural, 2013)*

La gestión actual que se está dando al estiércol en Cantabria es un uso directo como fertilizante. En la Figura 1:3 se presenta el porcentaje de la SAU necesario para la deposición del estiércol generado durante los años 2002/11. Esta práctica es válida para pequeñas y medianas explotaciones que no tienen problemas de déficit de superficie para utilizar el estiércol que producen. Sin embargo, las explotaciones intensivas de gran tamaño se encuentran con dificultades a la hora de utilizar como abono todo el estiércol que producen por no disponer de SAU suficiente para su aplicación, encontrándose con un excedente de estiércol en la explotación que debe gestionarse adecuadamente. Por ello, los resultados que se muestran en el gráfico anterior son a nivel global y pueden no reflejar la realidad concreta de algunas explotaciones (Consejería de Ganadería, Pesca y Desarrollo Rural, 2013).

Sin embargo desde una consideración global, para una correcta valorización del estiércol producido, siempre sería necesario previo a su

utilización como fertilizante la estabilización de la materia orgánica mediante digestión anaerobia para obtener biogás, energía renovable, a la vez que este proceso de tratamiento eliminaría el efecto invernadero debido a la emisión de CH_4 y CO_2 desde el estercolero, y evitaría la emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos gaseosos generadores de olores desagradables.

El 25 de Enero del año 2000 la Consejería de Ganadería, Agricultura y Pesca en Cantabria declara la inexistencia de zonas vulnerables según la Directiva 91/676/CEE de protección de las aguas contra la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias.

1.1.1.1 Plan de sostenibilidad energética 2014-2020 en Cantabria

En 2012 existían 12,3 MW de potencia instalada de cogeneración con Biogás en Cantabria y 0 MW de Biomasa eléctrica.

A nivel de Cantabria están previstas varias actuaciones, como la central de biomasa de origen forestal que se emplazará en Reocín, la instalación de varias plantas de biogás para la gestión de los residuos ganaderos, con un aprovechamiento de 320.000 t/año de purines, así como otras centrales de biomasa en fase de proyecto.

Para el año 2020, el plan de sostenibilidad energética 2014-2020 estima una potencia instalada en Cantabria de 50MW con origen de biomasa y biogás. (Consejería de Innovación, 2014)

1.1.3 PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia es un proceso microbiológico de varios pasos que convierte la materia orgánica (es decir, proteínas, celulosa y grasa) en biogás (mezcla de metano y dióxido de carbono) y residuos de la digestión estabilizado, es decir digestato. Se puede dividir en cuatro pasos principales de degradación: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y la metanogénesis, que son realizados por varios consorcios bacterianos diferentes.

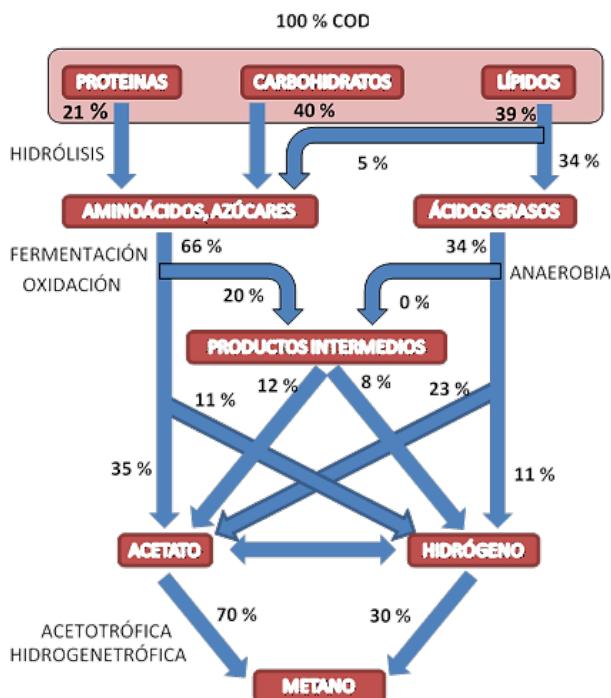


Figura 1:4 Esquema de las reacciones de degradación de la materia orgánica (Pavlostathis and Giraldo-Gómez, 1991)

Hidrólisis: En la hidrólisis, las bacterias acidogénicas excretan enzimas hidrolíticas que permiten la solubilización de partículas y de materia coloidal insoluble. La hidrólisis es una descomposición biológica de polímeros orgánicos a monómeros o dímeros vía la degradación de las paredes celulares y la desintegración de flóculos. Sin hidrólisis, las moléculas poliméricas, es decir, lípidos, proteínas y los carbohidratos son demasiado grandes para pasar a través de la membrana celular bacteriana y por lo tanto no están directamente disponibles para los microorganismos. Durante la hidrólisis, los hidratos de carbono se convierten en azúcares, los lípidos (triglicéridos) a glicerol y ácidos grasos de cadena larga (LCFA; > 10 cadenas de átomos de carbono) y las proteínas pasan a aminoácidos. En la digestión de sustratos de partículas complejas, la velocidad de la hidrólisis puede ser la etapa limitante.

Acidogénesis: Los monómeros y dímeros producidos durante la hidrólisis son degradados por las bacterias acidogénicas a productos de fermentación intermedios como ácidos grasos volátiles (VFA), alcoholes, dióxido de carbono y de hidrógeno. Como la acidogénesis ocurre sin aceptor de electrones externo, una baja cantidad de productos intermedios reducidos tales como lactato, AGVs y alcoholes se forman por la degradación de lípidos y aminoácidos. LCFA se degradan a AGVs de cadena corta y de hidrógeno a través de β -oxidación.

Acetogénesis: Los AGVs y alcoholes se convierten (oxidados) a acetato, dióxido de carbono e hidrógeno por proto-reducción en bacterias acetogénicas. Sin embargo, en este punto, la presión parcial del hidrógeno tiene que ser baja para activar los acetógenos. Esto se consigue por asociación sintrofica con metanogénesis hidrogenotróficas que mantiene baja la presión parcial de hidrógeno y por lo tanto permite la acetogénesis sintrofica. Si el hidrógeno no se consume, la acetogénesis se inhibe, causando acumulación de intermedios de degradación (AGV), seguido de la disminución del pH y la inhibición de metanogénesis.

Metanogénesis: Durante la metanogénesis, las bacterias productoras de metano, es decir, metanógenos consumen ácido acético o dióxido de carbono e hidrógeno para producir metano y dióxido de carbono. La mayor cantidad de metano (70%) se produce a través de la vía más sensible y más lenta, acetotrófica. Los metanógenos son los grupos más sensibles de los microorganismos en la cadena de la digestión hacia los cambios en las condiciones del proceso, lo cual se debe principalmente a su tasa de crecimiento lento (Luste, 2011).

- **Codigestión anaerobia del estiércol de ganado vacuno y suero**

La codigestión anaerobia significa la digestión de dos o más residuos crudos juntos en un proceso, que puede mejorar la velocidad de éste, la biodegradación, la estabilización de los residuos, digestato y la producción de metano en bruto. La codigestión también puede mejorar los diferentes factores que influyen el proceso de digestión tal como diluir la relación tóxica residuos / inhibidores y lograr una mejor contenido de ST, balance de nutrientes, relación C/N y la alcalinidad (Mata-Alvarez et al., 2000; Mata-Alvarez, 2003).

Este régimen también puede aumentar el contenido de nutrientes (amonio nitrógeno, potasio, fósforo, calcio, magnesio) y por lo tanto la reutilización potencial del digestato, cuando se compara con la digestión de la residuos de forma individual (Field et al., 1985)

Una planta de biogás puede ser la forma más rentable y ecológica de tratar muchos subproductos orgánicos industriales. Las plantas de biogás para la digestión de estiércol están ubicadas en las granjas o en sus proximidades. Generalmente mezclan los purines con residuos que se generan en la zona, con el objeto de aumentar la carga orgánica biodegradable así como aumentar la producción de biogás.

En este sentido hay que tener en cuenta que las materias primas adicionales pueden afectar a los requisitos técnicos de las planta de biogás y / o las posibilidades de uso final del digestato Como variable de proceso cobra suma importancia la relación óptima de la mezcla de los co-sustratos disponibles.

La codigestión del estiércol vacuno lechero con suero de quesería se justifica en la complementariedad existente entre las características físico-químicas individuales de cada uno de ellos, manteniendo la estabilidad del sistema y mejorando la producción de biogás del estiércol.

Tabla 1-5 Complementariedad del estiércol vacuno lechero y suero de quesería

<i>Estiércol vacuno lechero</i>	<i>Suero de Quesería</i>
Poca M.O en forma soluble	M.O soluble en casi su totalidad
Biodegradabilidad anaerobia 45%	Biodegradabilidad anaerobia 100%
Muchos sólidos en suspensión	Pocos sólidos en suspensión
Alcalinidad al bicarbonato	No Alcalinidad al bicarbonato
Etapas limitantes hidrolítica	Etapas limitantes metanogénica

Como se observa en la Tabla 1-5 el estiércol vacuno lechero tiene poca materia orgánica en forma soluble y muchos sólidos en suspensión, siendo su biodegradabilidad menor del 50%. En contra partida, el suero de quesería contiene pocos sólidos en suspensión y una materia orgánica soluble casi en su totalidad lo que justifica una biodegradabilidad anaerobia del 100%. El suero de quesería no posee alcalinidad debida al bicarbonato, lo que favorece una inestabilidad del sistema, sin embargo debido a que el estiércol vacuno lechero contiene una elevada alcalinidad debido al bicarbonato, esta situación desfavorable se puede controlar en el proceso. Finalmente en la cinética de la digestión anaerobia, el estiércol tiene en la fase hidrolítica su etapa limitante, siendo esta etapa, para el caso del suero de quesería, la fase metanogénica.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos de esta tesis se resumen en los siguientes apartados:

- 0 Realización de operaciones de separación de las fracciones sólida y líquida del estiércol de vacuno, mediante:
 - a. Tamizado : FLT y FST
 - b. Floculación de la FLT: FLTFC y FSTFC
- 1 Realización de ensayos en Batch para conocer la productividad metanogénica en la codigestión de mezclas de dos tipos de fracción líquida de estiércol de vacuno y suero de quesería en diferentes proporciones.
 - a. Batch FLT y suero
 - b. Batch FLTFC y suero
- 2 Codigestión en un reactor CSTR a 35°C de la FLT de estiércol de vacuno y suero de quesería.
 - a. Determinación de las condiciones límites de operación a TRH constante, siendo variable el porcentaje de suero en el co-sustrato a digerir, para la estabilidad del proceso y productividad metanogénica.
 - b. Para un porcentaje de suero constante, fijado en base a resultados obtenidos de la etapa anterior, conocer la VCO máxima, TRH variable, para el rendimiento del proceso y productividad metanogénica.
 - c. Estudiar la separación de las fracciones sólida y líquida del efluente del reactor CSTR, para obtener una fracción sólida que retuviese la mayor parte de los nutrientes.
- 3 Codigestión en un reactor UASB a 35°C de la FLTFC de estiércol de vacuno y suero de quesería.

- a. Determinación de las condiciones límite de operación a TRH constante, siendo variable el porcentaje de suero en el cosustrato a digerir, para la estabilidad del proceso y productividad metanogénica.
 - b. Para un porcentaje de suero constante, fijado en base a resultados obtenidos de la etapa anterior, conocer la VCO máxima, TRH variable, para el rendimiento del proceso y productividad metanogénica
- 4 Realización de la digestión en Batch a 50°C de la FST y la FSTFC del estiércol de vacuno .Estudio de la productividad metanogénica
- 5 Determinación del rendimiento en la recuperación de nutrientes de la fracción líquida separada del Efluente del reactor CSTR mediante precipitación de estruvita.

1.3 MATERIAL Y MÉTODOS.

1.3.1 SUSTRATOS

Residuos de ganado vacuno

Los residuos ganaderos son clasificados en el Código de Buenas Prácticas Agrarias del Gobierno de la Comunidad Autónoma de Cantabria (BOC, 1997), en función de la mezcla de que se trate esta forma:

- Estiércol: los residuos excretados por el ganado o las mezclas de desechos y residuos excretados por el ganado, incluso transformados.
- Purines: son las deyecciones líquidas excretadas por el ganado.
- Lisier: abono producido por ganado vacuno o porcino en alojamientos que no usan mucha paja u otro material para cama. El lisier puede oscilar entre un semisólido con el 12% de materia sólida o un líquido con el 3-4% de materia sólida.

Para conocer la situación de los residuos de ganado vacuno en Cantabria se cuenta con el documento de extraordinario valor de Salcedo “Minimización y aprovechamiento del purín en origen en las explotaciones lecheras de Cantabria” (Salcedo Diaz, 2011)

Como ya se mencionó en la Introducción las deyecciones ganaderas generadas en las explotaciones de vacuno lechero en Cantabria eran aplicadas a la superficie agraria de la explotación, proporcionando a los prados nutrientes y materia orgánica. Pero la intensificación de la actividad ganadera de las últimas décadas con el aumento en el número de cabezas de ganado pero no en la superficie agraria de la explotación, ha llevado a que no exista terreno en el que deponer el gran volumen de purín producido, generando grandes problemas agronómicos y medioambientales para su gestión (Salcedo et al., 2008e).

Nuevas leyes y directivas han sido creadas para conseguir una correcta gestión de los purines limitando su aplicación agronómica (Provolo,

2005). Para un empleo sostenible del purín deberá evitarse la pérdida de elementos fertilizantes reduciendo de esta forma el impacto ambiental (Vervoort et al., 1998).

Las deyecciones ganaderas presentan una composición heterogénea, resultando una gran variabilidad en su composición, tanto de una a otra explotación con una variabilidad en una misma explotación con el transcurso del tiempo (Van Kessel and Reeves, 2000).

En Cantabria en la mayoría de los casos el dimensionado de las balsas de almacenamiento no es el adecuado ni están correctamente cubiertas (Martinez-Suller et al., 2008b) lo que obliga a que el periodo de almacenamiento no sea el adecuado, se aplique en una época no correcta y aumente el riesgo de contaminación ambiental.

En el trabajo de Salcedo Diaz (2011) se pretendió : i) caracterizar los purines de 13 explotaciones de vacuno lechero de Cantabria en base a su sistema productivo (intensivo *vs.* semiintensivo), ii) estudiar la correlación entre propiedades físico-químicas y contenido en fertilizantes y iii) establecer ecuaciones de regresión que sirviesen de herramientas para estimar el poder fertilizante de los purines.

El purín está constituido por una mezcla de heces, orina, restos de alimentos y de cama (paja, serrín, arena, etc.), pelos de los animales, agua de lavado y/o lluvia. La composición variable del purín depende del tipo de animal y su estado fisiológico, del tipo de estabulación, cama empleada, sistema de limpieza, dieta alimenticia suministrada, época del año, climatología, etc. (Provolo, 2005).

Agronómicamente el purín es fuente de múltiples constituyentes minerales, tales como macroelementos (N-P-K), secundarios (Ca, Mg, S) y oligoelementos (Cu, Zn, Mn, Fe, B y Mo). Estos componentes serían suficientes para que el purín fuese considerado como una fuente de nutrientes y no como un residuo nocivo (Irañeta et al., 1999). Desde una

consideración agronómica una correcta utilización del purín, obviando los problemas de contaminación ambiental, permitiría reducir de forma importante los gastos en fertilizantes en las explotaciones de vacuno lechero de Cantabria (Salcedo et al., 2008d).

Para analizar la composición del purín y conocer su valor agronómico se van a enumerar los principales componentes de los purines.

Materia seca. En los purines se encuentran sólidos suspendidos y disueltos de diferentes tamaños y concentración. El tipo de alimentación y la utilización del agua en las tareas de limpieza llevan a que este parámetro tenga una gran variación de una a otra explotación. La variación en el contenido en MS conlleva a que existan grandes diferencias en las demás características del purín. Esta propiedad físico-química está muy bien correlacionada con el contenido en nitrógeno total Kjeldalh y fósforo (Martinez-Suller, 2007)

Materia orgánica. En suelos pobres el contenido en materia orgánica del purín le permite tener un papel importante en la conservación y corrección de deficiencias físicas, porque se mineraliza en poco tiempo y tiene gran estabilidad (Callejo and Jimeno, 1998)

Nitrógeno. Es un elemento fertilizante muy importante, su carencia y su exceso pueden provocar problemas de falta de rendimiento. Es importante ajustar las dosis, porque aportes excesivos pueden provocar problemas de contaminación ambiental (Irañeta et al., 1999). Puede dar origen a formas asimilables o no asimilables por las plantas, pudiendo además ser eliminadas del suelo mediante volatilización o lixiviación. En la Figura 1 se presenta el ciclo del nitrógeno asociado a los residuos ganaderos.

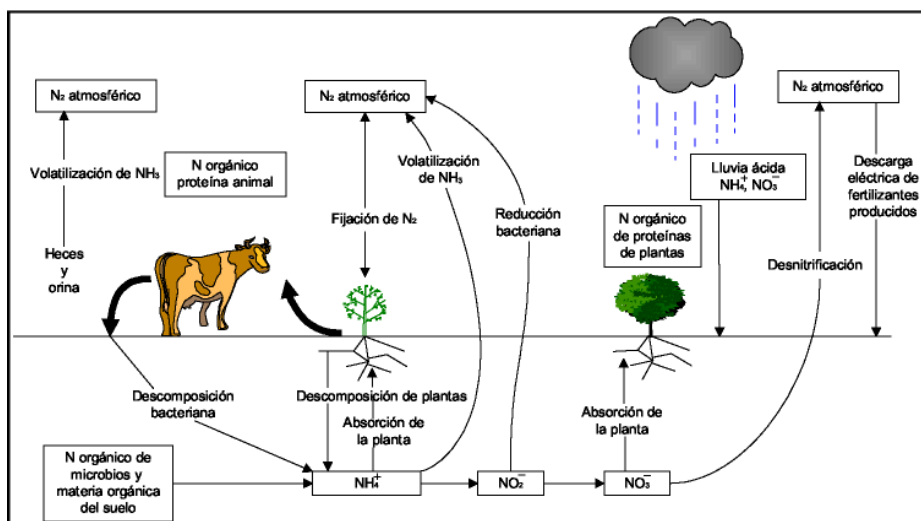


Figura 1:5 Ciclo del nitrógeno (Kiely, 1999)

En los fertilizantes nitrogenados comerciales todo el nitrógeno se encuentra en forma mineral, en forma nítrica directamente utilizable por las plantas o como forma amoniacal o ureica transformables no asimilable, pero que será transformada en el suelo en tiempos cortos a forma asimilable. El nitrógeno de los purines se encuentra en tres formas, como nitrógeno inorgánico, el más abundante en el purín responsable de las limitaciones agrícolas; como nitrógeno orgánico fácilmente mineralizable; y como nitrógeno orgánico lentamente mineralizable, que enriquecerá la materia orgánica del suelo e ira lenta y progresivamente mineralizándose.

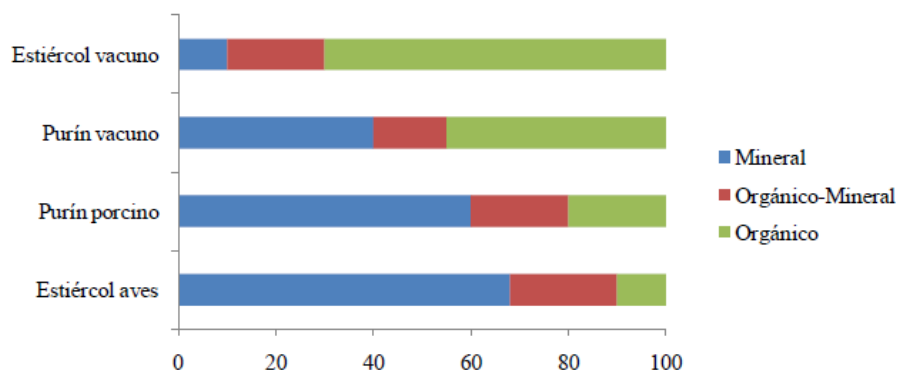


Figura 1:6 Formas de nitrógeno (%) en cuatro residuos animales (Irañeta et al., 1999)

Las dos primeras fracciones tienen un efecto similar al del nitrógeno aportado por un abono mineral. El nitrógeno inorgánico está en forma de nitrógeno amoniacal y puede suponer entre el 40-60% del nitrógeno total. El nitrógeno orgánico fácilmente mineralizable, supone entre 20-30% del total y se encuentra como urea, ácido úrico, aminoácidos o proteínas, etc. La urea y ácido úrico presente en la orina pasa rápidamente a nitrógeno amoniacal, que posteriormente será oxidado a nitrato por la acción de las bacterias nitrificantes. El nitrógeno orgánico lentamente mineralizable, como máximo un 20% del total, es el que se encuentra asociado a los compuestos lignocelulósicos que se acumulan y pasaran a estar disponibles para los cultivos a partir del año de su deposición.

Fósforo: está contenido fundamentalmente en la fracción sólida de las heces y se encuentra en forma mineral u orgánica (Castillón, 1993; Irañeta et al., 1999). La mayor parte del fósforo del purín, hasta el 85%, se encuentra en forma mineral como fosfato bicálcico, con una asimilabilidad entre el 50-60%, semejante al de abonos fosforados minerales (Pomares and Canet, 2001). Se presenta en forma de sales orgánicas, como la fitina (hexafosfato de inositol con calcio y magnesio) y sales inorgánicas solubles (80-85% del fósforo total) fundamentalmente como fosfato cálcico. El fósforo aportado en el purín es importante ya que los animales excretan entre el 60-70% de lo ingerido en la dieta (Salcedo et al., 2008b), en función de la digestibilidad de la materia prima utilizada. El nivel de fósforo presente en las deyecciones está directamente relacionado con la dieta que se formule para la alimentación del ganado (Martinez-Suller et al., 2008b).

En la Figura 1:7 se presenta el ciclo de fósforo relacionado con los residuos ganaderos.

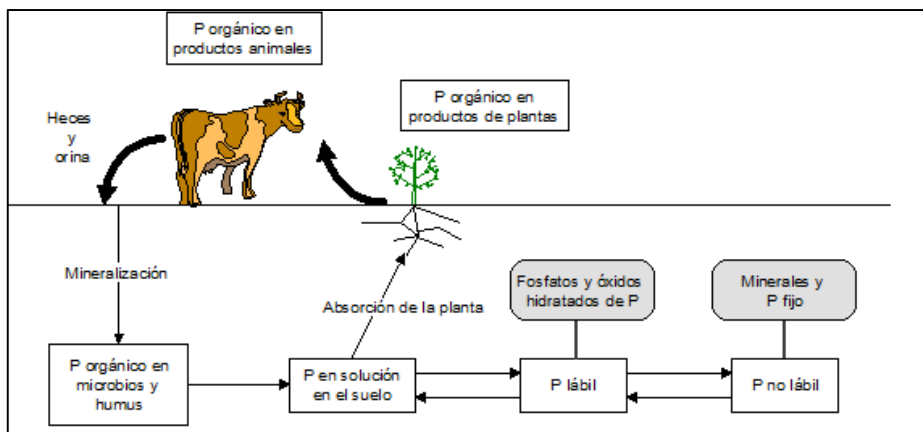


Figura 1:7 Ciclo del fósforo (Kiely, 1999)

Potasio: Aproximadamente el 90% del potasio presente en la dieta de los animales es excretado en la orina, que puede contener entre el 3-4% en peso de potasio en forma de sales solubles. Como se encuentra en forma de sales minerales su disponibilidad es similar al de un fertilizante mineral, el 80-90% (Pomares and Canet, 2001).

Calcio y Magnesio: Después de la deposición del purín en el suelo los iones calcio y magnesio, como el potasio, quedan retenidos en el suelo como cationes de cambio. Tanto su falta como su exceso pueden producir serios problemas de fertilidad en el suelo.

Otros componentes: Los metales pesados, debido a la dificultad para su eliminación, son uno de los principales problemas del purín. Se suelen añadir como factores de crecimiento, fundamentalmente en las explotaciones de ganado porcino y en mucha menor cantidad en las de vacuno. Son zinc (5%), magnesio (1%), cobalto (0,04%) y cobre (0,8%) (Moral et al., 2005a). Generalmente tienen muy escasa asimilación, por lo que aparecen en las excretas de los animales, y al ser muy persistentes se acumulan en el suelo, permaneciendo durante mucho tiempo y convirtiéndose en un relevante problema medioambiental a largo plazo (Callejo and Jimeno, 1998).

Factores que influyen en la variabilidad de la composición del purín.

Los factores más significativos son l: el tipo de alimentación del ganado, la dilución del purín y su almacenamiento.

Tipo de alimentación: Como los animales tienen una capacidad limitada de aprovechamiento de los nutrientes de la dieta, aportes excesivos pueden suponer incrementos en el contenido NPK de las deyecciones. En Cantabria durante la última década se ha producido esta situación y ha tenido que ser el aumento en el precio de los concentrados los que ha llevado al ganadero a ajustar mejor la dieta a las necesidades fisiológicas del ganado. La época del año también influye, el calor del verano hace que disminuya el apetito de los animales. Ajustar el contenido en proteínas y fósforo de la dieta a las necesidades de los animales y también aportarlos mediante concentrados que tengan mayor digestibilidad es una manera de reducir el contenido de N y P de las deyecciones (Salcedo et al., 2008c).

Dilución del purín: es el factor de mayor importancia en la determinación de la composición físico-química del purín. El agua empleada en las tareas de limpieza en la estabulación y sala de ordeño tiene gran importancia, el empleo de agua a presión puede reducir el volumen utilizado; además parte del agua de bebida se desperdicia. Por último, un estercolero no cubierto en su totalidad y que no tenga un sistema de canalizaciones adecuado para la recogida del agua de lluvia permitirá que ésta diluya el purín y aumente su volumen.

Almacenamiento del purín: Las deyecciones frescas van a sufrir una serie de transformaciones que conviene realicen durante su almacenamiento en el estercolero y no en el suelo ya que podrían ser perjudiciales para su estructura y fertilidad. No es conveniente un tiempo de retención en el estercolero superior a cuatro meses, ya que sucedería una mineralización

excesiva del nitrógeno orgánico, con su transformación en nitrógeno amoniacal y la posibilidad de su volatilización.

Problemas ambientales causados por los residuos ganaderos

Las deyecciones ganaderas tienen una serie de efectos positivos sobre el suelo y las plantas si se agregan en dosis adecuadas. Sin embargo, el uso de estas deyecciones ganaderas no es fácil y necesitan que se tomen medidas para su correcta aplicación evitando generar problemas de contaminación (Sangiorgi et al., 1996).

La contaminación puede ser puntual o difusa. La *contaminación puntual* es la originada por el vertido directo de purín, aunque estuviese parcialmente tratado, a recursos hídricos superficiales o subterráneos. Esta práctica está totalmente prohibida por la legislación nacional y europea y es poco frecuente. La contaminación difusa se origina cuando agentes meteorológicos transportan el material depositado en el terreno hacia curso de agua (escorrentía) y/o material disuelto a través del suelo hacia cursos subterráneos de agua (lixiviación). Mientras que la primera es fácil de controlar y evitar, la segunda es inherente a la actividad agrícola y depende de una serie de factores difícilmente cuantificables. La contaminación difusa no puede eliminarse, pero si reducirse.

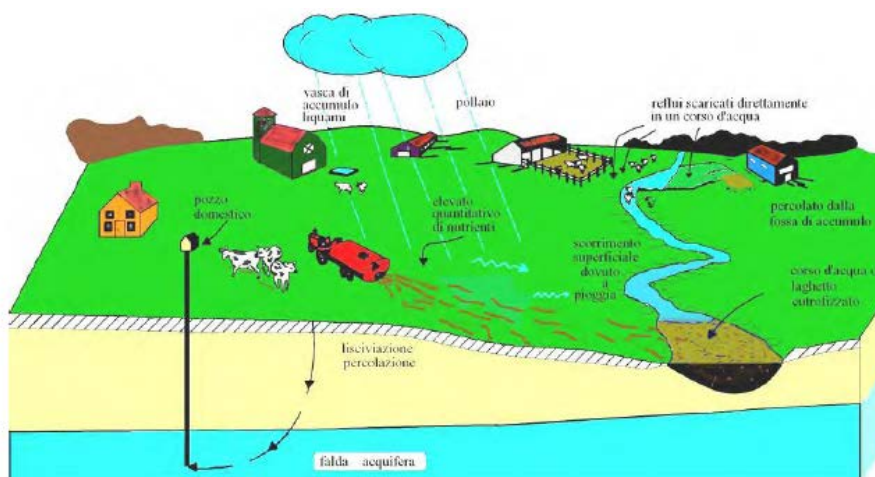


Figura 1:8 *Causas de contaminación puntual y difusa causadas por las explotaciones ganaderas (Sangiorgi and Provolo, 1997).*

Algunos de los factores de riesgo de la contaminación de origen ganadero en Cantabria son:

- Concentración de explotaciones en las zonas costeras de Cantabria.
- Desequilibrio entre el número de cabezas de ganado y la superficie agraria disponible, debido a la intensificación ganadera de las últimas décadas. Fenómenos meteorológicos que facilitan el la escorrentía y lixiviación de los nutrientes del purín o fertilizantes.
- Aplicación del purín en época no adecuada a las necesidades fisiológicas de los cultivos, debido fundamentalmente a que los estercoleros no están dimensionadas para almacenar el purín durante al menos 4 meses.

Efectos medioambientales de los residuos ganaderos

Suelos

Debe de tenerse en cuenta que el suelo no puede reciclar, reabsorber y reutilizar todo lo que se deposite en él. El suelo es un recurso no renovable que tiene como elemento depurador una capacidad limitada de actuación (Prats and Rosell, 1995). Según Callejo and Jimeno (1998), partiendo del

concepto de suelo como soporte de la actividad agrícola, para su correcta utilización como elemento depurador sin considerar su dinámica natural, conduciría a la pérdida de su capacidad regeneradora y recicladora de productos orgánicos. Esta pérdida de capacidad depurativa del suelo agrícola se manifiesta en:

- Incremento progresivo de la conductividad eléctrica y de la salinidad, fundamentalmente en territorios de escasa pluviometría y poca irrigación, con modificación de la capacidad osmótica del suelo.
- Pérdida de características físico-químicas (textura, cohesión, etc.).
- Pérdida de fertilidad, por exceso de nutrientes y por la presencia de metales pesados lo que lleva a la disminución del rendimiento de los cultivos.
- Erosión progresiva.
- Condiciones prolongadas de anaerobiosis, que obstaculizan la normal aireación del suelo y su metabolismo.
- Modificaciones del pH.
- Compactación, por el paso frecuente de vehículos distribuidores del estiércol...

Debe de quedar claro que a pesar de lo comentado la distribución del purín tiene, normalmente, efectos positivos sobre la fertilidad química y biológica del suelo, siempre y cuando la dosis no sea exagerada. Debido a que el precio de los fertilizantes hasta 2007 haya sido relativamente económico para los agricultores y ganaderos, el valor como abono del estiércol y purín ha sido bajo. En zonas con elevada densidad ganadera como la zona costera de Cantabria al purín no se le dio ningún valor, considerándolo más como un residuo del que era difícil desprenderse que como subproducto.

La subida del precio de los fertilizantes a finales de 2007, hizo que se volviese a ver al purín como un subproducto con un cierto valor económico

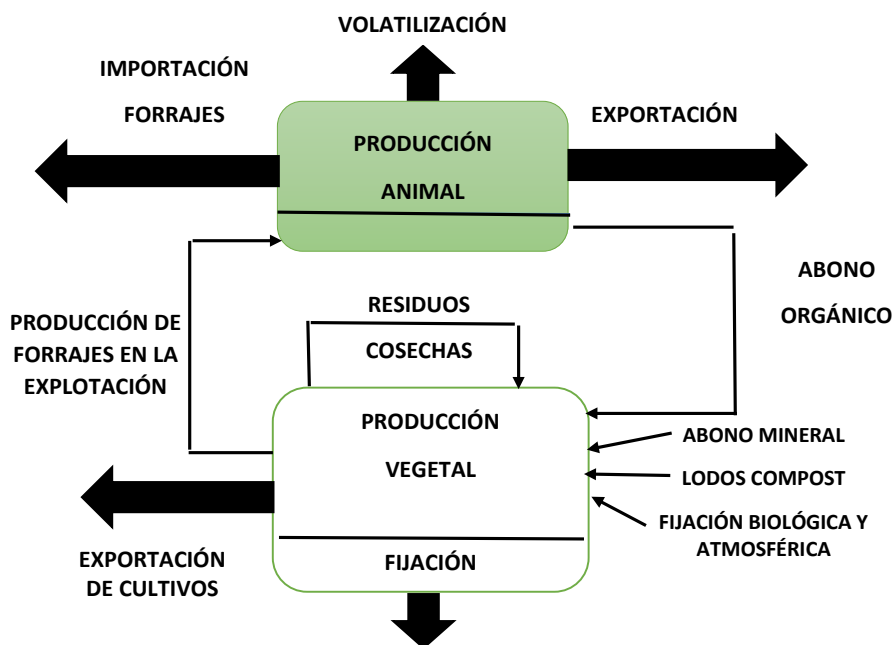


Figura 1:9 Flujo de fertilizantes en una explotación agraria (Turzo, 1998)

En la Figura 1:9 se presenta el flujo de fertilizantes en una explotación ganadera (Turzo, 1998).

Aguas superficiales y subterráneas.

La contaminación de las aguas subterráneas y superficiales por parte de los purines procede una práctica no habitual pero altamente contaminante es el vertido directo en ríos y lagos; del almacenamiento en depósitos no adecuados, del abonado de los campos en épocas inadecuadas para el cultivo, transportes deficientes y por la lixiviación de estos residuos una vez depositados en el suelo. Todo esto supone un enriquecimiento de nutrientes, principalmente nitratos, de las aguas superficiales y subterráneas. La presencia de nitratos en el agua potable representa un peligro y está limitada en la legislación (España, 1996) a 50 mg/L. El nitrito es

particularmente indeseable por sus efectos nocivos para el hombre, pero es inestable y sólo se encuentra en pequeñas cantidades. La CEE ha fijado en 0,1 mg/L de NO_2 . Cuando el suelo tenga humedad elevada, materia orgánica biodegradable y niveles bajos de oxígeno se puede dar el proceso biológico de desnitrificación liberando óxidos de nitrógeno y N_2 . Los efectos son modificación de la calidad del agua, alteraciones en los organismos acuáticos, destrucción del hábitat y producción de compuestos tóxicos (Carballo, 1997).

La mayoría de los suelos tienen una capacidad alta de retención del fósforo, una aplicación excesiva llevará a su acumulación, posible arrastre a capas inferiores y contaminación de aguas subterráneas (Callejo and Jimeno, 1998). En el medio acuático el oxígeno es un elemento escaso del que dependen la aireación, respiración de microorganismos y los procesos de oxidación.

Si se introducen compuestos demandantes de oxígeno se origina una disminución del oxígeno disuelto en el agua, lo que puede llevar a la desaparición de especies y la mortalidad de organismos. Se alcanzan condiciones anaerobias, se producirá reducción química y la nitrificación será incompleta. Además la materia en suspensión que tiene el purín aumentará la turbidez del agua, reducirá la fotosíntesis y provocará la desaparición de especies acuícolas. La materia en suspensión al sedimentar añadirá un nuevo problema, ya que al descomponerse consumirán el oxígeno presente en esas zonas y crearán condiciones de anoxia.

La contaminación del agua por metales pesados se considera de escasa relevancia, salvo que los residuos ganaderos se aporten de forma continuada y las condiciones ambientales del medio sean favorables (pH ácidos, aguas blandas, etc.) podría surgir algún problema puntual. Hay que tener también en cuenta que los sedimentos pueden actuar como reservorio y producir su

liberación cuando un cambio en la calidad del agua lo favorezca (Carballo, 1997).

Atmósfera

La concienciación hacia los problemas medioambientales generados por los residuos ganaderos ha estado dirigida fundamentalmente, hasta hace pocos años, los problemas originados en suelos y recursos hídricos. Pero en los últimos años ha pasado también a establecerse la preocupación por los problemas originados en la atmósfera como lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono y efecto invernadero (Callejo and Jimeno, 1998). La ganadería está considerada como el mayor contribuyente a la contaminación atmosférica.

Durante el almacenamiento, la materia orgánica es descompuesta en amoníaco, compuestos volátiles, dióxido de carbono y metano susceptibles de alterar las características del aire

- **Dióxido de carbono (CO_2)**

Es un gas formado por la oxidación de materia orgánica. La producción de CO_2 en ganadería, deriva principalmente de la respiración animal y de los subproductos de su metabolismo. Su contribución al deterioro del medio ambiente es poco significativa respecto a la de los motores de combustión, industria, etc. (Callejo and Jimeno, 1998). Su contribución al efecto invernadero por absorber las radiaciones infrarrojas emitidas desde la tierra es del 50%, el otro 50% se debe al metano, óxidos de nitrógeno y CFC.

- **Metano (CH_4)**

Se produce principalmente por la descomposición bacteriana de la materia orgánica en condiciones anaerobias. La evolución de los niveles de este gas en la atmósfera ha sufrido un aumento exponencial en los últimos años. El metano expedido a la atmósfera no se acumula, una parte es reabsorbida por el suelo y la otra, de mayor importancia, es oxidada en el aire. La destrucción del metano por las bacterias metanotróficas del suelo no es

nada despreciable (del orden de 15 a 30 millones de toneladas anuales), disminuye al aumentar la humedad y la concentración nitrogenada del suelo. En Cantabria, la mayor parte de las emisiones agrícolas de gases de efecto invernadero proceden de la actividad ganadera, sobre todo de la fermentación entérica (vacuno) y del manejo del estiércol. Según el trabajo del Ministerio de Agricultura (2003) las emisiones correspondientes a la actividad agrícola en Cantabria durante el año 2003 fueron las siguientes: Las emisiones totales de metano en Cantabria suponen 16.565 toneladas (1,87% del total nacional), repartidos de la siguiente forma (Consejería de desarrollo rural, 2014)

- Metano procedente de la quema de residuos: 6 toneladas
- Metano procedente de la fermentación entérica: 14.939 toneladas
- Metano procedente del manejo del estiércol: 1.620 toneladas

El metano interviene en diversos aspectos y reacciones de gran importancia para la atmósfera: en la troposfera participa en el calentamiento de la tierra y puede aumentar la concentración de ozono; por el contrario, en la estratosfera contribuye a la destrucción de la capa de ozono (Batló I Colominas, 1993). El metano se oxida en la atmósfera dando lugar a monóxido de carbono (CO), el cual, mediante una nueva oxidación, pasará a dar dióxido de carbono. Por lo tanto, la contribución del metano al “efecto invernadero” es doble: directamente, por absorber las radiaciones infrarrojas; indirectamente, al transformarse en CO₂.

- **Amoniaco**

Las pérdidas de nitrógeno como emisiones de amoníaco están influenciadas por las condiciones climatológicas y el sistema de distribución (Salcedo, 2009a). La volatilización sucede cuando la concentración de amoníaco en la superficie es superior a la concentración de equilibrio con la de amoníaco en el aire. En caso contrario, hay deposición. La

volatilización de amoníaco a partir de la orina es muy superior al del excremento sólido o ambas mezcladas. Estas pérdidas se producen en la propia estabulación, en la balsa de almacenamiento (Bertoncini, 2000; Martínez-Suller, 2007) y en el campo durante su aplicación con pérdidas de hasta el 20% del nitrógeno amoniacal (Irañeta et al., 1999). La inyección en el suelo del purín reduce significativamente las pérdidas de su aplicación. Este hecho además de disminuir el valor fertilizante de los purines provoca el enriquecimiento de la atmósfera en amoníaco que es el principal gas responsable de la acidificación de la atmósfera y mediante la lluvia de los suelos y aguas (Paricio and Prats, 1995). El estiércol digerido, debido al proceso de amonificación, normalmente, tiene una cantidad de nitrógeno amoniacal ligeramente mayor que el no digerido. Por tanto, el almacenamiento al aire del estiércol digerido puede causar mayores emisiones de amoníaco que el almacenamiento al aire del estiércol no digerido.

- **Compuestos volátiles**

Los compuestos volátiles responsables de los olores derivan principalmente de los procesos de degradación biológica de las sustancias contenidas en los excrementos. Si las condiciones en que se realizan estas transformaciones son anaerobias, los compuestos volátiles generados resultan más desagradables al olfato.

Los gases producidos por estas reacciones son muy diversos en cuanto a la familia química (hay orgánicos e inorgánicos) y a la cantidad formada. El olor será consecuencia de la mezcla de todos ellos y cuya composición o relación volumétrica puede alterar definitivamente la característica odorífera. Así, la individualización química de los principales compuestos volátiles responsables no es suficiente para dar una información fiable sobre el efecto olfativo de la combinación. Los gases normalmente presentes, son

el amoníaco, el sulfuro de hidrógeno (H_2S), de conocidas propiedades aromáticas, las aminas y amidas. Sus efectos son de carácter local, porque cuando son transportados por el medio ambiente a grandes distancias sufren una importante dilución y su percepción es menor (Daudén, 2001)

Composición de los residuos de ganado vacuno en Cantabria

En el capítulo dedicado a la “Caracterización del purín del vacuno lechero en Cantabria” del libro de Salcedo Diaz (2011) se presentan los resultados del trabajo de investigación realizado en 13 explotaciones ganaderas de Cantabria, 9 de las cuales tenían un sistema de producción intensivo (alimentación al 50% de forraje ensilado y concentrado), mientras que las 4 restantes utilizaban un sistema productivo semiintensivo (65% de forraje ensilado y 35% de concentrados). El número de muestras tomadas y analizadas de cada explotación de cada explotación fue de aproximadamente 300.

En la Tabla 1-6 se presentan los valores medio de las características de los sistemas de almacenamiento de las deyecciones ganaderas de las explotaciones estudiadas intensivas, semiintensivas y del total de explotaciones estudiadas (Salcedo Diaz, 2011)

Tabla 1-6 Valores medios características sistemas almacenamiento de las deyecciones ganaderas explotaciones estudiadas (Salcedo Diaz, 2011)

<i>Sistema</i>	<i>Balsa m³</i>	<i>Balsa m³ UGM⁻¹</i>	<i>Cubierta %</i>	<i>Max almacen meses</i>
Intensivo	742±537	4,90±2,80	24	2,94
Semiintensivo	342±298	3,60±2,80	33	2,53
Conjunto	597±500	4,52±3,20	27	2,79

Se observa que el tiempo máximo de almacenamiento resultado de dividir la capacidad de la balsa por la producción diaria es inferior a los cuatro

meses demandados como estándar, además la parte cubierta para evitar la dilución por agua de lluvia es pequeña, como máximo un 33% cuando se tienen en cuenta sólo las semiintensivas. De las desviaciones estándar se deduce la gran variabilidad que hay en el tamaño de las balsas dentro de un mismo tipo de sistema y del intensivo al semiintensivo.

En la Tabla 1-7 se presentan los resultados de cada una de las 13 explotaciones estudiadas en 24 muestreos (Salcedo Diaz, 2011) Todos los datos están dados en % en masa.

Tabla 1-7 Valor medio de los parámetros determinados para cada una de las 13 explotaciones estudiadas (Salcedo Diaz, 2011)

Explo.	Sistema	pH	CE	MS	Cen	MO	N _t	NH ₄	NH ₄ /N _t	P
1	S	6.95	19.7	8.15	23.2	75.5	0.39	0.20	50.02	0.92
2	I	7.53	16.2	15.8	41.5	59.3	0.45	0.17	38.09	0.57
3	S	7.25	10.9	12.8	39.0	61.7	0.35	0.10	29.69	0.79
4	I	6.95	15.0	9.10	20.0	80.0	0.31	0.12	39.49	0.69
5	S	6.95	11.0	10.6	25.9	74.0	0.38	0.12	32.38	0.66
6	I	7.12	13.9	11.4	19.7	79.3	0.42	0.12	28.50	0.68
7	I	7.06	17.7	14.0	42.4	59.2	0.47	0.20	42.91	0.51
8	I	7.00	17.8	12.7	22.1	79.6	0.35	0.14	40.33	0.50
9	I	7.15	15.6	10.6	17.1	82.3	0.38	0.15	39.21	0.56
10	I	7.01	20.0	8.87	28.7	71.3	0.40	0.20	50.57	0.95
11	I	6.89	19.6	8.40	23.8	87.0	0.41	0.19	47.34	0.91
12	S	6.85	13.7	9.54	22.0	78.0	0.35	0.12	33.30	0.59
13	I	6.92	16.4	6.32	24.5	74.7	0.28	0.13	46.33	0.81
Explotación		***	***	***	***	***	***	***	***	***
Sistema		NS	***	NS	NS	NS	NS	**	*	NS

CE: conductividad eléctrica mS cm⁻¹; MS: materia seca, %; Cen: cenizas, %; MO: materia orgánica, %; N_t: N total; NH₄: N amonio, %; NH₄/N_t: % N amonio sobre el N total; P: fósforo, % sobre materia seca; S: semiintensiva; I: intensiva; * P<0.05; ** P<0.01; *** P<0.001; NS: no significativo

En la Tabla 1-8 se presentan los valores medios de los parámetros estudiadas para cada uno de los sistemas de explotación, intensivo, semiintensivo y al conjunto de ambos.

Tabla 1-8 Valor medio de los parámetros determinados para el conjunto de datos, explotaciones intensivas y semiintensivas. (24 muestreos) (Salcedo Díaz, 2011)

	pH	CE	MS	Cen	MO	N _t	NH ₄	NH ₄ /N _t	P
Media conjunto	7.05	16.01	10.6	26.9	74.0	0.38	0.15	39.8	0.70
N	299	299	299	299	299	299	295	299	286
Std.	0.18	3.03	2.68	8.55	8.88	0.05	0.04	7.42	0.16
Máximo	7.53	20.0	15.8	42.4	87.0	0.47	0.20	50.5	0.95
Mínimo	6.85	10.9	6.32	17.1	59.2	0.28	0.10	28.5	0.50
Media intensivo	7.07	16.9	10.8	26.7	74.7	0.39	0.16	41.4	0.69
N	207	207	207	207	207	207	205	207	198
Std.	0.19	2.03	3.03	9.30	9.82	0.06	0.03	6.45	0.17
Máximo	7.53	20.0	15.8	42.4	87.0	0.47	0.20	50.5	0.95
Mínimo	6.89	13.9	6.32	17.1	59.2	0.28	0.12	28.5	0.50
Media semiintensivo	7.00	13.8	10.2	27.6	72.3	0.37	0.13	36.3	0.74
N	92	92	92	92	92	92	90	92	88
Std.	0.18	4.12	1.99	7.82	7.26	0.02	0.04	9.24	0.15
Máximo	7.25	19.7	12.8	39.0	78.0	0.39	0.20	50.0	0.92
Mínimo	6.85	10.9	8.15	22.0	61.7	0.35	0.10	29.6	0.59

CE: conductividad eléctrica mS cm⁻¹; MS: materia seca, %; Cen: cenizas, %; MO: materia orgánica, %; N_t: N total; NH₄: N amonio, %; NH₄/N_t: % N amoniacal sobre el N total; P: fósforo, % sobre materia seca; Std: desviación estándar

El pH medio del conjunto de las muestras, está en 7,05 y tiene pequeñas oscilaciones, sin diferencias significativas entre los dos tipos de sistemas de explotación. Respecto a este parámetro todas las muestras serían adecuadas para su tratamiento mediante digestión anaerobia. En el parámetro de conductividad eléctrica sí que hay diferencias entre los valores medios correspondientes a los dos tipos de sistemas 16,9 y 13,8 mS cm⁻¹ para explotaciones intensivas y semiintensivas, respectivamente. Las diferencias fueron mayores en los valores mínimos encontrados, siendo los máximos semejantes para ambos sistemas. En el contenido en materia seca los valores medios encontrados fueron bastante semejantes con 108 y 102 g MS kg⁻¹ de purín para las muestras de sistemas intensivo y semiintensivo, respectivamente. El contenido en materia orgánica como % de la MS presentó fue 2,4 puntos mayor para las muestras de los sistemas intensivos, con unos valores medios del 74,7 y 72,3 % del de MS para el purín de las explotaciones intensivas y semiintensivas, respectivamente. El contenido medio en N_{total} fue de 3,9 y 3,7 g NKT kg⁻¹ de purín para las granjas con

sistemas intensivos y semiintensivos, respectivamente. No hubo una diferencia significativa para este parámetro entre ambos tipos de sistemas de explotación, lo que indicaba que el aporte de proteínas era similar en ambos tipos. El porcentaje del N_{total} que se encontraba en forma amoniacal fue superior en las muestras de las granjas con sistema intensivo que en las que utilizaban el semiintensivo con un 41,4 y 36,3 %, respectivamente. Por último respecto al P_{total} las explotaciones intensivas y semiintensivas tuvieron un valor medio de 745 y 755 mg P_t kg^{-1} de purín, respectivamente. Del conjunto de los datos de todos los parámetros determinados se deduce que no hay un exceso de nutrientes en las deyecciones de las explotaciones intensivas respecto a lo encontrado en las semiintensivas.

Para una comparación de la composición de los purines de vacuno en Cantabria con muestras de otros países europeos se presentan los resultados de la Tabla 1-8. Sobre valores medios, máximo y mínimo con desviaciones estándar de muestras de explotaciones en Italia e Irlanda. En la que se aprecian menor contenido en materia seca que los valores encontrados en Cantabria. Concentraciones de N_{total} similares, mientras que el fósforo uno de los valores fue muy superior al otro determinado y lo mismo puede decirse con respecto a los valores determinados para los purines de las explotaciones de Cantabria.

Tabla 1-9 Valores medio, máximo, mínimo y desviación estándar de muestras de purín en distintos países de Europa (Salcedo Diaz, 2011)

	Pais	pH	CE	MS	Nt	NH ₄	NH ₄ /Nt	pH
Media	Italia	7.5	13.3	-	3.52	1.64	47	-
Std	(Lodi)*	0.3	1.77	-	0.41	0.28	-	-
Máximo		7.9	16.8	-	4.11	1.86	-	-
Mínimo		6.9	9.42	-	2.84	0.98	-	-
Media	Italia	7.5	-	8.9	3.72	1.46	40	-
Std	(Brescia)*	0.4	-	3.41%	1.14	0.46	-	-
Máximo		8.1	-	16.2%	7.32	2.50	-	-
Mínimo		6.6	-	1.6%	0.73	0.28	-	-
Media	Irlanda	7.3	14.3	6.3	3.43	-	-	0.56
Std	(Wexford)*	0.2	4.85	2.1%	1.40	-	-	0.25
Máximo		7.8	23.3	9.7%	7.03	-	-	1.13
Mínimo		6.8	4.04	0.6%	0.36	-	-	0.04
Media	Italia	7.3	11.7	-	2.54	1.12	42	1.38
Std	(Milán)**	0.4	2.65	-	1.05	0.59	-	0.66
Máximo		7.9	16.8	-	4.11	1.86	-	2.54
Mínimo		6.2	7.34	-	0.94	0.26	-	0.44

*: Martínez-Suller, 2007; **: Provolo y Martínez-Suller 2007; CE: conductividad eléctrica, mS cm⁻¹; MS: materia seca, %; Nt: nitrógeno total, kg m⁻³; NH₄: amonio, kg m⁻³; Std: desviación estándar

En la Tabla 1-9 se presentan los resultados presentados por Báez-Bernal et al. (2015) de la composición media de purines de vacuno empleados entre los años 2005-2012 como fertilizante en el Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo (CIAM). Los resultados mostrados de los valores medios fueron para todos los parámetros inferiores a los determinado para los purines de Cantabria.

Tabla 1-10 Composición química media de los purines de vacuno aplicados en el experimento. (Báez-Bernal et al., 2015)

Componente	medio	máximo	mínimo
MS (%)	7,7	9,6	5,0
pH	8,5	8,7	8,0
MO(g kg ⁻¹ MS)	784	960	699
N(g kg ⁻¹ MS)	41,4	54,2	33,1
P(g kg ⁻¹ MS)	8,4	10,5	4,0
K(g kg ⁻¹ MS)	47,6	65	35,4
Ca(gkg ⁻¹ MS)	19,5	26,8	10,7
Mg(g kg ⁻¹ MS)	5,6	6,9	4,6
Na(g kg ⁻¹ MS)	5,2	8,5	3,3

Gestión de los purines de ganado vacuno.

La gestión de los purines debe seguir los principios básicos de la gestión de residuos:

- Reducción en origen, mediante una optimización de las prácticas ganaderas.
- Reducción de caudales: los purines presentan en general contenidos en agua elevados, la intercepción de aguas pluviales y de escorrentía, así como una utilización justa del agua en las tareas de limpieza, producirá un ahorro para la empresa generadora en transporte, etc.
- Medidas de reducción de componentes como nitrógeno, fósforo, metales, modificando las dietas del ganado.
- Procesos adecuados de almacenamiento para valorizar los residuos ganaderos y minimizar la contaminación ambiental y permitir conseguir un desarrollo sostenible.
- Aplicación de proceso de digestión anaerobia, para estabilizar los residuos, obtener energía renovable, reducir la emisión de gases de efecto invernadero y obtener un fertilizante con mayor valor agronómico.
- Utilización agrícola del purín, el cual implica conocimientos de los factores de uso y del terreno donde van a ser implicados y cumplimiento de la normativa vigente (Real Decreto 261/1996). En un plan de aplicación se deberá conocer una serie tanto la dosis, momento y forma de la aplicación y legislación ambiental

Suero de quesería

El suero de quesería es un residuo generado en la elaboración del queso. Según el código alimentario se puede definir el queso como el producto fresco madurado, sólido o semisólido, obtenido por cualquiera de estos sistemas:

1. Coagulación de la leche, leche desnatada, leche parcialmente desnatada, nata de suero o mazada, solos o en combinación, gracias a la acción del cuajo o de otros agentes coagulantes apropiados y por eliminación parcial del lactosuero resultante de esta coagulación.
2. Por el empleo de técnicas de fabricación que conllevan la coagulación de la leche y/o de materia de procedencia láctea, de manera que se obtiene un producto acabado con las mismas características físicas, químicas y organolépticas esenciales que el producto definido en el párrafo anterior.

Además de la leche o productos básicos lácteos, se utilizan para su fabricación los cultivos de levaduras o bacterias lácticas, cuajo, ácido o enzimas coagulantes, sal y aditivos autorizados según el tipo de queso y según la legislación de cada país.

La elaboración del queso incluye tres etapas fundamentales, que se muestran en la Figura 1:10.

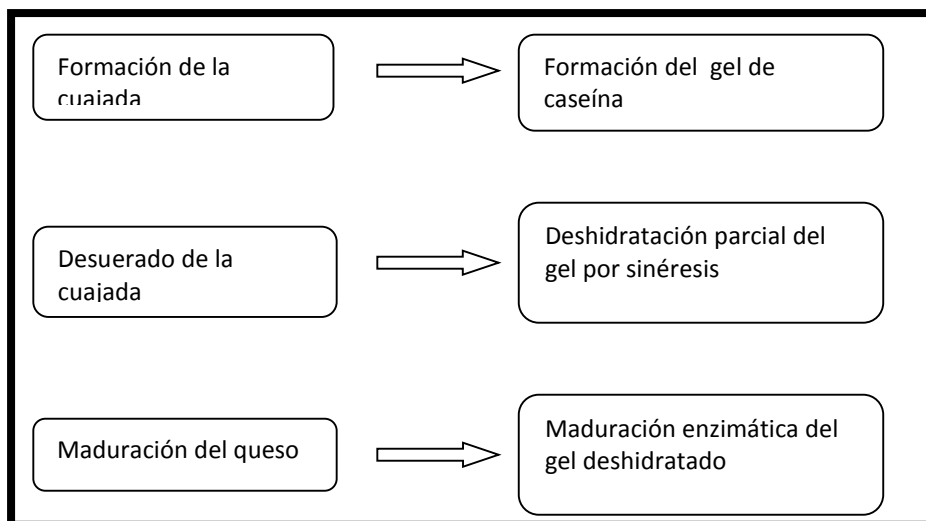


Figura 1:10 Las tres etapas fundamentales de la elaboración del queso (Romero del Castillo and Mestres Lagarriga, 2004)

1. Formación de la cuajada

El proceso principal que da origen a la formación de la cuajada es la coagulación, es decir, la conversión de la leche líquida en un gel denominado gel de caseína. La fabricación del queso es un proceso en el cual la caseína y la grasa de la leche se concentran de seis a doce veces dependiendo de la variedad. La formación de la cuajada se debe a una coagulación ácida e isoelectrónica de la caseína y/o una coagulación enzimática. Posteriormente se produce el fenómeno de la sinéresis que implica la retracción del coágulo y la separación del suero.

En la práctica, las cuajadas de casi todos los tipos de quesos pueden considerarse intermediarias, con variantes que se aproximan en mayor o menor grado a uno u otro de los extremos.

2. Desuerado de la cuajada

El desuerado afecta al 95% del agua originaria de la leche y sencillamente, es el fenómeno que representa la separación más o menos rápida del gel en dos partes, la parte líquida de dispersión (lactosuero) y la parte sólida constituida de la cuajada.

A este fenómeno de contracción del coágulo y pérdida de suero, que ocurre cuando la cuajada se corta y agita, se denomina sinéresis. Es una continuación de la agregación de la caseína y parece ser que las variables que aceleran la formación de la cuajada también aceleran la sinéresis. Un aumento en el contenido en proteínas de la leche disminuye la velocidad de pérdida de suero, pero favorece el desarrollo de la cuajada rígida. También es conocido el efecto de la grasa sobre la velocidad de la sinéresis, ya que a mayor concentración de grasa en la leche, ésta ocupará un mayor espacio en la cuajada favoreciendo la expulsión del suero.

3. Maduración del queso

Esta es la última fase de elaboración de queso e independientemente de la composición de la materia prima y del procedimiento de la elaboración del queso, no cabe duda que el proceso de maduración contribuye de forma notable en las características de aroma y sabor típicas de cada variedad.

La maduración de un queso está gobernada por diferentes factores como el pH, la humedad, la temperatura de maduración, el cuajo, las enzimas nativas y la flora microbiana natural añadida intencionadamente a la leche o contaminante de la cuajada y queso. En la maduración domina, principalmente la hidrólisis de los componentes mayoritarios de la leche: lactosa, triglicéridos y caseínas. Estos procesos se llevan a cabo por la acción de las enzimas de los microorganismos a través de organismos glicolíticos, lipolíticos y proteolíticos, y en menor medida por la acción de enzimas presentes en la leche y por el cuajo residual.

Caracterización del suero de quesería

El suero de quesería, o lactosuero, se define como el líquido resultante de la coagulación de la leche en la fabricación del queso tras la separación de la caseína y de la grasa. El suero de quesería tiene un 5-7% de sólidos totales,

representa del 80 al 90% del volumen total de la leche de vaca y contiene alrededor del 50% de los nutrientes de la leche original.

El lactosuero es un subproducto obtenido en la fabricación del queso a partir de la leche. Su composición varía con la calidad de la leche utilizada y con el tipo de queso a fabricar. Dependiendo del tipo de coagulación empleada el contenido en calcio y otras sustancias empleadas también varían.

Dichos lactosueros se pueden clasificar en sueros ácidos y dulces según la clase de precipitación de la caseína utilizada. El suero ácido procede de la coagulación láctica de la caseína, mientras que el suero dulce se produce en la coagulación enzimática. Los sueros ácidos tienen mayor contenido en cenizas y menor contenido de lactosa que los sueros dulces, su utilización en alimentación está más limitada precisamente debido a su sabor ácido y su alto contenido de sales.

Tabla 1-11 Composición del suero dulce y ácido (%) (Franchi, 2010)

COMPONENTES	SUERO DULCE	SUERO ÁCIDO
Sólidos totales	6,4	6,5
Agua	93,6	93,5
Grasa	0,05-0,37	0,8-1,0
Proteína	0,6-1,0	0,6-0,8
Lactosa	4,6-5,2	4,4-4,6
Minerales	0,5	0,8
Calcio	0,043	0,12
Fósforo	0,040	0,065
Sodio	0,05	0,05
Potasio	0,16	0,16
Cloro	0,11	0,11
Ácido láctico	0,05	0,4

La composición del suero varía de acuerdo con el proceso industrial escogido para su producción, pero habitualmente puede ser definido como se observa en la Tabla 1-11, que representa la composición media de los dos tipos de suero, dulces y ácidos.

Si se procede a una centrifugación del suero, el contenido en grasa dado en la tabla anterior queda reducido al 0,03-0,05% lo que hace que pase a tener un contenido muy bajo en vitaminas liposolubles (A, D y E). El suero también es rico en vitaminas del grupo B (tiamina, ácido pantoténico, riboflavina, ácido nicotínico y cobalamina) y ácido ascórbico. La distribución porcentual de proteínas totales en el suero puede expresarse como: β -Lg (55-65%), α -Lg (15-25%), Ig (10-15%) BSA (5-6%), fracción proteosapeptona (10-20%), péptidos resultantes de la acción de la plasmina (<0,5%) y un residuo variable de β -caseína (1-2%). Las proteínas del suero lácteo tienen un alto valor nutricional, debido especialmente a la presencia de aminoácidos azufrados y de lisina. (Carvalho et al., 2013)

La producción del suero es aproximadamente unas nueve veces la cantidad de queso producida, suponiendo un volumen igual al 85% del volumen inicial de la leche procesada.

El suero de queso representa un gran problema ambiental debido al alto volumen producido y a su elevado contenido en materia orgánica, 30.000 a 50.000 mg DBO L⁻¹ y 60.000 a 80.000 mg DQO L⁻¹

Producción de queso y suero en Cantabria

La distribución de queserías en Cantabria, está bastante atomizada, como se observa en la Figura 1:11.

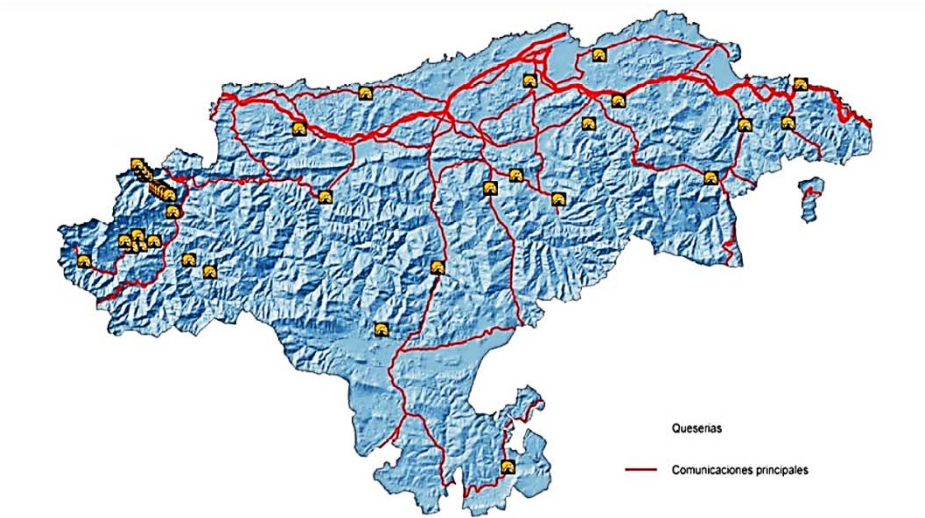


Figura 1:11 Localización de las Queserías en Cantabria (Villar, 2005)

En la Tabla 1-12 se presentan los resultados de producción de queso y suero diarios en las queserías que generan suero. De esta manera se puede estimar una producción diaria en Cantabria de 9.618 kg de queso, es decir, 2.310 toneladas de queso anuales

Tabla 1-12 Producción total de queso y suero en Cantabria (Villar, 2005)

	Nº QUESERÍAS	MIN kg día ⁻¹	MAX kg día ⁻¹	SUMA kg día ⁻¹	MEDIA kg día ⁻¹	DESVIACIÓN TÍPICA kg día ⁻¹
QUESO	43	2	1.860	9.618	223	405
SUERO	43	12	13.500	65.118	1.514	2.755

La producción diaria de suero es de 65.118 litros, esto es, 15.600 toneladas de suero al año. La Tabla 1-13 refleja la estructura productiva del suero del sector quesero en Cantabria.

Tabla 1-13 Producción total diaria de suero en Cantabria (Villar, 2005)

Producción suero L día⁻¹	Nº queserías	% de las queserías	Producción de suero L día⁻¹
<500	27	62,8	5.066
500-1.000	5	11,6	3.486
1000-10.000	10	23,3	43.066
>10.000	1	2,3	13,5
<u>TOTAL</u>	43	100	65.118

Se trata de una producción atomizada, caracterizada por una mayoría de queserías pequeñas, donde se generan menos de 500 litros diarios de suero, de forma que el 63% de las queserías producen sólo el 13% de suero de la región, mientras que sólo 11 queserías producen el 87% restante.

La composición del suero varía en función del tipo de leche empleado (vaca, cabra, oveja o mezcla de dos o de las tres clases), de la estación del año y del proceso tecnológico aplicado a la fabricación del queso.

Actualmente se elaboran unas 10 variedades de queso diferentes que generan suero. En las 43 queserías (30%) se elabora más de un tipo de queso diferente, hasta 4 tipos de queso en alguna de ellas, por lo tanto, se produce un suero de origen y características variado dentro de cada quesería, resultando por tanto una producción variada de suero en el conjunto de la Comunidad Autónoma

Tabla 1-14 Volumen de suero generado en Cantabria en función del tipo de coagulación (Villar, 2005)

TIPO DE SUERO GENERADO	Nº QUESERÍAS DONDE SE PRODUCEN	PRODUCCIÓN (l día ⁻¹)
Coagulación con cuajo (sin fermentos)	9	13.630
Coagulación láctica	2	130
Coagulación mixta (cuajo y fermentos)	41	51.358
Producción total	--	65.118

A la hora del manejo del suero, tanto el tipo de suero como la presencia de fermentos en el mismo son factores a tener en cuenta; esto es debido a que van a determinar su posterior evolución y, por tanto, sus propiedades y su capacidad de conservación.

El suero ácido, y el suero dulce con fermentos, son más estables que el suero dulce procedente de la coagulación enzimática, incluso conservados a temperatura ambiente, pues en pocas horas la lactosa es convertida en ácido láctico por los fermentos lácticos presentes, dando lugar a un producto fermentado. En el caso del suero de coagulación enzimática, al carecer de fermentos, su conservación es más problemática y, sin un manejo higiénico, puede haber un desarrollo de microorganismos indeseables y una mayor pérdida de valor nutritivo (Villar, 2005)

Recuperación de los compuestos del lactosuero

Existen varios métodos para llevar a cabo la recuperación de los compuestos proteicos del lactosuero.

- ✓ Desmineralización, entre las que destacan Electrodialisis y Ósmosis Inversa.

- ✓ Concentración y Deshidratación del lactosuero.
- ✓ Desproteinización, destacando los métodos de Gel Filtración y Ultrafiltración.
- ✓ Extracción de la lactosa.
- ✓ Producción de levaduras.
- ✓ Fermentación del lactosuero. Existen dos tipos: Láctica y Alcohólica.

Las principales aplicaciones industriales del suero son la producción de concentrados de proteínas de suero (WPC), lactosa y otros productos para su utilización bien en la alimentación humana como ingredientes en diferentes preparados (bebidas, bollería, helados, productos lácteos, derivados de pescado y cárnicos, etc.) O bien en la alimentación animal (ganado y animales de compañía)

Gestión del suero en las queserías de Cantabria

Respecto a la gestión actual del suero de la Tabla 1-15 se deduce que 19 de las 43 queserías (cerca del 45%) no tienen gestionado el suero adecuadamente. Así pues, a fecha del estudio 24 queserías (el 55% del total) gestionan correctamente el suero. El destino más frecuente en estas queserías es la alimentación animal (en el 96% de los casos), habiéndose constatado su uso con excelentes resultados en la alimentación de cerdos, vacas y terneros, cabras, ovejas, caballos e incluso gallinas

Tabla 1-15 *Gestión del suero en las queserías de Cantabria (Villar, 2005)*

Gestión actual del suero	Nº queserías	% queserías	Valoración Gestión
Entrega a granjas animales			
Porcino, Vacuno	2		
Otras	2	9,3	
Total	4		
Gestión interna	19	44,2	No adecuada

Respecto al volumen de suero gestionado, los resultados indican que el 42,6% del suero (27.749 litros/día) se gestiona adecuadamente, destinándose 23.549 litros diarios (85% del suero gestionado) a la alimentación de animales.

De las 43 queserías encuestadas sólo una de ellas entrega el suero a una empresa transformadora de suero, ubicada en el principado de Asturias, aunque el dinero que cobran por el suero no compensa los gastos de transporte. En Cantabria no existe ninguna empresa de este tipo.

Cabe destacar, asimismo, que ninguna de las queserías encuestadas saca un provecho económico del suero que genera.

Posibles soluciones a la gestión del suero

- ✓ Entrega a empresas transformadoras para el aprovechamiento de los componentes nutritivos del suero:
 - La distancia a las empresas de tratamiento de suero más cercanas, ubicadas en otras comunidades, hace esta alternativa muy poco rentable para las empresas receptoras.
 - El proyecto de instalación de una planta centralizada para el tratamiento tecnológico conjunto del suero para el aprovechamiento de sus constituyentes si bien es una salida muy interesante, la experiencia de Cantabria a lo largo de 20 años ha puesto de manifiesto que los sucesivos proyectos de instalación de equipos de tratamiento en la región han resultado inviables económicamente tanto por el escaso volumen de producción diaria de suero (alrededor de 65.000 litros) como por dispersión geográfica de las queserías. De hecho, no existe ninguna planta de tratamiento en la región.
- ✓ Producción de energía: el tratamiento del suero de forma conjunta con los purines y otros residuos ganaderos para la producción de energía se constituye como una alternativa interesante que, aunque no aprovecha

los constituyentes nutricionales de alta calidad contenidos en el suero, valoriza el residuo con recuperación energética y soluciona el problema medio ambiental del sector quesero.

- ✓ Tratamiento y gestión como residuo.
- ✓ Utilización del suero en alimentación animal:
 - Alimentación de ganado porcino: la utilización del suero para la alimentación de porcino constituye una salida cómoda y económica para el quesero y rentable para el ganadero de porcino. Alimentación de ganado vacuno: la alimentación del ganado vacuno con suero de leche constituye actualmente uno de los principales destinos del suero en nuestra región. El control y la organización de la recogida del suero hacia las explotaciones de leche y el asesoramiento del sector sobre los requisitos normativos y las condiciones técnicas necesarias para la incorporación del suero en la dieta podría ser otra línea de trabajo a tener en cuenta (Villar, 2005)

1.3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

La totalidad de los métodos analíticos empleados en esta tesis siguen los procedimientos descritos en APHA (1998) para controlar los parámetros característicos del proceso de digestión anaerobia.

Estos parámetros son: la temperatura (rango termófilo -35°C; rango mesófilo-55°C y rango psicrófilo); la carga orgánica y velocidad del carga orgánica (VCO), el TRH o tiempo hidráulico de residencia, el inóculo o fase de arranque de los reactores, el grado de mezcla de los sustratos e inóculo, los nutrientes, compuestos tóxicos, pH y alcalinidad así como los ácidos grasos volátiles y producción y composición del biogás.

Los métodos se enumeran a continuación:

pH: Se determina mediante un pH-metro Crison.

ALCALINIDAD: El método de alcalinidad utilizado fue el método Anderson donde la muestra se valora hasta un pH de 5,1 y de 3,5 determinando la AB (alcalinidad debida a los bicarbonatos) y AV (alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles). [ANEXO II](#)

DQO: Consiste en la oxidación de la muestra con dicromato potásico, en bloque de digestión con sistema de reflujo y posterior valoración del dicromato potásico con sulfato ferroso amónico. En esta tesis se analizará la DQO total, sobrenadante y filtrada. [ANEXO III](#)

ST y SV: Los sólidos totales se realizan mediante pesada en crisoles de porcelana y secado a 105°C hasta pesada constante. Su posterior volatilización a 550°C da como resultado los sólidos volátiles. [ANEXO IV](#)

SST y SSV: Se filtra una muestra bien mezclada por un filtro de fibra de vidrio sin ligante, y el residuo retenido en el mismo se seca a un peso constante a 103-105° C y una vez pesada la muestra por el filtro se introduce en la mufla a 550°C durante 2 horas. [ANEXO V](#)

NH₄⁺: La determinación del nitrógeno amoniacal se realiza sobre muestra filtrada con filtro de fibra de vidrio, mediante destilador por arrastre de

vapor y posterior valoración del destilado recogido en solución de ácido bórico. [ANEXO VI](#)

NKT: El nitrógeno total se determina mediante digestión de la muestra a 375°C en digestor Kjeldhal. Una vez mineralizado el nitrógeno orgánico, se determina el nitrógeno amoniacal como se describió anteriormente. [ANEXO VII](#)

Pt: La determinación del fósforo se realizó mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 410nm. [ANEXO VIII](#)

COMPOSICIÓN BIOGÁS: Se determinó mediante un cromatógrafo de gases, modelo HP, equipado con detector TCD. El gas portador fue el He, permitiendo la detección de N₂, CH₄, CO₂ y H₂S.

AGVs: Los ácidos grasos volátiles se determinaron por cromatografía de gases, en un cromatógrafo de Pekín Elmer Autosystem XL, con detector FID y columna empaquetada Technikroma. El gas portador fue el N₂ y los gases de llama fueron el H₂ y Aire sintético. Se detectaron ácidos grasos de 1 a 6 carbonos (de acético a hexanoico). [ANEXO IX](#)

1.4 LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

El **Capítulo 1** pretende dar una visión general de la problemática existente en torno a los residuos de ganado vacuno y suero de quesería de especial importancia en Cantabria, así como mostrar el régimen legislativo que regula las actividades relacionadas con estos residuos. Además se aportan los conocimientos necesarios sobre la digestión anaerobia para el aprovechamiento de estos sustratos así como los métodos analíticos que ayudan a controlar los parámetros característicos de este proceso. Finalmente se muestran los objetivos planteados en esta tesis como consecuencia de la problemática observada y descrita.

Debido a la heterogeneidad de los residuos de ganado vacuno se hace necesario estudiar ciertos pretratamientos aplicables a este tipo de residuo. De esta forma en el **Capítulo 2** el estiércol se separa mediante tamizado, centrifugación y coagulación-floculación de manera indistinta, estudiando el método más adecuado para la tecnología de digestión anaerobia seleccionada.

En el **Capítulo 3** se estudia el potencial metanogénico (BMP) en régimen mesófilo, tanto de los sustratos como de las mezclas de codigestión que van a ser tratadas en los reactores CSTR y UASB. Para conocer los factores que influyen en estos resultados se aplica un diseño de experimentos mediante el programa Statgraphics.

Una vez conocido el potencial de las mezclas, en los **Capítulos 4 y 5**, se estudian estas mezclas en continuo en los reactores CSTR y UASB, respectivamente. En el **Capítulo 4**, se estudia, en una primera fase, el porcentaje óptimo de mezcla de suero y FLT (fracción líquida tamizada) para la producción de biogás y en una segunda fase de operación, el TRH mínimo que asegura una estabilidad del sistema en el CSTR. En el **Capítulo**

5, se realiza el mismo estudio en el UASB, pero la mezcla se compone de suero y FLTFC (fracción líquida tamizada floculada centrifugada).

En el **Capítulo 6** se trata la fracción sólida obtenida en la separación sólido-líquido descrita en el capítulo 2, en un reactor de fase sólida seca a 55°C con percolado, variando las condiciones de recirculación del percolado. Por otro lado se realizan ensayos BMP a fin de determinar el porcentaje de potencial metanogénico del estiércol que puede obtenerse de la fracción sólida.

Finalmente en el **Capítulo 7** se realiza un postratamiento de la fracción líquida obtenida en el proceso de separación sólido-líquido llevado a cabo en el digestato procedente del CSTR, mediante precipitación de estruvita a dos pHs diferentes.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

APHA, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 ed.

Washington DC: American Public Health Association.

Báez-Bernal, M. et al, 2015. Fertilización de praderas con purines a largo plazo. *Afriga*, Volumen 114, pp. 114-128.

Batló I Colominas, M., 1993. Problemática atmosférica de los residuos ganaderos. En: AEDOS, ed. *Residuos Ganaderos*. Barcelona(España): Fundación "La Caixa".

Bertoncini, G., 2000. The approach of Lombardy Region to manure management and environmental protection. Technology transfer. *Proceedings of the 9th International Conference on the FAO ESCORENA Network on recycling of agricultural, municipal and industrial residues in agriculture*, 6-9 Septiembre.pp. 43-48.

BOC, 1997. *Código de Buenas Prácticas*. Cantabria: Boletín Oficial de Cantabria.

Callejo , A. and Jimeno, V., 1998. Problemas ambientales en las explotaciones ganaderas. *Mundo ganadero*, Volumen 98, pp. 32-40.

Cantabria, C. d. M. A. e., 2009. *Informe de sostenibilidad Ambiental: Plan Sectorial de Residuos del Sector Primario, Sanitario y Veterinario*, s.l.: s.n.

Cantabria, G. d. I. A. d. I. U. d., 1999. *Industria ganadera en Cantabria*, s.l.: Universidad de Cantabria.

Carballo, M., 1997. Medio Ambiente. Valorización del impacto ambiental de los residuos ganaderos en el medio acuático. *Porcino*, Volumen 41, pp. 29-35.

Carvalho, F., Prazeres, A. and Rivas, J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environmental* , Volumen 445-446, pp. 385-396.

- Castillón, P., 1993. Valoración agronómica de las deyecciones de los animales. En: AEDOS, ed. *Residuos ganaderos*. Barcelona(España): Fundación "La Caixa".
- Consejería de desarrollo rural, g. p. y. b., 2014. *Programa de Desarrollo Rural de Cantabria 2007-2013*, s.l.: s.n.
- Consejería de Ganadería, Pesca y Desarrollo Rural, 2013. *Informe de Sostenibilidad Ambiental del Programa de Desarrollo Rural 2014-2020*, s.l.: s.n.
- Consejería de Innovación, I. T. y. C., 2014. *Plan de Sostenibilidad Energética de Cantabria 2014-2020*. [En línea] Available at: http://www.cantabria.es/web/direccion-general-industria/detalle/-/journal_content/56_INSTANCE_DETALLE/16626/2534689 [Último acceso: 7 Agosto 2015].
- Daudén, A., 2001. Posibles riesgos sanitarios asociados a la aplicación agrícola. En: U. d. Lleida, ed. *Aplicación Agrícola de residuos orgánicos*. Lleida: s.n.
- España, 1996. *Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias*, s.l.: Boletín Oficial del Estado.
- España, 2000. *Real Decreto 9/2000, de 6 de octubre, de modificación del Real Decreto legislativo 1302/1986, de 28 de junio, de Evaluación de Impacto Ambiental*, s.l.: Boletín Oficial del Estado.
- España, 2007. *Ley 45/2007, de 13 de diciembre, para el desarrollo sostenible del medio rural*, s.l.: Boletín Oficial del Estado.
- España, 2009. *Real Decreto 949/2009, de 5 de junio, por el que se establecen las bases reguladoras de las subvenciones estatales para fomentar la aplicación de los procesos técnicos del Plan de Biodigestión de purines*, s.l.: Boletín Oficial del Estado.

- Field, J., Reneau, R., Kroontje, W. and Caldwell, J., 1985. Nutrient recoveries from plug-flow anaerobic digestion of poultry manure. *Agricultural Wastes*, Volumen 13, pp. 207-216.
- Franchi, O., 2010. *Suero de leche, propiedades y usos. Innovación en la industria láctea.* [En línea]
Available at: <https://es.scribd.com/doc/47261459/Suero-de-leche-propiedades-y-usos>
- ICANE, 2006. *Actividad Agraria. Datos generales*, s.l.: s.n.
- INE, 1993. *Anuario de Estadística Agraria*. s.l.:s.n.
- Irañeta, I. et al, 1999. *Purines de porcino:(I) Valor agronómico*. s.l.:Navarra Agraria.
- Kiely, G., 1999. *Ingeniería Ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. Madrid: McGraw Hill.
- Luste, S., 2011. *Anaerobic Digestion of Organic By-products from Meat-processing Industry*. Dissertations in Forestry and Natural Sciences ed. s.l.:Publications of the University of Eastern Finland.
- Martinez-Suller, L., 2007. Sviluppo di un'apparecchiatura di campo per la stima del contenuto in nutrienti degli effluenti d' allevamento. En: *Tesis doctoral*. Italia: Istituto d' Ingegneria Agraria, Facoltà di Agraria di Milano.
- Martinez-Suller, L., Salcedo, G., Mons, C. and Tejero, I., 2008b. Dairy cow manure separation pre-treatment to reduce manure application pollution risks:a whole-farm perspective. *Proceedings of the 13rd RAMIRAN International Conference:Potential for simple technology solutions in organic manure mangement*, 11-14 Junio.pp. 445-448.
- Mata-Alvarez, J., 2003. *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. London: IWA.

- Mata-Alvarez, J., Mace, S. and Llabrés, P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes . An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, Volumen 74, pp. 3-16.
- Ministerio de Agricultura, P. y. A., 2003. "Estimación de emisiones de gases efecto invernadero en la agricultura española". s.l.:s.n.
- Moral, R. et al, 2005a. Characterization of the organic matter pool in manures. *Bioresource Technology*, Volumen 96, pp. 153-158.
- Paricio, S. and Prats, I., 1995. Los residuos ganaderos y su incidencia en la atmósfera. En: M. Prensa, ed. *Zootecnia Bases de la producción animal.Tomo IV:Genética,Patología,Higiene y residuos animales*. Madrid(España): s.n.
- Pavlostathis, S. and Giraldo-Gómez, E., 1991. Kinetics of anaerobic-treatment-A critical review. *Critical reviews in Environmental Control*.
- Pomares, F. and Canet, R., 2001. Los residuos orgánicos utilizables en agricultura:origen, composición y características. En: *Aplicación Agrícola de residuos orgánicos*. Lleida: Universidad de Lleida.
- Prats, I. and Rosell, I., 1995. Los residuos ganaderos y su agresión al medio ambiente. En: *Zootecnia Bases de la producción animal.Tomo IV:Genética, Patología, Higiene y Residuos Animales*. Madrid: Ediciones Mundi Prensa.
- Provolo, G., 2005. Manure management practices in Lombardy(Italy). *Bioresource Technology*, Volumen 96, pp. 145-152.
- Romero del Castillo, R. and Mestres Lagarriga, J., 2004. *Productos lácteos: Tecnología*, s.l.: Universidad de Cataluña.
- Salcedo Diaz, G., 2011. *Minimización y aprovechamiento del purin en origen de las explotaciones lecheras en Cantabria*. s.l.:CIMA(Centro de Investigación del Medio Ambiente).
- Salcedo, G., 2009a. Interpretación del análisis de urea en leche. *Jornada Técnica.UGAM*.

- Salcedo, G., Martinez-Suller, L., Tejero, I. and Rico, C., 2008c. Composición química del purín en las explotaciones lecheras de Cantabria y su relación con la nutrición. *Cria y Salud*, Issue 20, pp. 36-42.
- Salcedo, G., Martinez-Suller, L., Tejero, I. and Rico, J., 2008d. Excreción y composición química de las heces en vacuno lechero: efectos del porcentaje de almidón incluido en la dieta. *Libro de Actas del I Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas (Ecoofarm-Expoaviga)*, 14-16 abril. pp. 149-158.
- Salcedo, G. et al, 2008b. Use of Net Carbohydrate and Protein System model to estimate phosphorus fecal excretion. *13th RAMIRAN International Conference*, pp. 449-452.
- Sangiorgi, F. and Provolo, G., 1997. Gestione dei reflui e ambiente. *Rivista di Suinicoltura*, Volumen 5, pp. 45-51.
- Sangiorgi, F. et al, 1996. Optimal use of animal slurries for input reduction and protection of the environment in sustainable agricultural systems (SWAMP). *Proceedings of the International Scientific Conference "Faculty of Agronomy and Agricultura Development of Slovakia"*, Abril. pp. 101-105.
- Turzo, P., 1998. *Experiencias de la Junta de Castilla y León en planes de gestión de residuos ganaderos. 4º curso de Ingeniería Ambiental. Aprovechamiento agronómico de residuos orgánicos*, s.l.: Universidad de Lérida.
- Van Kessel, J. and Reeves, J., 2000. On-farm quick test for estimating nitrogen in dairy manure. *Journal Dairy Science*, Volumen 83, pp. 1837-1844.
- Vervoort, R., Radcliffe, D., Cabrera, M. and Latimore, M., 1998. Nutrient losses in surface and subsurface flow pasture applied poultry litter and composed poultry litter. *Nutrient Cycling of Agroecosystems*, Volumen 50, pp. 287-290.
- Villar, A., 2005. *Situación y perspectivas del suero de quesería en Cantabria*, s.l.: s.n.

CAPITULO 2

***PRETRATAMIENTOS APLICADOS
AL ESTIÉRCOL ENTERO:
SEPARACIÓN SÓLIDO –LÍQUIDO***

ÍNDICE GENERAL

2 PRETRATAMIENTOS APLICADOS AL ESTIÉRCOL ENTERO:

SEPARACIÓN SÓLIDO –LÍQUIDO	71
2.1 INTRODUCCIÓN.....	79
2.2 PROCEDIMIENTO.....	84
2.3 SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL EE: CSTR.....	85
2.3.1 TAMIZADO	85
2.3.2 CENTRIFUGACIÓN.....	86
2.3.3 COMPARACIÓN ENTRE SEPARACIÓN MEDIANTE TAMIZADO Y CENTRIFUGADO	88
2.4 SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL EE: UASB.....	92
2.4.1 ENSAYO 1.....	94
2.4.2 ENSAYO 2.....	99
2.4.3 ENSAYO 3.....	103
2.4.4 ENSAYO 4.....	107
2.4.5 COMPARATIVA DE LA SEPARACIÓN Y PARÁMETROS ANALIZADOS (ST, SV, NKT Y P_t) EN LOS ENSAYOS.	112
2.5 SEPARACIÓN SÓLIDO- LÍQUIDO EN PLANTA PILOTO.....	119
2.5.1 ENSAYO 1 (Planta Piloto)	120
2.5.2 ENSAYO 2 (planta piloto)	125
2.5.3 COMPARATIVA DE LOS % DE SEPARACIÓN Y PARÁMETROS ANALIZADOS (ST, SV, NKT Y P_t) ENTRE LOS ENSAYOS A ESCALA LABORATORIO Y PLANTA PILOTO.	131
2.6 COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS BIBLIOGRÁFICOS	145
2.7 CONCLUSIONES	150
2.8 BIBLIOGRAFÍA	152

INDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el tamizado.....	85
Tabla 2-2 Resumen de la concentración y porcentajes de separación de ST, SV	86
Tabla 2-3 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el centrifugado	87
Tabla 2-4 Resumen de la concentración y porcentajes de separación de ST, SV en las fracciones obtenidas con el centrifugado.....	87
Tabla 2-5 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el tamizado en los ensayos	92
Tabla 2-6 Caracterización del EE, FLT y FST	93
Tabla 2-7 Masas (g) del FLT, FLTFC y FSTFC obtenidas en la floculación del ensayo	195
Tabla 2-8 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones en el ensayo 1 ...	95
Tabla 2-9 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de todas las fracciones obtenidas.....	96
Tabla 2-10 Concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1	96
Tabla 2-11 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P) en todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1	98
Tabla 2-12 Masas (g) del FLT, FLTFC y FSTFC obtenidas tras la floculación en el ensayo 2.....	100
Tabla 2-13 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones en el ensayo 2	100
Tabla 2-14 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas	100
Tabla 2-15 Concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) de las	101
Tabla 2-16 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P) en las fracciones obtenidas en el ensayo 2	102
Tabla 2-17 Masas (g) del FLT, FLTFC y FSTFC obtenidas tras la floculación-coagulación en el ensayo 3.....	104
Tabla 2-18 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 3.	104
Tabla 2-19 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas en el ensayo 3.....	104
Tabla 2-20 Concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 3	105
Tabla 2-21 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P) en todas las fracciones obtenidas en el ensayo 3	106

Tabla 2-22 Masas (g) del FLT, FLTFC y FSTFC obtenidas tras la floculación-coagulación en el ensayo 4	108
Tabla 2-23 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 4 ..	108
Tabla 2-24 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas en el ensayo 4.....	109
Tabla 2-25 Concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) de las fracciones	109
Tabla 2-26 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P) en las fracciones obtenidas en el ensayo 4.....	111
Tabla 2-27 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el tamizado en el ensayo 1(planta Piloto).....	120
Tabla 2-28 Caracterización del EE, FLT y FST obtenido tras el tamizado en el ensayo 1 (planta piloto).....	121
Tabla 2-29 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 1 (planta piloto).....	122
Tabla 2-30 Concentración de ST (g kg^{-1}) y SV (g kg^{-1}) de todas las fracciones	122
Tabla 2-31 Concentración de NKT (g kg^{-1}) y P (g kg^{-1}) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1 (planta piloto)	123
Tabla 2-32 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P_t) en todas las fracciones obtenidas en el.....	124
Tabla 2-33 Masa (g) de EE, FLT y FST tras el tamizado del EE realizado	125
Tabla 2-34 Caracterización del EE, FLT y FST obtenidos en el.....	126
Tabla 2-35 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 2 (planta piloto)	127
Tabla 2-36 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas con la floculación-coagulación de la FLT en el ensayo 2 (planta piloto)	128
Tabla 2-37 Concentración de NKT (g kg^{-1}) y P_t (g kg^{-1}) de las fracciones obtenidas con la floculación-coagulación de la FLT en el ensayo 2 (planta piloto)	128
Tabla 2-38 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P_t) en las fracciones obtenidas	130

INDICE DE FIGURAS

Figura 2:1 Porcentajes de separación en masa (g) obtenidos en el tamizado y centrifugación del EE	88
Figura 2:2 Porcentajes de ST de las fracciones obtenidas con el tamizado y centrifugación del EE	89
Figura 2:3 Porcentajes de SV de las fracciones obtenidas con el tamizado y centrifugación del EE	90
Figura 2:4 Procedimiento seguido en el ensayo 1	94
Figura 2:5 Procedimiento seguido en el ensayo 2.....	99
Figura 2:6 Procedimiento seguido en el ensayo 3.....	103
Figura 2:7 Procedimiento seguido en el ensayo 4.....	107
Figura 2:8 Separación de masa (%) de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos	112
Figura 2:9 Distribución en % de ST en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos	113
Figura 2:10 Distribución en % de SV en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos	114
Figura 2:11 Concentración de ST (g kg^{-1}) en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos.....	115
Figura 2:12 Concentración de SV (g kg^{-1}) en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos.....	115
Figura 2:13 Distribución en % de NKT en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos.....	117
Figura 2:14 Concentración NKT (g kg^{-1}) de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos.....	117
Figura 2:15 Distribución en % de P en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos	118
Figura 2:16 Concentración P (g kg^{-1}) de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos	119
Figura 2:17 Procedimiento seguido en el ensayo 1 (Planta Piloto).....	120

Figura 2:18 Procedimiento seguido en el ensayo 2 (planta piloto)	125
Figura 2:19 Separación de masa (%) de las fracciones obtenidas en los dos ensayos	131
Figura 2:20 Distribución en % de ST en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en planta piloto	132
Figura 2:21 Distribución en % de SV en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en planta piloto	133
Figura 2:22 Distribución en % de NKT en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en la planta piloto	134
Figura 2:23 Distribución en % de P en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en la planta piloto	135
Figura 2:24 Distribución en masa de las fracciones obtenidas con la separación sólido-liquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.....	136
Figura 2:25 Distribución en % ST de las fracciones obtenidas con la separación sólido- liquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio .	137
Figura 2:26 Distribución en % SV de las fracciones obtenidas con la separación sólido- liquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio .	137
Figura 2:27 Distribución en % NKT de las fracciones obtenidas con la separación sólido-liquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.....	138
Figura 2:28 Distribución en % Pt de las fracciones obtenidas con la separación sólido- liquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio .	138
Figura 2:29 Distribución en masa de las fracciones obtenidas con la separación sólido-liquido mediante coagulación- floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio	140
Figura 2:30 Distribución en % ST de las fracciones obtenidas con la separación sólido- liquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.....	141
Figura 2:31 Distribución en % SV de las fracciones obtenidas con la separación sólido- liquido mediante coagulación- floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.....	141

Figura 2:32 <i>Distribución en % NKT de las fracciones obtenidas con la separación sólido-liquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio</i>	142
Figura 2:33 <i>Distribución en % Pt de las fracciones obtenidas con la separación sólido-liquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.....</i>	143

2.1 INTRODUCCIÓN

La composición de los residuos ganaderos depende de las condiciones en las que se encuentran los animales en la estabulación. El estiércol del ganado vacuno que se extrae de la estabulación contiene además de las deyecciones sólidas y líquidas, restos de comida y cama (paja, arena, serrín, etc.). Muchos de estos sólidos son no biodegradables o su degradación tiene lugar de forma muy lenta. El estiércol puede ser arrastrado de forma mecánica o hidráulica hasta su depósito en el estercolero.

La separación de las fracciones líquida y sólida del estiércol es un proceso deseable a realizar ya que reduce el volumen del residuo a transportar y aumenta el rendimiento energético en los procesos de combustión. La mayoría de los reactores a gran escala que están funcionando en la actualidad reciben un purín con un contenido en sólidos totales entre el 8-12%. Esta elevada concentración de sólidos dificulta la operación de los diversos equipos de la instalación, principalmente problemas en el bombeo del fluido y acumulación de sólidos en el digestor. Cuando la fracción sólida separada presenta un contenido de ST y una relación SV/ST adecuada, presenta ventajas para la producción de compost o energía. Además el tamaño de los depósitos de almacenamiento, ahora sólo para la fracción sólida, se verán reducidos con el consiguiente ahorro en la instalación.

Cuando el estiércol es retirado por medios hidráulicos en vez de mecánicos, está más diluido y el tamizado se ve favorecido. Al ser un fluido más diluido, los sólidos finos y coloidales se separan de las fibras mayores que quedan retenidas y pasan a través del tamiz. De esta forma el líquido obtenido por arrastre hidráulico presenta un mayor contenido en SV en comparación con

el líquido resultante del tamizado si el arrastre en la estabulación fuera mecánico.

La separación de las fracciones líquida y sólida para este residuo es una operación conveniente en el proceso global de tratamiento. Se sugirió la separación de ambas fracciones con el objeto de obtener un sólido manejable a granel y un líquido bombeable sin problemas de incrustaciones ni obstrucciones por la alta presencia de sólidos. El material fibroso es como un complejo lignoproteínico con gran contenido en materia orgánica, tan resistente a la degradación que prácticamente se podía considerar estable. De esta forma eliminar la humedad y obtener este material fibroso permitiría apilarlo sin olores, insectos, ni problemas de contaminación pudiendo ser utilizado según los recursos disponibles.

Disminuir la humedad de la fracción sólida baja el coste del transporte y aumenta el rendimiento energético en los procesos de combustión de los sólidos contenidos en el estiércol. La fracción sólida separada presenta volúmenes menores y es más adecuada para la producción de compost y/o energía. La fracción sólida separada, rica en materia orgánica y nutrientes, puede ser aplicada al suelo cuando las plantas están en proceso de crecimiento, de tal forma que el estiércol pueda ser utilizado por las plantas en su crecimiento. En aquellos lugares donde el estiércol tiene que ser almacenado durante nueve meses, el tamaño de los recipientes que contienen el estiércol puede ser disminuido, reduciendo gastos. La fracción líquida, de mayor volumen y con un menor contenido en nutrientes, podría ser aplicada al suelo durante casi todo el año sin originar daños medioambientales. La fracción líquida presenta menor contenido en sólidos y generará menores niveles de olor cuando sea aplicado al suelo. Otros tratamientos podrían llevarse a cabo con más facilidad y después de su

digestión anaerobia incluso podría reutilizarse como agua de limpieza (Rico et al., 2007). Varios autores han estudiado diferentes pretratamientos y tecnologías para mejorar la digestión anaerobia del estiércol entero. Asinari Di San Marzano et al. (1981) plantearon el utilizar un estercolero controlado como reactor hidrolítico-acidogénico, en el cual fueran desarrollándose estas etapas del proceso anaerobio, pudiendo de esta forma separar la etapa metanogénica en otro digestor. Van Velsen (1979) determinó que la producción de gas durante la digestión anaerobia de estiércol porcino disminuía considerablemente por debajo de los 25°C, reduciéndose prácticamente a cero a 15° C. Por lo tanto el estercolero controlado no debiera funcionar a una temperatura superior a 25 °C. Por otra parte Sawyer and McCarty (1978) indicaron que funcionando con un pH inferior a 6,5, los microorganismos metanogénicos sufren una severa inhibición. Para el estiércol de vacuno Patni and Jui (1985) consideraron como mejor estrategia de tratamiento desarrollar la etapa hidrolítica-acidogénica en un sistema en Bath o discontinuo, desarrollándose posteriormente la etapa metanogénica mediante un proceso en continuo.

Para conseguir una fracción líquida con características óptimas para ser sometida a un tratamiento anaerobio en reactores de alta carga orgánica, el tratamiento físico-químico de coagulación-floculación, puede resultar muy eficaz, y combinado con la etapa hidrolítica-acidogénica que el estiércol sufriría en un estercolero controlado, permitiría obtener una fracción líquida con la DQO mayoritariamente en forma soluble y debida fundamentalmente a AGV apta para ser tratada en reactores anaerobios de alta carga (Rico, et al., 2012). Zhang and Westerman (1997) estudiaron la distribución de los tamaños de partícula en el estiércol, llegando a la conclusión de que la mayoría de los compuestos capaces de producir olores (carbohidratos, proteínas, grasas) y nutrientes (nitrógeno, fósforo)

presentes en la materia orgánica se encuentran en finas partículas. Si se quiere eliminar la generación de olores y reducir los niveles de nitrógeno y fósforo en las fracciones líquidas separadas, será necesario eliminar las partículas con tamaño menor a 0,25 mm. Debido a los bajos rendimientos que la sedimentación y el tamizado obtienen en la separación de las partículas finas del estiércol, resulta necesario el uso de reactivos químicos para eliminar los compuestos orgánicos y los nutrientes en la fracción líquida del estiércol. Los estudios realizados mostraron que se necesitaban procesos más sofisticados que el tamizado para obtener una separación adecuada de las fracciones sólida y líquida que se derive en una fracción sólida rica en materia orgánica y nutrientes y una fracción líquida cuya materia orgánica sea mayoritariamente soluble y biodegradable, lo cual favorezca su posterior tratamiento anaerobio.

Experimentos previos habían sido llevados a cabo por Burchman et al., (1997) y Mohri et al. (2000) sobre separadores mecánicos y depósitos de sedimentación. De forma adicional a esta separación mecánica de las fracciones sólida y líquida en los residuos ganaderos, sales de Fe^{3+} y Al^{3+} fueron empleadas conjuntamente con diversos polímeros para mejorar el rendimiento de separación de ambas fracciones.

Barrow et al. (1997) emplearon agua de limpieza simulada con los siguientes contenidos en sólidos de estiércol de vacuno lechero: 0,5%, 1,0% y 1,5%. Con este agua residual simulada probaron el efecto que distintos compuestos de Fe y Ca^{2+} tenían en la separación de Sólidos Totales (ST), Nitrógeno (N), Fósforo (P) y Potasio (K). Con una dosis de 278 mg FeCl L^{-1} , el coagulante más eficaz, se alcanzaron los siguientes porcentajes de eliminación: 89% para ST, 56% para N-NKT, 8% para P y 60% para K. Una dosis adicional de 358 mg CaO L^{-1} , (el reactivo más eficaz de Ca) alcanzó una eliminación adicional del 4% en ST y 3,9% en P, pero no mejoró la eliminación de N-NKT, ni de K.

McKenney (1998) empleó sulfato de aluminio como coagulante, seguido de sedimentación y paso por filtro prensa para mejorar la separación de las fracciones líquida y sólida. La principal dificultad que encontró fue el alto contenido en sólidos del fango (10-13%) que dificultaba la operación de las bombas. Tras varios cambios en el proceso, bombas y filtros la separación de sólidos alcanzó valores entre 71-78%. La separación de nutrientes fue del orden del 70% para el fósforo y 40% para el nitrógeno. Los altos costes de operación y los problemas frecuentes que ocurrían durante este proceso indicaron la no viabilidad del mismo.

2.2 PROCEDIMIENTO

El objetivo de este estudio fue determinar las condiciones más apropiadas para acondicionar de una forma óptima los sustratos que se estudiarán en sistemas en batch y reactores en continuo de baja (CSTR) y alta carga (UASB).

Para ello se utilizó una combinación de tres tecnologías de pretratamiento físico-químico ya mencionadas el capítulo 1: Tamizado, Centrifugado y Coagulación-Floculación.

En un primer estudio se evaluó la separación sólido-líquido del estiércol bruto a través de un pretratamiento físico por tamizado y por centrifugación para conocer la tecnología más adecuada para el posterior tratamiento del estiércol en un reactor de baja carga (CSTR).

En un segundo estudio se diseñaron cuatro experimentos a escala laboratorio en los que se aplicaron diferentes combinaciones de los pretratamientos físicos-químicos de coagulación-floculación, tamizado y centrifugación para acondicionar el estiércol para su tratamiento en un reactor de alta carga (UASB).

Se utilizó estiércol entero bruto y fresco procedente de una granja de ganado vacuno lechero ubicada en Loreda (Cantabria) y que se recogió en un bidón de 25 litros y fue transportado al laboratorio.

2.3 SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL EE: CSTR

Para llevar a cabo este primer estudio, se utilizó el EE recogido en la estabulación. Se utilizaron 2,0 litros de EE

2.3.1 TAMIZADO

La primera tecnología que se estudió fue el tamizado, realizando el siguiente procedimiento:

- Se realizó un estudio por triplicado, partiendo en cada caso de 300 gramos de EE aproximadamente.
- El EE se tamizó de forma manual y aplicando presión sobre un tamiz de luz de malla de 0,75 mm.
- Se obtuvieron dos fracciones: Fracción líquida tamizada (FLT) y fracción sólida tamizada (FST). En ellas se analizaron los ST, SV, NKT y P además de realizar un balance de masas.

En la Tabla 2-1 se muestran los resultados del balance de masas obtenido por tamizado:

Tabla 2-1 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el tamizado

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>
masa (g)	299,4	230,4	54,6
Separación (%)	100	80,7	19,3

Como se observa en la Tabla 2-1, tras hacer pasar el EE por un tamiz para su separación se obtuvieron los siguientes porcentajes en masa: un 80,7 de la FLT y un 19,3 de la FST.

Una vez obtenidas las fracciones líquida y sólida procedentes del EE se analizaron los ST y SV en ambas con el objeto de analizar la influencia del tamizado en la distribución de estos parámetros en las fracciones obtenidas con respecto al EE.

Tabla 2-2 Resumen de la concentración y porcentajes de separación de ST, SV en las fracciones obtenidas con el tamizado

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>
ST(g kg⁻¹)	103,3	67,6	252,7
SV(g kg⁻¹)	83,7	49,6	227,9
SV/ST	0,81	0,73	0,90
% ST	----	52,6	47,6
% SV	----	47,2	52,6

En la Tabla 2-2 se observa que las concentraciones de ST y SV de la FLT se redujeron hasta un valor de 67,6 y 49,6 g kg⁻¹ con respecto a la concentración del EE cuyos valores fueron de 103,3±16,5 y 83,7±14,9 g kg⁻¹, respectivamente.

Las concentraciones de ST y SV en la FST fueron bastante mayores que las correspondientes del EE, obteniéndose concentraciones de 252,7 y 227,9 g kg⁻¹, respectivamente.

Estas concentraciones en la FST fueron más elevadas debido a que la separación por tamizado conseguía retirar mucha humedad de la muestra.

La distribución de ST y SV se mantuvo bastante similar en las dos fracciones obtenidas. Así en la FLT se obtuvo un porcentaje de distribución de ST y SV de 52,6% y un 47,6%, respectivamente contenidos en el EE.

En la FST se obtuvieron porcentajes similares de ST y SV, con valores iguales de 47,2% y 52,6%.

2.3.2 CENTRIFUGACIÓN

La segunda tecnología que se estudió fue el centrifugado, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

- Se realizó de nuevo un estudio por triplicado, partiendo de una masa de 300 gramos de EE aproximadamente en cada caso.
- Ambas muestras se centrifugaron a 4000 r.p.m durante 5 minutos.
- Se separaron dos fracciones: Fracción líquida centrifugada (FLC) y fracción sólida centrifugada (FSC). Con ellas se estudió la separación de masas y se analizaron los ST, SV.

En la Tabla 2-3 se muestran los resultados del balance de masas obtenido por centrifugado:

Tabla 2-3 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el centrifugado

	<i>EE</i>	<i>FLC</i>	<i>FSC</i>
masa (g)	300	140	155,4
Separación (%)	100	51,7	46,6

En la Tabla 2-3, se observa que con el centrifugado del EE para su separación se obtuvieron los siguientes porcentajes en masa: un 51,7 de FLC y un 46,6 de FSC.

Se analizaron los ST y SV en ambas fracciones y se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 2-4:

Tabla 2-4 Resumen de la concentración y porcentajes de separación de ST, SV en las fracciones obtenidas con el centrifugado

	<i>EE</i>	<i>FLC</i>	<i>FSC</i>
ST(g kg⁻¹)	105,8	56,4	153,8
SV (g kg⁻¹)	89,7	45,0	132
SV/ST	0,85	0,80	0,86
%ST	100	24,9	75,2
%SV	100	23,4	76,6

Las concentraciones de ST y SV de la FLC se redujeron hasta un valor de 56,4 y 45,0g kg⁻¹ con respecto a la concentración de EE cuyos valores fueron de 105,8y 89,7g kg⁻¹, respectivamente. Las concentraciones de ST y

SV en la FSC aumentaron con respecto al EE hasta alcanzar concentraciones de ST y SV igual a 153,8 y 132,9 g L⁻¹, respectivamente. La distribución de ST y SV mostró notables diferencias con respecto al tamizado, ya que con la centrifugación se alcanzó un porcentaje de distribución de ST y SV en la FLC más bajo de 24,9% y un 23,4%, respectivamente. En la FSC se obtuvieron porcentajes más altos de ST y SV, con valores iguales de 75,2% y 76,6%.

2.3.3 COMPARACIÓN ENTRE SEPARACIÓN MEDIANTE TAMIZADO Y CENTRIFUGADO

A continuación se realiza una comparativa de los resultados obtenidos con las distintas tecnologías de separación del EE a través del tamizado y centrifugación.

- **Distribución de masas: % Separación**

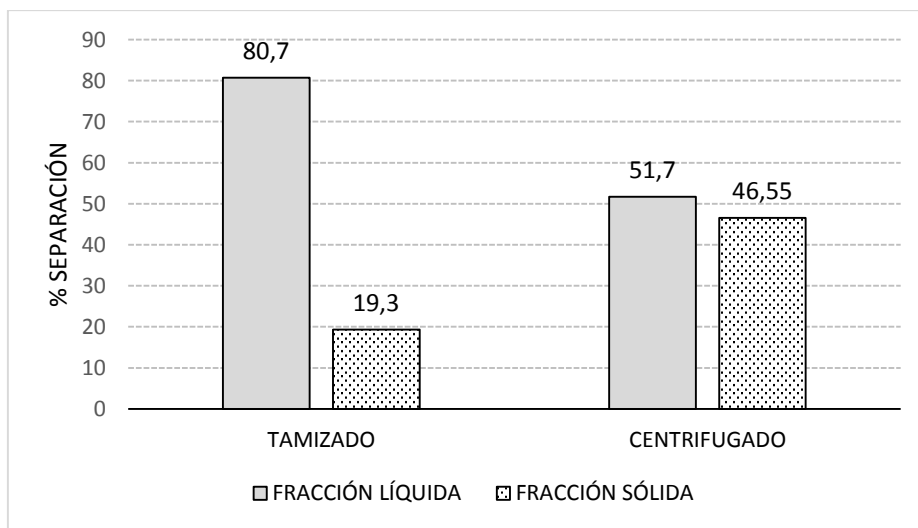


Figura 2:1 Porcentajes de separación en masa (g) obtenidos en el tamizado y centrifugación del EE

En la Figura 2:1 se observa la diferencia existente en el porcentaje de distribución en masa entre ambas tecnologías de separación.

Con el centrifugado se observó que se obtuvieron valores en masa prácticamente similares en la FLC y FSC, 51,7 y 46,6%, respectivamente, en el caso del tamizado la diferencia en la distribución de masas fue notable, obteniéndose 80,7% y 19,3% para las FLT y FST, respectivamente. Este hecho se puede justificar en que se consigue una mejor deshidratación de la fracción sólida.

- **Distribución de ST y SV en las fracciones obtenidas**

En las Figuras 2:2 y 2:3 se muestran el porcentaje de ST y SV de las fracciones líquidas y sólidas obtenidas del tamizado y centrifugación del EE.

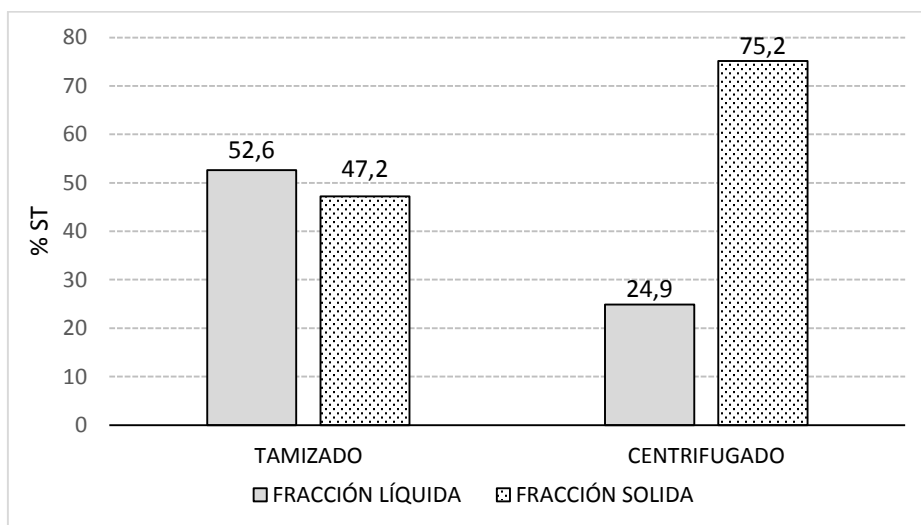


Figura 2:2 Porcentajes de ST de las fracciones obtenidas con el tamizado y centrifugación del EE

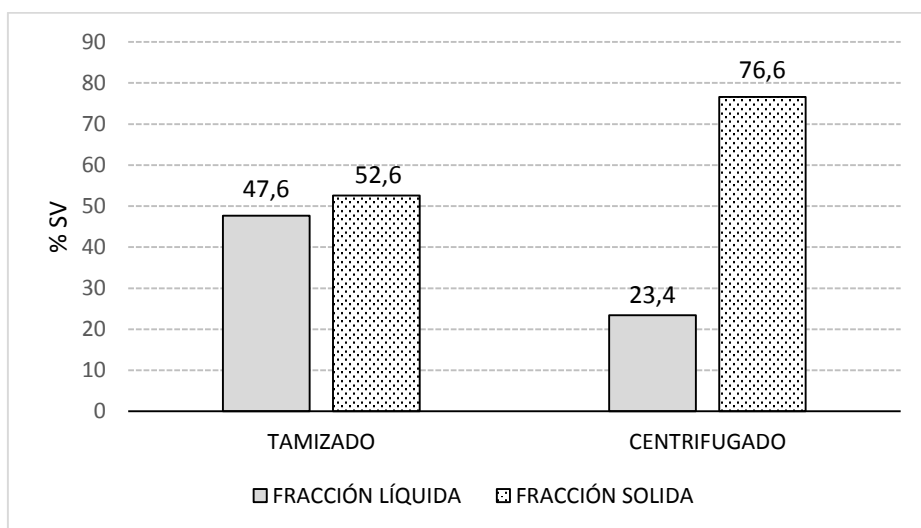


Figura 2:3 Porcentajes de SV de las fracciones obtenidas con el tamizado y centrifugación del EE

En las Figuras 2:2-2:3 se observa la diferencia existente en la distribución de ST y SV en las fracciones separadas del EE utilizando una separación por tamizado o por centrifugado.

Al separar el EE mediante tamizado el % de ST fue ligeramente mayor en la FLT con un valor de 52,6% que en la FST con un valor de 47,2%. Cuando se separó por centrifugación se obtuvo un valor más bajo en el FLT e igual a 24,9% y bastante más alto en el FST e igual a 75,5 %.

La distribución de SV fue ligeramente diferente que en el caso de ST. El porcentaje de SV fue mayor en ambos casos en la fracción sólida con un valor de 52,6% con el tamizado y de 76,6% con el centrifugado. En consecuencia el porcentaje de SV fue menor en la fracción líquida con un valor de 47,6% tras la separación por tamizado y de 23,4% con la centrifugación del EE.

Estos resultados indican respecto a la distribución de los SV, que el tamizado y centrifugado consiguieron transferir a la FS el 52,1 y 76,6%, respectivamente del contenido en SV del EE. Por otra parte si se pone la

atención en la concentración de los SV se observa que este fue del 49,6 y 45,0 g SV kg⁻¹ en las FLT, FLC, respectivamente, valores no muy diferentes. Sin embargo, cuando se mira el % de SV presentes en la FL, se observa que este fue del 47,9 y 23,4% para la FLT y FLC, respectivamente. Este resultado es debido a que el tamizado consigue una mayor deshidratación de la FS. Así el contenido en SV fue del 227,9 y 132,9 g SV L⁻¹ para FLT, FLC, respectivamente.

El % de SV presentes en la FSC fue del 76,6% frente al 52,1% del correspondiente a la FST, debido al mayor contenido en humedad de la FSC.

Por cada kg. de FL, se tendrían 49,6 g SV en la FLT y 45,0 g SV en la FLC. La diferencia estaría que se eliminarán de la FLC las partículas con un tamaño comprendido entre el paso de malla del tamiz 0,75 mm y 25 µm. Siendo estas partículas, en principio, mas, totalmente biodegradable que las de mayor tamaño.

Por lo tanto, si el objetivo es obtener la mayor cantidad de biogás posible a partir del EE, sería más interesante la aplicación del tamizado como técnica de separación además que los costes, de operación, sin consumo energético son menores para el tamizado que mediante centrifugado.

Si el objetivo es únicamente retirar la mayor cantidad posible de los SV de la FL obtenida, sería entonces la centrifugación la mejor opción, aunque con el inconveniente de una FS obtenida con un mayor grado de humedad, por lo tanto más fermentable, y productora de olores.

Como resultado de las consideraciones realizadas en el párrafo anterior la decisión fue la de utilizar como alimentación del CSTR la fracción líquida tamizada FLT, obtenida en un tamiz Doda M55CE, 0,8mm ubicado en la planta piloto del Centro de Enseñanza Secundaria “La Granja de Heras”.

2.4 SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL EE: UASB

Someter el estiércol a un tamizado no es un pretratamiento suficiente para conseguir una fracción líquida libre de SS adecuada para el tratamiento anaerobio en reactores de alta carga. Ha quedado patente la necesidad de ampliar el pretratamiento, ya que la fracción líquida obtenida tras el tamizado tiene sólo una pequeña parte de su DQO en forma soluble (Kalyuzhnyi, et al., 1999)

Para poder someter la fracción líquida a un tratamiento anaerobio en reactores de alta carga, resulta imprescindible también la eliminación de la fracción líquida de las partículas coloidales. Con ello se persigue obtener una fracción líquida exenta totalmente de la materia particulada que presenta el estiércol, de forma que el TRH pueda reducirse y como resultado el volumen del reactor, pasando poder a operar a velocidades de carga orgánica más altas.

En este segundo estudio se realizaron cuatro ensayos en los que se combinaron diferentes tecnologías de separación físico-química: tamizado, centrifugación y coagulación –floculación con el objeto de eliminar de manera satisfactoria la materia en suspensión.

Para llevarlo a cabo se recogió estiércol entero fresco (EE) y se tamizaron manualmente a través de un tamiz de 0,75 mm de luz de malla aplicando presión. Tras el tamizado se obtuvieron una fracción líquida tamizada (FLT) y una fracción sólida (FST), con la siguiente distribución de masas:

Tabla 2-5 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el tamizado en los ensayos

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>
masa(g)	7000	5489	1511
Separación (%)	100	78,4	21,6

Tabla 2-6 Caracterización del EE, FLT y FST

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>
ST (g kg⁻¹)	114,9	77,1	252,1
SV (g kg⁻¹)	94,2	57,4	228,6
SV/ST	0,82	0,74	0,91
NKT (mg kg⁻¹)	4231	3793	4922
P (mg kg⁻¹)	1195	1115	1674
%ST	100	52,6	47,3
%SV	100	47,8	52,4
% NKT	100	70,3	25,1
%P	100	73,2	30,2

Como se observa en la Tabla 2-5 con la tecnología de tamizado partiendo del EE se obtuvo una distribución de masas de 78,4% de FLT y un 21,6% de FST de la masa inicial.

La Tabla 2-6 muestra que la concentración de ST y SV del FLT con respecto al EE, se redujeron de 114,93 y 94,21 a 77,1 y 57,4 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ST y SV del FST, respecto al EE, aumentaron hasta 252,1 y 228,6 g kg⁻¹, respectivamente.

En la Tabla 2-6 se observa que un 70,3% del NKT y un 73,2 % del P contenido en el EE permanecieron en la FLT y un 25,1 y 30,2, respectivamente en la FST.

La concentración de NKT (mg kg⁻¹) y P (mg kg⁻¹) en el EE fue de 4231 y 1195 mg kg⁻¹, reduciéndose a 3793 y 1115 mg kg⁻¹, respectivamente en la FLT y aumentando hasta 4922 y 1674 mg kg⁻¹, respectivamente en la FST. Una vez obtenida la FLT se estudiaron los cuatro ensayos que se describen a continuación.

2.4.1 ENSAYO 1

El primer ensayo realizado siguió el procedimiento que se muestra en la Figura 2:4:

EE Estiércol entero

FLT Fracción líquida tamizada

FST Fracción sólida tamizada

FLTFT Fracción líquida tamizada floculada tamizada

FSTFT Fracción sólida tamizada floculada tamizada

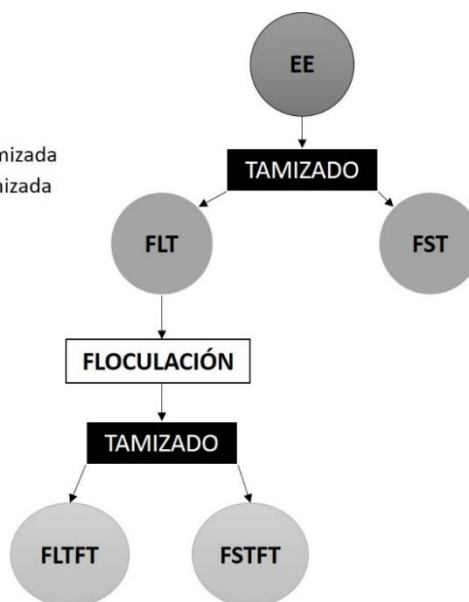


Figura 2:4 Procedimiento seguido en el ensayo 1

El proceso siguió los siguientes pasos:

1. Una vez obtenido el FLT se realizó de forma manual la floculación, para lo cual por cuadruplicado se utilizaron 300 ml de FLT y se flocularon con una poliacrilamida (PAM) llamada Chemifloc CV 1050, mediante un disolución cuya concentración era de 2 g L^{-1} y una dosis de 1,2% sólidos totales (ST) .La floculación se realizó trasvasando la mezcla de un vaso a otro para facilitar el contacto entre el FLT y el PAM. La concentración y dosis del PAM se fijaron teniendo en cuenta

trabajos anteriores llevados a cabo en el laboratorio. Esto se repitió 4 veces para flocular un total de 1200 gramos de FLT.

2. La mezcla de FLT+ Floculante se separó por tamizado a través de un tamiz igual al anterior de luz de malla de 0,75 mm. Se obtuvieron dos fracciones finales: una fracción líquida (FLTFT) y una fracción sólida (FSTFT). La distribución final de la mezcla de los cuatro experiencias se muestra a continuación:

Tabla 2-7 Masas (g) del FLT, FLTFC y FSTFC obtenidas en la floculación del ensayo 1

	<i>FLT</i>	<i>PAM</i>	<i>FLTFT</i>	<i>FSTFT</i>
masa(g)	1200	556	1027	582

En la Tabla 2-7 se muestra la distribución de masa obtenido en una base a 1000 g de estiércol.

Tabla 2-8 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones en el ensayo 1

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>	<i>FLTFT</i>	<i>FSTFT</i>
masa(g)	1000	784	216	662	375

3. En todas las fracciones se estudiaron los siguientes parámetros: ST (g kg⁻¹), SV (g kg⁻¹) y los nutrientes NKT (mg kg⁻¹), y P (mg kg⁻¹).

- **ST y SV en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-9 se muestra la concentración de ST y SV obtenidas de las distintas fracciones a partir del FLT así como el porcentaje de separación al que dio lugar el tamizado.

Tabla 2-9 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1

	<i>FLT</i>	<i>FLTFT</i>	<i>FSTFT</i>
Separación (%)	100	63,8	36,2
ST(g kg^{-1})	77,1	31,1	104,8
SV (g kg^{-1})	57,41	21,6	81,2
SV/ST	0,74	0,70	0,78
%ST	52,6	34,3	65,7
%SV	47,8	31,9	68,1

Con el tamizado del FLT floculado se obtuvo una distribución de masas de un 63,8% de FLTFT y un 36,2% de FSTFT. La concentración de ST y SV del FLTFT, se redujeron a 31,1 y 21,6 g kg^{-1} , respectivamente. La concentración de ST y SV del FSTFT, aumentaron a 104,8 y 81,2 g kg^{-1} .

- **NKT y P_t en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-10 se muestra la concentración de NKT y P obtenido de las distintas fracciones así como los porcentajes de separación a que dio lugar la floculación y tamizado.

Tabla 2-10 Concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1

	<i>FLT</i>	<i>FLTFT</i>	<i>FSTFT</i>
NKT(mg kg^{-1})	3793	1809	4734
P_t(mg kg^{-1})	1115	417	1734
NKT %	70,3	40,3	59,7
P_t %	73,2	29,8	70,2

La floculación y tamizado de la FLT permitieron obtener la FLTFT en la que permanecieron el 40,3 y 29,8 % del NKT y P_t , respectivamente. Estos porcentajes fueron el 59,7 y 70,2 en la FSTFT.

La concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) en la FLTFT se redujeron a 1809 y 417 mg kg^{-1} , respectivamente con respecto al FLT, cuyas concentraciones fueron 3793 y 1115 mg kg^{-1} , respectivamente. La concentración en la FSTFT para ambos nutrientes fue mayor, alcanzado unos valores de 4734 mg NKT kg^{-1} y 1734 $\text{mg } P_T \text{ kg}^{-1}$.

En la Tabla 2-10 se muestra un resumen de todos los parámetros analizados en los que la FS es la suma de FST y FSTFT.

Tabla 2-11 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P) en todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1

	EE	FLT	FST	FSTFT	FLTFT	FLTFT	FS
m (g)	1000	784	216	375	662	662	591
ST	114,93	77,13	252,1	104,81	31,08	31,08	158,55
SV	94,21	57,38	228,6	81,23	21,62	21,620	135,02
N-NKT	4,231	3,793	4,922	4,734	1,809	1,809	4,803
P _t	1,195	1,115	1,674	1,734	0,417	0,417	1,712
SV/ST	0,82	0,74	0,91	0,78	0,70	0,70	0,85
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFT	FLTFT	FLTFT	FS
ST	114,93	60,49	54,39	39,34	20,57	20,57	93,7
SV	94,21	45,00	49,33	30,49	14,312	14,312	79,82
N-NKT	4,231	2,975	1,062	1,777	1,198	1,198	2,839
P _t	1,195	0,874	0,361	0,651	0,276	0,276	1,012
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFT	FLTFT	FLTFT	FS
m	100	78,4	21,6	36,2	63,8	52,8	47,2
ST	100	52,6	47,3	65,7	34,3	18,0	82,0
SV	100	47,8	52,4	68,1	31,9	15,20	84,8
N-NKT	100	70,3	25,1	59,7	40,3	29,7	70,3
P _t	100	73,2	30,2	70,2	29,8	21,43	78,6

2.4.2 ENSAYO 2

El segundo ensayo siguió el procedimiento que se muestra en la Figura 2:5:

EE Estiércol entero

FLT Fracción líquida tamizada

FST Fracción sólida tamizada

FLTFC Fracción líquida tamizada floculada
centrifugada

FSTFC Fracción sólida tamizada floculada
centrifugada

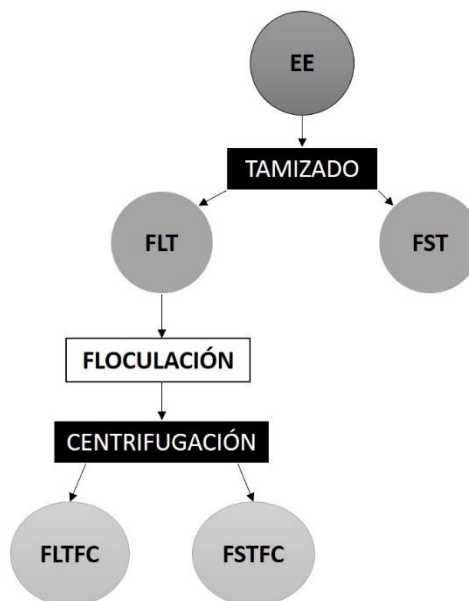


Figura 2:5 Procedimiento seguido en el ensayo 2

Los pasos del proceso se detallan a continuación:

1. Se recogieron 300 ml de FLT obtenido previamente por tamizado del EE y por cuadruplicado se flocularon con una disolución de poliacrilamida (PAM) llamada Chemifloc CV 1050 de 2 g L^{-1} y una dosis de 1,2% de sólidos totales (ST). La floculación se realizó trasvasando la mezcla de FLT de una vaso a otro para facilitar el contacto entre el FLT y PAM. Se repitió 4 veces hasta flocular un total de 1200 gramos de FLT.
2. La mezcla de FLT+ PAM se separó por centrifugación durante 10 minutos a 4000 r.p.m. Se obtuvieron dos fracciones finales: una fracción

liquida (FLTFC) y una fracción sólida (FSTFC). La distribución final de la mezcla de las cuatro experiencias se muestra en la Tabla 2-12.:

Tabla 2-12 Masas (g) del FLT, FLTFC y FSTFC obtenidas tras la floculación en el ensayo 2

	<i>FLT</i>	<i>PAM</i>	<i>FLTFT</i>	<i>FSTFT</i>
masa(g)	1200	596	1203	578

En la Tabla 2-13 se muestra la distribución de masa obtenida para una cantidad de estiércol igual a 1000 gramos.

Tabla 2-13 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones en el ensayo 2

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
Masa(g)	1000	784	216	793	381

3. En todas las fracciones se estudiaron los siguientes parámetros: ST (g kg^{-1}), SV (g kg^{-1}) y los nutrientes NKT (mg kg^{-1}), y P (mg kg^{-1}).

- **ST y SV en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-14 se muestra la concentración de ST y SV obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación al que dio lugar el tamizado.

Tabla 2-14 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas en el ensayo 2

	<i>FLT</i>	<i>FLTFT</i>	<i>FSTFT</i>
Separación (%)	100	67,5	32,5
ST(g kg^{-1})	77,1	21,3	116,8
SV (g kg^{-1})	57,4	15,0	88,1
SV/ST	0,74	0,70	0,75
%ST	52,6	27,5	72,5
%SV	47,8	26,1	73,9

Una vez se centrifugó el FLT floculado se obtuvieron dos fases con una distribución en masa de un 67,5% de FLTFC y un 32,5% de FSTFC. La concentración de ST y SV de la FLTFC con respecto a la FLT, se redujeron de 77,1 y 57,4 g kg⁻¹ a 21,3 y 15,0 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ST y SV del FSTFT, aumentaron a 116,8 y 88,1 g kg⁻¹, respectivamente.

- **NKT y P_t en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-15 se muestra la concentración de NKT y P obtenido de las distintas fracciones así como los porcentajes en la separación tras la floculación y centrifugación.

Tabla 2-15 Concentración de NKT (mg kg⁻¹) y P (mg kg⁻¹) de las fracciones obtenidas en el ensayo 2

	<i>FLT</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
NKT(mg kg⁻¹)	3793	1458	5211
P_t(mg kg⁻¹)	1115	183	1977
NKT %	100	36,8	63,2
P_t %	100	16,2	83,8

Tras la floculación del FLT y posterior centrifugación se obtuvieron los siguientes resultados.

La concentración de NKT (mg kg⁻¹) y P (mg kg⁻¹) en la FLTFC se redujeron a 1458 y 183 mg kg⁻¹, respectivamente con respecto al FLT, cuyas concentraciones fueron 3793 y 1115 mg kg⁻¹, respectivamente. La concentración en el FSTFC para ambos nutrientes fue mayor, alcanzado los valores de 5211 mg NKT kg⁻¹ y 1977 mg P_T kg⁻¹.

Un 36,8 y 63,2 % del NKT y P contenido en el FLT se mantuvieron en la FLTFC siendo estos porcentajes de 63,2 y 83,8 en la FSTFC, respectivamente.

En la Tabla 2-16 se muestra un resumen de todos los parámetros analizados en el ensayo. 2 .La FS muestra la suma de FST y FSTFC.

Tabla 2-16 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P) en las fracciones obtenidas en el ensayo 2

	EE	FLT	FST	FSTFC	FLTFC	FLTFC	FS
m (g)	1000	784	216	381	793	793	597
ST	114,9	77,1	252,1	116,8	21,3	21,3	166,2
SV	94,2	57,4	228,6	88,1	15,0	15,0	139,4
N-NKT	4,231	3,793	4,922	5,211	1,458	1,458	5,106
P _t	1,195	1,115	1,674	1,977	0,183	0,183	1,866
SV/ST	0,82	0,74	0,91	0,75	0,70	0,70	0,84
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFC	FLTFC	FLTFC	FS
ST	114,93	60,49	54,39	44,50	16,89	16,89	98,9
SV	94,21	45,00	49,33	33,57	11,88	11,881	82,90
N-NKT	4,231	2,975	1,062	1,986	1,156	1,156	3,048
P _t	1,195	0,874	0,361	0,753	0,145	0,145	1,115
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFC	FLTFC	FLTFC	FS
m	100	78,4	21,6	32,5	67,5	57,1	42,9
ST	100	52,6	47,3	72,5	27,5	14,6	85,4
SV	100	47,8	52,4	73,9	26,1	12,5	87,5
N-NKT	100	70,3	25,1	63,2	36,8	27,5	72,5
P _t	100	73,2	30,2	83,8	16,2	11,52	88,5

2.4.3 ENSAYO 3

Para realizar el tercer ensayo de los programados se siguió el proceso detallado en la Figura 2:6:

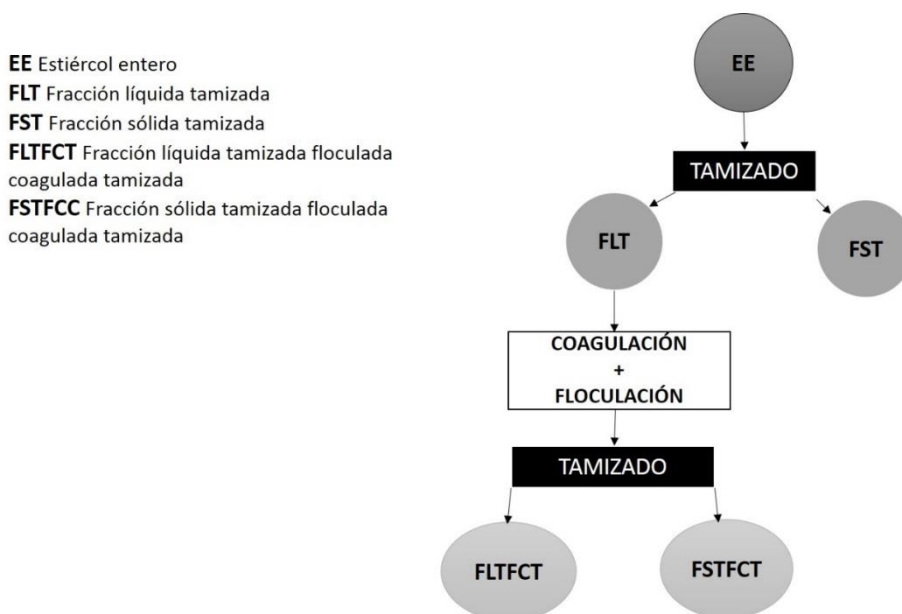


Figura 2:6 Procedimiento seguido en el ensayo 3

El procedimiento que se siguió para realizar el ensayo 3 fue el siguiente:

1. Como en los ensayos anteriores se emplearon por cuadruplicado 300 ml de FLT y se llevó a cabo la coagulación-flocularon con una disolución de FeCl_3 como coagulante, con una concentración de 50 g L^{-1} y una dosis de 4% de ST y con el floculante (PAM) chemifloc CV 1050 mediante una disolución de 2 g L^{-1} y con una dosis de 1,2% respecto a los sólidos totales (ST). La coagulación-floculación se realizó, añadiendo primero el coagulante y finalmente el floculante, trasvasando la mezcla de un vaso a otro para facilitar el contacto entre FLT, PAM y FeCl_3 . Se repitió 4 veces hasta flocular un total de 1200 gramos de FLT.
2. La mezcla de FLT+Floculante+Coagulante se separó por tamizado con un tamiz de luz de malla igual a 0,75 mm. Se obtuvieron dos fracciones

finales: una fracción líquida (FLTFCT) y una fracción sólida (FSTFCT). La distribución final de la mezcla de las cuatro experiencias se muestra en la Tabla 2-17.:

Tabla 2-17 Masas (g) del FLT, FLTFCT y FSTFCT obtenidas tras la floculación-coagulación en el ensayo 3

	<i>FLT</i>	<i>PAM</i>	<i>FeCl₃</i>	<i>FLTFCT</i>	<i>FSTFCT</i>
masa(g)	1200	556	74	905	692

En la Tabla 2-19 se muestra el balance de masa general obtenido para una cantidad de estiércol igual a 1000 gramos.

Tabla 2-18 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 3

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>	<i>FLTFCT</i>	<i>FSTFCT</i>
Masa(g)	1000	784	216	612	469

3. En todas las fracciones se estudiaron los siguientes parámetros: ST (g kg⁻¹), SV (g kg⁻¹) y los nutrientes NKT (mg kg⁻¹), y P (mg kg⁻¹).

- **ST y SV en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-19 se muestra la concentración de ST y SV obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación al que dio lugar la floculación-coagulación y el tamizado.

Tabla 2-19 Concentración de ST (g L⁻¹) y SV (g L⁻¹) de las fracciones obtenidas en el ensayo 3

	<i>FLT</i>	<i>FLTFCT</i>	<i>FSTFCT</i>
Separación (%)	100	56,7	43,3
ST(g kg ⁻¹)	77,1	30,8	90,1
SV (g kg ⁻¹)	57,41	21,0	70,2
SV/ST	0,74	0,68	0,78
%ST	52,6	30,9	42,2
%SV	47,8	28,1	32,9

A partir de la FLT con floculado-centrifugado se obtuvieron dos fases con una distribución de masas de un 56,7% de FLTFCT y un 43,3% de FSTFCT. La concentración de ST y SV del FLTFCT con respecto al FLT, se redujeron de 77,1 y 57,4 g kg⁻¹ a 30,76 y 20,95 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ST y SV de la FSTFCT, aumentó a 90,07 y 70,16 g kg⁻¹, respectivamente.

- **NKT y P_t en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-21 se muestra la concentración de NKT y P obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación con la floculación-coagulación y tamizado.

Tabla 2-20 Concentración de NKT (mg kg⁻¹) y P (mg kg⁻¹) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 3

	<i>FLT</i>	<i>FLTFCT</i>	<i>FSTFCT</i>
NKT(mg kg⁻¹)	3793	1781	3553
P_t(mg kg⁻¹)	1115	369	1275
NKT %	100	39,6	60,4
P_t%	100	27,4	72,6

Tras la coagulación-floculación del FLT y posterior tamizado la concentración de NKT) y P_t en el FLTFCT se redujo a 1781 mg NKT kg⁻¹ y 369 mg P_t kg⁻¹, respectivamente. La concentración en el FSTFC para ambos nutrientes fue mayor, alcanzado los valores de 3553 mg NKT kg⁻¹ y 1275 mg P_t kg⁻¹.

Un 39,6 y 27,4 % del NKT y P contenido en la FLT se mantuvieron en la FLTFCT aumentando estos porcentajes hasta el 60,4 % y 72,6% en la FSTFCT.

En la Tabla 2-21 se muestra un resumen de todos los parámetros analizados en el ensayo 3, donde la FS es la suma de la FST y FSTFCT

Tabla 2-21 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y Pt) en todas las fracciones obtenidas en el ensayo 3

	EE	FLT	FST	FSTFCT	FLTfCT	FLTFCT	FS
m (g)	1000	784	216	469	612	612	684
ST	114,93	77,13	252,1	90,07	30,76	30,76	141,15
SV	94,21	57,38	228,6	70,16	20,950	20,950	120,12
N-NKT	4,231	3,793	4,922	3,553	1,781	1,781	3,985
Pt	1,195	1,115	1,674	1,275	0,369	0,369	1,401
SV/ST	0,82	0,74	0,91	0,78	0,68	0,68	0,85
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFCT	FLTfCT	FLTFCT	FS
ST	114,93	60,49	54,39	42,20	18,84	18,84	96,6
SV	94,21	45,00	49,33	32,87	12,829	12,829	82,20
N-NKT	4,231	2,975	1,062	1,665	1,091	1,091	2,727
Pt	1,195	0,874	0,361	0,597	0,226	0,226	0,959
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFCT	FLTfCT	FLTFCT	FS
m	100	78,4	21,6	43,3	56,7	47,2	52,8
ST	100	52,6	47,3	69,1	30,9	16,3	83,7
SV	100	47,8	52,4	71,9	28,1	13,5	86,5
N-NKT	100	70,3	25,1	60,4	39,6	28,6	71,4
Pt	100	73,2	30,2	72,6	27,4	19,1	80,9

2.4.4 ENSAYO 4

Finalmente se realizó el cuarto ensayo siguiendo el procedimiento mostrado en la Figura 2:7:

EE Estiércol entero
FLT Fracción líquida tamizada
FST Fracción sólida tamizada
FLT FCC Fracción líquida tamizada floculada coagulada centrifugada
FST FCC Fracción sólida tamizada floculada coagulada centrifugada

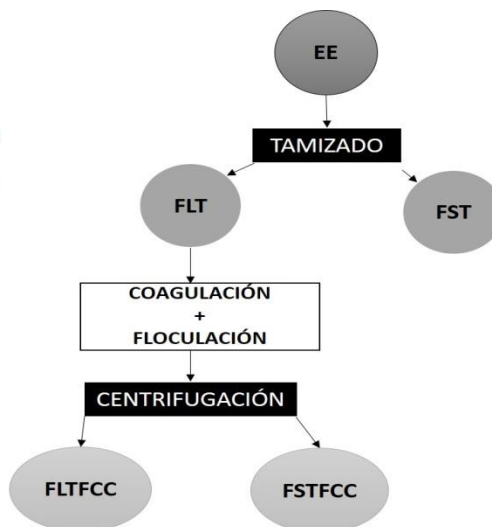


Figura 2:7 Procedimiento seguido en el ensayo 4

Los pasos que se siguieron fueron:

1. Se utilizaron 300 ml de FLT y se llevó a cabo la coagulación-floculación con una disolución de FeCl_3 como coagulante, con una concentración de 50 g L^{-1} y utilizado con una dosis del 4% de ST. El floculante (PAM) utilizado fue chemifloc CV 1050 mediante una disolución con una concentración de 2 g L^{-1} y empleado con una dosis de 1,20 % de sólidos totales (ST). La coagulación-floculación se realizó, añadiendo primero el coagulante y finalmente el floculante, trasvasando la mezcla de una

vaso a otro para facilitar el contacto entre FLT, FeCl_3 y PAM y se repitió 4 veces hasta flocular un total de 1200 gramos de FLT.

- La mezcla de FLT+Floculante+Coagulante se sometió a centrifugación durante 10 minutos a 4000 r.p.m y se obtuvieron dos fracciones finales: una fracción líquida (FLTFCF) y una fracción sólida (FSTFCC).

Tabla 2-22 Masas (g) del FLT, FLTFCF y FSTFCC obtenidas tras la floculación-coagulación en el ensayo 4

	<i>FLT</i>	<i>PAM</i>	<i>FeCl₃</i>	<i>FLTFCF</i>	<i>FSTFCC</i>
masa(g)	1200	556	74	940	867

En la Tabla 2-23 se muestra la distribución de masa obtenido para una cantidad de estiércol igual a 1000 gramos.

Tabla 2-23 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 4

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>	<i>FLTFCF</i>	<i>FSTFCC</i>
Masa(g)	1000	784	216	623	574

- En todas las fracciones se estudiaron los siguientes parámetros: ST (g kg^{-1}), SV (g kg^{-1}) y los nutrientes NKT (mg kg^{-1}), y P (mg kg^{-1}).

- ST y SV en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-24 se muestra la concentración de ST y SV obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación obtenido con la centrifugación.

Tabla 2-24 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas en el ensayo 4

	<i>FLT</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
Separación (%)	100	52,0	48
ST(g kg^{-1})	77,1	16,5	88,2
SV (g kg^{-1})	57,4	8,98	67,5
SV/ST	0,74	0,54	0,77
%ST	52,6	16,9	83,1
%SV	47,8	12,6	87,4

Una vez se centrifugó el FLT coagulado-floculado, se obtuvieron dos fases con una distribución de masas de un 52,0% de FLTFC y un 48,0% de FSTFC. La concentración de ST y SV del FLTFC con respecto al FLT, se redujo de 77,1 y 57,4 g kg^{-1} a 16,5 y 8,98 g kg^{-1} , respectivamente. La concentración de ST y SV de la FSTFC, fue 88,2 y 67,5 g kg^{-1} , respectivamente.

- **NKT y P_t en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-25 se muestra la concentración de NKT y P obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje contenido de nutrientes en las fracciones a que dio lugar la separación mediante centrifugación.

Tabla 2-25 Concentración de NKT (mg kg^{-1}) y P (mg kg^{-1}) de las fracciones obtenidas en el ensayo 4

	<i>FLT</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
NKT(mg kg^{-1})	3793	1187	4165
$P_t(\text{mg kg}^{-1})$	1115	61	1618
	<i>FLT</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
NKT %	100	23,6	76
P_t %	100	3,9	96,1

Con la coagulación-floculación del FLT y posterior centrifugación las concentraciones de NKT (mg kg^{-1}) y P_t (mg kg^{-1}) en el FLTFC se redujeron a 1187 y 61 mg kg^{-1} , respectivamente. La concentración en el FSTFC para ambos nutrientes fue mayor, alcanzado los valores de 4165 mg NKT kg^{-1} y 1618 $\text{mg } P_t \text{ kg}^{-1}$.

Un 23,6 y 3,9 % del NKT y P contenido en el FLT se mantuvieron en la FLTFC siendo estos porcentajes del 76,0 y 96,1 en la FSTFC.

En la Tabla 2-26 se muestra un resumen de todos los parámetros analizados en el ensayo 4. La FS es la suma de las fracciones FST y FSTFC.

Tabla 2-26 Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P_t) en las fracciones obtenidas en el ensayo 4

	EE	FLT	FST	FSTFCC	FLTFCC		FLTFCC	FS
m (g)	1000	784	216	574	623	g	623	790
ST	114,9	77,13	252,1	88,2	16,5	g kg ⁻¹	16,5	139,8
SV	94,21	57,38	228,6	67,5	8,98	g kg ⁻¹	8,98	118,3
N-NKT	4,231	3,793	4,922	4,165	1,187	mg kg ⁻¹	1,187	4,404
P _t	1,195	1,115	1,674	1,618	0,061	mg kg ⁻¹	0,061	1,636
SV/ST	0,82	0,74	0,91	0,77	0,54		0,54	0,85
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFCC	FLTFCC		FLTFCC	FS
ST	114,93	60,49	54,39	50,6	10,3	g	10,3	105,0
SV	94,21	45,00	49,33	38,8	5,59	g	5,59	88,1
N-NKT	4,231	2,975	1,062	2,391	0,739	g	0,739	3,454
P _t	1,195	0,874	0,361	0,929	0,038	g	0,038	1,290
1 kg EE	EE	FLT	FST	FSTFCC	FLTFCC		FLTFCC	FS
m	100	78,4	21,6	48,0	52,0	%	44,1	55,9
ST	100	52,6	47,3	83,1	16,9	%	8,9	91,1
SV	100	47,8	52,4	87,4	12,6	%	6,0	94,0
N-NKT	100	70,3	25,1	76,4	23,6	%	17,6	82,4
P _t	100	73,2	30,2	96,1	3,9	%	2,86	97,1

2.4.5 COMPARATIVA DE LA SEPARACIÓN Y PARÁMETROS ANALIZADOS (ST, SV, NKT Y P_t) EN LOS ENSAYOS.

A continuación se realiza una comparativa entre todos los parámetros analizados en los cuatro ensayos (E1, E2, E3 y E4). Se muestran las masas de las fracciones sólida y líquida separadas, los ST y SV, los nutrientes NKT y P.

- **Comparación de los % de distribución de masa, ST y SV de las fracciones separadas en los cuatro ensayos.**

En la Figura 2:8 se muestran los porcentajes de distribución de masas obtenidos en los cuatro ensayos.

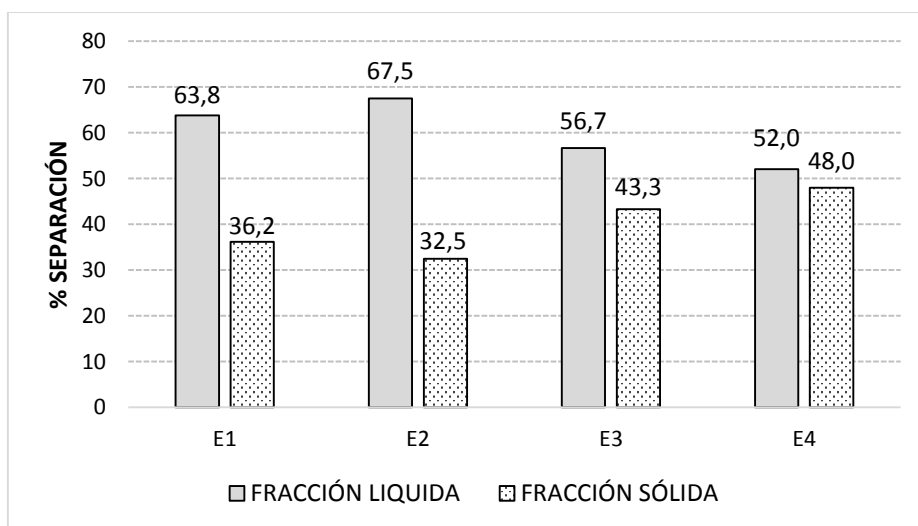


Figura 2:8 Separación de masa (%) de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

En la Figura 2:8 se observa que la mayor diferencia de masa en las fracciones obtenidas en la separación de la FLT se consiguió con el ensayo 2 (Floculación+ Centrifugado), obteniendo un 67,5% de la FLTFC y un 32,5% de la FSTFC.

La menor diferencia se alcanzó con el ensayo 4 (Coagulación-Floculación + Centrifugado), obteniendo un 52,0% de la FLTFCC y un 48,0% de la FSTFCC.

Cuando además de floculación hay coagulación la diferencia entre las masas de las fracciones sólidas y líquidas disminuyeron. Estos resultados se pueden justificar por la acción conjunta de coagulante y floculante favorece la aglomeración de las partículas, además la centrifugación consigue la transferencia a la fracción sólida de todas las partículas con tamaño no inferior a 25 μ m.

En las Figuras 2:9 y 2:10 se muestran las distribuciones de ST y SV obtenidas en las distintas fracciones conseguidas en los cuatro ensayos.

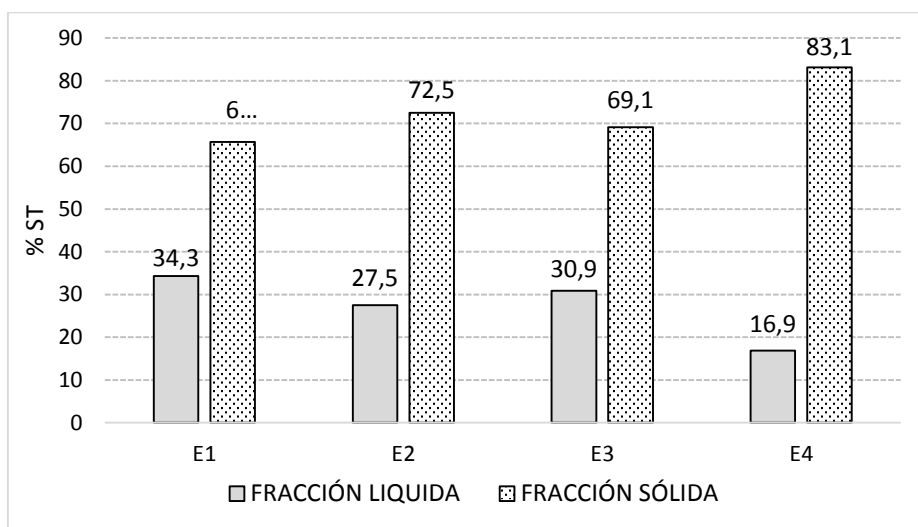


Figura 2:9 Distribución en % de ST en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

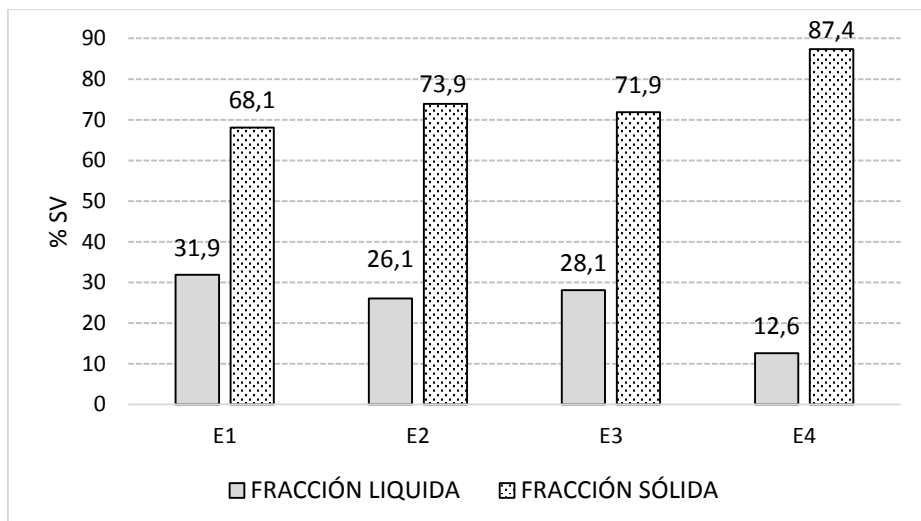


Figura 2:10 Distribución en % de SV en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

En las Figuras 2:9 y 2:10 se observa que la mayor transferencia en % de ST y SV a la fracción sólida se consiguió en el ensayo 4 (Coagulación-Floculación+ Centrifugado). El % de ST y SV en la fracción líquida fue de 16,9 y de 12,6, respectivamente y de 83,1 y 87,4 % en la fracción sólida, respectivamente.

La menor diferencia de % en ST y SV entre las dos fracciones separadas se alcanzó en el ensayo 1 (Floculación+Tamizado), obteniendo un % de ST y SV en la fracción líquida de 34,3 y 31,9, respectivamente y de 65,7 y 68,1 en la fracción sólida. Siempre se alcanzó un mayor porcentaje de SV que de ST retenidos en la fracción sólida, lo que confirma la mineralización de las fracciones líquidas.

Tanto con la adición de coagulante y floculante como de únicamente floculante, la operación de centrifugación consiguió la transferencia de mayor porcentaje de ST y SV a la fracción sólida respecto a la conseguida mediante la operación tamizado.

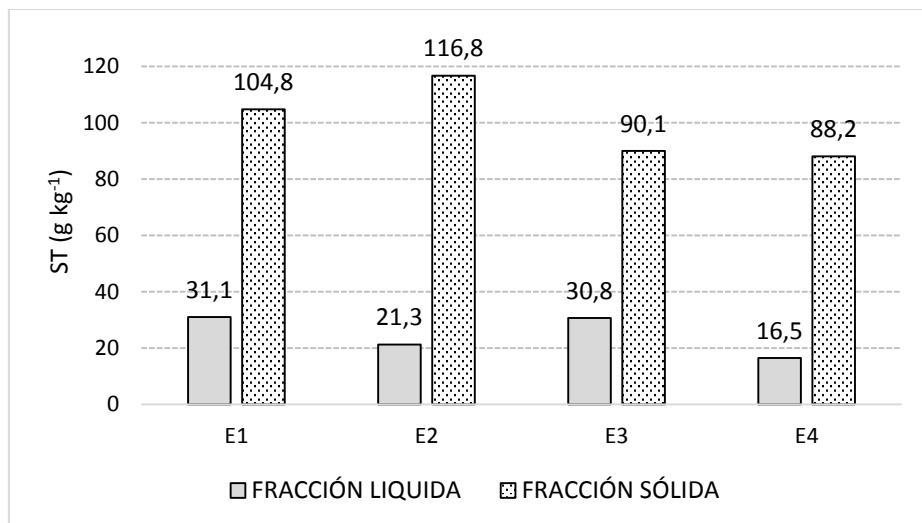


Figura 2:11 Concentración de ST (g kg⁻¹) en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

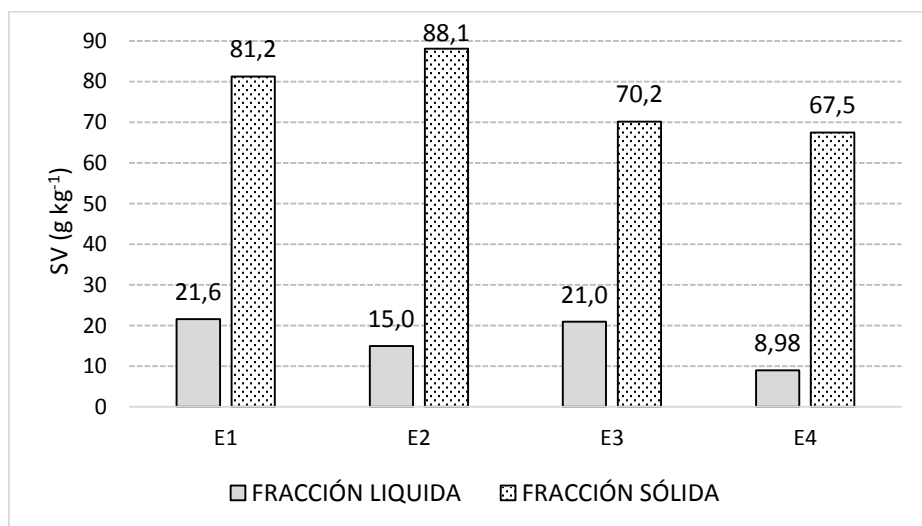


Figura 2:12 Concentración de SV (g kg⁻¹) en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

En las Figuras 2:11-12 se puede observar que la mayor concentración de ST y SV (g kg⁻¹) en la fracción sólida se obtuvo con el ensayo 2 (Floculación+centrifugado), con unos valores de 116,8 y 88,1 g kg⁻¹, respectivamente; en la fracción líquida las concentraciones fueron 21,3 y 15,0 g kg⁻¹,

respectivamente. En la fracción líquida se obtuvo la menor concentración de ST y SV con el ensayo 4 (Coagulación-Floculación+ Centrifugación), siendo estos valores iguales a 16,5 y 8,98 g kg⁻¹.

Estos resultados demostraron que el mayor rendimiento en la separación sólido-líquido mediante una mayor transferencia de materia particulada a la fracción sólida y una fracción líquida con menor contenido en sólidos se consiguió con las condiciones del ensayo 4; combinación de coagulación-floculación y centrifugación de la FLT. Obtenida mediante tamizado del EE. El método 4 es el más adecuado para obtener una fracción líquida adecuada para la obtención de un afluente, libre de materia particulada, adecuado para ser tratado en reactores anaerobios de alta carga como los UASB.

- **Comparación de la concentración de NKT y P_t de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos.**

En las Figuras 2:13-16 se muestran los porcentajes y concentraciones de los nutrientes NKT y P_t obtenidas en las fracciones separadas con los cuatro ensayos (E1, E2, E3 y E4).

En la Figura 2:13 se observa que la mayor diferencia en el % de NKT entre las dos fracciones separadas se consiguió en el ensayo 4 (Coagulación-Floculación+ Centrifugado). El % de NKT en las fracciones líquida y sólida fue de 23,6 y de 76,3%, respectivamente. Además con este ensayo se consiguió la menor concentración de NKT en la fracción líquida con un valor de 1,19 g NKT kg⁻¹

La menor diferencia en la distribución del NKT entre la fracciones separadas se alcanzó con el ensayo 1 (Floculación+ Tamizado), obteniendo un % NKT de 40,3 en la fracción líquida y de 59,7 en la fracción sólida.

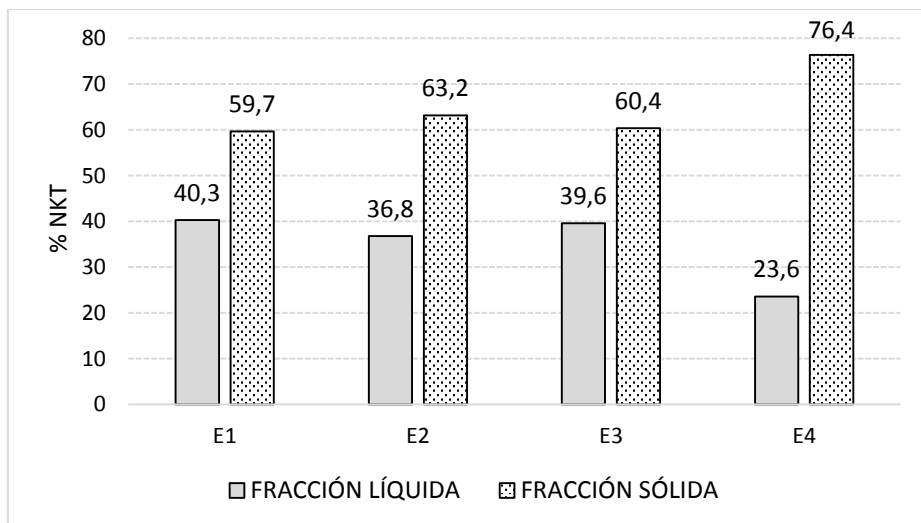


Figura 2:13 Distribución en % de NKT en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

Si fuera de interés obtener una mayor concentración de NKT en la fracción sólida, ésta se obtendría con el procedimiento seguido en el ensayo 2 (Floculación +centrifugado), siendo este valor igual a $5,21 \text{ g NKT kg}^{-1}$ como se puede observar en la Figura 2:14.

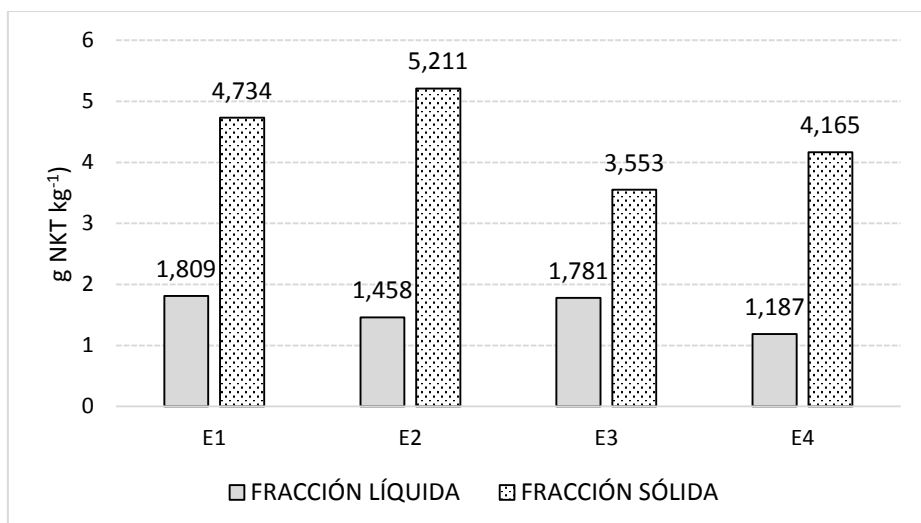


Figura 2:14 Concentración NKT (g kg^{-1}) de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

En las Figuras 2:15 y 2:16 se muestran los resultados obtenidos para el P_t tras las distintas operaciones de separación.

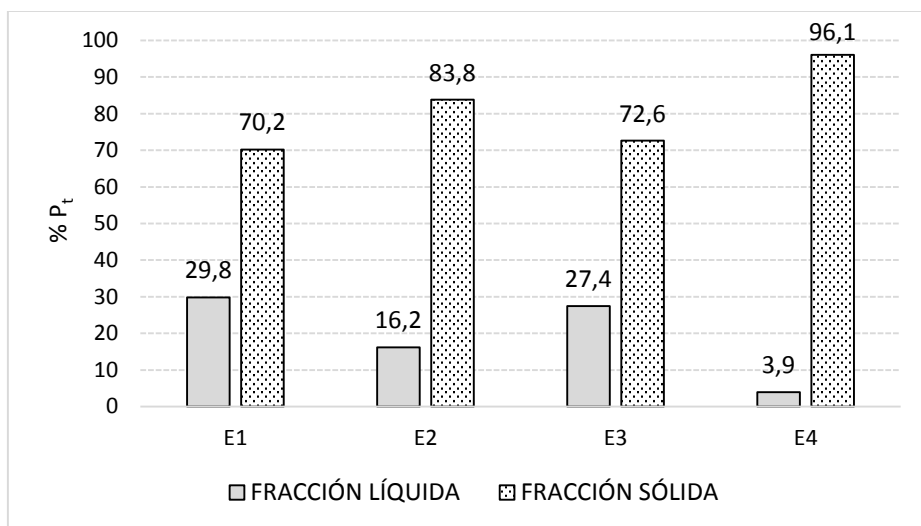


Figura 2:15 Distribución en % de P_t en las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

En la Figura 2:15 se observa que la mayor diferencia de % en P_t entre las dos fracciones obtenidas se consiguió en el ensayo 4 (Coagulación-Floculación+ Centrifugado). El % en la fracción líquida fue de 3,9 y de 96,1 en la fracción sólida. Además en el ensayo se alcanzó la menor concentración de P_t en la fracción líquida con un valor menor de 0,10 g P_t kg^{-1} como se muestra en la Figura 2:16.

La menor diferencia en los porcentajes de P_t en la fracciones sólida y líquida separadas se alcanzó con el ensayo 1 (Floculación+ Tamizado), obteniendo un % P_t de 29,8 en la fracción líquida y de 70,2 en la fracción sólida.

De la misma forma que ya se explicó anteriormente, si fuera de interés conseguir una mínima concentración de P_t en la fracción líquida y máxima concentración de P en la fracción sólida, ésta se obtendría con el procedimiento seguido en el ensayo 2 (Floculación +centrifugado), siendo este valor igual a 1,98 g P_t kg^{-1} como se puede observar en la Figura 2:16.

Pero una máxima transferencia de P_t a la fracción sólida se conseguiría con las condiciones de operación del ensayo 4.

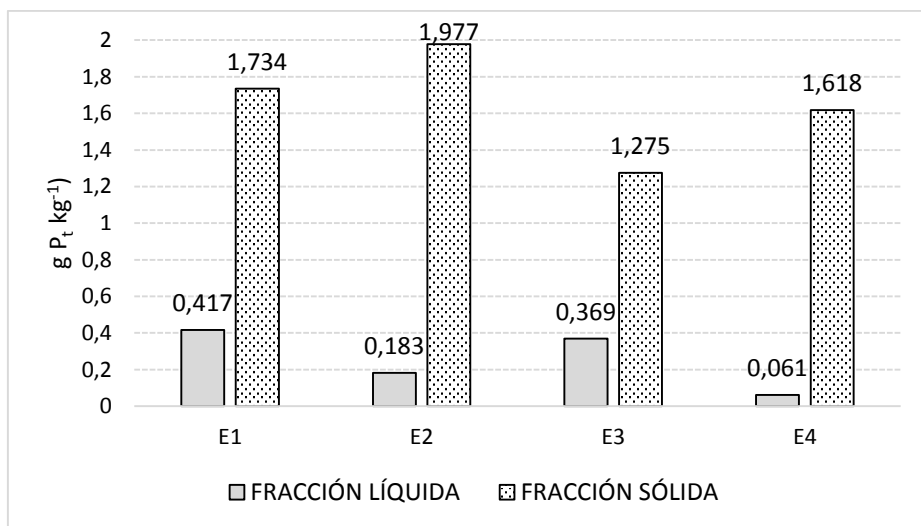


Figura 2:16 Concentración P ($g kg^{-1}$) de las fracciones obtenidas en los cuatro ensayos

Estos resultados se pueden justificar en que con el proceso de coagulación-floculación el $FeCl_3$ reacciona con la parte reactiva, $P-PO_4^{3-}$ del P_t contenido en la FLT del estiércol, precipitando $FePO_4$ que pasan a formar parte de la fracción sólida separada.

2.5 SEPARACIÓN SÓLIDO- LÍQUIDO EN PLANTA PILOTO

También se realizó la separación sólido líquido del EE mediante floculación y coagulación-floculación y posterior centrifugación, en la planta piloto situada en la Granja Escuela de Heras. Para llevarlo a cabo se emplearon equipos industriales, tales como tamiz screw-press (Modelo Doda MS5CE, malla de 0,8 mm) y un decantador por centrifugación (Pieralsi bebé 2) que operó a 5200 rpm. Se estudió la distribución de ST, SV y nutrientes (NKT y P_t) en las fracciones líquidas y sólidas obtenidas.

2.5.1 ENSAYO 1 (Planta Piloto)

Para realizar este ensayo se siguió el proceso detallado en la Figura 2:17:

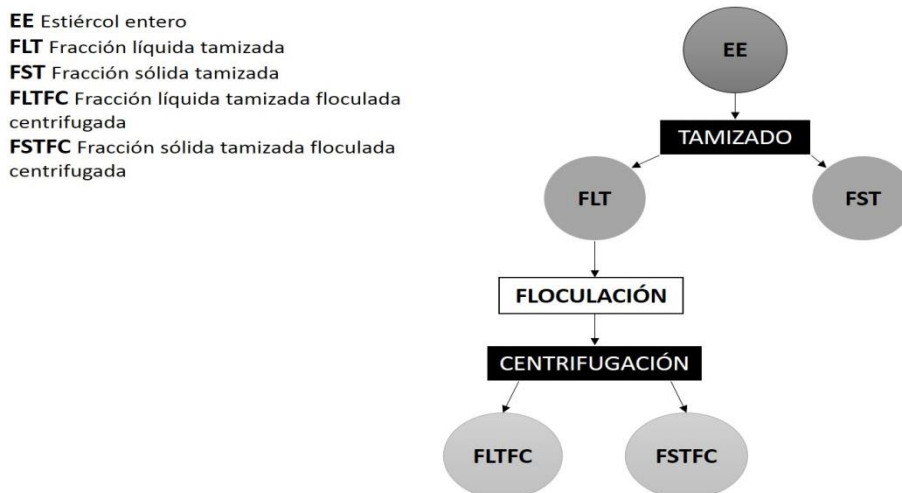


Figura 2:17 Procedimiento seguido en el ensayo 1 (Planta Piloto)

El procedimiento que se siguió para realizar este ensayo fue el siguiente:

1. Se emplearon 100 kg de EE recogido de una estabulación de 500 cabezas de ganado vacuno lechero, y se tamizaron a través del tamiz screw press (Modelo Doda MS5CE, malla de 0,8 mm) .Se obtuvieron dos fracciones: una líquida tamizada o FLT y una fracción sólida tamizada o FST.

Tabla 2-27 Masas (g) del EE, FLT y FST obtenidas tras el tamizado en el ensayo 1(planta Piloto)

Ensayo 1 Planta Piloto			
	EE	FLT	FST
masa(kg)	100	83	17
Separación (%)	100	83	17

Tabla 2-28 Caracterización del EE, FLT y FST obtenido tras el tamizado en el ensayo 1 (planta piloto)

	<i>Ensayo 1(planta piloto)</i>		
	EE	FLT	FST
ST (g kg⁻¹)	91,6	58,0	253,4
SV (g kg⁻¹)	73,2	41,9	227,2
SV/ST	0,80	0,72	0,90
% ST	100	52,6	47,0
% SV	100	47,5	52,8
NKT (g kg⁻¹)	3,78	3,62	4,27
P_t (g kg⁻¹)	2,60	2,43	3,26
% NKT	100	79,5	19,2
% P_t	100	77,6	21,3

Como se observa en la Tabla 2-27 con la tecnología de tamizado del EE se obtuvieron una distribución de masas de 83% en la FLT y un 17% en la FST.

La Tabla 2-28 muestra que la concentración de ST y SV de la FLT con respecto al EE, se redujeron de 91,6 y 76,2 a 58,0 y 41,9 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ST y SV del FST, respecto al EE, aumentaron hasta 253,4 y 227,2 g kg⁻¹, respectivamente.

La distribución de ST y SV que se obtuvieron en las fracciones líquida y sólida fueron de 52,6% y 47,5% para la FLT y de 47,0 y 52,8 % para la FST, respectivamente.

La concentración de NKT (g kg⁻¹) y P (g kg⁻¹) en el EE fue de 3,78 y 2,60 g kg⁻¹, reduciéndose a 3,62 y 2,43 g kg⁻¹, respectivamente en la FLT. Estas concentraciones de NKT y P_t aumentaron hasta 4,27 y 3,26 g kg⁻¹, respectivamente en la FST.

En la Tabla 2-28 se observa que un 79,5% del NKT y un 77,6 % del P contenido en el EE permanecieron en la FLT.

2. A continuación se llevó a cabo la floculación con el floculante (PAM) chemifloc CV 1050 mediante una disolución de 4 g L^{-1} y con una dosis de 19,9 kg de disolución de floculante sobre la masa total del FLT obtenido. Esta dosis equivale a una relación de $0,0165 \text{ g PAM g}^{-1} \text{ ST}$. La floculación se realizó de forma automática siendo posteriormente centrifugada la mezcla a través de un decantador por centrifugación (Pieralsi bebé 2) que operó a 5200 rpm. Se obtuvieron dos fracciones finales: una fracción líquida (FLTFC) y una fracción sólida (FSTFC). La distribución final de las fracciones obtenidas se muestra en la Tabla 2-29

Tabla 2-29 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 1 (planta piloto)

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FST</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
Masa(kg)	100	83	17	81,3	21,7

3. En todas las fracciones se estudiaron los siguientes parámetros: ST (g kg^{-1}), SV (g kg^{-1}) y los nutrientes NKT (g kg^{-1}), y P_t (g kg^{-1}).

- **ST y SV en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-30 se muestra la concentración de ST y SV obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación al que dio lugar la floculación y posterior centrifugado.

Tabla 2-30 Concentración de ST (g kg^{-1}) y SV (g kg^{-1}) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1 (planta piloto)

	<i>FLT</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
Separación (%)	100	78,9	21,1
ST(g kg^{-1})	58,0	15,4	165,3
SV (g kg^{-1})	41,9	8,79	128,5
SV/ST	0,72	0,57	0,78
%ST	52,6	25,9	74,1
%SV	47,5	20,4	79,6

A partir de la FLT con floculación se obtuvieron dos fases con una distribución de masas de un 78,9% de FLTFC y un 21,1% de FSTFC. La concentración de ST y SV del FLTFC con respecto al FLT, se redujeron de 58,0 y 41,9 g kg⁻¹ a 15,4 y 8,79 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ST y SV del FSTFC, aumentó hasta 165,3 y 128,5 g kg⁻¹, respectivamente.

- **NKT y P_t en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-31 se muestra la concentración de NKT y P_t obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación con la floculación y centrifugado.

Tabla 2-31 Concentración de NKT (g kg⁻¹) y P (g kg⁻¹) de todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1 (planta piloto)

	<i>FLT</i>	<i>FLTFC</i>	<i>FSTFC</i>
NKT(g kg⁻¹)	3,62	1,21	9,01
P_t(g kg⁻¹)	2,43	0,37	7,76
NKT %	100	33,4	66,6
P_t %	100	15,3	84,7

Las concentraciones de NKT y P_t en la FLTFC se redujeron a 1,21 g NKT kg⁻¹ y 0,37 g P_t kg⁻¹, respectivamente. La concentración en el FSTFC para ambos nutrientes aumentó, alcanzado los valores de 9,01 g NKT kg⁻¹ y 7,76 g P_t kg⁻¹.

Un 33,4% y 15,3% del NKT y P_t contenido en la FLT se mantuvieron en la FLTFC aumentando estos porcentajes hasta 66,6 % y 84,7 % en la FSTFC.

En la Tabla 2-32 se muestra un resumen de todos los parámetros analizados en el ensayo 1(planta piloto), donde la FS es la suma de la FST y FSTFC

)

Tabla 2-32 *Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P_t) en todas las fracciones obtenidas en el ensayo 1 (planta piloto)*

	EE	FLT	FST	FLTFC	FSTFC	kg	FLTFC	FS
m (kg)	100	83,0	17,0	81,3	21,7	kg	81,3	38,7
ST	91,6	58,0	253,4	15,4	165,3	g kg ⁻¹	15,40	204,00
SV	73,2	41,9	227,2	8,79	128,5	g kg ⁻¹	8,790	171,86
N-NKT	3,78	3,62	4,27	1,208	9,01	g kg ⁻¹	1,208	6,93
P _t	2,60	2,43	3,26	0,374	7,76	g kg ⁻¹	0,374	5,78
SV/ST	0,80	0,72	0,90	0,57	0,78		0,57	0,84
1 kg EE	EE	FLT	FST	FLTFC	FSTFC		FLTFC	FS
ST	91,60	48,14	43,08	12,52	35,87	g	12,52	78,9
SV	73,20	34,78	38,62	7,15	27,88	g	7,146	66,51
N-NKT	3,780	3,00	0,726	0,982	1,96	g	0,982	2,682
P _t	2,600	2,02	0,554	0,304	1,68	g	0,304	2,237
1 kg EE	EE	FLT	FST	FLTFC	FSTFC		FLTFC	FS
m	100	83,0	17,0	78,9	21,1	%	67,8	32,3
ST	100	52,6	47,0	25,9	74,1	%	13,7	86,3
SV	100	47,5	52,8	20,4	79,6	%	9,7	90,3
N-NKT	100	79,5	19,2	33,4	66,6	%	26,8	73,2
P _t	100	77,6	21,3	0,9	84,7	%	11,97	88,0

2.5.2 ENSAYO 2 (planta piloto)

Se realizó un segundo ensayo siguiendo el procedimiento mostrado en la Figura 2:18:

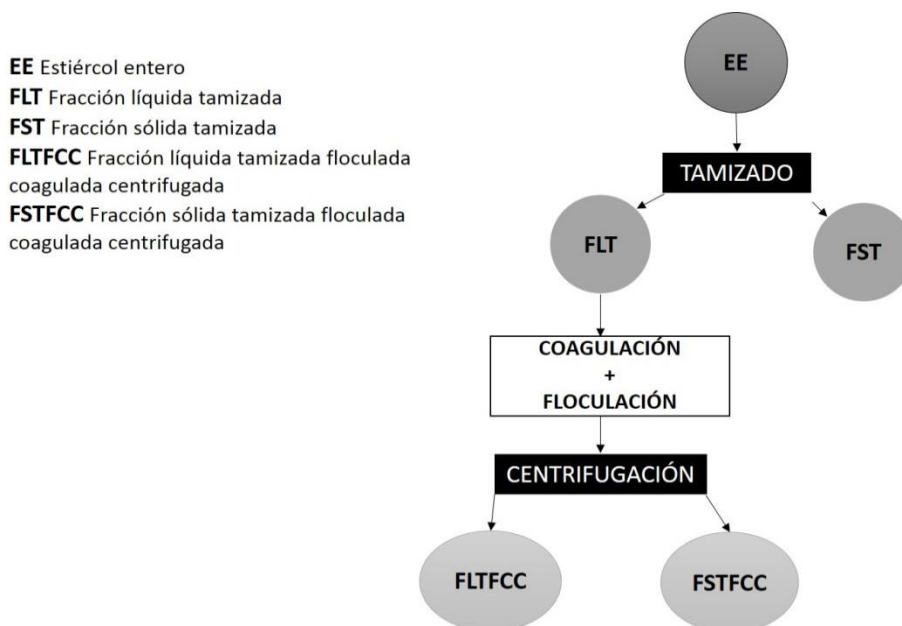


Figura 2:18 Procedimiento seguido en el ensayo 2 (planta piloto)

Los pasos que se siguieron fueron:

1. Tal y como sucediera para el ensayo 1 se emplearon de nuevo 100 kg de EE recogido de una estabulación de 500 cabezas de ganado vacuno lechero, y se tamizaron a través del tamiz screw press (Modelo Doda MS5CE, malla de 0,8 mm) .Se obtuvieron dos fracciones: una líquida tamizada o FLT y una fracción sólida tamizada o FST.

Tabla 2-33 Masa (g) de EE, FLT y FST tras el tamizado del EE realizado en el ensayo 2 (planta piloto)

Ensayo 2 Planta Piloto			
	EE	FLT	FST
masa(kg)	100	92	8
Separación (%)	100	92	8

Tabla 2-34 Caracterización del EE, FLT y FST obtenidos en el ensayo 2 (planta piloto)

Ensayo 2 (planta piloto)			
	EE	FLT	FST
ST (g kg⁻¹)	53,7	38,8	225,0
SV (g kg⁻¹)	40,9	27,6	197,6
SV/ST	0,76	0,71	0,88
% ST	100	66,5	33,5
% SV	100	62,1	38,7
NKT (g kg⁻¹)	2,78	2,65	4,06
P_t (g kg⁻¹)	1,91	1,77	3,22
% NKT	100	87,9	11,7
% P_t	100	85,1	13,5

En la Tabla 2-33 se puede observar que tras separar mediante tamizado del EE se obtuvieron en masa un 92% de la FLT y un 8% de la FST.

La Tabla 2-34 muestra que la concentración tanto de los ST como de los SV de la FLT con respecto al EE, se redujeron de 53,7 y 40,9 a 38,8 y 27,6 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ST y SV de la FST, respecto al EE, aumentaron a 225,0 y 197,6 g kg⁻¹, respectivamente. La distribución de ST y SV en la FLT fue de un 66,5 y un 62,1%, respectivamente quedando los restantes porcentajes en la FST.

Con respecto a los nutrientes, la concentración de NKT y P_t en la FLT fue de 2,65 y 1,77 g kg⁻¹, reduciéndose con respecto a la concentración del NKT y P_t del EE que eran de 2,78 y 1,91 g kg⁻¹, respectivamente. La concentración de ambos nutrientes aumentaron en la FST alcanzando los valores de 4,06 g NKT kg⁻¹ y 3,22 g P_t kg⁻¹.

Con respecto a la distribución de los nutrientes en ambas fracciones, un 87,9% del NKT y un 85,1% del P contenido en el EE se mantuvo en la FLT y un 11,7% y 13,5%, respectivamente quedaron en la FST.

2. A continuación se recogió la totalidad de la FLT obtenida y se separó mediante coagulación-floculación con una disolución de FeCl_3 como coagulante, con una concentración de 50 g L^{-1} y una cantidad igual a 2,68 kg lo que equivale a una dosis de $0,0361 \text{ g FeCl}_3 \text{ g}^{-1} \text{ ST}$. El floculante (PAM) utilizado fue chemifloc CV 1050 mediante una disolución con una concentración de 4 g L^{-1} y una cantidad igual a 22,1 kg, empleando $0,0247 \text{ g PAM g}^{-1} \text{ ST}$. La coagulación-floculación se realizó de forma automática, añadiendo primero el coagulante y finalmente el floculante y centrifugando posteriormente la mezcla de FLT+ Coagulante + Floculante en un decantador centrífugo (Pieralsi bebé 2) que operó a 5200 rpm. Se obtuvieron dos fracciones finales: una fracción líquida (FLT FCC) y una fracción sólida (FST FCC).

En la Tabla 2-35 se muestra la distribución de masa obtenido para la cantidad de estiércol igual a 100 kg.

Tabla 2-35 Resumen de las masas obtenidas en todas las fracciones del ensayo 2 (planta piloto)

	EE	FLT	FST	FLT FCC	FST FCC
Masa(kg)	100	92	8	97,5	19,1

3. En todas las fracciones se estudiaron los siguientes parámetros: ST (g kg^{-1}), SV (g kg^{-1}) y los nutrientes NKT (g kg^{-1}), y P_t (g kg^{-1}).

- **ST y SV en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-36 se muestra la concentración de ST y SV obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje de separación obtenido con la centrifugación.

Tabla 2-36 Concentración de ST (g L^{-1}) y SV (g L^{-1}) de las fracciones obtenidas con la floculación-coagulación de la FLT en el ensayo 2 (planta piloto)

	<i>FLT</i>	<i>FLT FCC</i>	<i>FST FCC</i>
Separación (%)	100	92	8
ST (g kg^{-1})	38,8	12,7	123,6
SV (g kg^{-1})	27,6	5,89	102,8
SV/ST	0,71	0,47	0,83
%ST	66,5	34,3	65,7
%SV	62,1	22,6	77,4

Una vez se centrifugó el FLT coagulado-floculado, se obtuvieron dos fases con una distribución de masas de un 92,0% de FLT FCC y un 8,0% de FST FCC. La concentración de ST y SV del FLT FCC con respecto al FLT, se redujo de 38,8 y 27,6 g kg^{-1} a 12,7 y 5,89 g kg^{-1} , respectivamente. La concentración de ST y SV del FST FCC, fue 123,6 y 102,8 g L^{-1} .

- **NKT y P_t en las distintas fracciones**

En la Tabla 2-37 se muestra la concentración de NKT y P_t obtenido de las distintas fracciones así como el porcentaje contenido de nutrientes en las fracciones a que dio lugar la separación mediante centrifugación.

Tabla 2-37 Concentración de NKT (g kg^{-1}) y P_t (g kg^{-1}) de las fracciones obtenidas con la floculación-coagulación de la FLT en el ensayo 2 (planta piloto)

	<i>FLT</i>	<i>FLT FCC</i>	<i>FST FCC</i>
NKT (g kg^{-1})	2,65	1,33	5,70
P_t (g kg^{-1})	1,76	0,086	7,72
NKT %	100	54,3	45,7
P_t %	100	5,4	94,6

Con la coagulación-floculación de la FLT y posterior centrifugación las concentraciones de NKT (g kg^{-1}) y P_t (g kg^{-1}) en la FLTFCC se redujeron a 1,33 y 0,086 g kg^{-1} , respectivamente. La concentración en la FSTFCC para ambos nutrientes fue mayor, alcanzando los valores de 5,70 g NKT kg^{-1} y 7,72 $\text{g } P_t \text{ kg}^{-1}$.

Un 54,3 y 5,4 % del NKT y P_t contenido en la FLT se mantuvieron en la FLTFCC siendo estos porcentajes del 45,7 y 94,6 en la FSTFC.

En la Tabla 2-38 se muestra un resumen de todos los parámetros analizados en el ensayo 2 (planta piloto). La FS es la suma de las fracciones FST y FSTFCC.

Tabla 2-38 *Tabla resumen de los parámetros analizados (ST, SV, NKT y P_t) en las fracciones obtenidas en el ensayo 2(planta piloto)*

	EE	FLT	FST	FLTFCC	FSTFCC	FLTFCC	FS
m (kg)	100	92	8	90	18	90	26
ST	53,7	38,8	225,0	12,65	123,6	12,65	155,32
SV	40,90	27,6	197,6	5,89	102,8	5,890	132,46
N-NKT	2,774	2,649	4,058	1,325	5,701	1,325	5,19
P _t	1,908	1,765	3,219	0,086	7,720	0,086	6,31
SV/ST	0,76	0,71	0,88	0,47	0,83	0,47	0,85
1 kg EE	EE	FLT	FST	FLTFCC	FSTFCC	FLTFCC	FS
ST	53,70	35,70	18,00	11,35	21,72	11,35	39,7
SV	40,90	25,39	15,81	5,28	18,06	5,283	33,87
N-NKT	2,774	2,44	0,32	1,19	1,00	1,189	1,326
P _t	1,908	1,62	0,26	0,08	1,36	0,077	1,614
1 kg EE	EE	FLT	FST	FLTFCC	FSTFCC	FLTFCC	FS
m	100	92,0	8,0	83,6	16,4	77,8	22,2
ST	100	66,5	33,5	34,3	65,7	22,2	77,8
SV	100	62,1	38,7	22,6	77,4	13,5	86,5
N-NKT	100	87,9	11,7	54,3	45,7	47,3	52,7
P _t	100	85,1	13,5	0,3	94,6	4,56	95,4

2.5.3 COMPARATIVA DE LOS % DE SEPARACIÓN Y PARÁMETROS ANALIZADOS (ST, SV, NKT Y Pt) ENTRE LOS ENSAYOS A ESCALA LABORATORIO Y PLANTA PILOTO.

A continuación se realiza una comparativa entre todos los parámetros analizados en los dos ensayos de la planta piloto (E1 y E2), así como la diferencia existente entre los ensayos a escala laboratorio y sus correspondientes a escala planta piloto.

Comparación de los % de distribución de masa, ST, SV, NKT y Pt de las fracciones obtenidas en los ensayos a escala planta piloto

En la Figura 2:19 se muestran los porcentajes de distribución de masas obtenidos en los dos ensayos.

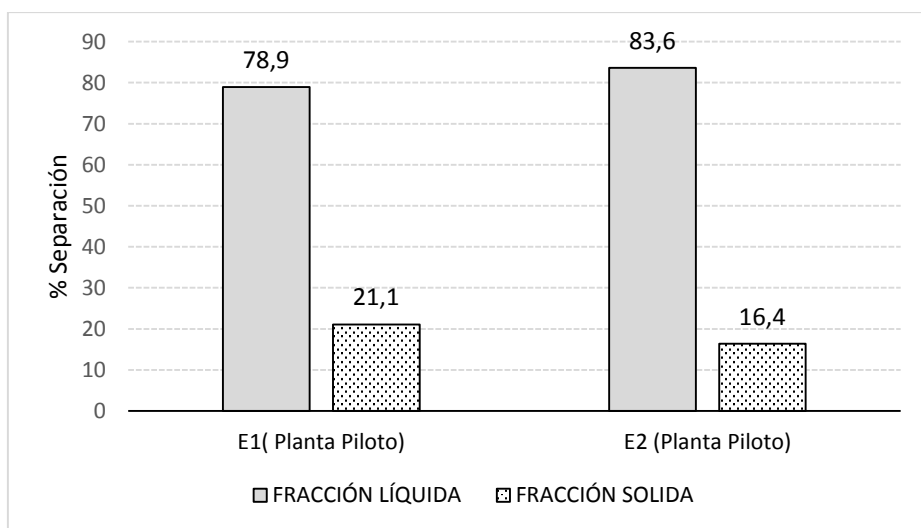


Figura 2:19 Separación de masa (%) de las fracciones obtenidas en los dos ensayos

En la Figura 2:19 se observa que la mayor diferencia de separación en masa se consiguió con el ensayo 2 (Floculación+Centrifugación), obteniendo un 83,6% de la fracción líquida y un 16,4% de la fracción sólida. En estos dos ensayos debe de ser tenido en cuenta la diferencia en el contenido en sólidos de los ensayos 1 y 2. En el ensayo 1 el contenido del EE en materia seca

(MS) 91.6 g ST kg⁻¹ de los cuales el 80% eran SV; en el ensayo 2 el EE estaba más diluido con un contenido en MS de 38,8 g ST kg⁻¹ con un 71% de SV.

Por este motivo de gran diferencia en el contenido en MS, no se puede hacer una comparación respecto a la diferencia en que se tratase de un proceso con únicamente floculación (ensayo 1) o con coagulación-floculación (ensayo 2), lo único que se puede afirmar es que la operación de separación pudo realizarse para ambos tipos de EE, con dosis de reactivos similares y unos porcentajes de transferencia de masa a la fracción sólida mayor para el EE del ensayo 1 con mayor contenido MS, lo cual puede ser razonado en base a un EE más diluido y con menor contenido en materia particulada y mayor facilidad para el paso de materia a través de la luz de malla del tamiz.

En las Figuras 2:20 y 2:21 se muestran las distribuciones de ST y SV obtenidas en las fracciones sólida y líquida de los ensayos 1 y 2 en planta piloto.

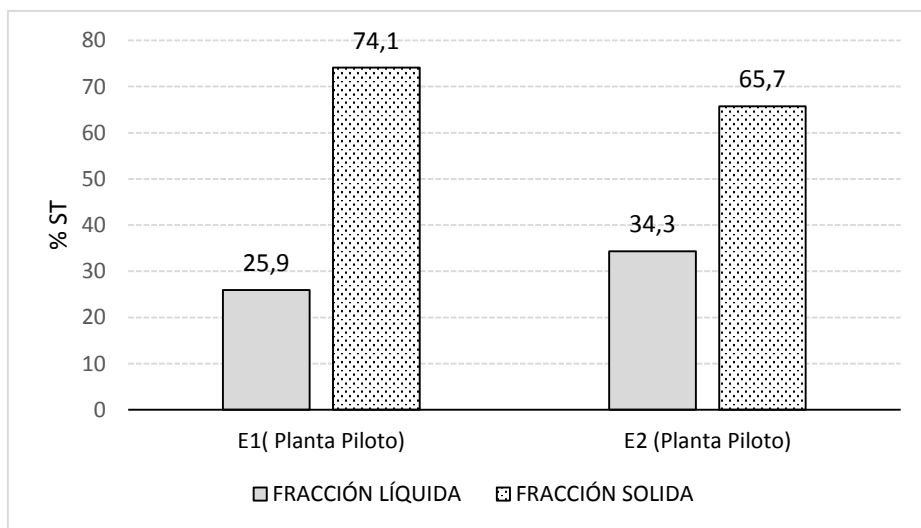


Figura 2:20 Distribución en % de ST en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en planta piloto

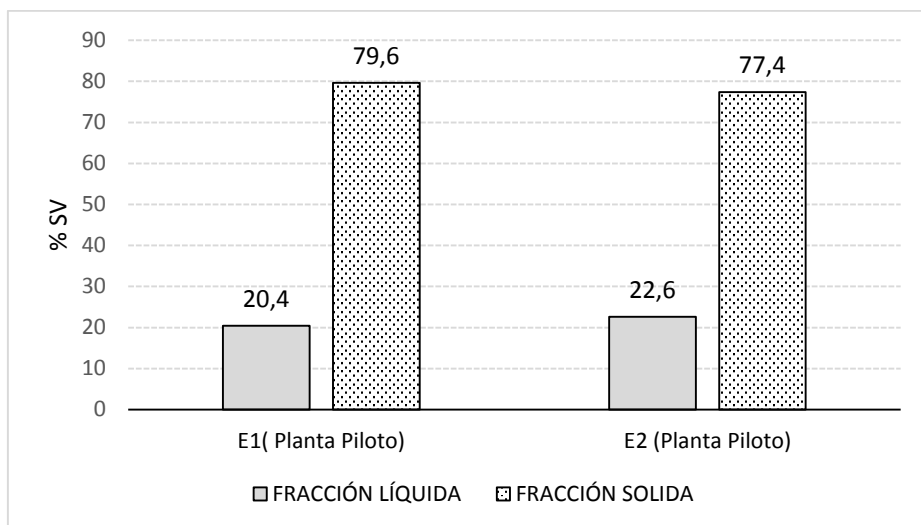


Figura 2:21 Distribución en % de SV en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en planta piloto

En las Figuras 2:20 y 2:21 se observa que el mayor porcentaje en ST y SV en la fracción sólida se consiguió en el ensayo 1 (planta piloto) (Floculación+ Centrifugado). El % de ST y SV en la fracción sólida fue de 74,1 y 79,6 %, respectivamente. Como ya sucediera a escala laboratorio siempre se alcanzó un mayor porcentaje de SV en los ST en la fracción sólida, lo que lleva a la mineralización de la fracción líquida. Ya ha sido señalado anteriormente que el contenido en MS del EE y FLT del ensayo 1: 91,6 y 58,0 g ST kg⁻¹, respectivamente fuese muy superior al del ensayo 2: 53,7 y 38,8 g ST kg⁻¹ de EE y FLT, respectivamente condicionaba los porcentajes transferidos a la fracción sólida más que el hecho de haber utilizado únicamente floculación o coagulación-floculación.

En las Figuras 2:22-23 se muestran la distribución de los nutrientes NKT y P_t obtenidas en las fracciones separadas con los dos ensayos E1 y E2 (planta piloto).

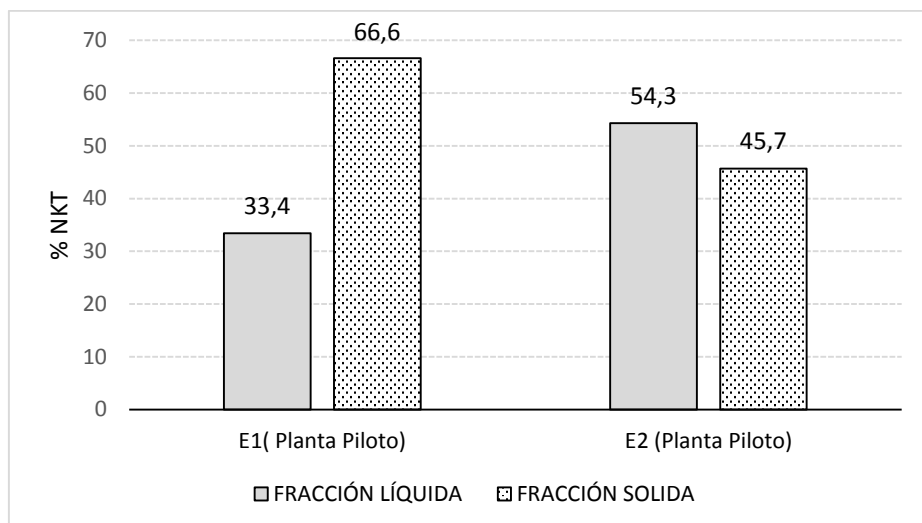


Figura 2:22 Distribución en % de NKT en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en la planta piloto

En la Figura 2:22 se observa que el mayor porcentaje en NKT en la fracción sólida se alcanzó en el ensayo 1 (Floculación+Centrifugado), con un valor del 66,6 % de NKT. Es necesario volver a señalar la influencia del diferente contenido de NKT en el EE y FLT del ensayo 1: 3,78 y 3,62 kg NKT kg^{-1} , respectivamente respecto al contenido de NKT en el EE y FLT del ensayo 2: 2,78 y 2,65 kg NKT kg^{-1} , respectivamente como causa a tener en cuenta en los porcentajes de NKT transferidos a la fracción sólida

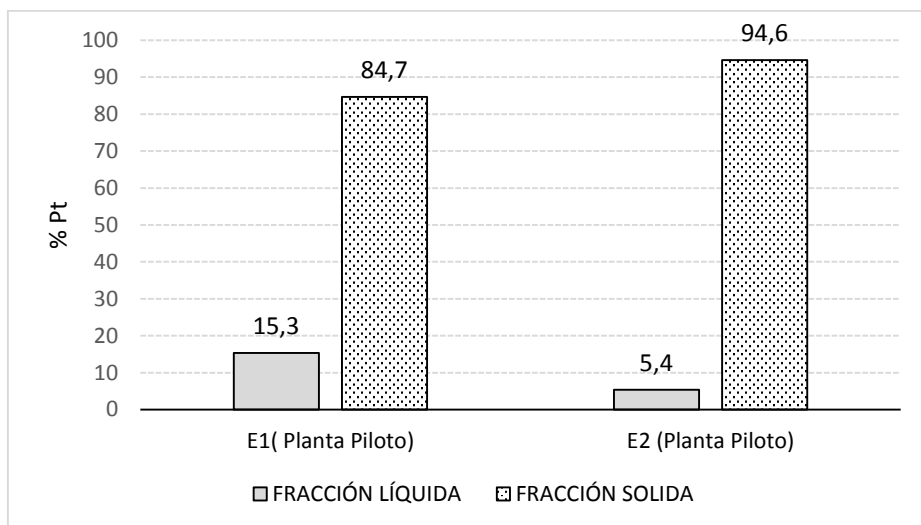


Figura 2:23 Distribución en % de P en las fracciones obtenidas en los dos ensayos estudiados en la planta piloto

En la Figura 2:23 se observa que la mayor diferencia de % en P_t entre las dos fracciones obtenidas se consiguió en el ensayo 2 (planta piloto) (Coagulación-Floculación+Centrifugado). El porcentaje transferido a la fracción sólida fue de 94,6.

Esta elevado porcentaje de P_t transferido a la fracción sólida, al igual que lo sucedido para los ensayos a escala laboratorio tiene la justificación en que con el proceso de coagulación-floculación el $FeCl_3$ añadido reacciona con la parte del P_t que se encuentra como $P-PO_4^{3-}$ en la FLT, precipitando $FePO_4$ que pasan a formar parte de la fracción sólida.

Comparación de los % de distribución de masa, ST, SV, NKT y P de las fracciones obtenidas en la separación sólido-líquido mediante floculación+ centrifugación.

A continuación se realizará la comparación entre la distribución de masa, ST y SV y nutrientes obtenidas en los ensayos de separación sólido- líquido mediante floculación y centrifugación tanto a escala laboratorio y planta

piloto, indicando si existieron diferencias al llevarlo a cabo en una instalación industrial o en una a escala laboratorio.

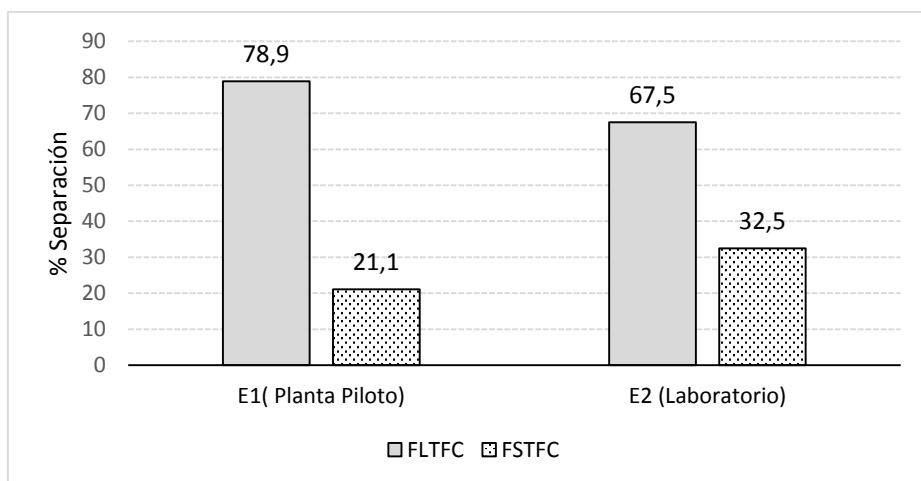


Figura 2:24 Distribución en masa de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

En la Figura 2:24 se observa que si se realiza la separación sólido-líquido mediante floculación-coagulación a escala planta piloto se obtienen mayores porcentajes en masa de fracción sólida, alcanzando para la FSTFC un valor de 21,1 y de 32,5 % para los ensayos E1 (piloto) y E2 (laboratorio), respectivamente.

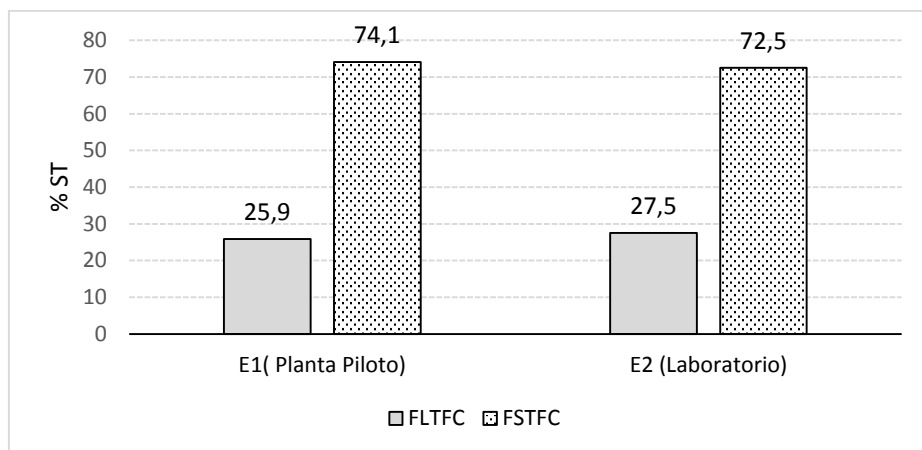


Figura 2:25 Distribución en % ST de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

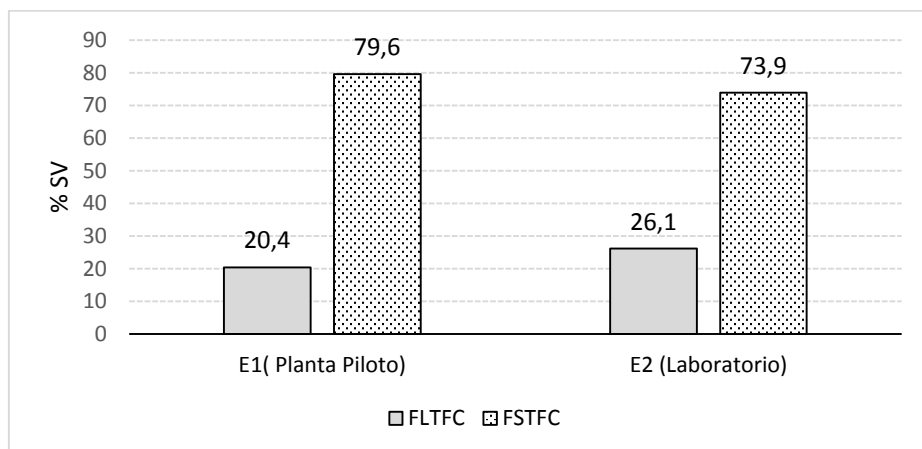


Figura 2:26 Distribución en % SV de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

En las Figuras 2:25 y 2:26 se muestra la distribución de ST y SV en las fracciones líquidas y sólidas obtenidas con la separación sólido-líquido con floculación-centrifugación a escala planta piloto y laboratorio. Los porcentajes en la distribución de ST en las fracciones sólidas fueron del 74,1 y 72,5 % ST para los ensayos 1(piloto) y 2 (laboratorio), respectivamente valores muy similares. Respecto a los SV los porcentajes de retención en las fracciones sólidas fueron 79,6 y 73,9 % SV para los ensayos 1(piloto) y 2 (laboratorio), respectivamente.

En las Figuras 2:27 y 2:28 se muestra la distribución de NKT y P_t en las fracciones líquidas y sólidas obtenidas con la separación sólido-líquido con floculación-centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.

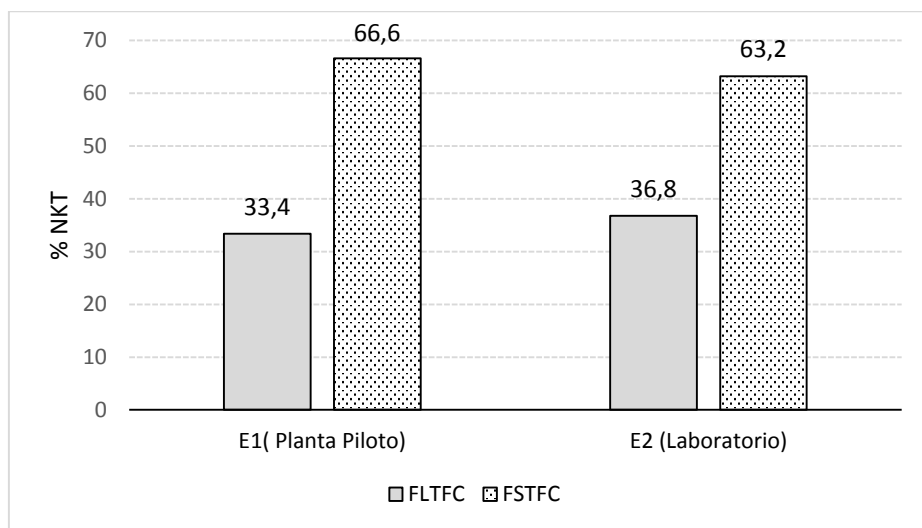


Figura 2:27 Distribución en % NKT de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

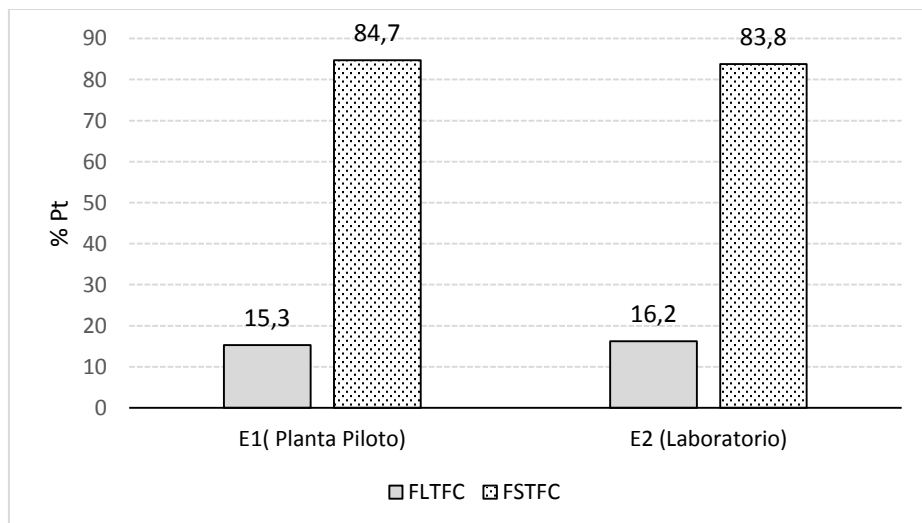


Figura 2:28 Distribución en % P_t de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

La mayor eficiencia en la retención en la fracción sólida de NKT y P_t fue de nuevo alcanzado en el ensayo 1(piloto) con valores del 66,6 y 84,7 % para el NKT y P_t , respectivamente. En el ensayo2 (laboratorio) los porcentajes retenidos en la fracción sólida para NKT y P_t fueron: 63,2 y 83,7 %, respectivamente.

Estos resultados demuestran que aunque las diferencias observadas entre realizar el ensayo a escala laboratorio y escala planta piloto no fueron muy grandes, se obtuvieron mejores transferencias a la fracción sólida de masa, ST y SV, y nutrientes a escala planta piloto.

- **Comparación de los % de distribución de masa, ST, SV, NKT y P de las fracciones obtenidas en la separación sólido-líquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación.**

Finalmente se realizará la comparación entre la distribución de masa, ST y SV y nutrientes obtenidas en los ensayos de separación sólido- líquido mediante coagulación-floculación y centrifugación tanto a escala laboratorio y planta piloto, indicando como anteriormente si existieron diferencias importantes al llevarlo a cabo en una instalación industrial o con equipos de laboratorio.

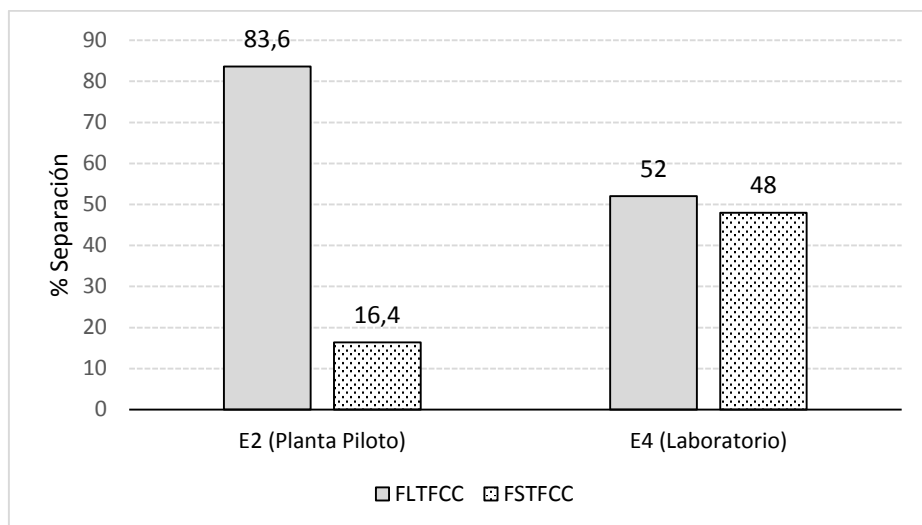


Figura 2:29 Distribución en masa de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante coagulación- floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

En la Figura 2:29 se observa que si se realiza la separación sólido-líquido mediante floculación-coagulación a escala planta piloto se obtienen mayores porcentajes en masa de fracción sólida, alcanzando para la FSTFC un valor de 16,4 y de 48,0 % para los ensayos E2 (piloto) y E4 (laboratorio), respectivamente. Esta diferencia se puede justificar en que el EE utilizado para el ensayo en la planta piloto estaba bastante diluido con respecto al utilizado en el laboratorio

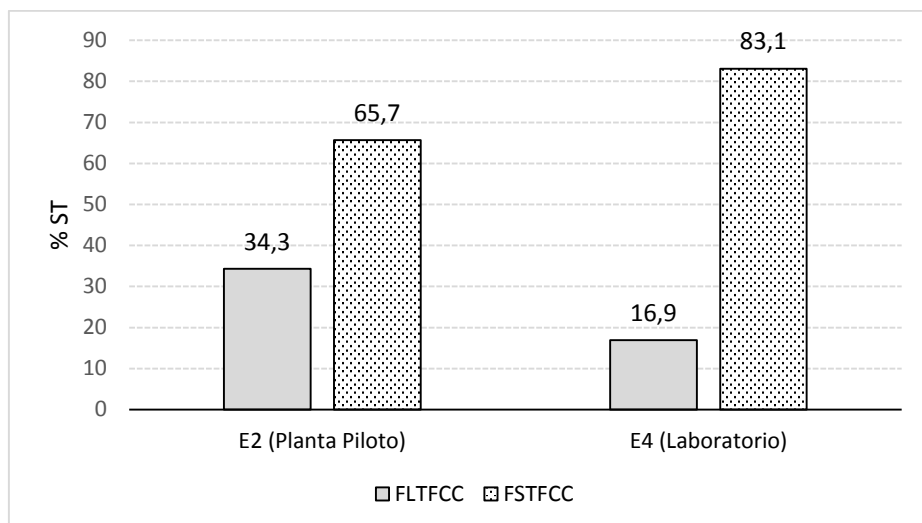


Figura 2:30 Distribución en % ST de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

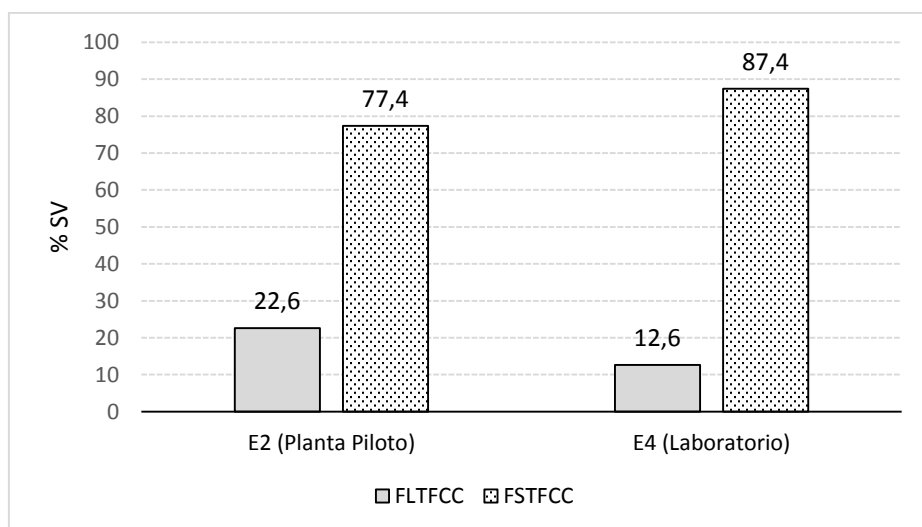


Figura 2:31 Distribución en % SV de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante coagulación- floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

En las Figuras 2:30 y 2:31 se muestra la distribución de ST y SV en las fracciones líquidas y sólidas obtenidas con la separación sólido-líquido con floculación-centrifugación a escala planta piloto y laboratorio. Los

porcentajes en la distribución de ST en las fracciones sólidas fueron del 65,7 y 83,1 % ST para los ensayos 2(piloto) y 4 (laboratorio), respectivamente. Respecto a los SV los porcentajes de retención en las fracciones sólidas fueron 77,4 y 87,4 % SV para los ensayos 2(piloto) y 4 (laboratorio), respectivamente.

A escala laboratorio se consiguió retener en la fracción sólida mayor porcentaje de ST. Esto debe ser debido a que como ya se indicó anteriormente el EE utilizado en el ensayo 2 de la planta piloto tenía un contenido más alto de humedad al estar más diluido. La razón de que el EE recogido tuviera una concentración en ST de 53,7 g L⁻¹ pudo deberse a los factores climatológicos en la época entre su producción y su recogida en el estercolero para trasladarlo a la planta piloto.

En las Figuras 2:32 y 2:33 se muestra la distribución de NKT y P_t en las fracciones líquidas y sólidas obtenidas mediante la separación sólido-líquido con coagulación-floculación-centrifugación a escala planta piloto y laboratorio.

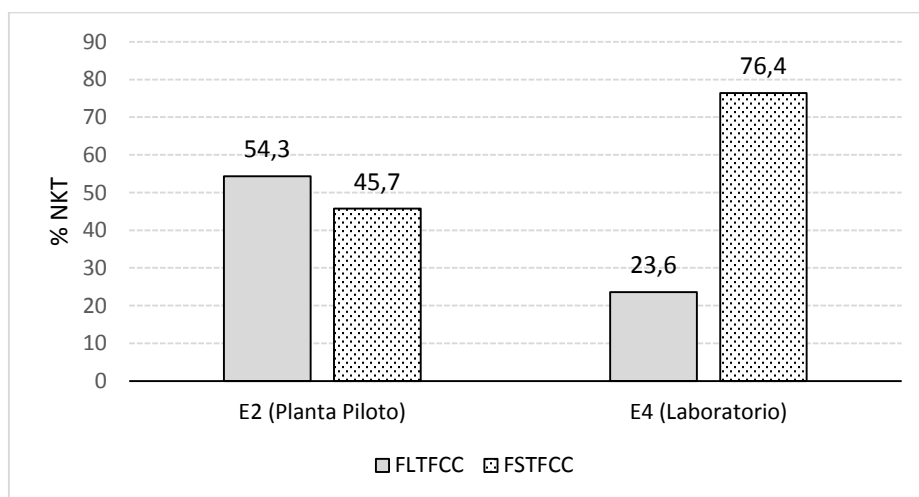


Figura 2:32 Distribución en % NKT de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

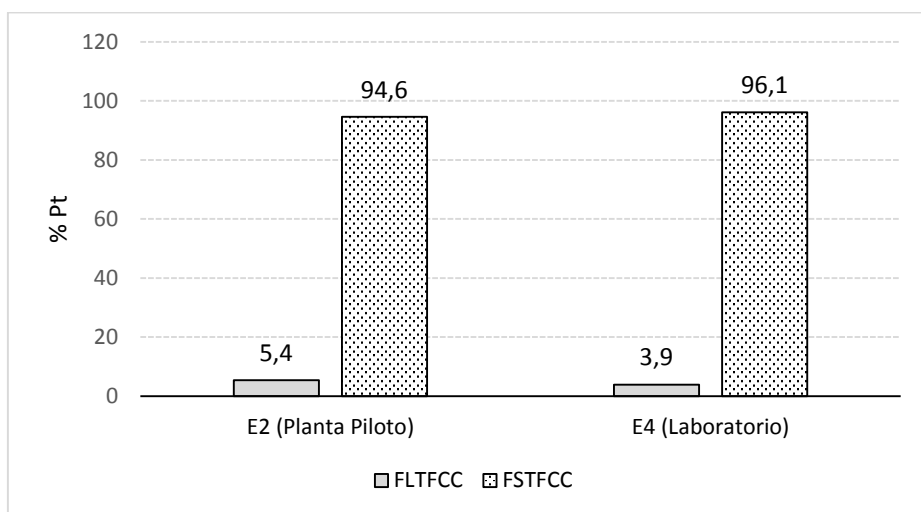


Figura 2:33 Distribución en % Pt de las fracciones obtenidas con la separación sólido-líquido mediante coagulación-floculación+ centrifugación a escala planta piloto y laboratorio

Las eficiencias en la retención en la fracción sólida de NKT fueron del 45,7 y 76.4 % para los ensayos E2 (piloto) y E4 (laboratorio), respectivamente. Respecto a la transferencia de P_t a la fracción sólida los valores alcanzados fueron 94,6 y 96,1 % para los ensayos E2 (piloto) y E4 (laboratorio), respectivamente. En este caso parece que las diferencias encontradas a favor de una mayor eficiencia en la transferencia de ST, SV, NKT y P_t en el ensayo 4(laboratorio) deben ser atribuidas en una parte importante a que el contenido en materia seca del EE y FLT del ensayo 4 fue mayor que el correspondiente para el ensayo 2(piloto). Resultando tener menor influencia el realizarlo con una instalación industrial o a escala laboratorio.

Estos resultados demuestran que aunque las diferencias observadas entre realizar el ensayo a escala laboratorio y escala planta piloto no fueron muy grandes, se obtuvieron mejores transferencias a la fracción sólida de masa, ST y SV, y nutrientes a escala planta piloto cuando se partía de muestras de EE con contenido en materia seca similares. Cuando se realiza la

comparación en el proceso con coagulación-floculación +centrifugación, se encontraron mejores eficiencias en la transferencia de ST, SV, NKT y P_t para el ensayo 4 (laboratorio), pero no debemos permitir que estos resultados nos engañen ya que en el ensayo 2 (piloto) el contenido en ST de EE y FLT fue 53,7 y 38,8 g ST kg⁻¹, respectivamente; mientras que para el ensayo 4(laboratorio) el contenido en ST de EE y FLT fue 114,9 y 77,1 g ST kg⁻¹, respectivamente. Esta gran diferencia en su contenido en materia seca hizo que las eficiencias para el ensayo 4 (laboratorio) fuesen mejores que para el ensayo 2 (laboratorio).

La mayor transferencia de NKT y P_t a la fracción sólida se observó de nuevo en el ensayo 4 realizado en el laboratorio siendo estos valores de 76,4 y 96,1 % de NKT y P_t , respectivamente. Así como con respecto a la distribución de NKT, las diferencias en los ensayos a escalas laboratorio y piloto fueron notables, los resultados obtenidos en la distribución del P_t fueron prácticamente similares, debido en gran parte al efecto del coagulante utilizado ($FeCl_3$) que reacciona con el P_t presente como $P-PO_4^{3-}$ en la fracción líquida, precipitando sales de Fe_3PO_4 que pasan a formar parte de la fracción sólida.

2.6 COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS BIBLIOGRÁFICOS

Debido a la problemática medioambiental que genera el estiércol, se requieren posibles soluciones a su uso. Chadwick et al. (2015) revisan las prácticas a nivel regional y nacional de la gestión del estiércol en China, buscando las causas que impiden una utilización correcta del estiércol.

Una de las posibles soluciones es la separación del estiércol en dos fracciones sólida y líquida.

Para gran cantidad de autores uno de los puntos más importantes en la separación sólido líquido de los diferentes residuos ganaderos obtenidos en este sector, es la influencia de la tecnología usada para llevarlo a cabo, teniendo en cuenta en algún caso, el papel de las características de la granja y el granjero y sus actividades hacia las tecnologías específicas que tienen en la adopción o no de los equipos mecánicos de separación (Gebrezgabher et al., 2015).

La influencia de las tecnologías usadas queda reflejada en el estudio realizado por Jorgensen and Stoumann Jensen (2009), los cuales investigaron las características de las FL, FS separadas mediante diferentes técnicas de 47 muestras de estiércol de porcino, vacuno y estiércol digerido anaeróbicamente, permitiendo encontrar que las características químicas y bioquímicas de las fracciones obtenidas dependen fundamentalmente de los equipos mecánicos empleados. En diferentes estudios Moller comparó la diferencia técnica y económica de utilizar una separación por tamiz o realizarlo mediante centrifuga. En un estudio publicado por Moller et al. (2000) motivados por la necesidad de aliviar el problema que surge cuando se produce un exceso de nutrientes en relación con los requerimientos de cultivo, mostró que el índice más informativo de la separación es el índice de la eficiencia de separación reducida; donde un valor de índice de 0 indica

que los nutrientes están distribuidos por igual entre la fracción sólida y la fracción líquida, y un valor de 1 indica que los nutrientes se concentran en la fracción sólida. Usando este parámetro, comparó ambas tecnologías (separadores de funcionamiento mecánico como los tamices y centrifugas de decantación), mostrando que estos últimos son muy eficientes en la eliminación de materia seca (índice: $0,36 \pm 0,74$) (y Pt (índice: $0,4 \pm 0,82$), pero no en la separación de nitrógeno total (índice: $0,11 \pm 0,19$). Los costos de un tratamiento de 4000 toneladas de lodo con un separador de pantalla mecánico o con una centrífuga de decantación son 0,44 libras y 2,21 libras por tonelada, respectivamente.

En un estudio posterior de Moller et al. (2002) comparó la eficiencia de un tamiz screw press y una centrifuga en la separación de las fracciones sólida, rica en materia particulada y nutrientes y líquida libre de materia particulada. La centrifuga fue capaz de eliminar de la FL todas las partículas con un tamaño y 0,02 mm, mientras que el tamiz screw-press sólo fue capaz de eliminar las partículas con un tamaño superior a 1 mm.

Otras tecnologías estudiadas fueron la separación mediante filtración, nanofiltración y floculación. Xia et al. (2012) estudiaron la filtración como método de separación, a pesar de conocer la dificultad de encontrar un coste asumible mediante esta tecnología debido al alto contenido en sólidos y los largos tiempos necesarios para llevarlo a cabo la filtración. Realizaron una operación de filtración en batch y con otras dos etapas. Una primera con un lecho de gujarras eliminaba el líquido percolado entre el 81,4-97,7% de los ST y 87,1-98,8% de los SV después de 2-3 semanas. En una segunda etapa un lecho de arena eliminaba los SS presentes en la FL resultante de la filtración en el lecho de guijarro.

La separación vía nanofiltración para la recuperación de nutrientes fue estudiada por Gerardo, M.L et al. (2015) mediante membranas NF270 aplicado al digestato del estiércol de vacuno. Las eficiencias en la separación

fueron correlacionadas con el pH para valores de entre $3 < \text{pH} < 11$. Fue posible obtener soluciones ricas en $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ y con concentraciones de $\text{Pt} \approx 1$ ppm cuyo rechazo por las membranas fue casi constante para todo el rango de pH.

Finalmente la floculación fue otro método investigado como una buena opción de separación para el estiércol de diferente origen. Garcia et al. (2009) investigó la separación de nutrientes en purines de vacuno pero diluidos con 0,4;0,8;1,6 y 3,2% de ST mediante un floculante natural llamado chitosan para reducir la carga de sólidos y nutrientes y ayudándose de tamices de 1-Ø 0,25 mm de luz de malla. La separación realizada únicamente mediante tamizado fue poco eficiente, pero con una dosis óptima de 0,5 g chitosan/L para el estiércol más cargado alcanzó rendimientos en la eliminación de $>95\%$ SST, $>73\%$ NKT y $>54\%$ Pt. Un estudio similar se aplicó a purines de porcino, donde la floculación se realizó con poliacrilamida sintéticas para separar las fracciones sólidas y líquida del purín de porcino usando dosis de 30 mg PAM L-1. Se consiguieron eliminaciones de 94,94 y 77% de SST, SSV y DQO, respectivamente (Pérez-Sangrador, et al., 2012).

Otro de los posibles factores influyentes, según sea el fin del estiércol es el almacenamiento de éste, fresco o digerido. Kaparaju and Rintala (2008) estudiaron la separación del estiércol vacuno digerido después de 9-12 meses de almacenamiento. El 60-69% del digestato tenía un tamaño $< 0,25$ mm, el 18-27% un tamaño > 2 mm y el resto su tamaño estaba entre 0,25-2 mm. En base a los resultados obtenidos en la productividad remanente del estiércol digerido al salir del digestor o después del tiempo de almacenamiento, sólo sería efectiva la separación en base a la productividad metanogénica remanente la separación de la FS y FL después del tiempo de almacenamiento.

Page et al. (2015) investigaron la evolución de los AGVs durante el almacenamiento del estiércol de vacuno en el estercolero, encontrando una gran diferencia temporal y espacial en los valores de pH y la concentración de AGVs. La digestión anaerobia redujo el nivel de AGV entre el 86-96%, pero la separación de las fases sólida no conllevó reducción en la concentración de AGVs. La reducción de la concentración de AGV por digestión anaerobia supuso un importante descenso en el olor ofensivo.

Una vez se obtienen las fracciones líquida y sólida del estiércol, éstas pueden utilizarse de manera indistinta. Rico et al. (2011) evaluaron el rendimiento de la única planta de digestión anaerobia para estiércol de vacuno, en términos de separación sólido-líquido mediante tamizado y tratamiento anaerobio en un reactor CSTR de la FLT; Witarsa and Lansing (2015) estudiaron la productividad metanogénica en rango psicrófilo (14 y 24°C) de estiércol de vacuno entero y de su fracción líquida separada y Haugen al. (2015) proyectaron un diseño y operación óptimos de un reactor UASB a escala real para una granja de vacuno lechero, usando algoritmos de optimización basados en simulación de estado estacionario y temperaturas del intercambiador de calor basados en balances de energía. Los resultados óptimos se consiguieron para un TRH de 6,1 días a 35,9°C, obteniendo un balance positivo de energía de 49,8Mwh/año. Al aumentar la relación TRS (biomasa)/TRH aumentaba el rendimiento.

La fracción sólida debido a su aumento en el contenido de SV podría reducir el tamaño de las plantas anaerobias en las granjas y hacer interesante aplicar el proceso de digestión anaerobia a la FST separada (Rico et al., 2015). Otra opción propuesta por Husfeldt et al. (2012) es la posibilidad de reciclar la fracción sólida del estiércol de vacuno lechero como cama del ganado debido al aumento del coste y la poca disponibilidad del tipo de materiales utilizados como cama. Finalmente Oshita et al. (2015) estudió la obtención a partir del estiércol de vacuno de un combustible sólido

mediante la deshidratación con dimetiléter líquido a temperatura ambiente en vez de mediante aplicación de calor. El 98% del agua presente en el estiércol pudo ser eliminado con algo del contenido en grasas del estiércol. El poder calorífico del estiércol deshidratado tenía bajo riesgo de autoignición y aumentaba hasta 18,1 veces respecto al del estiércol original.

2.7 CONCLUSIONES

- Con el tamizado del estiércol (EE) se consiguieron mayores contenidos en materia seca de la fracción sólida (FST) 252 g ST kg⁻¹ que con la centrifugación (FSC) 155 g ST kg⁻¹.
- La reducción de masa de la fracción sólida fue mayor con el tamizado, 19,3 % de la masa del EE en la FST, que con la centrifugación una masa del 46,6 del EE en la FSC.
- La distribución de ST y SV en la fracción sólida tuvo mejores rendimientos con la centrifugación obteniendo en la FSC unos porcentajes de ST y SV del 75,2 y 76,6 %, respectivamente. En la FST los porcentajes retenidos fueron 47,2 y 52,6 % de los ST y SV, respectivamente.
- La centrifugación consiguió mayores porcentajes de transferencia de ST y SV a la fracción sólida, que se debían en parte al mayor contenido en humedad.
- Se eligió el tamizado como la tecnología de separación debido principalmente a que es una tecnología más robusta con menores problemas de operación y además es más económica tanto en costes inversión como de explotación.
- Someter el estiércol a un tamizado no es un pretratamiento suficiente para conseguir una fracción líquida sin materia particulada adecuada para el tratamiento anaerobio en reactores de alta carga. La combinación de la separación por tamizado, con un físico-químico se hace necesaria para conseguir una fracción líquida libre de materia en suspensión.

- La secuencia de operaciones de pretratamiento seguida en el ensayo 4 (tamizado+ coagulación-floculación+ centrifugación) fue la que consiguió mejores resultados. La fracción sólida separada retuvo el 91,1; 94,0; 82,4 y 97,1 % de los ST, SV, NKT y P_t, respectivamente del contenido del EE. La fracción líquida separada no tenía materia en suspensión y era adecuada para alimentación a un reactor anaerobio de alta carga.
- La separación de las fracciones sólida y líquida realizadas en planta piloto, con equipos a escala industrial, tuvieron un rendimiento mayor en la transferencia de materia particulada a la fracción sólida que los realizados a escala laboratorio cuando los estiércoles operados en ambos sistemas tenían contenidos en materia seca similares.

2.8 BIBLIOGRAFÍA

- Asinari Di San Marzano, C. et al, 1981. Volatile fatty acids, an important state parameter for the control of the reliability and the productivities of methane anaerobic digestions. *Biomass*, Volumen 1, pp. 47-59.
- Barrow, J., Van Horn, H., Anderson, D. and Nordstedt, R., 1997. Effects of Fe and Ca additions to dairy wastewaters on solid and nutrient removal by sedimentation. *Applied Engineering Agriculture*, 13(2), pp. 259-267.
- Burchman, T., Gill, S. and Moore, R., 1997. Comparison of dairy manure separation technologies. *Proceedings of the 1997 ASAE Annual International Meeting, Part 3.*
- Chadwick, D. et al, 2015. Improving manure nutrient management towards sustainable agricultural intensification in China. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Volumen 209, pp. 34-46.
- Garcia, M. et al, 2009. Enhanced solid-liquid separation of dairy manure with natural flocculants. *Bioresource Technology*, Volumen 100, pp. 5417-5423.
- Gebrezgabher, S. et al, 2015. Factors influencing adoption of manure separation technology in the Netherlands. *Journal of Environmental Management*, Volumen 150, pp. 1-8.
- Gerardo, M.L., Aljohani, N., Oatley-Radcliffe, D. and Lovitt, R., 2015. Moving towards sustainable resources: Recovery and fractionation of nutrients from dairy manure digestate using membranes. *Water Research*, Volumen 80, pp. 80-89.
- Haugen, F. et al, 2015. Optimal design and operation of a UASB reactor for dairy cattle manure. *Computers and Electronics in Agriculture*, Volumen 111, pp. 203-213.

- Husfeldt, A., Endres, M., Salfer, J. and Janni, K., 2012. Management and characteristics of recycled manure solids used for bedding in Midwest freestall dairy herds. *Journal of Dairy Science*, 95(4), pp. 2195-2203.
- Jorgensen, K. and Stoumann Jensen, L., 2009. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresource Technology*, Volumen 100, pp. 3088-3096.
- Kalyuzhnyi, S. et al, 1999. The development of biological methods for utilisation and treatment of diluted manure streams. *Water Science Technology*, 40(1), pp. 223-229.
- Kaparaaju, P. and Rintala, J., 2008. Effects of solid-liquid separation on recovering residual methane and nitrogen from digested dairy cow manure. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 120-127.
- McKenney, L., 1998. Dewatering dairy manure using polymer and belt press technology.. *In Proc. Manure Management in Harmony with the Environment Conf Soil and Water Conservation Society, Ames*, pp. 354-358.
- Mohri, T. et al, 2000. Slurry dewatering system with planetary rotation chambers. *TM Special Technical Publication*, Volumen 1374, pp. 279-292.
- Moller, H., Lund, I. and Sommer, S., 2000. Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost. *Bioresource Technology*, Volumen 74, pp. 223-229.
- Moller, H., Sommer, S. and Ahring, B., 2002. Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions.. *Bioresource Technology*, Volumen 85, pp. 185-96.

- Oshita, K. et al, 2015. Solid fuel production from cattle manure by dewatering using liquefied dimethyl ether. *Fuel*, Volumen 159, pp. 7-14.
- Page, L. et al, 2015. Reduction of volatile fatty acids and odor offensiveness by anaerobic digestion and solid separation of dairy manure during manure storage. *Journal of Environmental Management*, Volumen 152, pp. 91-98.
- Patni, N. and Jui, P., 1985. Volatile fatty acids in stored dairy-cattle slurry. *Agricultural Wastes*, Volumen 13, pp. 159-178.
- Pérez-Sangrador, M., León-Cófreces, M., Acitores-Benavente, M. and García-Gonzalez, M., 2012. Solids and nutrient removal from flushed swine manure using polyacrylamides. *Journal of Environmental Management*, Volumen 93, pp. 67-70.
- Rico, C., Montes, J., Muñoz, N. and Rico, J., 2015. Thermophilic anaerobic digestion of the screened solid fraction of dairy manure in a solid-phase percolating reactor system. *Journal of Cleaner Production*, Volumen 102, pp. 512-520.
- Rico, C., Rico, J., García, H. and García, P., 2012. Solid-Liquid separation of dairy manure: Distribution of components and methane production. *Biomass and Bioenergy*, Volumen 39, pp. 370-377.
- Rico, C. et al, 2011. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Management*, Volumen 31, pp. 2167-2173.
- Rico, J., Garcia, H., Rico, C. and Tejero, I., 2007. Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresource Technology*, Volumen 98, pp. 971-979.
- Sawyer and McCarty, 1978. *Chemistry for Environmental Engineering*. New York: McGraw Hill Book Company.

- Van Velsen, A., 1979. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Research*, 13(10), pp. 995-999.
- Witarsa, F. and Lansing, S., 2015. Quantifying methane production from psychrophilic anaerobic digestion of separated and unseparated dairy manure. *Ecological Engineering*, Volumen 78, pp. 95-100.
- Xia, M., Tao, W., Shayya, W. and Lu, Z., 2012. Passive solide liquid separation of anaerobically digested dairy manure using two-stage filtration. *Biosystems engineering*, Volumen 111, pp. 392-397.
- Zhang, R. and Westerman, P., 1997. Solid-liquid separation of animal manure for odour control and nutrient management.. *Applied Energy Agriculture*, 13(5), pp. 657-664.

***ENSAYOS BATCH: CODIGESTIÓN
ANAEROBIA DE ESTIÉRCOL
VACUNO LECHERO Y SUERO DE
QUESERÍA***

ÍNDICE GENERAL

3	ENSAYOS BATCH: CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE ESTIÉRCOL VACUNO LECHERO Y SUERO DE QUESERÍA	157
3.1	CODIGESTIÓN DE SUERO DE QUESERÍA Y FLT	165
3.1.1	PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA DE LOS SUSTRATOS Y DE LAS MEZCLAS DE CODIGESTIÓN.	166
3.1.2	COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD DE TODAS LAS MUESTRAS.....	176
3.2	CODIGESTIÓN DE SUERO DE QUESERÍA Y FLTFC.....	179
3.2.1	PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA DE LOS SUSTRATOS Y DE LAS MEZCLAS DE CODIGESTIÓN.	180
3.2.2	COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD DE TODAS LAS MUESTRAS.....	190
3.3	DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	194
3.3.1	PUESTA EN MARCHA	198
3.3.2	PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA DE LAS MUESTRAS.....	201
3.3.3	COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA ACUMULADA $\text{cm}^3\text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$ PARA LAS MUESTRAS DEL ENSAYO.	215
3.3.4	COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA ACUMULADA $\text{cm}^3\text{CH}_4 \text{ g}^{-1}\text{SV}$ PARA LAS MUESTRAS DEL ENSAYO.....	218
3.3.5	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO	220
3.4	POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO.....	239
3.5	COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS BIBLIOGRÁFICOS DE ENSAYOS EN BATCH DE SUERO EN CODIGESTIÓN.....	240
3.6	CONCLUSIONES.....	242
3.6.1	CODIGESTIÓN DE SUERO Y FLT	242
3.6.2	CODIGESTIÓN DE SUERO Y FLTFC	243
3.6.3	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	245
3.7	BIBLIOGRAFÍA.....	251

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 <i>Caracterización de los sustratos e inóculo.</i>	165
Tabla 3-2 <i>Productividad metanogénica de los ensayos en batch de los sustratos</i>	166
Tabla 3-3 <i>Caracterización de los sustratos e inóculo</i>	179
Tabla 3-4 <i>Productividad metanogénica de los ensayos en batch de los</i>	180
Tabla 3-5 <i>Límites de las variables independientes</i>	197
Tabla 3-6 <i>Parámetros analizados del FLT (ST, SV, AB, AV); Suero (ST, SV) e Inóculo (SSV)</i>	198
Tabla 3-7 <i>Cantidades de inóculo, suero y FLT en cada muestra</i>	199
Tabla 3-8 <i>ST y SV de las muestras al finalizar el ensayo</i>	200
Tabla 3-9 <i>Valores de la producción CH₄ y % SV eliminados obtenidos.</i>	201
Tabla 3-10 <i>Análisis para la variación de la producción de CH₄</i>	221
Tabla 3-11 <i>Valores de los coeficientes para la ecuación multiregresión de 2º grado para estimar la productividad específica metanogénica</i>	222
Tabla 3-12 <i>Matriz correlativa para los efectos estimados.</i>	222
Tabla 3-13 <i>Análisis para la variación de LCH₄ Kg muestra⁻¹</i>	227
Tabla 3-14 <i>Valores de los coeficientes para la ecuación multiregresión de 2º grado para estimar la productividad metanogénica en LCH₄ Kg⁻¹ muestra</i>	228
Tabla 3-15 <i>Matriz correlativa para los efectos estimados.</i>	228
Tabla 3-16 <i>Análisis para el % de SV eliminados</i>	233
Tabla 3-17 <i>Valores de los coeficientes para la ecuación multiregresión de 2º grado para estimar el % de SV eliminados</i>	234
Tabla 3-18 <i>Matriz correlativa para los efectos estimados.</i>	234

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3:1 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las muestras de suero</i>	167
Figura 3:2 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las muestras de FLT</i>	168
Figura 3:3 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las muestras de inóculo.</i>	168
Figura 3:4 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 15% de suero/ 85% FLT.</i>	169
Figura 3:5 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 25% de suero/ 75% FLT.</i>	170
Figura 3:6 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 35% de suero / 65% FLT</i>	171
Figura 3:7 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 45% de suero/ 55% FLT</i>	172
Figura 3:8 <i>Productividad metanogénica ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 55% de suero/ 45% FLT.</i>	173
Figura 3:9 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 65% de suero/ 35% FLT.</i>	174
Figura 3:10 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 75% de suero/ 25% FLT.</i>	175
Figura 3:11 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 85% de suero/ 15% FLT.</i>	176
Figura 3:12 <i>Comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada de sustratos y mezclas de codigestión ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$)</i>	177
Figura 3:13 <i>Comparativa de la productividad metanogénica acumulada por unidad de masa de sustratos y mezclas de codigestión ($\text{L CH}_4 \text{Kg}^{-1}$)</i>	178
Figura 3:14 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) del suero</i>	181

Figura 3:15 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de FLTFC</i>	182
Figura 3:16 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) del inóculo</i>	182
Figura 3:17 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 15% de suero/ 85% FLTFC.</i>	183
Figura 3:18 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 25% de suero/ 75% FLTFC.</i>	184
Figura 3:19 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 35% de suero/ 65% FLTFC.</i>	185
Figura 3:20 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 45% de suero/ 55% FLTFC.</i>	186
Figura 3:21 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 55% de suero/ 45% FLTFC.</i>	187
Figura 3:22 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 65% de suero/ 35% FLTFC.</i>	188
Figura 3:23 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 75% de suero/ 25% FLTFC.</i>	189
Figura 3:24 <i>Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 85% de suero/ 15% FLTFC.</i>	190
Figura 3:25 <i>Comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada de sustratos y mezclas de codigestión suero/FLTFC ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$)</i>	191
Figura 3:26 <i>Comparativa de la productividad metanogénica acumulada por unidad de masa de sustratos y mezclas de codigestión ($\text{LCH}_4 \text{Kg}^{-1}$)</i>	192
Figura 3:27 <i>Pantalla inicial de Statgraphics</i>	195
Figura 3:28 <i>Diseño de las variables independientes y en estrella del programa</i>	198

Figura 3:29 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M1 (20,2:2)</i>	202
Figura 3:30 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M2 (28,9:1).</i>	203
Figura 3:31 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M3 (28,9:3)</i>	204
Figura 3:32 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M4 (50:0,586).</i>	205
Figura 3:33 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M5 (50:2.1)</i>	206
Figura 3:34 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M6 (50:2.2)</i>	208
Figura 3:35 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M7 (50:3,41)</i>	209
Figura 3:36 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M8 (71,1:1)</i>	211
Figura 3:37 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M9 (71,1:3)</i>	212
Figura 3:38 <i>Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M10 (79,8:2).</i>	213
Figura 3:39 <i>Productividad específica metanogénica acumulada de las muestras M2 (28,9:1) y M3 (28,9:3)</i>	215
Figura 3:40 <i>Productividad específica metanogénica acumulada de las muestras M4 (50:0,586), M5 (50:2) y M6 (50:3,41).</i>	216
Figura 3:41 <i>Productividad específica metanogénica acumulada de las muestras M8 (71,1:1) y M9 (71,1:3).</i>	217
Figura 3:42 <i>Comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada media de todas las muestras del ensayo.</i>	218

Figura 3:43 Comparativa de la productividad metanogénica acumulada media de todas las muestras del ensayo.....	219
Figura 3:44 Diagrama de pareto para la producción específica de CH ₄	221
Figura 3:45 Efectos de las variables independientes en la productividad ..	223
Figura 3:46 Diagrama de interacción para la producción específica de CH ₄	224
Figura 3:47 Diagrama de respuesta estimada para la producción específica de CH ₄	225
Figura 3:48 Diagrama de residuales para la productividad específica de CH ₄	225
Figura 3:49 Diagrama de contornos de la superficie respuesta estimada. ..	226
Figura 3:50 Diagrama de pareto para los LCH ₄ Kg muestra ⁻¹	227
Figura 3:51 Efectos de las variables independientes en la productividad de CH ₄ Kg ⁻¹ muestra.	229
Figura 3:52 Diagrama de interacción para la producción de CH ₄ Kg ⁻¹ muestra	230
Figura 3:53 Diagrama de respuesta estimada para los LCH ₄ Kg ⁻¹ muestra..	231
Figura 3:54 Diagrama de residuales para la productividad de CH ₄ /Kg muestra	231
Figura 3:55 Diagrama de contornos de la respuesta estimada de superficie.	232
Figura 3:56 Diagrama de pareto para el % de SV eliminados.	233
Figura 3:57 Efectos de las variables independientes el % de SV eliminados.	235
Figura 3:58 Diagrama de interacción para el % de SV eliminados	236
Figura 3:59 Diagrama de respuesta estimada para % de SV eliminados.	237
Figura 3:60 Diagrama de residuales para el % de SV eliminados.....	238
Figura 3:61 Diagrama de contornos de la respuesta estimada de superficie.	238

3.1 CODIGESTIÓN DE SUERO DE QUESERÍA Y FLT

Para conocer el potencial metanogénico de las mezclas de codigestión que iban a ser tratadas en continuo en el reactor CSTR, se realizaron estudios en batch para todas las relaciones suero/FLT.

Se caracterizaron los sustratos, suero y fracción líquida tamizada (FLT), y del inóculo utilizado, determinando los sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), Demanda Química de Oxígeno (DQO_{total} , $DQO_{sobrenadante}$ y DQO_{AGV}).

Las muestras fueron preparadas por triplicado, con un porcentaje de suero en masa entre el 15 y 85%, una relación fija de 1/1 de $g\ SV_{sustrato}/g\ SV_{inóculo}$ e introducidas en reactores batch de 600ml de volumen total. La masa de la mezcla de sustratos introducido en todas las muestras preparadas tuvieron un contenido entre 3,0 y 3,5 g SV.

Para evitar sobrepresiones se dejó en cada uno de los reactores un volumen aproximado de 300 ml para el almacenamiento del biogás producido.

Tabla 3-1 Caracterización de los sustratos e inóculo.

Muestra	SV g SV L ⁻¹	DQO_{total} g L ⁻¹	$DQO_{sobrenadante}$ g L ⁻¹	DQO_{AGV} mg L ⁻¹
SUERO	49,7	48,2	40,4	0
FLT	32,6	47,2	24,1	8191
INÓCULO	15,1	20,2	5,51	0

Las muestras se introdujeron en una estufa a la temperatura de 35°C, controlando presión y composición del biogás producido durante 27 días. La producción diaria de cada muestra fue el resultado de restar al valor obtenido experimentalmente la producción debida al inóculo, valor

obtenido a partir de la producción de las muestras con sólo inóculo (blanco).

Al finalizar el ensayo batch se analizaron de nuevo los SV de las muestras para poder determinar el % de SV eliminados durante el proceso de digestión anaerobia.

Los valores medios de las productividades metanogénicas, de los sustratos y de las mezclas preparadas, obtenidos en los ensayos se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2 Productividad metanogénica de los ensayos en batch de los sustratos y sus mezclas

Muestra % suero	VCH ₄ cm ³ g ⁻¹ SV	VCH ₄ LKg ⁻¹	%SV eliminados
15	307±4,3	10,8±0,15	62,3±0,01
25	306±0,3	11,3±0,02	65,5±0,01
35	302±2,7	11,7±0,10	68,8±0,02
45	299±3,5	12,1±0,14	72,1±0,01
55	296±7,6	12,4±0,32	75,4±0,04
65	295±1,9	12,9±0,08	78,9±0,02
75	294±3,4	13,4±0,15	81,9±0,02
85	290±8,7	13,7±0,41	85,2±0,02
SUERO	285±5,7	14,1±0,28	90,2±0,02
FLT	315±3,0	10,3±0,10	57,3±0,08

3.1.1 PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA DE LOS SUSTRATOS Y DE LAS MEZCLAS DE CODIGESTIÓN.

- **Muestras de suero**

En la Figura 3:1 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de suero durante los 27 días de ensayo. Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 278 y 290 cm³ CH₄ g⁻¹ SV, respectivamente, siendo el valor medio de 285±5,7 cm³ CH₄ g⁻¹ SV. La productividad específica media hasta el séptimo día fue 41,8 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante los siguientes siete días esta

productividad específica media fue de $2,9 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Para los restantes días hasta el final del ensayo la productividad específica media alcanzó un valor de $1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Este resultado indicaba que la materia orgánica biodegradable había sido ya estabilizada en su casi totalidad.

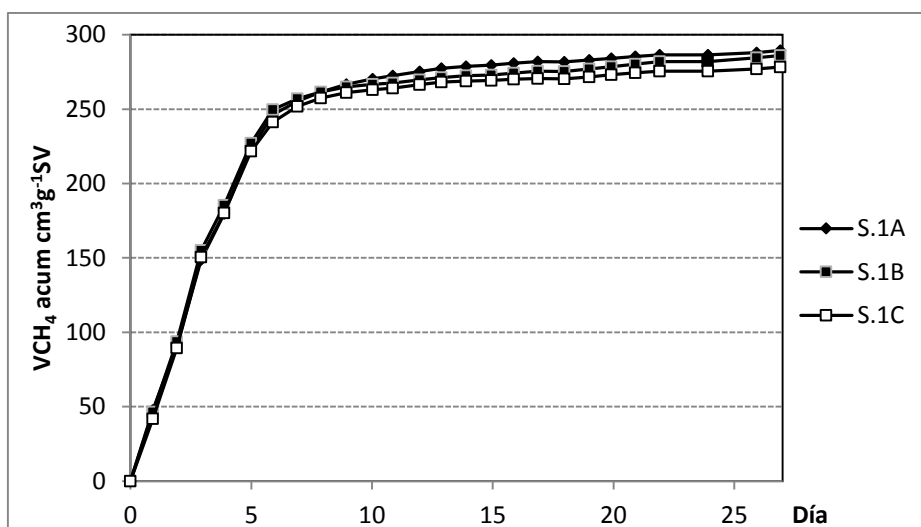


Figura 3:1 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las muestras de suero

• Muestras de FLT

En la Figura 3:2 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de FLT durante el ensayo.

Los valores mínimo y máximo obtenidos fueron de 311 y 317 $\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$, respectivamente; el valor medio fue $315 \pm 3,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. Se puede observar que el tercer día hubo un periodo de cese de la producción metanogénica. Este periodo de latencia se repetiría en todas las muestras con porcentajes de FLT superiores al 65 %. La productividad específica media en los siete primeros días fue $36,4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica media fue de $6,72 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. La productividad específica media alcanzó

un valor de $2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$ durante los restantes días hasta el final del ensayo.

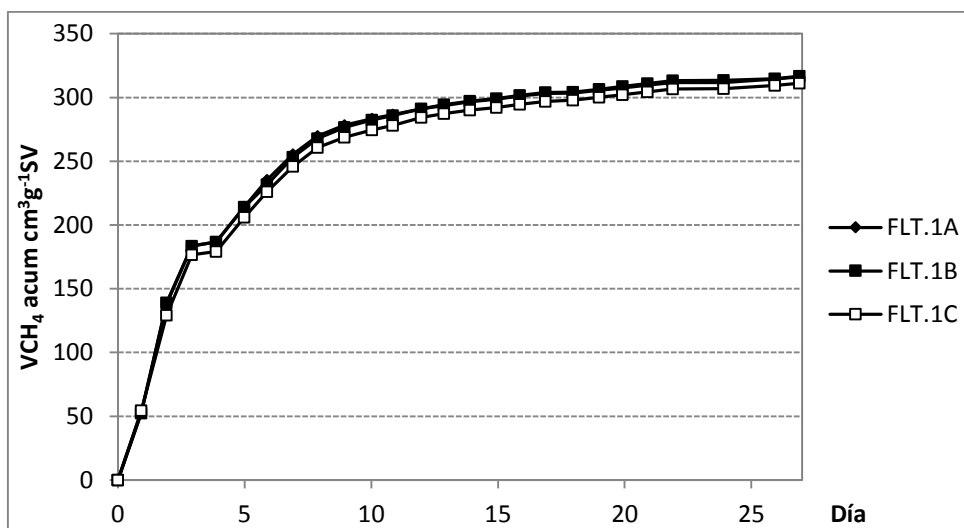


Figura 3:2 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las muestras de FLT

• Muestras de Inóculo

En la Figura 3:3 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras del inóculo durante el ensayo

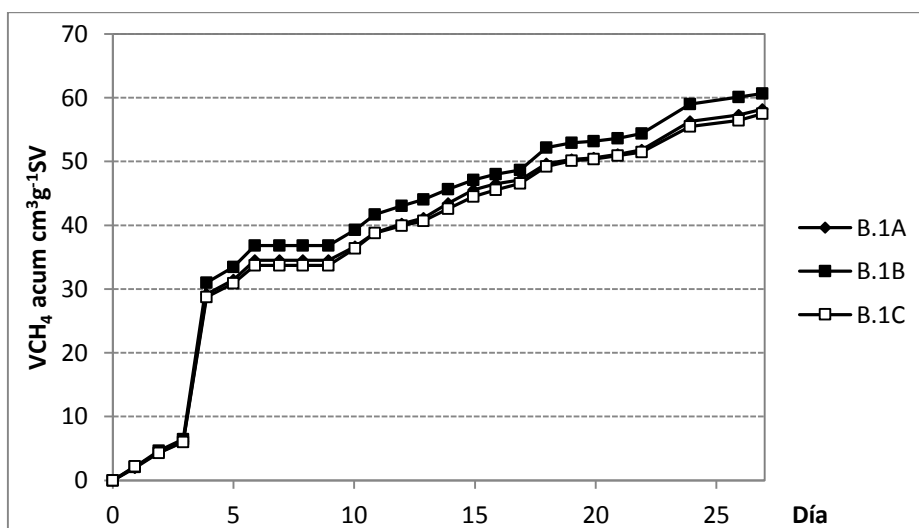


Figura 3:3 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las muestras de inóculo.

Los valores mínimo y máximo obtenidos fueron 57 y 61 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $59 \pm 1,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La producción metanogénica específica media diaria del inóculo fue utilizada para restar la producción de metano debida al inóculo presente en cada muestra. El inóculo procedía de un digestato que había sido obtenido recientemente y que resultó no estar totalmente estabilizado.

- **Muestras de 15% de suero/ 85% FLT.**

En la Figura 3:4 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 15%suero/85% FLT durante los 27 días de duración del ensayo.

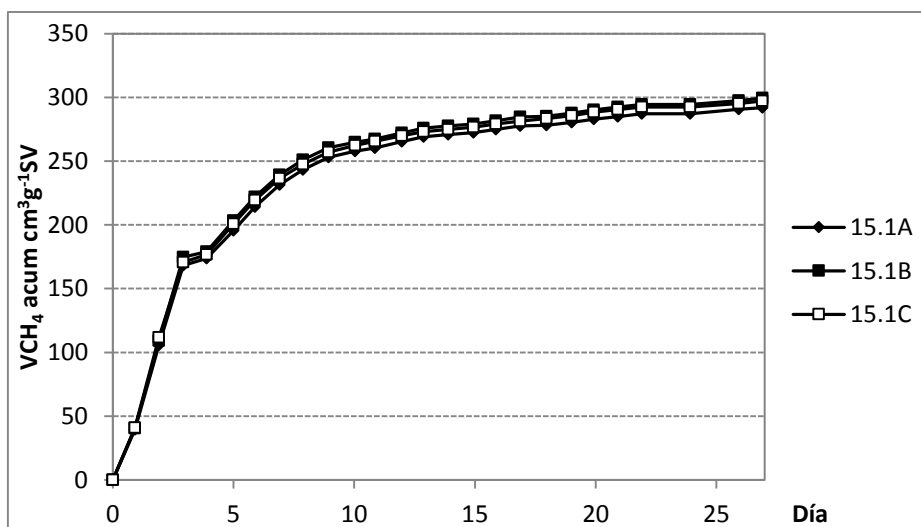


Figura 3:4 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 15% de suero/ 85% FLT.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 307 y 312 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $307 \pm 4,28 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media hasta el séptimo día fue $35,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica media fue de $6,5 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Para los restantes días hasta el final del ensayo la productividad específica media

alcanzó un valor de $2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Este resultado indicaba que la materia orgánica biodegradable había sido ya estabilizada prácticamente en su totalidad.

- **Muestras de 25% de suero/ 75% FLT.**

En la Figura 3:5 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 25% suero/ 75% FLT durante el ensayo.

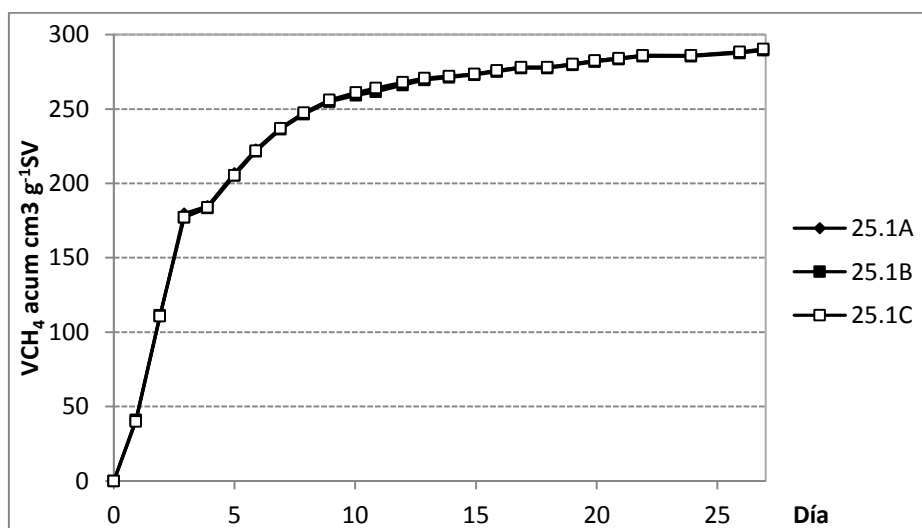


Figura 3:5 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las mezclas con un 25% de suero/ 75% FLT.

Los valores mínimo y máximo obtenidos fueron de 306 y 307 $\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$, respectivamente; el valor medio fue $306 \pm 0,31 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. Se puede observar que el tercer día hubo el periodo de latencia. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $36,1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica media disminuyó a $5,9 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Pasando la productividad específica media en los siguientes días hasta el final del ensayo a un valor de $2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 35% de suero/ 65% FLT.**

En la Figura 3:6 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 35% suero/65% FLT durante el ensayo.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 299 y 304 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $302 \pm 2,67 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $35,6 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica media disminuyó hasta $5,8 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo la productividad específica media se redujo a $2 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Esta muestra fue la última en la que apareció el periodo de latencia el tercer día, aunque en este caso muy difuso.

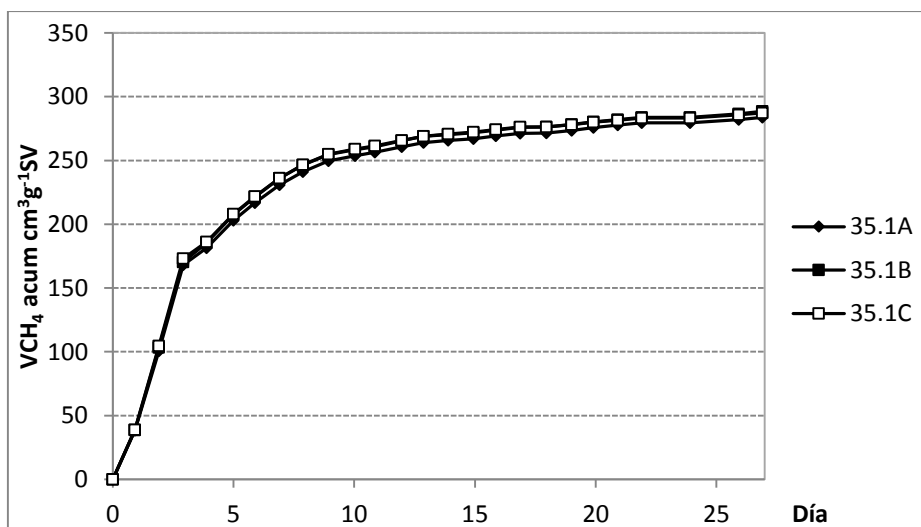


Figura 3:6 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 35% de suero / 65% FLT

- **Muestras de 45% de suero/ 55% FLT.**

En la Figura 3:7 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 45% suero/ 55% FLT durante el ensayo.

Los valores mínimo y máximo obtenidos durante el ensayo fueron de 295 y 301 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente; el valor medio fue $299 \pm 3,47 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. Se puede observar que el tercer día no hubo el periodo de latencia, sólo un pequeño cambio en la pendiente de la curva que representa las productividades específicas acumuladas. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $36,0 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante el periodo de los siguientes siete días esta productividad específica media fue $5,1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Pasando la productividad específica media en periodo de tiempo hasta el final del ensayo a un valor de $2 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

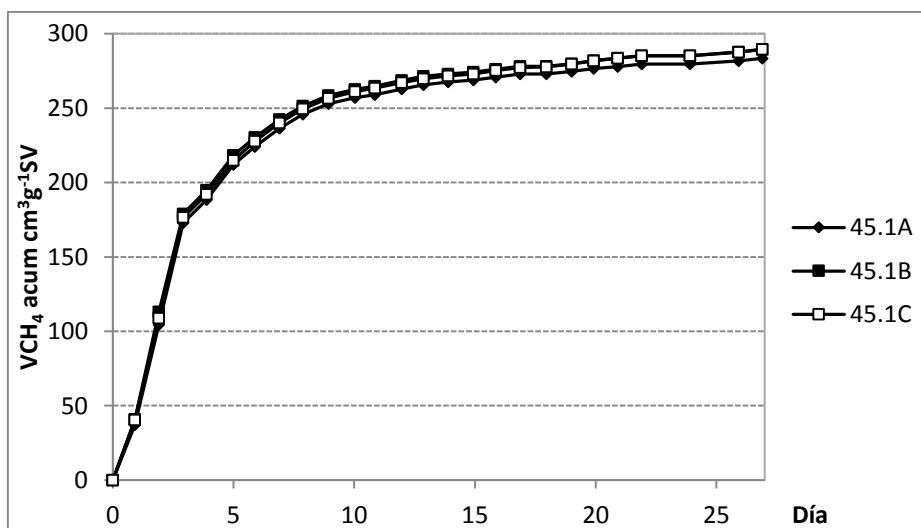


Figura 3:7 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 45% de suero/ 55% FLT

- **Muestras de 55% de suero/ 45% FLT.**

En la Figura 3:8 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 55%suero/45% FLT durante todo el ensayo. Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 290 y 305 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio

de $296 \pm 7,56 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $36,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica media se redujo a $4,9 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Los siguientes días hasta el final del ensayo la productividad específica media, al igual para todas las muestras de codigestión, fue $2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. En esta muestra ya no fue percibido ningún signo del periodo de latencia del tercer día.

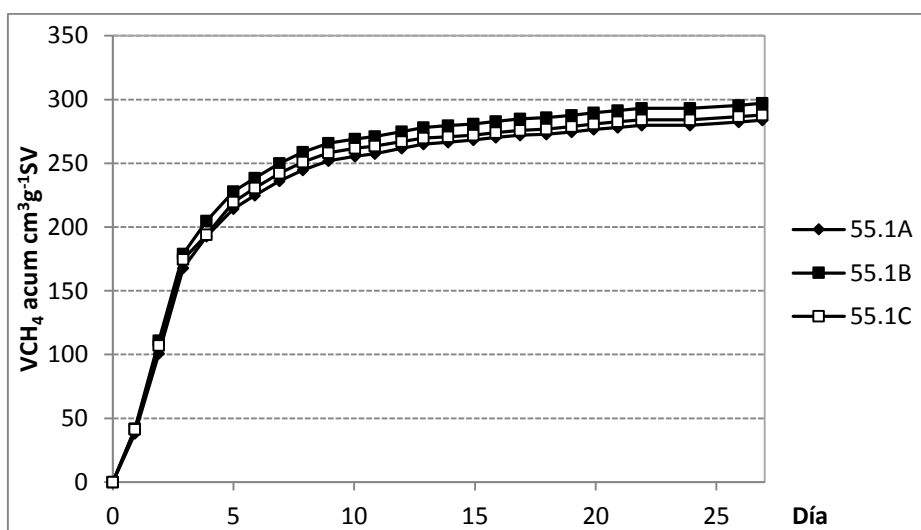


Figura 3:8 Productividad metanogénica ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las mezclas con un 55% de suero/ 45% FLT.

- **Muestras de 65% de suero/ 35% FLT.**

En la Figura 3:9 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 65% suero/ 35% FLT durante la duración del ensayo.

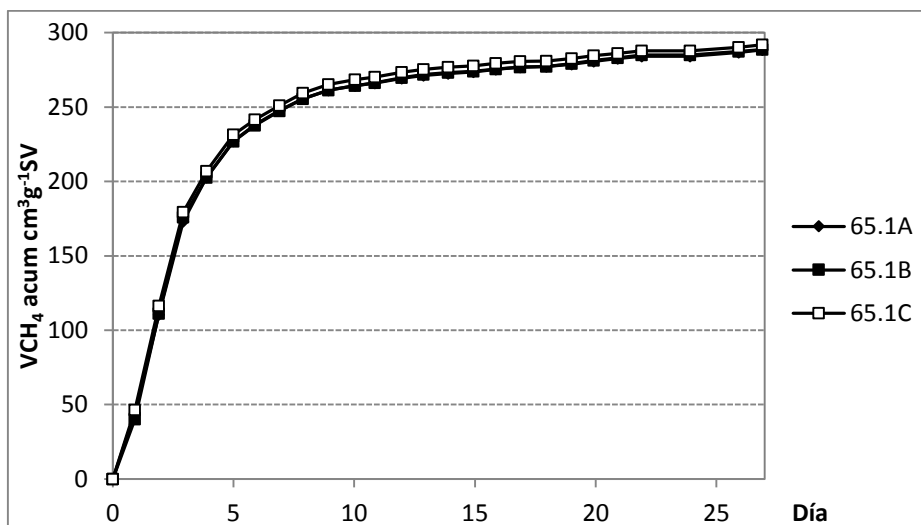


Figura 3:9 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 65% de suero/ 35% FLT.

Los valores mínimo y máximo obtenidos durante el ensayo fueron de 293 y 297 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente; el valor medio fue $295 \pm 1,94 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $36,6 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica media fue $4,1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo, la productividad específica media alcanzó un valor de $2 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 75% de suero/ 25% FLT.**

En la Figura 3:10 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 75% suero/25% FLT durante el ensayo. Para las tres muestras los valores mínimo y máximo obtenidos fueron 290 y 296 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $294 \pm 3,41 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $36,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante el periodo de tiempo de los siete días siguientes esta productividad específica media tuvo un

valor de $4,3 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo la productividad específica media fue, como en las restante muestras de codigestión, $2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

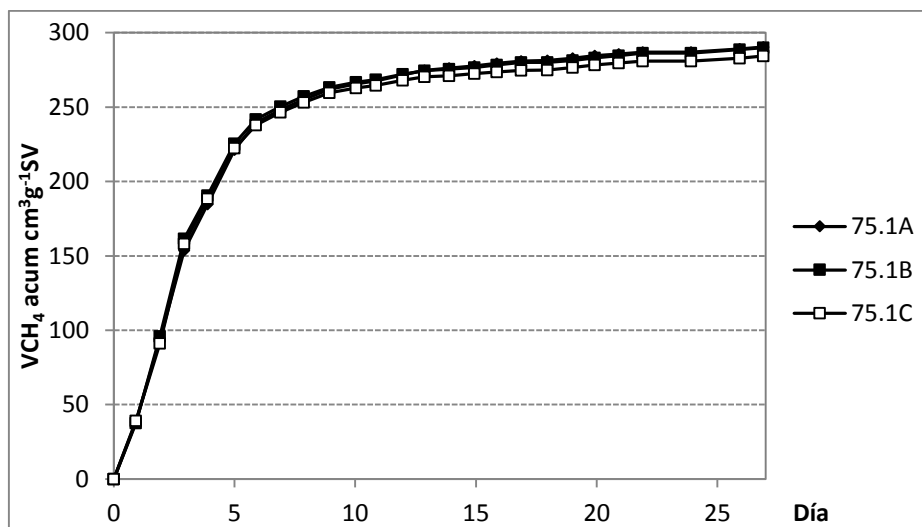


Figura 3:10 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las mezclas con un 75% de suero/ 25% FLT.

- **Muestras de 85% de suero/ 15% FLT.**

En la Figura 3:11 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 85% suero/15% FLT

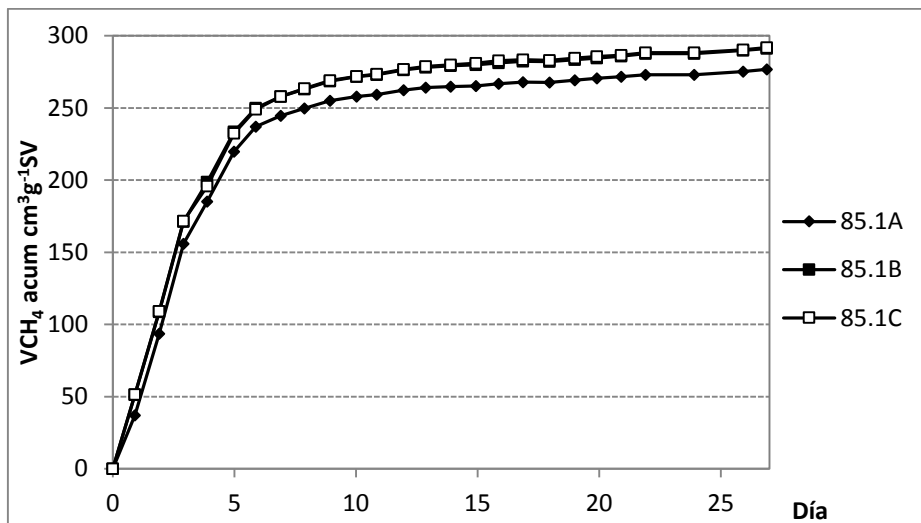


Figura 3:11 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 85% de suero/ 15% FLT.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 280 y $295 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $290 \pm 8,68 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los siete primeros días fue $37,0 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes siete días esta productividad específica alcanzó un valor de $3,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo la productividad específica media alcanzó un valor, diferente al de las restantes muestras de codigestión, de $1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

3.1.2 COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD DE TODAS LAS MUESTRAS

En la Figura 3:12 se muestran los valores de las productividades específicas acumuladas medias de los sustratos suero y FLT, junto con los de las mezclas de ambos. Se puede observar que los sustratos tuvieron los valores extremos, el máximo para el FLT con un valor de $315 \pm 8,68 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$. La menor productividad se obtuvo con la muestra de suero, cuyo valor fue de $285 \pm 5,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$. El mayor valor de la FLT respecto al suero es debido a que, aunque la biodegradabilidad del suero es

mayor que la de la FLT, parte de la materia orgánica de la FLT está en forma de AGV compuestos totalmente biodegradables pero que cuando se determina el contenido en SV se volatilizan en el proceso de secado a 100°C y por lo tanto no son contabilizados, obteniéndose un contenido en SV inferior al real, lo que aumenta su productividad específica. Sin embargo el suero no presenta en su composición AGV, no teniendo la concentración determinada experimentalmente de los SV perdidas como la de la FLT.

Debido a esto las muestras de codigestión de ambos sustratos obtuvieron productividades metanogénicas específicas con valores comprendidos entre los de las muestras de sustratos, disminuyendo la productividad específica media al ir aumentando en porcentaje de suero. La mayor productividad metanogénica específica media se obtuvo para las muestras que contenían un 15% de suero y 85% de FLT con un valor de $307 \pm 4,3 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ y la menor productividad se obtuvo con la muestra que contenía un 85% de suero y 15% de FLT, cuyo valor fue de $285 \pm 5,7 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$.

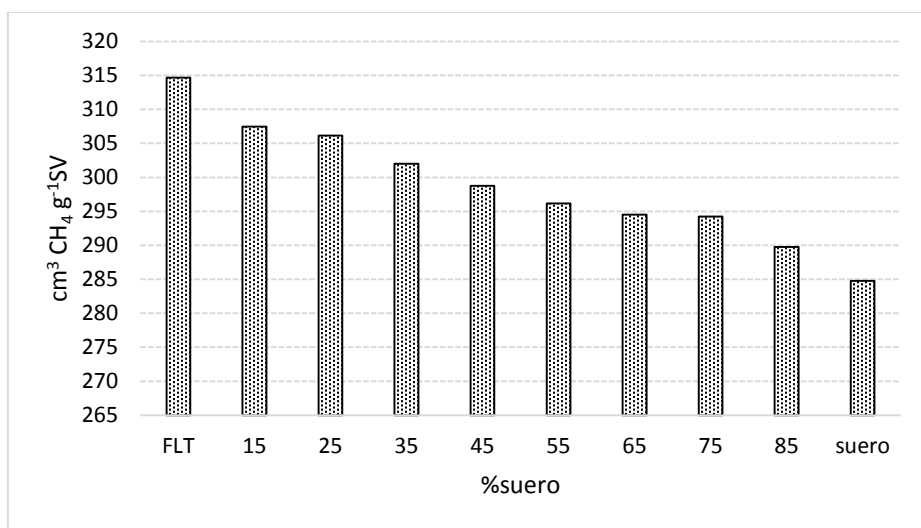


Figura 3:12 Comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada de sustratos y mezclas de codigestión ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$)

En la Figura 3:13 se presenta los valores de la productividad por unidad de masa de los sustratos y mezclas. Se observó que la máxima producción se obtuvo con el suero, con un valor de $14,1 \pm 0,28 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra. La menor productividad se obtuvo con la muestra de FLT, cuyo valor fue de $10,3 \pm 0,1 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra

Los resultados de las muestras mezcla de ambos sustratos mostraron que al aumentar el porcentaje de suero de la muestra aumentaba su productividad por unidad de masa, estando limitada esta productividad por los valores correspondientes a la productividad de los sustratos. El máximo valor alcanzado para la muestra que contenían un 85% de suero y 15% de FLT fue $13,7 \pm 0,41 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra y la menor productividad se obtuvo con la muestra que contenía un 15% de suero y 85% FLT, cuyo valor fue de $10,3 \pm 0,10 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra. La explicación a estos resultados obtenidos hay que buscarla en el mayor contenido en SV de las muestras de suero que las de FLT, 49,7 y 32,6 g SV kg^{-1} , respectivamente. En Anexo XI se presentan individualmente las gráficas de la productividad metanogénica acumulada por kg de muestra.

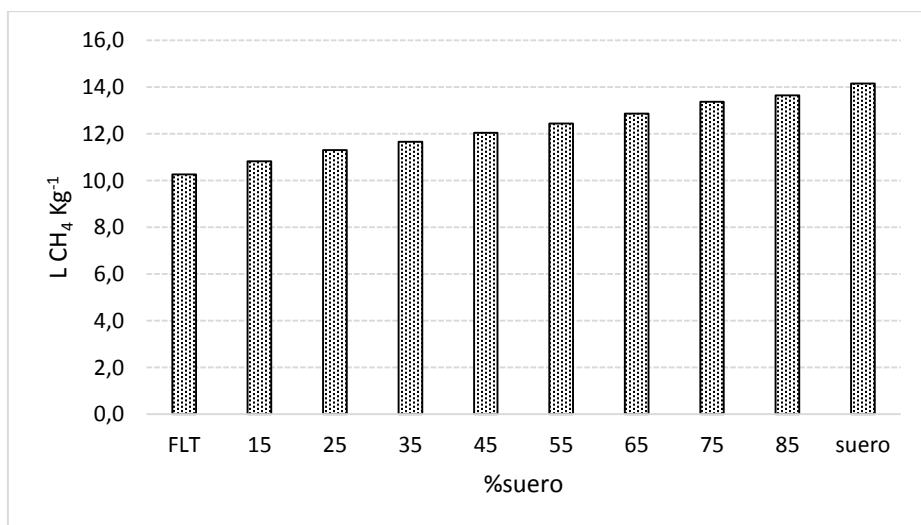


Figura 3:13 Comparativa de la productividad metanogénica acumulada por unidad de masa de sustratos y mezclas de codigestión ($\text{L CH}_4 \text{ Kg}^{-1}$)

3.2 CODIGESTIÓN DE SUERO DE QUESERÍA Y FLTFC

Para conocer el potencial metanogénico de las distintas mezclas de codigestión que iban a ser tratadas en continuo en el reactor UASB, se realizaron estudios en batch para distintas relaciones suero/FLTFC.

Se realizaron los análisis para la caracterización de los sustratos, suero y fracción líquida tamizada floculada y centrifugada (FLTFC), y del inóculo utilizado. Se determinaron los sólidos volátiles (SV), Demanda Química de Oxígeno (DQO_{total} , $DQO_{sobrenadante}$ y DQO_{AGV}).

Las muestras fueron preparadas por triplicado, con un porcentaje de suero en masa entre el 15 y 85%, una relación fija de 1/1 de g $SV_{sustrato}$ /g $SV_{inóculo}$ e introducidas en reactores batch de 600ml de volumen total. La masa de la mezcla de sustratos introducido en todas las muestras preparadas tuvieron un contenido entre 2,00 y 3,40 g SV.

Para evitar sobrepresiones se dejó en cada uno de los reactores un volumen aproximado de 300 ml para el almacenamiento del biogás producido

Tabla 3-3 Caracterización de los sustratos e inóculo

Muestra	SV g L^{-1}	DQO_{total} g L^{-1}	$DQO_{sobrenadante}$ g L^{-1}	DQO_{AGV} mg L^{-1}
SUERO	49,1	46,9	39,8	0
FLTFC	9,26	11,8	10,7	8894
INÓCULO	13,2	31,8	4,4	0

Tabla 3-4 *Productividad metanogénica de los ensayos en batch de los sustratos y sus mezclas*

Muestra % suero	VCH ₄ cm ³ gSV ⁻¹	VCH ₄ LKg ⁻¹	%SV eliminados
15	376±6,3	5,90±0,11	87,7±0,10
25	355±2,5	6,96±0,05	88,3±0,16
35	340±4,8	7,99±0,32	88,9±0,21
45	332±1,7	9,10±0,05	89,5±0,09
55	323±4,9	10,1±0,15	90,0±0,04
65	316±8,0	11,2±0,28	90,6±0,02
75	308±1,1	12,1±0,03	91,2±0,12
85	305±3,8	13,1±0,19	91,7±0,24
SUERO	299±0,7	14,67±0,03	92,6±0,04
FLTFC	443±6,6	4,32±0,06	86,9±0,04

Las muestras se introdujeron en una estufa a la temperatura de 35°C, controlando presión y composición del biogás producido durante 20 días. La producción diaria de cada muestra fue el resultado de restar al valor obtenido experimentalmente la producción debida al inóculo, valor obtenido a partir de la producción de las muestras con sólo inóculo (blanco).

3.2.1 PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA DE LOS SUSTRATOS Y DE LAS MEZCLAS DE CODIGESTIÓN.

- **Muestras de Suero**

En la Figura 3:14 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de suero durante los 20 días de ensayo.

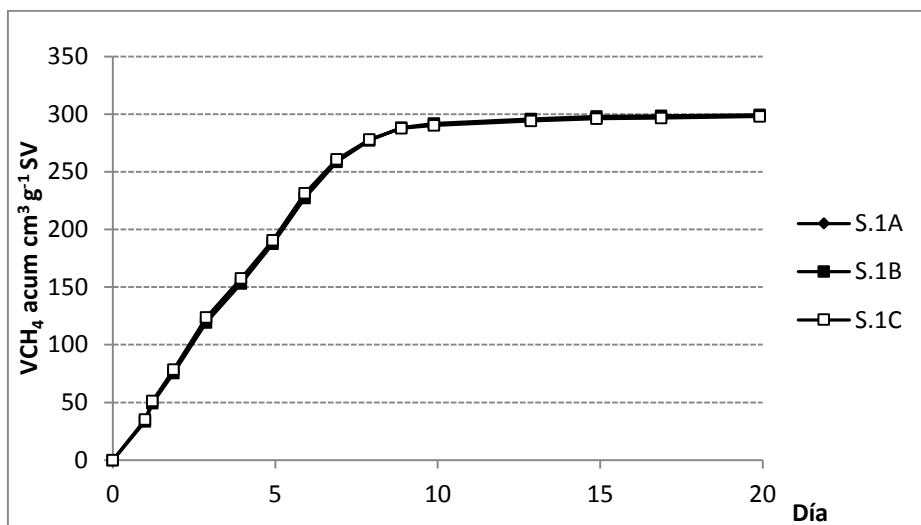


Figura 3:14 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) del suero

El valor mínimo y máximo obtenido de entre las tres muestras fueron de $306 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$ y $308 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $307 \pm 0,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. Se puede observar que la producción creció hasta el noveno día de forma similar en todos los casos, con una pendiente casi constante de $32,8 \text{ cm}^3 \text{CH}_4/\text{g} \text{SV} \text{ día}$. A partir de entonces, se pasó a una producción menor al haber sido ya procesada prácticamente toda la materia biodegradable.

- **Muestras de FLTFC**

En la Figura 3:15 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de FLTFC durante el ensayo.

Los valores mínimo y máximo obtenidos fueron de 435 y $446 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente; el valor medio fue $443 \pm 6,60 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media en los seis primeros días fue $54,3 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días esta productividad específica media fue de $22,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. La productividad específica media

alcanzó un valor de $6,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$ durante los restantes días hasta el final del ensayo.

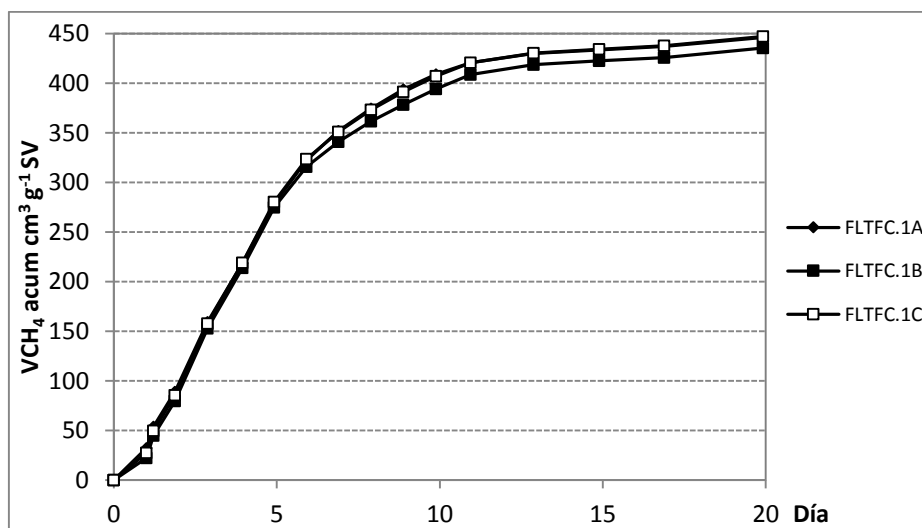


Figura 3:15 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de FLTFC

- **Muestras de Inóculo**

En la Figura 3:16 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras del inóculo durante los 20 días del ensayo

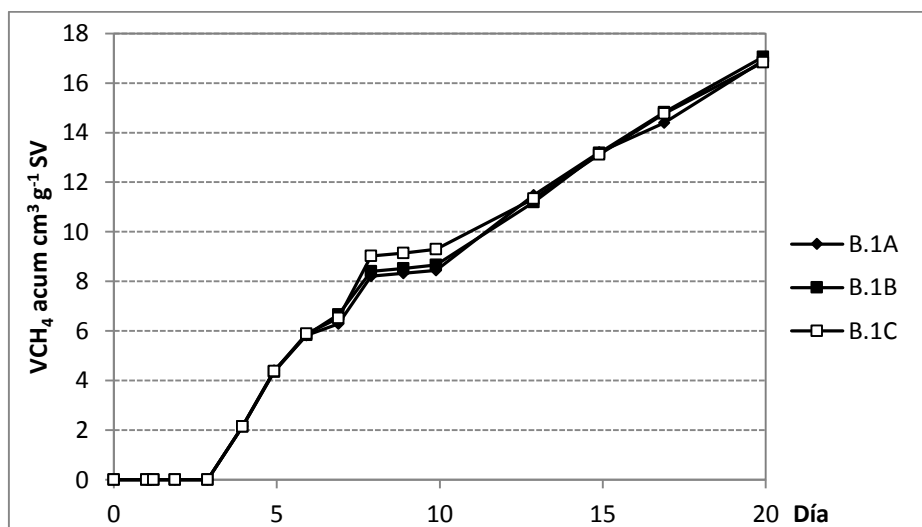


Figura 3:16 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) del inóculo

Los valores obtenidos fueron idéntico en todas las muestras de forma que el valor medio fue $17 \pm 0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. La producción metanogénica específica media diaria del inóculo fue utilizada para restar la producción de metano debida al inóculo presente en cada muestra. El inóculo que procedía del mismo digestato que había sido empleado en el ensayo de codigestión suero /FLT pero ahora resultó estar totalmente estabilizado y su productividad fue aproximadamente tres veces menor que la encontrada en el anterior ensayo.

- **Muestras de 15% de suero/ 85% FLTFC.**

En la Figura 3:17 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 15%suero/85% FLT durante los 20 días de duración del ensayo.

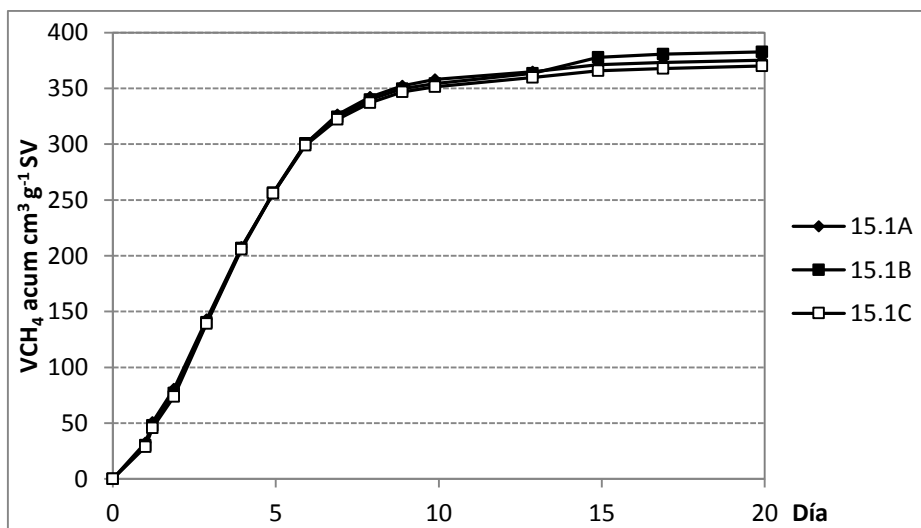


Figura 3:17 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las mezclas con un 15% de suero/ 85% FLTFC.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 370 y $383 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $376 \pm 6,31 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. La productividad específica media hasta el sexto día fue

50,8 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días esta productividad específica media fue de 16,5 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Para los restantes días hasta el final del ensayo la productividad específica media alcanzó un valor de 4,3 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 25% de suero/ 75% FLTFC**

En la Figura 3:18 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 25% suero/ 75% FLTFC durante el ensayo.

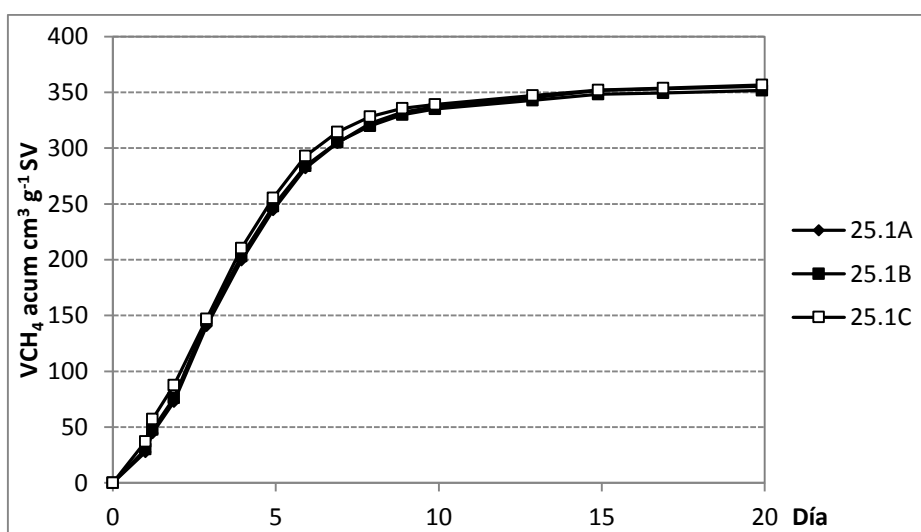


Figura 3:18 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 25% de suero/ 75% FLTFC.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las muestras fueron de 352 y 356 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente; el valor medio fue $355 \pm 2,47 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue 44,7 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días esta productividad específica media disminuyó a 9,7 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Pasando la productividad específica media en los siguientes días hasta el final del ensayo a un valor de 4,4 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 35% de suero/ 65% FLTFC**

En la Figura 3:19 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 35% suero/ 65% FLTFC durante el ensayo.

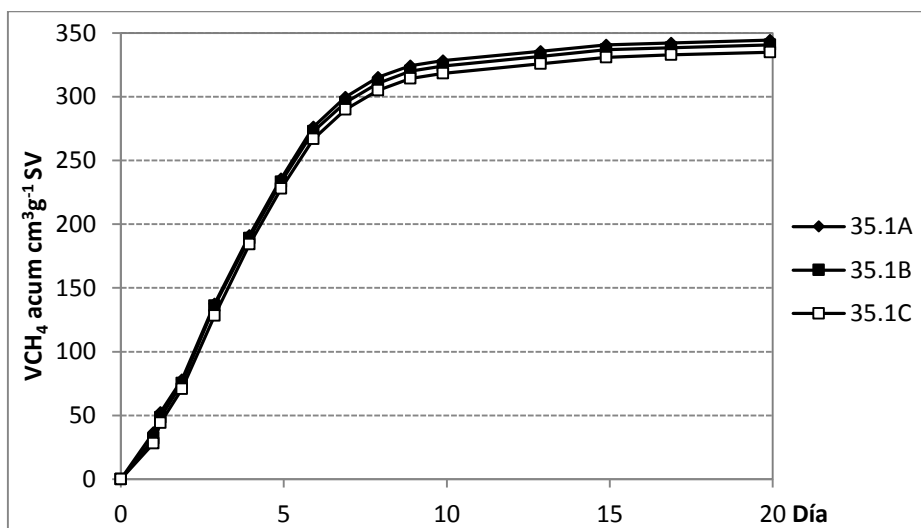


Figura 3:19 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 35% de suero/ 65% FLTFC.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 335 y 344 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $340 \pm 4,82 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue $46,1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días esta productividad específica media disminuyó hasta $16,5 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo la productividad específica media se redujo a $3,3 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 45% de suero/ 55% FLTFC**

En la Figura 3:20 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 45% suero/ 55% FLTFC durante el ensayo. Los valores mínimo y máximo obtenidos durante el ensayo fueron de 330 y 333 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente; el valor medio fue $332 \pm 1,72 \text{ cm}^3$

$\text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue $44,7 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Durante el periodo de los siguientes tres días esta productividad específica media fue $16,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Pasando la productividad específica media en periodo de tiempo hasta el final del ensayo a un valor de $2,8 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

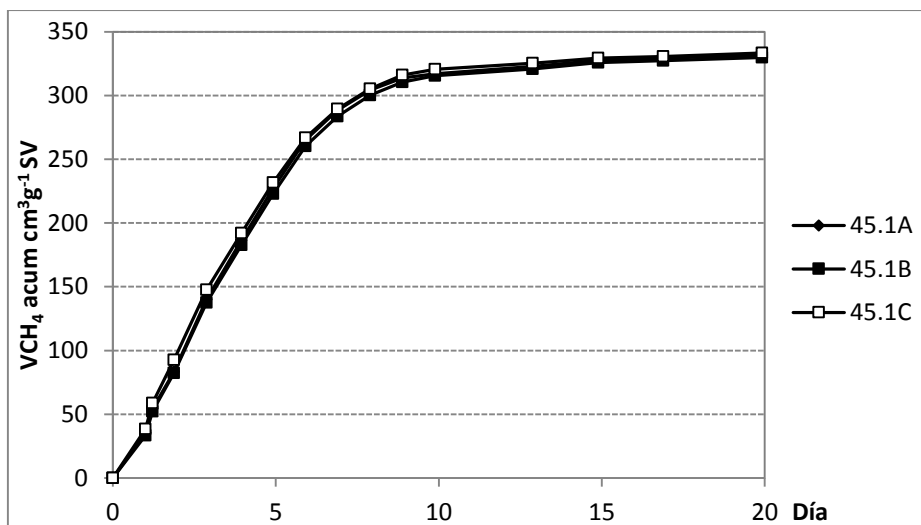


Figura 3:20 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$) de las mezclas con un 45% de suero/ 55% FLTFC.

- **Muestras de 55% de suero/ 45% FLTFC**

En la Figura 3:21 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 55%suero/45% FLTFC durante todo el ensayo.

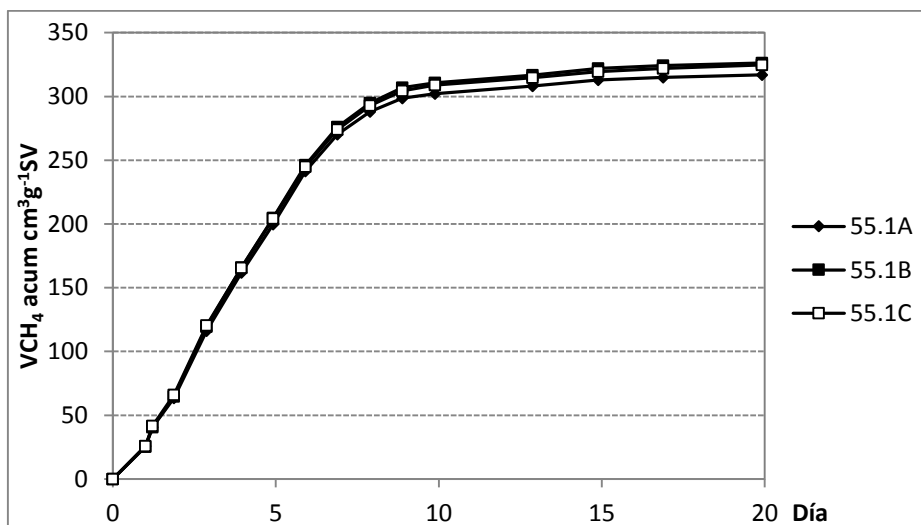


Figura 3:21 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 55% de suero/ 45% FLTFC.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 317 y $326 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $323 \pm 4,88 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue $41,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días esta productividad específica media se redujo a $19,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Los siguientes días hasta el final del ensayo la productividad específica media fue $3,1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 65% de suero/ 35% FLTFC**

En la Figura 3:22 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 65% suero/ 35% FLTFC durante la duración del ensayo.

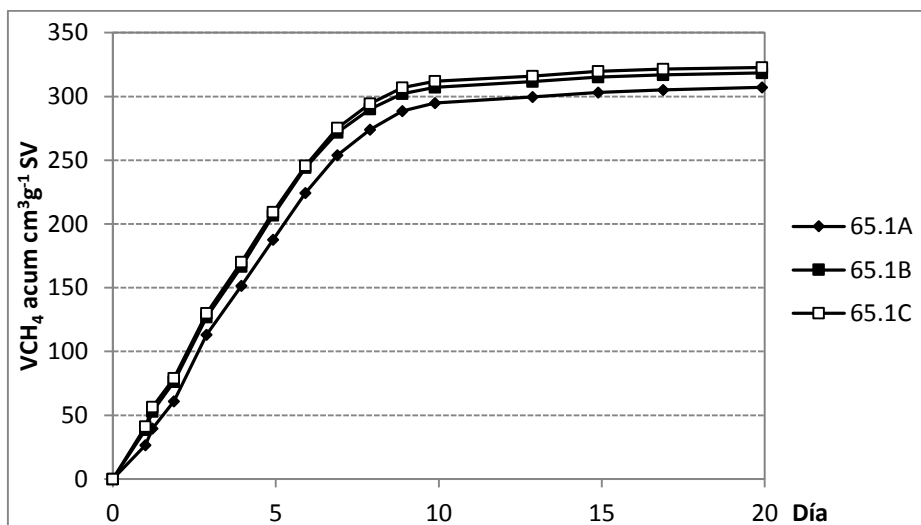


Figura 3:22 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 65% de suero/ 35% FLTFC.

Los valores mínimo y máximo obtenidos durante el ensayo fueron de 307 y 323 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente; el valor medio fue $316 \pm 8,03 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue $40,3 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días esta productividad específica media fue $20,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo, la productividad específica media alcanzó un valor de $2,3 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 75% de suero/ 25% FLTFC**

En la Figura 3:23 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 75% suero/25% FLTFC durante el ensayo.

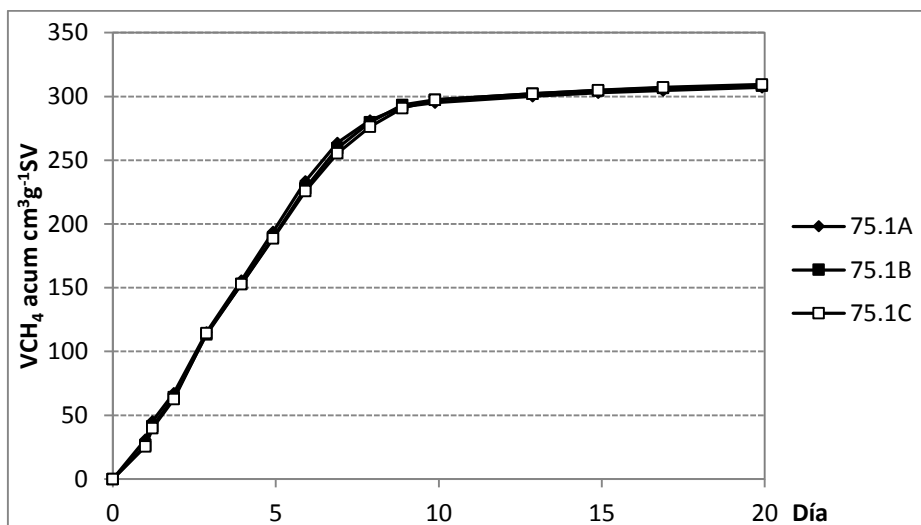


Figura 3:23 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 75% de suero/ 25% FLTFC.

Para las muestras los valores mínimo y máximo obtenidos fueron 307 y $310 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $308 \pm 1,11 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue $38,8 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante el periodo de tiempo de los tres días siguientes esta productividad específica media tuvo un valor de $21,0 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo la productividad específica media fue $2,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

- **Muestras de 85% de suero/ 15% FLTFC**

En la Figura 3:24 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada de las muestras de 85%suero/15% FLTFC.

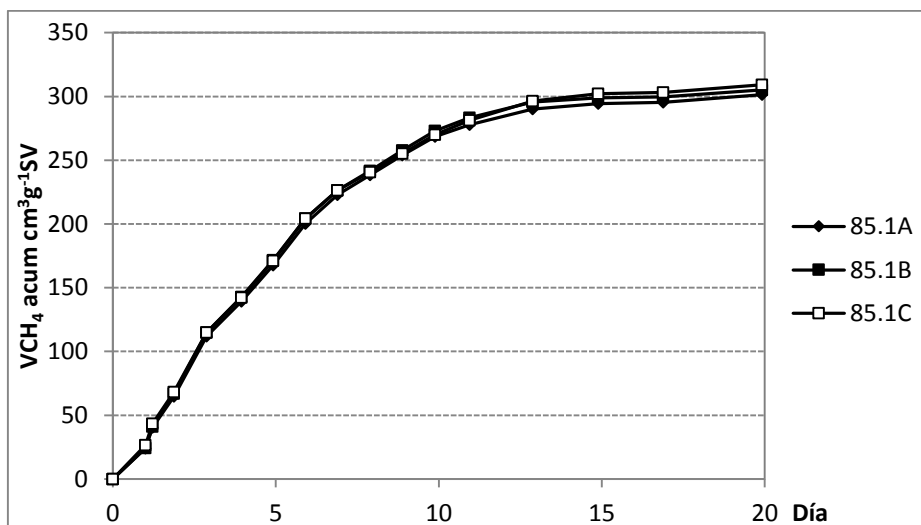


Figura 3:24 Productividad metanogénica acumulada ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) de las mezclas con un 85% de suero/ 15% FLTFC.

Los valores mínimo y máximo obtenidos en las tres muestras fueron 301 y $309 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, respectivamente, siendo el valor medio de $305 \pm 3,84 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media durante los seis primeros días fue $34,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Durante los siguientes tres días la productividad específica alcanzó un valor de $17,6 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. Posteriormente hasta el final del ensayo la productividad específica media alcanzó un valor de $5,8 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$.

3.2.2 COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD DE TODAS LAS MUESTRAS

En la Figura 3:25 se presentan los valores de las productividades específicas acumuladas medias de los sustratos suero y FLTFC, junto con los de las mezclas de ambos. Se puede observar que los sustratos tuvieron los valores extremos, el máximo para el FLTFC con un valor de $443 \pm 6,60 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La menor productividad se obtuvo con la muestra de suero, cuyo valor fue de $299 \pm 0,68 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. El que valor de la productividad metanogénica de la FLTFC fuese mucho mayor que la del suero era debido a que, aunque la biodegradabilidad del suero es algo mayor que la de la FLTFC, una gran parte de la materia orgánica de la

FLTFC, que no tiene materia coloidal, está en forma de AGV. Estos AGV ya se ha dicho anteriormente que son compuestos totalmente biodegradables pero que cuando se determina el contenido en SV se volatilizan en el proceso de secado a 100°C y por lo tanto no son computados como SV, obteniéndose un contenido en SV inferior al real, lo que aumenta su productividad específica. Sin embargo el suero no presenta en su composición AGV, no teniendo la concentración determinada experimentalmente de los SV perdidas como la de la FLTFC, obteniéndose un mayor contenido en SV para una determinada concentración en materia orgánica. Para estos sustratos suero/FLTFC la diferencia en su contenido en SV, 49,1/9,26 g SV L⁻¹, respectivamente fue mucho mayor que la encontrada para la pareja suero/FLT 49,7/32,6 g SV L⁻¹, respectivamente. Esta gran diferencia en la composición en SV llevó a que hubiese mayores diferencias en los valores de la productividad específica y productividad por unidad de masa en estos sustratos suero/FLTFC que en los del ensayo anterior suero/FLT.

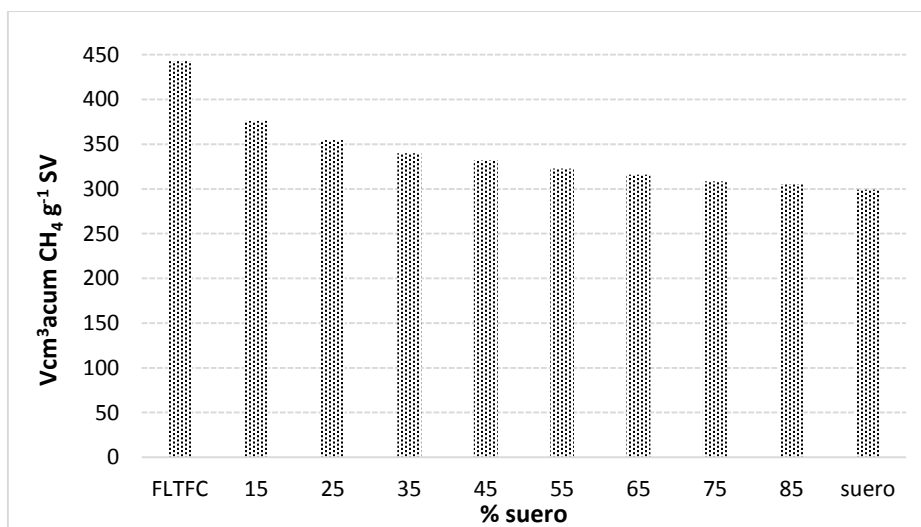


Figura 3:25 Comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada de sustratos y mezclas de codigestión suero/FLTFC (cm³ CH₄ g⁻¹ SV)

Como se puede apreciar en la Figura 3:25 la productividad específica de las muestras de codigestión ensayadas fue disminuyendo al aumentar el porcentaje de suero obteniendo productividades metanogénicas específicas con valores comprendidos entre los de las muestras de los sustratos FLTFC y suero. La mayor productividad metanogénica específica media se obtuvo para las muestras que contenían un 15% de suero y 85% de FLTFC con un valor de $376 \pm 6,31 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ y la menor productividad se obtuvo con la muestra de 85% de suero y 15% de FLTFC, cuyo valor fue de $305 \pm 3,84 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$.

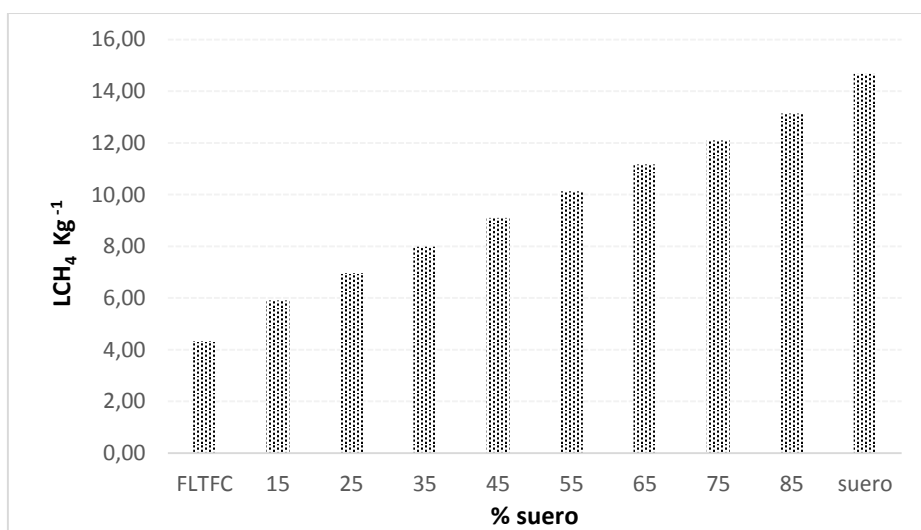


Figura 3:26 Comparativa de la productividad metanogénica acumulada por unidad de masa de sustratos y mezclas de codigestión ($\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$)

En la Figura 3:26 se muestra que al aumentar el porcentaje de suero de la muestra aumentaba su productividad por unidad de masa, estando limitada esta productividad por los valores correspondientes a la productividad de los sustratos FLTFC y suero. El máximo valor alcanzado fue para la muestra que contenían un 85% de suero y 15% de FLTFC con $13,1 \pm 0,19 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra y la menor productividad se

obtuvo con la muestra que contenía un 15% de suero y 85% FLT, cuyo valor fue de $5,90 \pm 0,11$ LCH₄ Kg⁻¹ muestra. La explicación a estos resultados obtenidos hay que buscarla en el mayor contenido en SV de la muestras de suero que las de FLTFC, 49,1 y 9,76 g SV kg⁻¹, respectivamente. En Anexos XII se presentan las gráficas de la productividad metanogénica acumulada por kg de muestra para sustratos y mezclas de codigestión. .

3.3 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Una vez conocido el efecto de la composición de las muestras de codigestión en la productividad metanogénica para ensayos en los que la relación sustrato/inóculo se mantuvo fija en una relación $1 \text{ g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{ SV}_{\text{inóculo}}$, se pasó a estudiar el efecto de las variables porcentaje de suero en la mezcla y relación sustrato/inóculo en la estabilidad del proceso y productividad metanogénica. Se utilizó un ensayo mediante diseño de experimentos que permitiera conocer el efecto de las variables mediante el ensayo con un número limitado de muestras mediante la utilización del programa STATGRAPHICS.

Las condiciones fijadas para este estudio se basaron en los resultados de los ensayos previos de metanización mediante codigestión de mezclas de suero y fracción líquida tamizada de estiércol de vacuno (FLT). De esta forma todas las muestras con todas las condiciones seleccionadas por el programa que diseña el ensayo podrían ser metanizadas sin que se presentasen desacoples entre las etapas acidogénica y metanogénicas.

STATGRAPHICS es un paquete estadístico y gráfico sencillo que facilita la realización de los diversos análisis. Además dispone de facilidades como el StatAdvisor que aporta interpretaciones instantáneas de los resultados; el StatFolio que permite guardar y reutilizar los análisis; gráficos interactivos; StatGallery que permite combinar textos y gráficos múltiples en varias páginas y un diseño de 32-bit que permite manejar problemas de gran magnitud.

La estructura de STATGRAPHICS aporta al usuario información sobre relaciones entre datos así como gráficos a color de gran calidad, aun cuando el usuario desconozca por dónde debe comenzar a realizar el análisis. Para ello se dispone de herramientas como StatFolio y

StatAdvisor, vínculos OLE, DDE y soporte ODBC y gráficos interactivos.

STATGRAPHICS para Windows tiene una estructura modular constituida por 3 módulos diferentes, en los que se puede encontrar más de 150 procedimientos de distribución. El Modulo Básico aporta todas las herramientas estadísticas básicas. A partir de éste se pueden seleccionar las funciones estadísticas adicionales necesarias en los otros módulos.

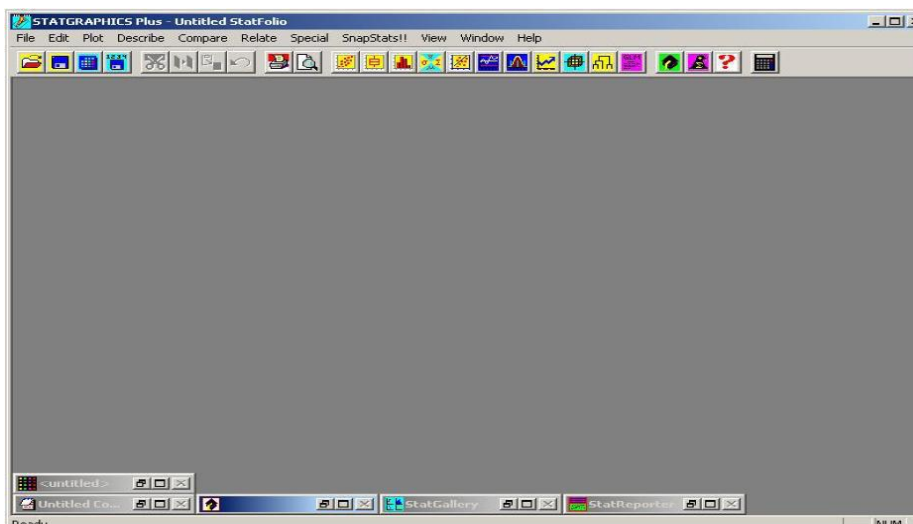


Figura 3:27 Pantalla inicial de Statgraphics

Para esta tesis se seleccionó un diseño compuesto central, que es un diseño factorial de segundo orden empleado cuando el número de carreras para un diseño factorial completo es demasiado grande como para ser práctico (Pérez López, 1998). Este tipo de diseño factorial por lo general consta de un núcleo factorial 2^k , el punto central repetido 6 veces y $2 * k$ puntos axiales, donde k es el número de factores evaluados. En este experimento los factores evaluados fueron el porcentaje de SV del suero respecto a los SV de todo el sustrato ($g\text{ SV}_{\text{suero}} / g\text{ SV}_{\text{sustrato}}$) y la relación de $g\text{ SV}_{\text{sustrato}} / g\text{ SSV}_{\text{inóculo}}$. Los niveles de diseño factorial se codifican de -1 a +1. El punto central se repite seis veces con el fin de estimar el error

experimental. Los puntos axiales garantizan la capacidad de rotación del diseño y su distancia al punto central (α) Se calcula el centro de acuerdo con la ecuación: $\alpha = 2^{k/4}$.

El diseño experimental se analizó utilizando la superficie de metodología de superficie de respuesta (MSR). MSR es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una respuesta de interés se ve influenciada por varias variables. Este tipo de diseño fue utilizado también por Molinuevo Salces et al. (2010). Las respuestas fueron la productividad específica ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$), la producción metanogénica por unidad de masa ($\text{L CH}_4 \text{kg}^{-1}$) y el % de SV eliminado. Este tipo de diseño fue utilizado también por Molinuevo Salces et al. (2010). Las variables X_i , se codifican como la variable adimensional x_i de acuerdo con la ecuación:

$$x_i = (X_i - X_i^*) / \Delta X_i \quad \text{donde } i = 1, 2, 3, \dots, K;$$

de tal manera que x_i es el valor adimensional de una variable independiente, X_i es el valor real de una variable independiente en la prueba y X_i^* es el valor de la variable independiente en el punto central ΔX_i es el salto del cambio y X_0 corresponde al valor del punto central.

En el programa estadístico STATGRAPHICS (versión 4.0) se seleccionó la opción Response Surface, y central Composite $2^2 + \text{star}$, con un resultado de 10 muestras, siendo 2 de ellas las muestras centrales.

Una ecuación polinómica de segundo grado predice los valores de las variables respuesta.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + E$$

En la que Y es el valor de la respuesta predicho; β_0 , β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} y β son los coeficientes de regresión. E es el error y X_1 y X_2 son las variables independientes evaluadas ($\% \text{SV}_{\text{suero}} / \text{SV}_{\text{sustrato}}$ y $\text{g SV}_{\text{sustrato}} / \text{g SSV}_{\text{inóculo}}$).

Los límites que se definen para el porcentaje de SV del suero respecto a los SV totales del sustrato ($SV_{\text{suero}} / SV_{\text{sustrato}}$) fueron 28,9 y 71,1% respectivamente; resultando otros 2 puntos axiales, cuyos valores fueron 20,2 y 79,8%. Para la variable que relaciona los g $SV_{\text{sustrato}} / g SSV_{\text{inóculo}}$, los valores límites que se definieron fueron 1 y 3, mientras que los puntos axiales resultantes fueron 0,586 y 3,41. En la Tabla 3-5 se muestran estos valores.

Tabla 3-5 Límites de las variables independientes

Muestra	Valores		Valores	
	Codificados		Reales	
	porcentaje	relación	porcentaje	relación
	SVs / SV_{total}	$gSV \text{ t} / g SSV \text{ i}$	SVs / SV_{total}	$gSV \text{ t} / g SSV \text{ i}$
M1	-1,4142	0	20,2	2
M2	-1	-1	28,9	1
M3	-1	1	28,9	3
M4	0	-1,4142	50	0,586
M5	0	0	50	2
M6	0	0	50	2
M7	0	1,4142	50	3,41
M8	1	-1	71,1	1
M9	1	1	71,1	3
M10	1,4142	0	79,8	2

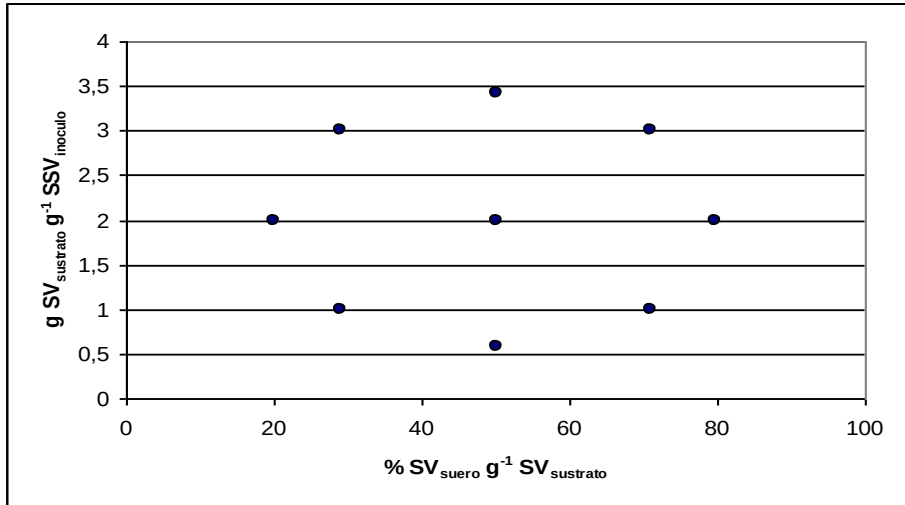


Figura 3:28 Diseño de las variables independientes y en estrella del programa

3.3.1 PUESTA EN MARCHA

Previo a la puesta en marcha de los experimentos diseñados con el programa Statgraphics se realizaron análisis para la caracterización del sustrato (suero y fracción líquida tamizada (FLT)) y del inóculo. Se determinaron los sólidos totales (ST) y volátiles (SV) y Demanda Química de Oxígeno (DQO_{total} y DQO_{AGV}), NKT y PO₄³⁻ para el FLT y suero y Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) en el inóculo.

Los resultados se muestran en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6 Parámetros analizados del FLT (ST, SV, AB, AV); Suero (ST, SV) e Inóculo (SSV)

Muestra	ST gL ⁻¹	SV gL ⁻¹	DQO _{Total} gL ⁻¹	DQO _{AGV} mgL ⁻¹	NKT gKg ⁻¹	P _{TOTAL} gKg ⁻¹
SUERO	61,0	55,1	68,1	0	1,21	0,259
FLT	49,7	36,6	56,6	8447	3,06	0,439
INÓCULO		34,6				

Se prepararon las muestras anteriormente mencionadas, por duplicado, con las cantidades obtenidas a partir de los datos de la Tabla 3-6, que se muestran en la siguiente Tabla 3-7. Estas masas se introdujeron en reactores batch de volumen igual a 600 ml.

Para evitar sobrepresiones se dejó en cada uno de ellos un volumen de fase gas aproximado de 400 ml. Los reactores se colocaron en una estufa a 35°C, controlando su presión y composición del biogás durante 50 días.

Tabla 3-7 *Cantidades de inóculo, suero y FLT en cada muestra*

MUESTRA	INÓCULO g	SUERO ml	FLT ml
M20,2:2(M1)	72,8	17,6	109,6
M28,9:1(M2)	108,4	18,8	72,8
M28,9:3(M3)	56,6	29,5	113,9
M50:0,586(M4)	137,7	24,2	38,1
M50:2.1(M5)	78,6	47,2	74,2
M50:2.2(M6)	78,6	47,2	74,2
M50:3,41(M7)	55,1	56,3	88,6
M71,1:1(M8)	117,7	50,2	32,1
M71,1:3(M9)	64,5	82,6	52,8
M79,8:2(M10)	85,5	81,9	32,6

Al finalizar el ensayo se determinaron de nuevo los SV de las muestras para hallar el % de SV eliminados durante el proceso de digestión anaerobia. Los valores medios se muestran en la Tabla 3-8.

Tabla 3-8 *ST y SV de las muestras al finalizar el ensayo*

MUESTRAS	ST(gL⁻¹)	SV(gL⁻¹)
M20,2:2(M1)	16,4	7,81
M28,9:1(M2)	16,3	7,57
M28,9:3(M3)	13,8	6,09
M50:0,586(M4)	20,1	10,1
M50:2.1(M5)	14,6	6,21
M50:2.2(M6)	14,4	6,05
M50:3,41(M7)	11,6	3,91
M71,1:1(M8)	16,4	7,84
M71,1:3(M9)	11,1	3,68
M79,8:2(M10)	12,3	4,51

Los valores medios que se alcanzaron de las variables respuesta dependientes estudiadas en este ensayo se muestran en la Tabla 3-9

Tabla 3-9 Valores de la producción CH₄ y % SV eliminados obtenidos.

<i>Muestras</i>	<i>VCH₄</i>	<i>VCH₄</i>	<i>%SV eliminados</i>
	<i>cm³ g⁻¹SV</i>	<i>L Kg⁻¹muestra</i>	
M20,2:2(M1)	252±1,0	9,9±0,01	80,0±3,49
M28,9:1(M2)	299±1,1	12,1±0,06	81,4±0,97
M28,9:3(M3)	240±0,4	9,7±0,02	84,9±0,16
M50:0,586(M4)	321±2,2	14,0±0,15	76,8±2,29
M50:2.1(M5)	267±0,7	11,6±0,41	85,7±0,67
M50:2.2(M6)	268±0,5	11,7±0,39	86,1±2,17
M50:3,41(M7)	261±3,2	11,4±0,11	91,0±2,61
M71,1:1(M8)	325±1,0	15,5±0,05	83,6±1,35
M71,1:3(M9)	265±11,5	12,6±0,54	92,3±0,28
M79,8:2(M10)	293±6,9	14,5±0,33	90,9±1,79

3.3.2 PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA DE LAS MUESTRAS

A continuación se presenta la evolución de la productividad metanogénica específica acumulada media, para las muestras del ensayo.

- **Muestra M1 (20,2: 2)**

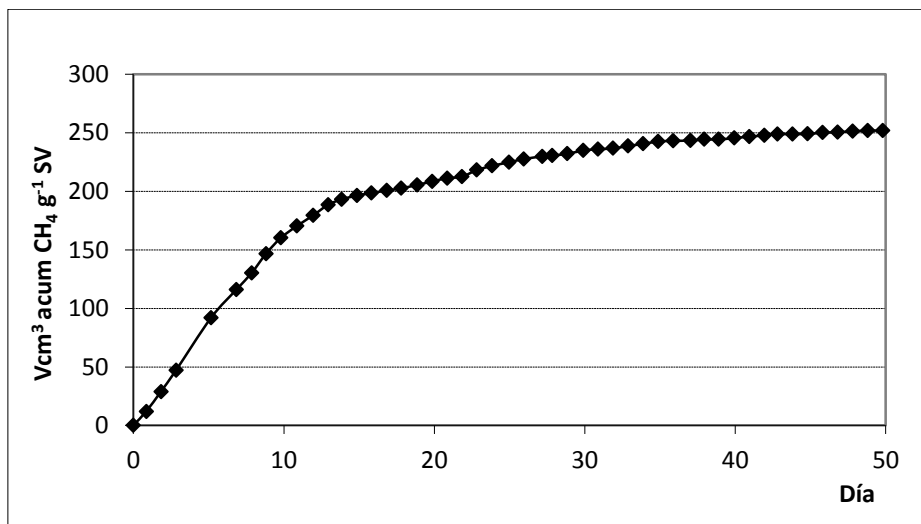


Figura 3:29 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M1 (20,2:2)

En la Figura 3:29 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M1 con un porcentaje en SV debidos al suero de 20,2 % y una relación de alimento/microorganismo de 2 g SV g⁻¹ SSV. El valor final alcanzado fue $252 \pm 1,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. El volumen se expresa medido para 0°C y 1 atmósfera de presión (CNPT). Se puede observar que la productividad específica media hasta el décimo día fue $16,4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Entre los días 11 y 13 la productividad específica diaria disminuyó hasta $9,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Los siguientes días hasta el 21 del ensayo los valores de la productividad media fue $2,8 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$ para luego pasar a una productividad diaria en el entorno de $2,1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$ hasta el día 35. En los últimos días del ensayo la productividad media bajó a $0,6 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$ indicación de que la materia orgánica biodegradable había ya sido estabilizada.

- **Muestra M2 (28,9:1)**

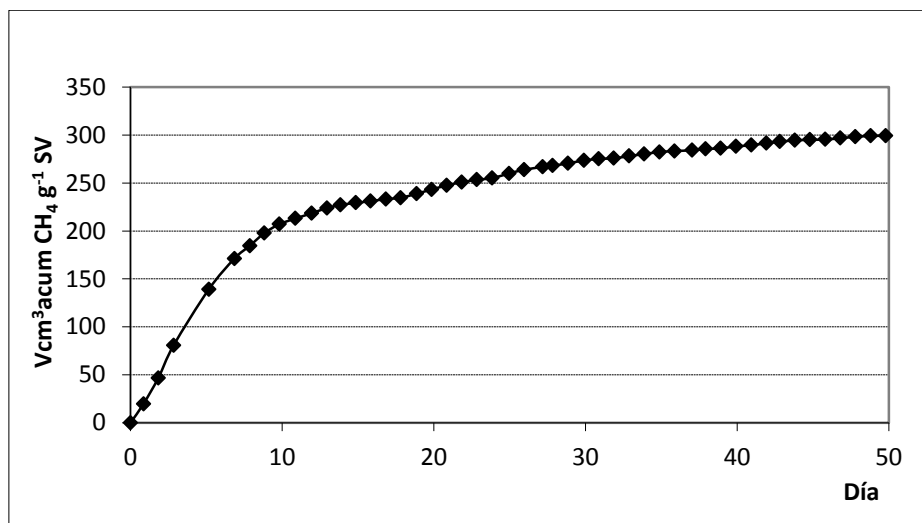


Figura 3:30 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M2 (28,9:1).

En la Figura 3:30 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M2 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 28,9 % y una relación de alimento/microorganismo de 1 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue 299±1,1 cm³ CH₄ g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el día decimo fue 21,1 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Entre los días 10 y 13 el valor medio disminuyó a 5,4 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante el tiempo restante del ensayo la productividad siguió disminuyendo alcanzado entre los días 13 y 22 un valor medio de 3,0 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. En el intervalo de tiempo del día 22 al 44 se alcanzó un valor medio de 2,0 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue 0,6 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. La distribución de las productividades de esta muestra M2 fue bastante similar a las alcanzadas en la muestra M1 dado que aunque aumentó ligeramente el porcentaje de SV debidos al suero, de 20,2 a 28,9 %, fueron valores pequeños y el aumento en la relación sustrato/inóculo en la M1, respecto a la de la muestra M2 parece que

compensó la cinética de producción de metano. Donde sí tuvieron influencia los valores de las dos variables independientes fue en la productividad metanogénica específica final que fue mayor en la M2 que en la M1, 299 y 252 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, como respuesta a que en la M2 el porcentaje de SV debidos al suero fuera mayor y menor su relación sustrato/inóculo.

- **Muestra M3 (28,9; 3)**

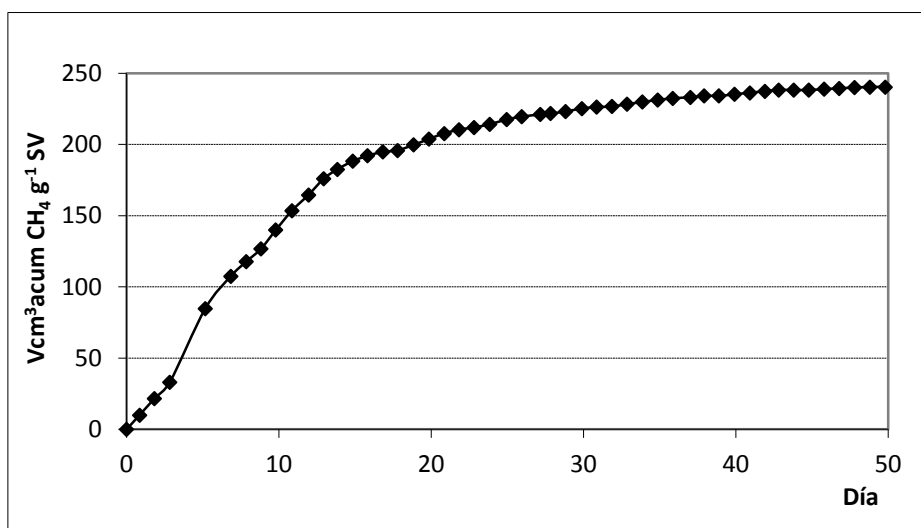


Figura 3:31 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M3 (28,9:3)

En la Figura 3:31 se muestra la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M3 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 28,9 % y una relación de alimento/microorganismo de 3 g SV g^{-1} SSV. El valor final de la productividad fue $240 \pm 0,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La productividad específica media diaria hasta el día undécimo fue $14,1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. El valor medio disminuyó a $10,7 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$ entre los días 12-13. Durante los tres días siguientes del ensayo la productividad siguió disminuyendo alcanzado entre los días 13 y 16 un valor medio de $5,6 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$. En el intervalo de tiempo del día

16 al 35 la productividad se mantuvo en un valor medio de $2,1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Los últimos días hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue $0,6 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

La distribución de la productividad metanogénica de la muestra M3 fue similar a las obtenidas por las muestras M1 y M2, pero la productividad metanogénica específica final fue menor que las alcanzadas por M1 y M2 e igual a $240 \pm 0,4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. A pesar de que el porcentaje de SV debidos al suero era igual al de la muestra M2, en un valor de 28,9, la relación sustrato/inóculo presente en la muestra M3 fue tres veces más alta lo cual pudo dar lugar a que una parte importante del sustrato introducido en la muestra M3 fuera utilizado por los microorganismos para reacciones de síntesis celular, reduciendo la producción de metano.

- **Muestra M4 (50:0,586)**

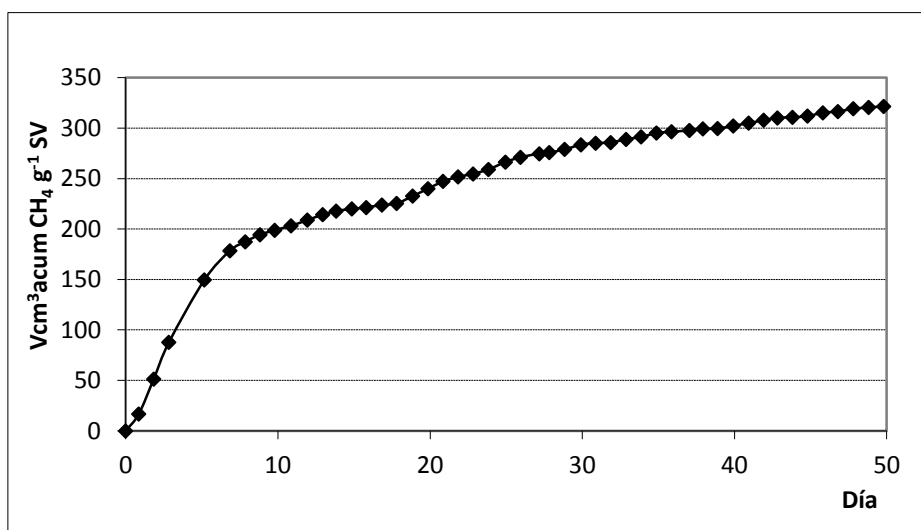


Figura 3:32 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M4 (50:0,586).

En la Figura 3:32 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M4 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 50 % y una relación de alimento/microorganismo de 0,586

g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue 321±2,2 cm³ CH₄ g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el décimo día fue 23,3 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. En el intervalo de tiempo del día 10 al 30 la productividad disminuyó, alcanzado un valor medio de 4,2 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue 1,9 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Debido al mayor porcentaje de SV de suero, con un valor de un 50% y por tanto una mayor biodegradabilidad presente en la mezcla de sustrato, la distribución de la productividad metanogénica de la muestra M4 fue diferente a las observadas en las anteriores muestras analizadas ya que la productividad metanogénica alcanzada en los primeros días de ensayo fue ligeramente superior a las obtenidas con las muestras M1, M2 y M3. Debido a la menor relación sustrato/inóculo de la muestra M4, la productividad alcanzó un valor más alto. Durante los días finales, el valor medio de productividad metanogénica específica fue igual a 1,9 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹, algo más alto que los obtenidos con el resto de muestras estudiadas.

- **Muestra M5 (50:2.1)**

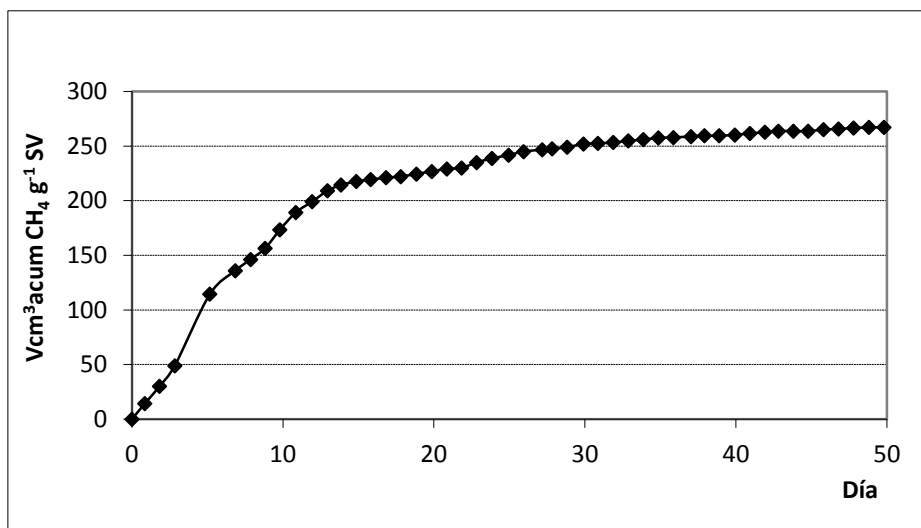


Figura 3:33 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M5 (50:2.1)

En la Figura 3:33 se muestra la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M5 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 50 % y una relación de alimento/microorganismo de 2 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue 267±0,7 cm³ CH₄g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el día decimo fue 17,7 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Entre los días 10 y 14 el valor medio disminuyó a 10,1 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante el tiempo restante del ensayo la productividad siguió disminuyendo alcanzado entre los días 14 y 30 un valor medio de 2,3 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹. Los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue 0,8 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹.

La distribución de la producción metanogénica específica en esta muestra M5 fue ligeramente diferente a la de la muestra M4, porque aunque ambas tenían un 50% de SV de suero en la mezcla de sustrato su relación sustrato/inóculo fue distinta. La muestra M5 tenía una relación sustrato/inóculo mayor de forma que al haber mayor relación de sustrato por microorganismo se favorecieron las reacciones de síntesis celular en detrimento de las reacciones de producción de metano, dando lugar a un valor de productividad metanogénica final más bajo que el obtenido en la muestra M4

- **Muestra M6 (50:2.2)**

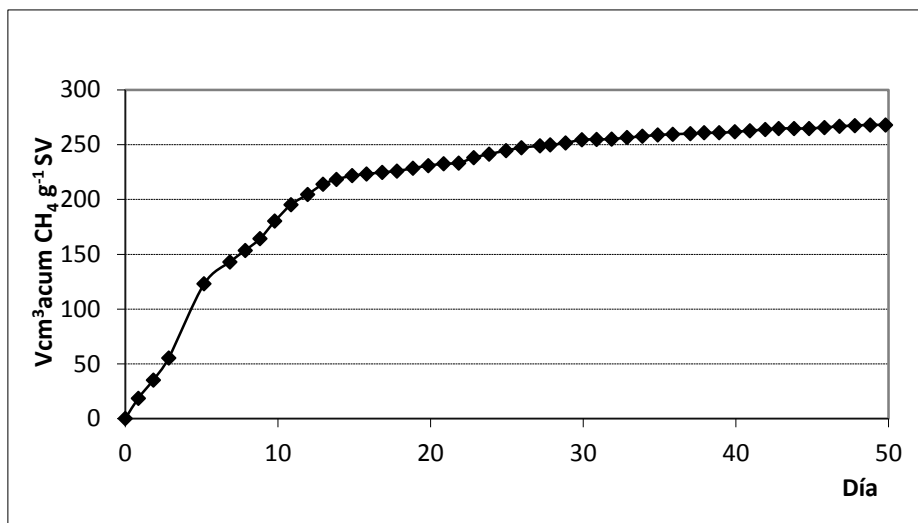


Figura 3:34 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M6 (50:2.2)

En la Figura 3:34 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M6 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 50 % y una relación de alimento/microorganismo de 2 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue $268 \pm 0,5$ cm³ CH₄ g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el décimo día fue 18,4 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. En el intervalo de tiempo del día 10 al 13 la productividad disminuyó, alcanzado un valor medio de 10,7 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Entre los días 13-30 la productividad metanogénica siguió disminuyendo hasta alcanzar un valor medio de 2,4 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue 0,7 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. La distribución de la producción metanogénica específica de la muestra M6 tuvo un comportamiento similar al de la muestra M5, ya que la condiciones de las variables independientes (porcentaje de SV de suero en el sustrato y

relación sustrato/microorganismos) fueron las mismas, obteniendo prácticamente el mismo valor final de productividad metanogénica. Las muestras M4, M5 y M6 presentaron un valor de productividad metanogénica específica más alta en los primeros diez días de ensayo que los valores mostrados por las muestras M1, M2 y M3. Esto pudo deberse a que un mayor porcentaje de SV de suero en el sustrato, hizo la mezcla más biodegradable y que la fase hidrolítica de la digestión anaerobia tuviera extensión debido al mayor porcentaje de suero en la alimentación.

- **Muestra M7 (50:3,41)**

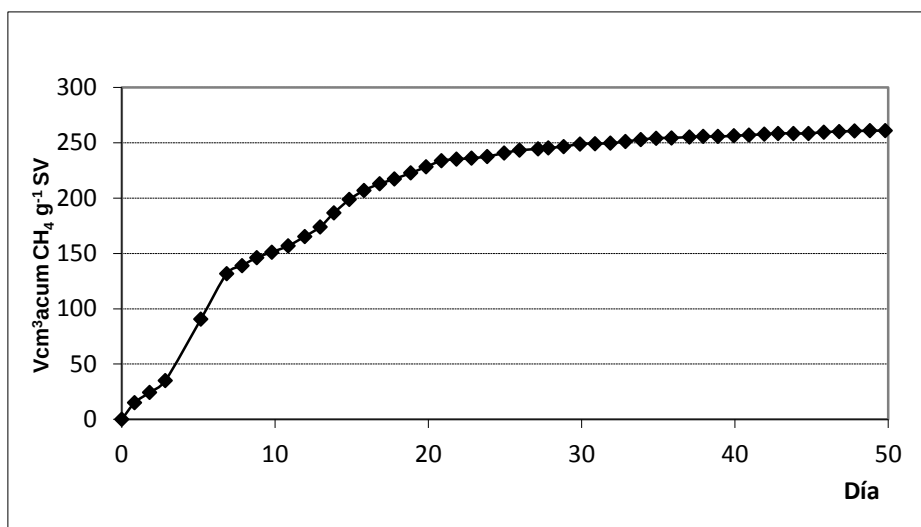


Figura 3:35 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M7 (50:3,41)

En la Figura 3:35 se muestra la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M7 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 50 % y una relación de alimento/microorganismo de 3,41 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue 261±3,2 cm³ CH₄ g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el día decimo fue 15,4 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Entre los días 10 y 16 el valor medio disminuyó a 9,3 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante el tiempo restante del ensayo la

productividad siguió disminuyendo alcanzado entre los días 16 y 21 un valor medio de $5,3 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. En el intervalo de tiempo del día 21 al 30 se alcanzó un valor medio de $1,7 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue $0,6 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

La distribución de la productividad metanogénica específica siguió el mismo comportamiento que las muestras M4, M5 y M6, cuyo porcentaje de SV de suero en el sustrato era igual a 50. Debido a que la relación sustrato/inóculo aportada en la muestra M7 era bastante más alta que las presentes en las muestras M4, M5 y M6, se obtuvo un valor menor de productividad metanogénica específica en los primeros diez días de ensayo, así como en el final de éste. De los resultados obtenidos se deduce que el aumento en la relación sustrato/inóculo de 1 a 2 g SV g^{-1} SSV tuvo en la productividad metanogénica específica una mayor influencia pasando esta de 321 a 267 $\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ que cuando la variación en dicha relación sustrato/inóculo fue de 2 a 3,41 g SV g^{-1} SSV, la cual se vio acompañada por una disminución desde 267 a 261 $\text{cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ en la productividad metanogénica específica.

- **Muestra M8 (71,1:1)**

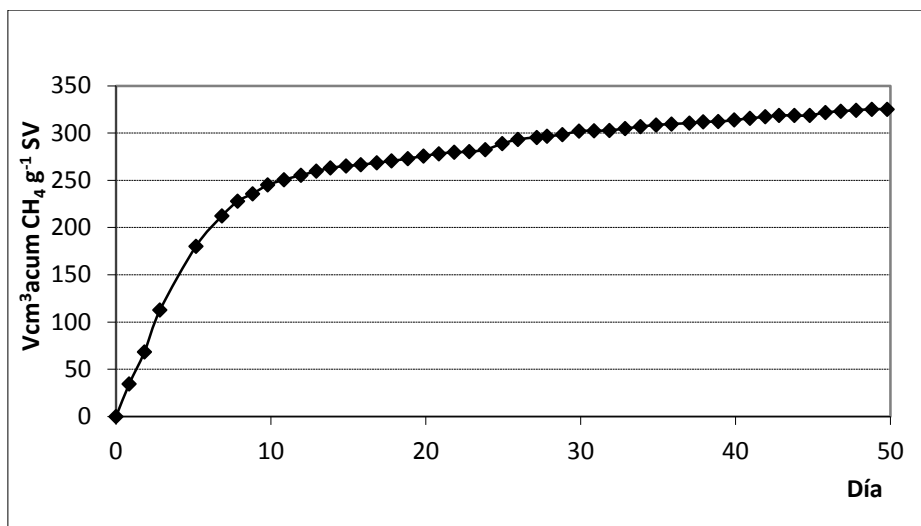


Figura 3:36 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M8 (71,1:1)

En la Figura 3:36 se muestra la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M8 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 71,1 % y una relación de alimento/microorganismo de 1 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue $325 \pm 1,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. La productividad específica media diaria hasta el día decimo fue $25,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Entre los días 10 y 14 el valor medio disminuyó a $4,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Durante el tiempo restante del ensayo la productividad siguió disminuyendo alcanzado entre los días 14 y 30 un valor medio de $2,4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue $1,2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

La distribución de la producción metanogénica específica tuvo un comportamiento similar al mostrado por las muestras anteriormente analizadas, obteniendo el valor más de alto de producción metanogénica específica en los primeros diez días de ensayo con respecto a todas las muestras e igual a $25 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Debido a que la muestra M8

presentó un porcentaje de SV de suero en el sustrato de 71,1%, que hizo que la mezcla fuera muy biodegradable y la relación sustrato/inóculo fue baja, se obtuvo el valor final de producción metanogénica específica más alta de todas las muestras estudiadas en el ensayo, ya que se favorecieron las reacciones disimilatorias de producción de metano.

- **Muestra M9 (71,1:3)**

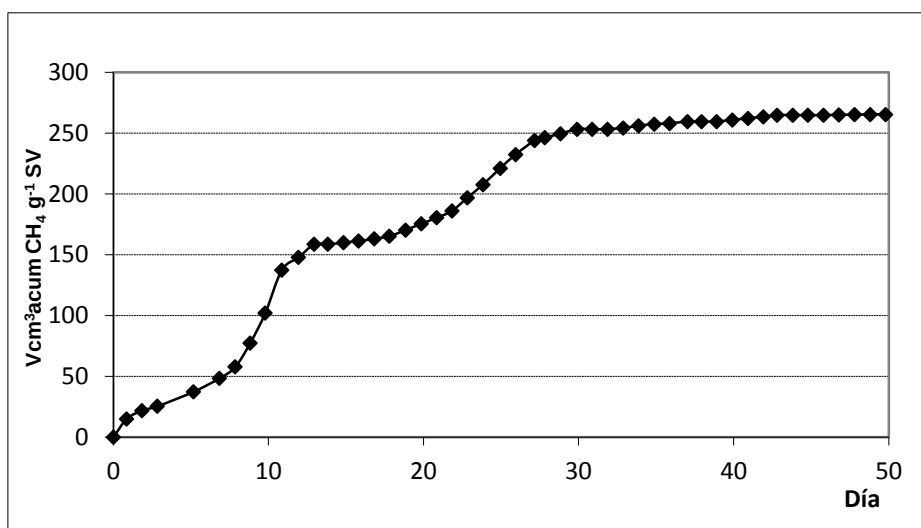


Figura 3:37 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M9 (71,1:3)

En la Figura 3:37 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M9 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 71,1 % y una relación de alimento/microorganismo de 3 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue $265 \pm 11,5$ cm³ CH₄ g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el décimo tercer día fue 10,7 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. En el intervalo de días 13-22 la productividad disminuyó alcanzando un valor medio de 3,4 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹. Durante los días de ensayo 22-27, la productividad metanogénica volvió a aumentar hasta un valor medio de 10,8 cm³ CH₄ g⁻¹ SV día⁻¹.

descendiendo a continuación hasta un valor medio de $3,4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$ hasta el día 30. Los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue $0,6 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$.

La distribución de la productividad metanogénica específica de la muestra M9 tuvo un comportamiento diferente a las muestras anteriores. La tendencia de la productividad metanogénica específica hasta el día 22 del ensayo fue descendente, pero entre los días 22-27 comenzó a ascender hasta estabilizarse en un valor final de $265 \pm 11,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. Debido a que la muestra M9 presentó un porcentaje de SV de suero en el sustrato de 71,1 y una relación sustrato/inóculo de relación sustrato/microorganismo muy elevada, se compensó la alta productividad metanogénica esperada debido a la biodegradabilidad de la mezcla con la relación sustrato/inóculo elevada que favorece las reacciones de síntesis celular de los microorganismos con respecto a las reacciones de producción de metano.

- **Muestra M10 (79,8:2)**

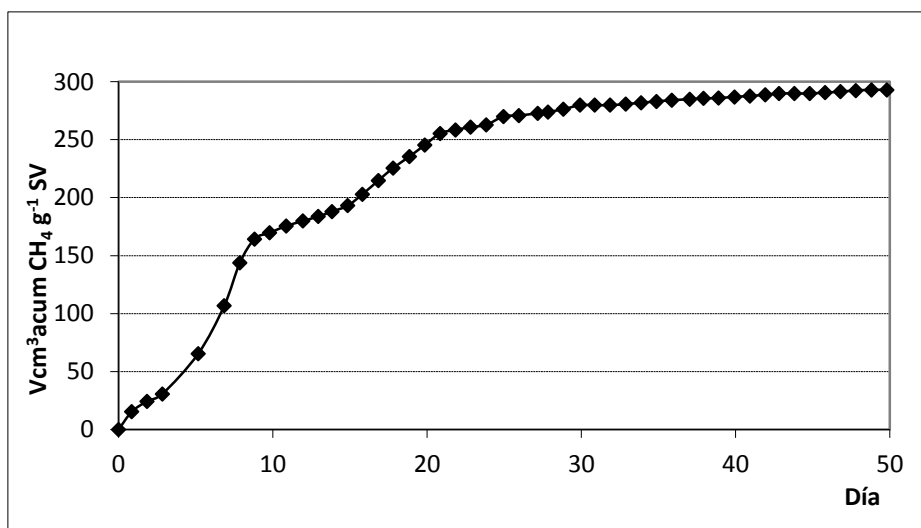


Figura 3:38 Productividad específica metanogénica acumulada media de la muestra M10 (79,8:2).

En la Figura 3:38 se presenta la productividad metanogénica específica acumulada media de la muestra M10 con un porcentaje en SV aportados por el suero de 79,8 % y una relación de alimento/microorganismo de 2 g SV g⁻¹ SSV. El valor final de la productividad fue 293±6,9 cm³ CH₄g⁻¹ SV. La productividad específica media diaria hasta el día noveno fue 18,6 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹. En el intervalo de días 9-15 la productividad disminuyó alcanzando un valor medio de 4,6 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹. Durante los días de ensayo 15-21, la productividad metanogénica ascendió hasta un valor medio de 10,4 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹, descendiendo a continuación hasta un valor medio de 2,7 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹ hasta el día 30. Los días restantes hasta el final del ensayo el valor medio de productividad fue 0,7 cm³ CH₄g⁻¹ SV día⁻¹.

La distribución de la productividad metanogénica específica de la muestra M10 presentó un comportamiento similar al de la muestra M9. La tendencia de la productividad metanogénica específica hasta el día 15 del ensayo fue descendente, pero entre los días 15-21 comenzó a ascender hasta alcanzar un valor final de 293 ± 6,9 cm³ CH₄g⁻¹ SV.

A pesar del alto porcentaje de SV de suero aportados en la muestra M10, con un valor igual a 79,8 %, la estabilidad del proceso y la productividad metanogénica específica final no se vieron afectadas de forma negativa por un proceso de acidificación del suero ya que se mantuvo la capacidad tampón de la mezcla, favorecido también por una relación sustrato/inóculo presente en la muestra en un valor intermedio que mantuvo el equilibrio en la cinética de las reacciones de los microorganismos,

3.3.3 COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA ACUMULADA $\text{cm}^3\text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$ PARA LAS MUESTRAS DEL ENSAYO.

Se va a comparar la productividad metanogénica acumulada de las muestras del Ensayo que tenían un valor idéntico del variable independiente porcentaje de SV debidos al suero. De esta forma se puede así observar cómo afecta la otra variable independiente, relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sust}} / \text{g SSV}_{\text{ino}}$, en la productividad metanogénica.

- **Porcentaje en suero 28,9 %.**

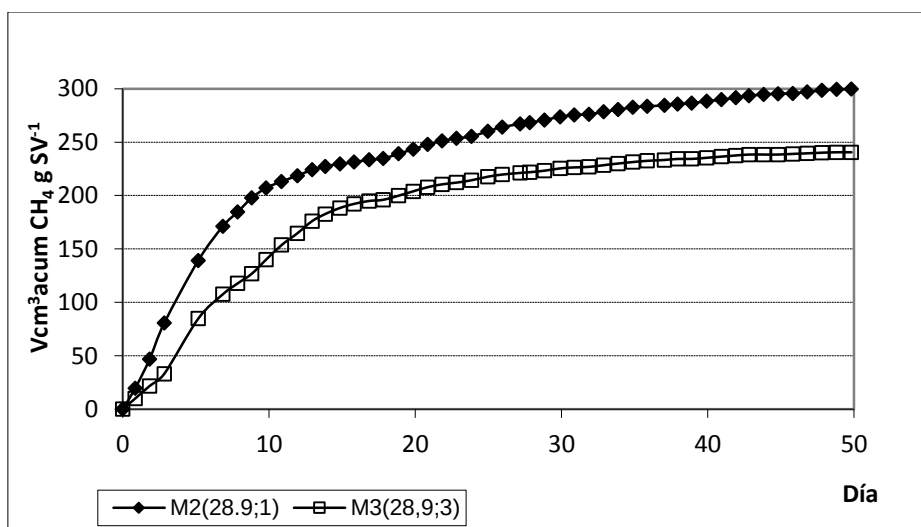


Figura 3:39 Productividad específica metanogénica acumulada de las muestras M2 (28,9:1) y M3 (28,9:3)

Para este porcentaje en suero de 28,9% hubo dos relaciones de alimento/microorganismo g SV/g SSV de 1 y 3. En la Figura 3:39 se muestra que la utilización de una menor relación de alimento/microorganismo permitió alcanzar una mayor productividad específica metanogénica. En el caso de 1 g SV/g SSV , esta fue de $299 \pm 1,1 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$ frente a $240 \pm 0,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$ que se obtuvo en la muestra que tenía la mayor relación sustrato/inóculo, 3 g SV/g SSV .

La pendiente para la menor relación en SV fue bastante más elevada que para la correspondiente a la relación sustrato/inóculo de 3, siendo sus valores durante los diez primeros días 21,1 y 14,4 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$, respectivamente.

- **Porcentaje en suero 50%**

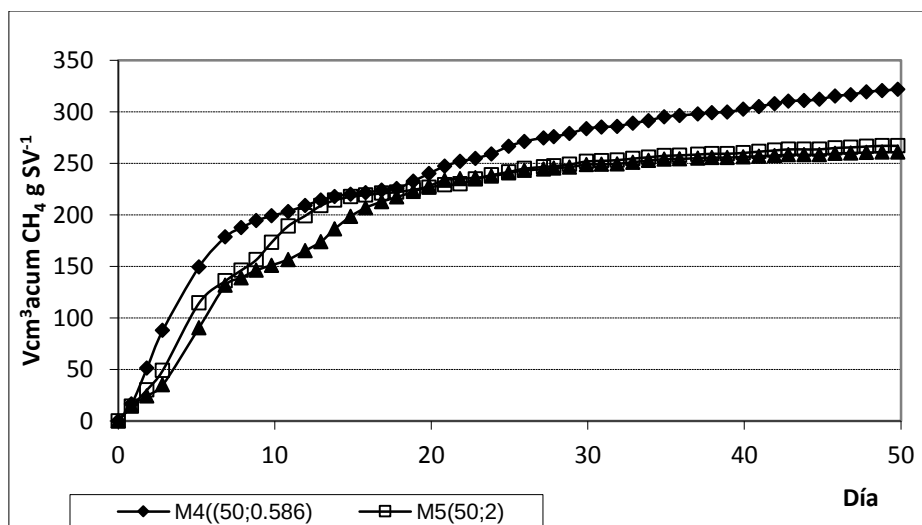


Figura 3:40 Productividad específica metanogénica acumulada de las muestras M4 (50:0,586), M5 (50:2) y M6 (50:3,41).

Para este porcentaje en suero de 50% hubo tres relaciones de alimento/microorganismo g SV/g SSV de 0,586; 2 y 3,41.

La pendiente de las distintas relaciones alimento/microorganismo durante los diez primeros días del ensayo para las muestras M5, M6 y M7 siguieron la misma tendencia, alcanzado los valores de 23,3; 18,4 y 15,4 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV día}^{-1}$, respectivamente siendo más alto el valor alcanzado por la muestra M4 con menor relación alimento/. Las muestras M4, M5, M6 y M7 alcanzaron valores finales de $321 \pm 2,2$, $267 \pm 0,7$, $268 \pm 0,5$ y $261 \pm 3,2 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$ respectivamente. La muestra M4 obtuvo el mayor valor final.

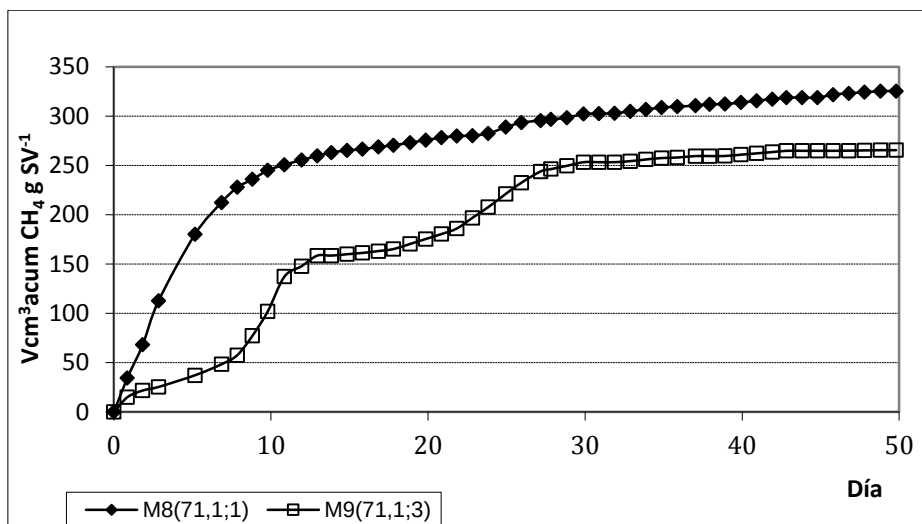
a) Porcentaje en suero 71.1

Figura 3:41 Productividad específica metanogénica acumulada de las muestras M8 (71,1;1) y M9 (71,1;3).

Para este porcentaje en suero de 71,1% hubo dos relaciones de alimento/microorganismo g SV/g SSV de 1 y 3. La utilización de una menor relación de alimento/microorganismo permitió alcanzar una mayor productividad específica metanogénica siendo esta de $325 \pm 1,0 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ en el caso de $1 \text{ g SV}_{\text{sust}}/\text{g SSV}_{\text{ino}}$. En la muestra con la mayor relación sustrato/inóculo, $3 \text{ g SV}_{\text{sust}}/\text{g SSV}_{\text{ino}}$, se obtuvo una productividad metanogénica de $265 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$. Las distribuciones de las productividades metanogénicas fueron distintas, ya que ambas muestras siguieron tendencias diferentes como se muestra en la Figura 3:41, demostrando que una mayor relación sustrato/inóculo cuando el sustrato contiene un porcentaje elevado de SV de suero en la mezcla supuso la aparición de periodos de latencia en la producción metanogénica.

3.3.4 COMPARACIÓN PRODUCTIVIDAD METANOGÉNICA ACUMULADA $\text{cm}^3\text{CH}_4 \text{g}^{-1}\text{SV}$ PARA LAS MUESTRAS DEL ENSAYO.

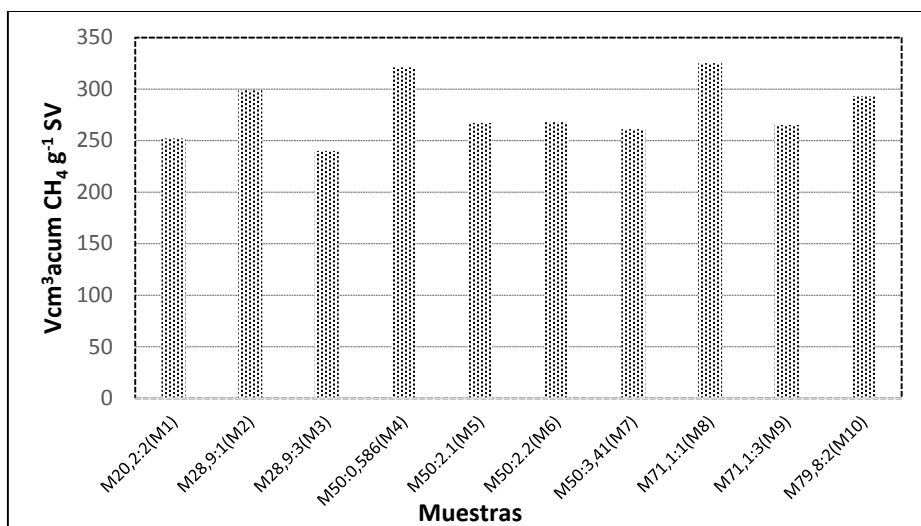


Figura 3:42 Comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada media de todas las muestras del ensayo.

En la Figura 3:42 se muestra una comparativa de la productividad metanogénica específica acumulada media de todas las muestras. La mayor productividad metanogénica específica acumulada se obtuvo con la muestra M8, es decir, 71,1 % de SV de suero respecto al total de sustrato y una relación de $\text{g SV}_{\text{sustrato}} / \text{g SSV}_{\text{inóculo}}$ de 1, con un valor de $325 \pm 1,0 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$. La menor productividad metanogénica específica acumulada se obtuvo con las condiciones de la muestra M3, es decir, 28,9 % de SV de suero respecto al total de sustrato y una relación de $\text{g SV}_{\text{sustrato}} / \text{g SSV}_{\text{inóculo}}$ de 3 y cuyo valor fue de $240 \pm 0,4 \text{ cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$.

En general se observó que los mayores valores de productividad metanogénica específica acumulada en este ensayo se obtuvieron con las muestras que contenían una relación sustrato/inóculo menor. Se deduce que la relación sustrato/inóculo tuvo una mayor influencia en el valor alcanzado de la productividad metanogénica específica que el % de SV

debidos al suero presentes en el sustrato. La mayor carga orgánica del suero respecto al FLT, se compensaba parcialmente debido a que parte de la materia orgánica de la FLT estaba en forma de AGV y estos no son contabilizados en su totalidad, al volatilizarse durante la operación de secado de la muestra a 100°C , lo que conlleva un aumento en los valores determinados de los $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$.

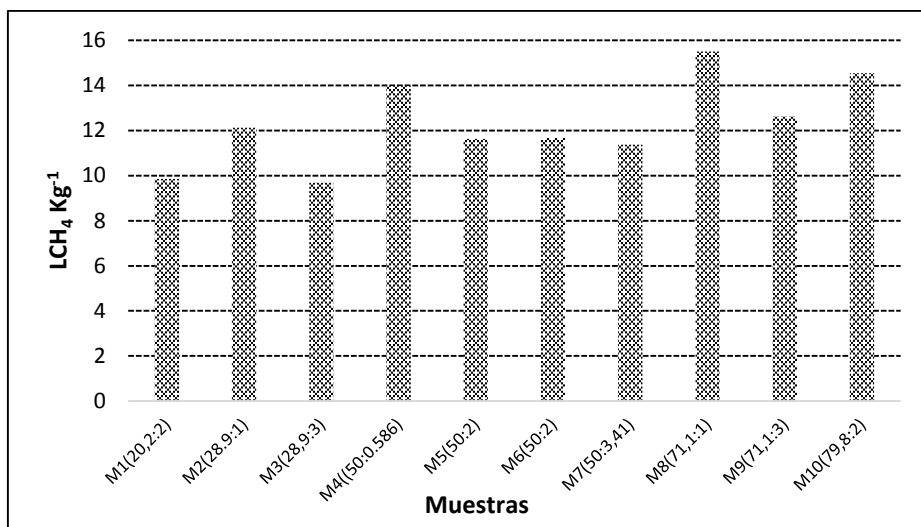


Figura 3:43 Comparativa de la productividad metanogénica acumulada media de todas las muestras del ensayo.

En la Figura 3:43 se muestra los valores de la productividad metanogénica acumulada media por unidad de masa de todas las muestras. La mayor productividad metanogénica acumulada se obtuvo con la muestra M8, 71,1 % de SV debidos al suero respecto al total de sustrato y una relación sustrato/inóculo de $1 \text{ g SV}_{\text{sustrato}} / \text{g SSV}_{\text{inóculo}}$, con un valor de $15,5 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra. La menor productividad metanogénica acumulada se obtuvo con las condiciones de la M3, 28,9 % de SV aportados por el suero respecto al total de sustrato y una relación sustrato/inóculo de $3 \text{ g SV}_{\text{sustrato}} / \text{g SSV}_{\text{inóculo}}$ y cuyo valor fue de $9,69 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra.

En este caso la tendencia observada para la productividad metanogénica por unidad de masa, fue que los valores más altos de productividad metanogénica correspondieron a las muestras que contenían el mayor porcentaje de SV del sustrato debidos al suero; influyendo más, a diferencia de lo ocurrido para la productividad metanogénica específica, que el valor de la relación sustrato/inóculo. En Anexos 3-5 se presentan las gráficas de la productividad metanogénica acumulada por kg de muestra para sustratos y mezclas de codigestión.

3.3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO

Una vez obtenidas las respuestas experimentales de las variables dependientes se utilizó el programa STATGRAPHICS (versión 4.0 opción Response Surface, selección central Composite 2^{2+}) para realizar el análisis estadístico de los resultados obtenidos, y obtener modelos que relacionasen los valores de las variables dependientes con los de las independientes.

Las variables independientes fueron el porcentaje de SV aportados por el suero al sustrato, que osciló entre 28,9 y 71,1 %, y la relación sustrato/inóculo que varió entre 1 y 3 g SV/g SSV. Las variables dependientes analizadas fueron la productividad metanogénica $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, $\text{LCH}_4 \text{Kg}^{-1}$ muestra y % SV eliminados.

- **ANÁLISIS DE LA VARIABLE DEPENDIENTE PRODUCTIVIDAD METANOGENICA ESPECÍFICA ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$).**

El análisis estadístico obtenido indicó que las dos variables independientes, el porcentaje de SV debidos suero respecto al total del sustrato y la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}}/\text{g SSV}_{\text{inóculo}}$, tenían una influencia significativa ya que los valores del p-Value obtenidos fueron de 0,0034 y 0,0003, respectivamente y ambos menores de 0,05 influían significativamente en el valor de la productividad metanogénica específica

($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV}$). También el cuadrado de la relación sustrato/inóculo con un p-Value de 0,0148, influía significativamente.

Tabla 3-10 *Análisis para la variación de la producción de CH_4 .*

Analysis of Variance for $\text{cm}^3\text{CH}_4\text{gSV}$

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:porcentajeSVsueroS	1484,66	1	1484,66	38,85	0,0034
B:carga	5194,49	1	5194,49	135,94	0,0003
AA	31,4999	1	31,4999	0,82	0,4153
AB	0,25	1	0,25	0,01	0,9394
BB	644,639	1	644,639	16,87	0,0148
Total error	152,849	4	38,2123		
Total (corr.)	7510,9	9			

R-squared = 97,965 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 95,4212 percent

En la Figura 3:61 se presenta el pareto Chart resultado del análisis estadístico para la producción específica de CH_4 .

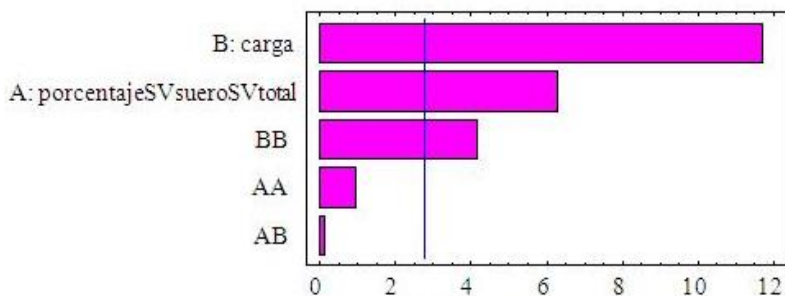


Figura 3:44 *Diagrama de pareto para la producción específica de CH_4 .*

El análisis estadístico mostró Nos muestra la mayor influencia de la variable B la relación sustrato/inóculo, $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$ sobre el resto de las variables de la ecuación.

La ecuación multiregresión de 2º grado es del tipo:

$$\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{SV} = \text{cte} + K_A * [A] + K_B * [B] + K_{AA} * [A]^2 + K_{AB} * [A] * [B] + K_{BB} * [B]^2$$

Donde A y B son los valores de las variables independientes, el porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato y la relación sustrato/inóculo ($\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inoculo}}$), respectivamente.

La Tabla 3-11 muestra el valor de los coeficientes de regresión encontrados por el programa para la ecuación de segundo grado que permite determinar según el modelo, la producción específica de CH_4 .

Tabla 3-11 Valores de los coeficientes para la ecuación multiregresión de 2º grado para estimar la productividad específica metanogénica

Regression coeffs. for $\text{cm}^3\text{CH}_4\text{gSV}$

constant	= 347,237
A:porcentajeSVsueroSVtotal	= 0,079721
B:carga	= -72,3891
AA	= 0,00589608
AB	= -0,0118483
BB	= 11,875

La ecuación multiregresión obtenida fue:

$$\text{cm}^3\text{CH}_4\text{g}^{-1} \text{SV} = 347,237 + 0,079721*A - 72,3891*B + 0,00589608*A^2 - 0,0118483*A*B + 11,875*B^2$$

Tabla 3-12 Matriz correlativa para los efectos estimados.

Correlation Matrix for Estimated Effects

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(1)average	1,0000	0,0000	0,0000	-0,7559	0,0000	-0,7559
(2)A:porcentajeSVsue	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
(3)B:carga	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
(4)AA	-0,7559	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,4286
(5)AB	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
(6)BB	-0,7559	0,0000	0,0000	0,4286	0,0000	1,0000

Un diseño ortogonal perfecto tendría una matriz con valores iguales a 1 en su diagonal principal y ceros en su triangulo superior e inferior, pero si en vez de ceros da valores menores de 0,5 también proporciona un diseño adecuado para los ajustes de los valores calculados.

En la Figura 3:45 se presenta la representación gráfica de los efectos individuales en la productividad específica metanogénica de las variables independientes.

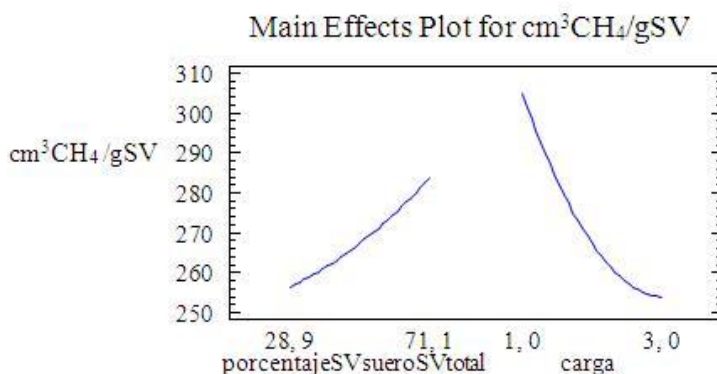


Figura 3:45 Efectos de las variables independientes en la productividad específica de CH₄.

Con respecto al porcentaje de SV debidos al suero respecto al total de SV del sustrato, entre el 28,9 y 71,1 %, el modelo estimó que la productividad metanogénica aumentaba de forma casi lineal, al hacerlo la variable independiente alcanzando su máximo valor cuando el % SV debidos al suero era del 71,1%. Para la variable relación sustrato/inóculo, cuyo valor estuvo entre 1 y 3 gramos SV g⁻¹ SSV, el modelo encontró que la productividad disminuía con mayor pendiente al aumentar la relación sustrato/inóculo en el intervalo de valores menores de relación sustrato/inóculo, para valores altos de relación sustrato/inóculo la disminución de la productividad metanogénica específica al aumentar la relación sustrato/inóculo se hacía menor.

En la Figura 3:46 se representa la interacción de las dos variables independientes en la productividad metanogénica específica.

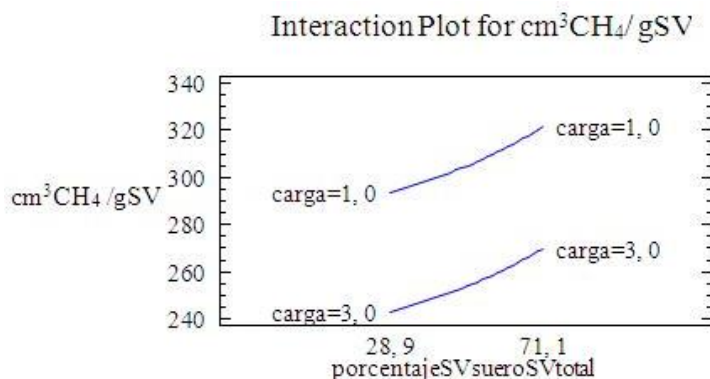


Figura 3:46 Diagrama de interacción para la producción específica de CH_4

Para la relación sustrato/inóculo $1 \text{ g SV}_{\text{sus}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{ino}}$ se puede observar que cuando el porcentaje de SV debidos al suero era el más bajo, 28,9, la productividad metanogénica fue la más baja, e iba aumentando a medida que aumenta el porcentaje de SV debidos al suero hasta alcanzar el 71,1. Para la relación sustrato/inóculo máxima de $3 \text{ g SV}_{\text{sus}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{ino}}$ la productividad fue menor que para la relación sustrato/inóculo menor de $1 \text{ g SV}_{\text{sus}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{inoculo}}$, observándose también un aumento de la productividad al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato.

En la Figura 3:47 se presenta en 3 dimensiones el efecto de la interacción de las dos variables independientes en todo el intervalo de valores de ambas.

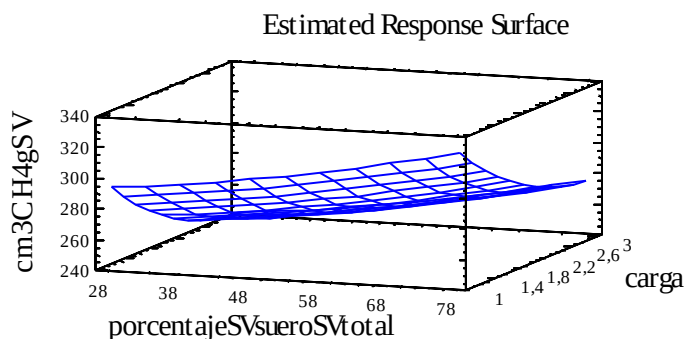


Figura 3:47 Diagrama de respuesta estimada para la producción específica de CH_4

En la Figura 3:47 se observa que la productividad metanogénica específica aumenta al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero. Mientras que la productividad disminuye al aumentar la relación $g\ SV_{\text{sustrato}}\ g^{-1}\ SSV_{\text{inóculo}}$ para cualquier porcentaje de SV debido al suero.

Los máximos valores de productividad metanogénica específica, $cm^3\ CH_4\ g^{-1}\ SV$ se obtuvieron para las menores relaciones de relación sustrato/inóculo, 0,586 y $1\ g\ SV\ sustrato\ g^{-1}\ SSV\ inóculo$ y mayor porcentaje de SV debidos al suero.

En la Figura 3:48 se presentan los valores del residual, diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el teórico conseguido por el modelo en $cm^3\ CH_4\ g^{-1}\ SV$.

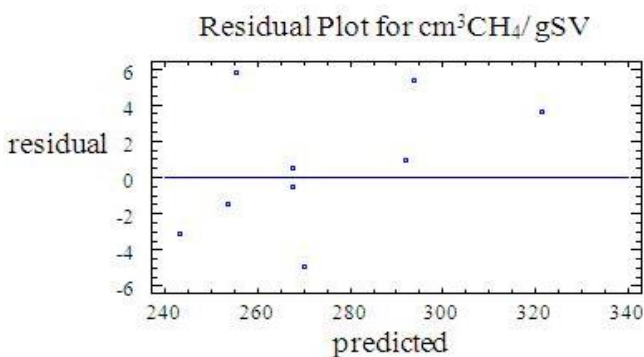


Figura 3:48 Diagrama de residuales para la productividad específica de CH_4

Residual = Valor real- Valor estimado por el modelo.

Si los valores representados en el diagrama son negativos significa que el valor estimado por el modelo fue mayor que el valor real y si el valor obtenido es positivo entonces el valor real fue mayor que el predicho por el modelo. Por ejemplo se puede ver que para valores de $270 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g SV}^{-1}$ el valor residual está cerca de cero, lo cual nos indica que apenas existe diferencia entre el valor real y el predicho.

En la Figura 3:49 se presentan las líneas de contorno predichas por el modelo en las que para parejas distintas de valores de las dos variables independientes se obtendría un mismo valor de la productividad específica metanogénica.

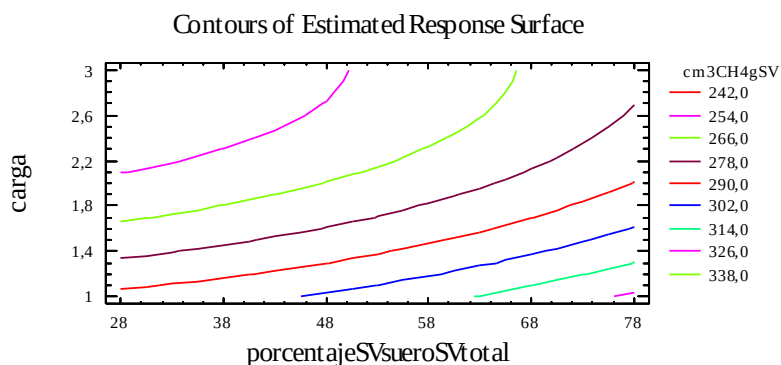


Figura 3:49 Diagrama de contornos de la superficie respuesta estimada.

• ANÁLISIS DE LA VARIABLE DEPENDIENTE $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ MUESTRA

Se presenta en este apartado el análisis estadístico para la segunda variable dependiente, $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra. El análisis estadístico obtenido indicó que los parámetros que tenían un valor significativo eran el porcentaje de SV de suero respecto al total, la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$ y el cuadrado de esta relación sustrato/inóculo, ya que los valores del p-Value obtenidos fueron de 0,0001; 0,0004 y 0,0199,

respectivamente y menores todos ellos de 0,05. Por lo tanto estas variables son consideradas significativas para esta variable dependiente.

Tabla 3-13 *Análisis para la variación de LCH_4 Kg muestra⁻¹*

Analysis of Variance for LCH_4 /Kg muestra

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:porcentajeSVsueroS	20,8154	1	20,8154	234,31	0,0001
B:carga	10,1181	1	10,1181	113,90	0,0004
AA	0,372944	1	0,372944	4,20	0,1098
AB	0,0484	1	0,0484	0,54	0,5014
BB	1,25101	1	1,25101	14,08	0,0199
Total error	0,355344	4	0,088836		
Total (corr.)	32,6094	9			

R-squared = 98,9103 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 97,5482 percent

En la Figura 3:50 se presenta el pareto Chart resultado del análisis estadístico para la producción de CH_4 por Kg muestra.

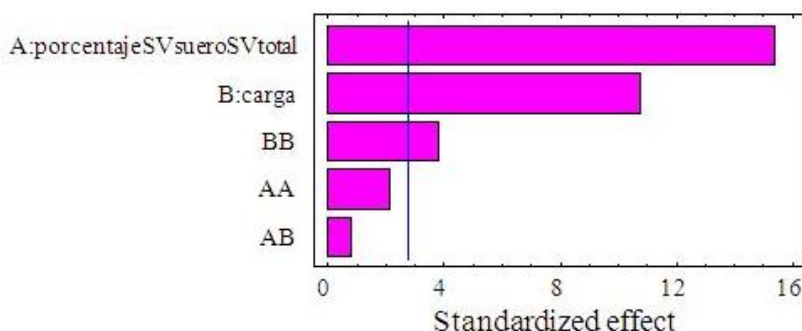


Figura 3:50 *Diagrama de pareto para los LCH_4 Kg muestra⁻¹*

Nos muestra la mayor influencia de la variable A, que es el porcentaje de SV del suero respecto al total del sustrato sobre el resto de las variables de la ecuación a diferencia de los que sucedía en el caso de la producción específica de CH_4 .

La ecuación multiregresión de 2º grado es del mismo tipo que mostrada para la anterior variable dependiente.

La Tabla 3-14 muestra el valor de los coeficientes de regresión encontrados por el programa para la ecuación de segundo grado que permite determinar según el modelo, la producción específica de CH₄.

Tabla 3-14 Valores de los coeficientes para la ecuación multiregresión de 2º grado para estimar la productividad metanogénica en LCH₄ Kg⁻¹ muestra

Regression coeffs. for LCH₄/Kg muestra

constant	= 13,2519
A:porcentajeSVsueroSVtotal	= 0,0227192
B:carga	= -2,95645
AA	= 0,000641551
AB	= -0,00521327
BB	= 0,523124

La ecuación multiregresión obtenida fue:

$$\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1} \text{ muestra} = 13,2519 + 0,0227192 \cdot A - 2,95645 \cdot B + 0,000641551 \cdot A^2 - 0,00521327 \cdot A \cdot B + 0,523124 \cdot B^2$$

Tabla 3-15 Matriz correlativa para los efectos estimados.

Correlation Matrix for Estimated Effects

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(1)average	1,0000	0,0000	0,0000	-0,7559	0,0000	-0,7559
(2)A:porcentajeSVsue	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
(3)B:carga	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
(4)AA	-0,7559	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,4286
(5)AB	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
(6)BB	-0,7559	0,0000	0,0000	0,4286	0,0000	1,0000

Al tratarse del mismo diseño, la matriz correlativa tuvo los mismos coeficientes que se mostraron con la anterior variable dependiente y la misma interpretación.

En la Figura 3:51 se representan gráficamente los efectos individuales en la productividad de CH₄ de las variables independientes.

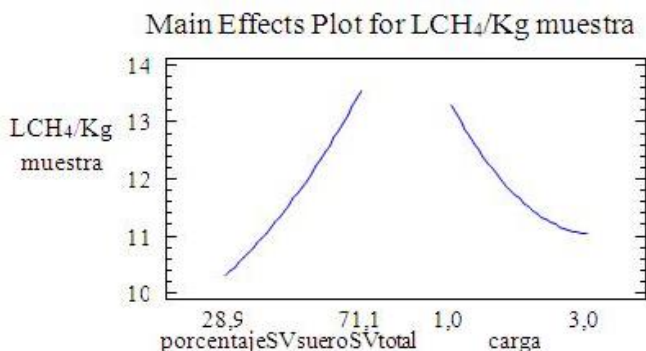


Figura 3:51 Efectos de las variables independientes en la productividad de $\text{CH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra.

Respecto al porcentaje de SV aportados por el suero al sustrato, $\text{g SV}_{\text{suero}} \text{ g}^{-1} \text{SV}_{\text{sustrato}}$, entre los valores de 28,9 y 71,1 el modelo estimó que la productividad metanogénica aumentaba al hacerlo este porcentaje hasta alcanzar un valor máximo cuando el porcentaje de SV debidos al suero eran el 71,1 % del total de SV presentes en el sustrato. Para la variable relación sustrato/inóculo, cuyo valor estuvo entre 1 y 3 gramos de $\text{SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inoculo}}$, el modelo encontró que la productividad disminuía al aumentar la relación sustrato/inóculo. Cuando la relación sustrato/inóculo era pequeña los aumentos en su valor supusieron descensos con mayor pendiente en la productividad metanogénica por unidad de masa. Cuando la relación sustrato/inóculo era mayor los descensos en la productividad metanogénica tuvieron menor pendiente. En la Figura 3:52 se puede observar la representación gráfica de los efectos de la interacción de las dos variables independientes en la productividad de $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra.

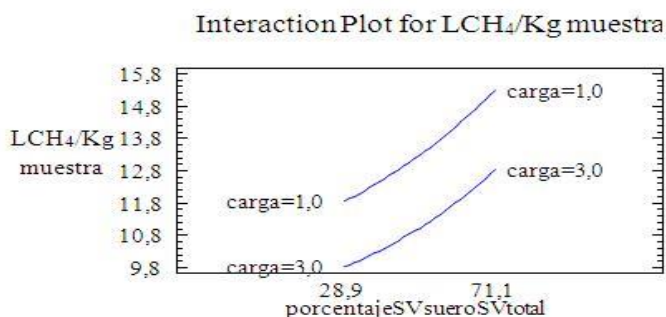


Figura 3:52 Diagrama de interacción para la producción de CH_4 Kg^{-1} muestra

Como ya sucediera en la respuesta en $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g SV}^{-1}$, para la relación sustrato/inóculo de 1 g de $\text{SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inoculo}}$ se observa que cuando el porcentaje de suero fue el más bajo, 28,9, la productividad metanogénica en $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra es la más baja, y fue aumentando a medida que lo hacía el porcentaje de SV debidos al suero hasta alcanzar el 71,1. Para la relación mayor sustrato/inóculo, 3 g $\text{SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inoculo}}$ de SV la productividad metanogénica fue inferior a la obtenida para la relación sustrato/inóculo menor, observándose un aumento de la productividad al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato, alcanzando una productividad máxima cuando el porcentaje de SV debidos al suero fue el 71,1%..

En la Figura 3:53 se presenta en 3 dimensiones el efecto de la interacción de las dos variables independientes en todo el intervalo de valores de ambas.

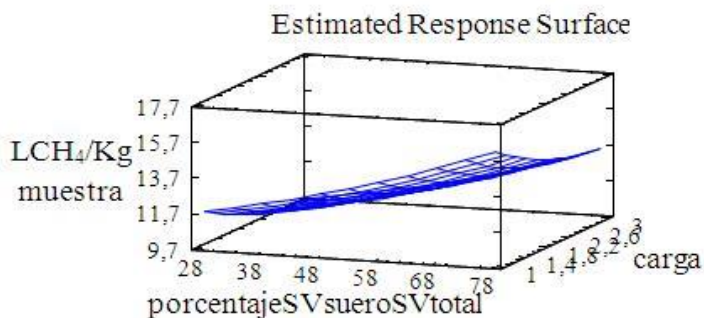


Figura 3:53 Diagrama de respuesta estimada para los LCH₄ Kg⁻¹ muestra

En la Figura 3:53, se puede observar que al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero, la productividad metanogénica aumenta de forma muy acusada. Al aumentar la relación sustrato/inóculo disminuye la productividad metanogénica, siendo ésta disminución similar tanto para los valores más altos, como para los más bajos del porcentaje de SV debidos al suero.

Así, los valores máximos obtenidos de LCH₄ Kg⁻¹ muestra se alcanzaron cuando la relación sustrato/inóculo fue la menor de 1 g SV_{sustrato} g⁻¹ SSV_{inóculo}.

En la Figura 3-54 se presentan los valores del residual, diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el teórico conseguido por el modelo.

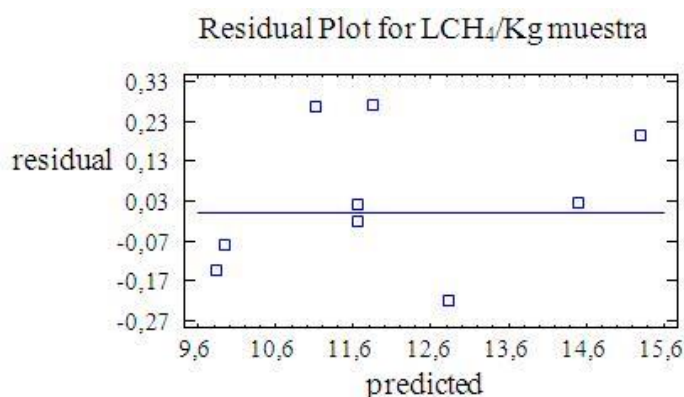


Figura 3:54 Diagrama de residuales para la productividad de CH₄/Kg muestra

Se observa que para los valores de 11,6 y 14,6 $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra los valores del residual eran próximos a 0, indicando que no existía apenas diferencia entre los valores reales y los estimados por el modelo.

En la Figura 3:55 se presentan las líneas de contorno estimadas por el modelo en las que se obtendría un mismo valor de la productividad metanogénica, $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra, para diferentes parejas de valores de las dos variables independientes

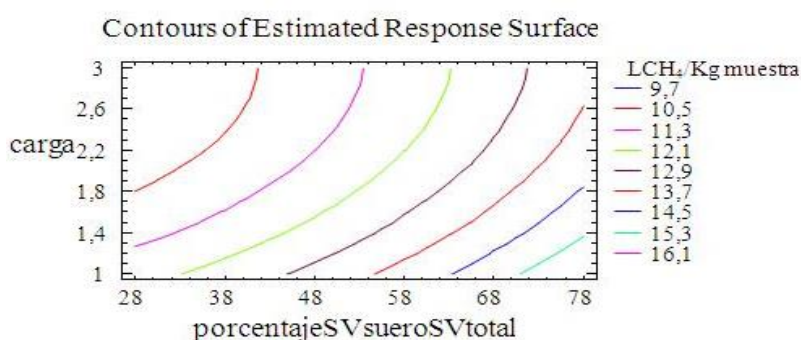


Figura 3:55 Diagrama de contornos de la respuesta estimada de superficie.

Nos da como resultado los diferentes contornos para los distintos valores de productividad en $\text{LCH}_4 \text{ Kg muestra}^{-1}$.

• ANÁLISIS DE LA VARIABLE DEPENDIENTE % SV ELIMINADOS

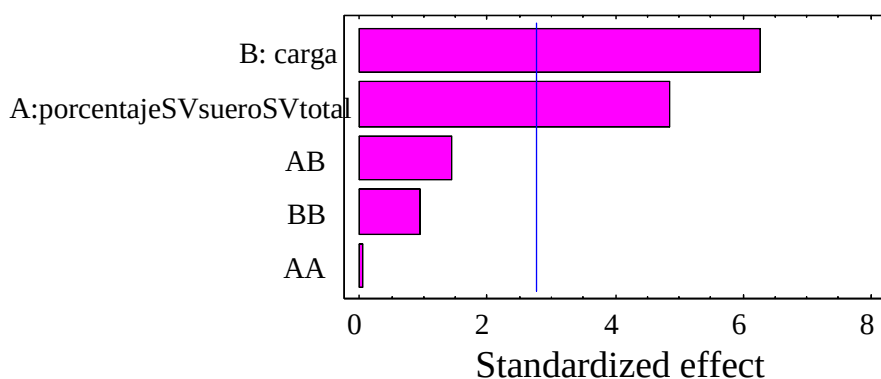
Se presenta ahora el análisis estadístico para la tercera variable dependiente objeto de estudio, % SV eliminados. El análisis estadístico obtenido indicó que los parámetros que tenían un valor significativo eran el porcentaje de SV aportados por el suero respecto al total y la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{inóculo}}$, ya que los valores del p-Value obtenidos menores de 0,05 fueron de 0,0085 y 0,0033, respectivamente. Por lo tanto estas variables se consideran significativas para la variable dependiente porcentaje de SV eliminados.

Tabla 3-16 *Análisis para el % de SV eliminados*

Analysis of Variance for % SV eliminados

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	P Value
A:porcentajeSVsueroS	78,0415	1	78,0415	23,32	0,0085
B:carga	130,931	1	130,931	39,13	0,0033
AA	0,00130203	1	0,00130203	0,00	0,9852
AB	6,7081	1	6,7081	2,00	0,2298
BB	2,88471	1	2,88471	0,86	0,4057
Total error	13,3849	4	3,34623		
Total (corr.)	232,536	9			
R-squared = 94,2439 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 87,0489 percent					

En la Figura 3:56 se presenta el pareto Chart resultado del análisis estadístico para el % de SV eliminados.

**Figura 3:56** *Diagrama de pareto para el % de SV eliminados.*

Nos muestra la mayor influencia de la variable B, que es la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$ sobre el resto de las variables de la ecuación.

La Tabla 3-17 muestra el valor de los coeficientes de regresión encontrados por el programa para la ecuación de segundo grado que nos permite determinar según el modelo, el % de SV eliminados.

Tabla 3-17 Valores de los coeficientes para la ecuación multiregresión de 2º grado para estimar el % de SV eliminados

Regression coeffs. para % SV eliminados

Constante	= 73, 2878
A: porcentajeSVsueroSVtotal	= 0,029067
B:carga	= 4, 15432
AA	= -0,000037907
AB	= 0, 0613744
BB	= -0,794376

La ecuación multiregresión obtenida fue:

$$\% \text{ SV eliminados} = 73,2878 + 0,029067*A + 4,15432*B - 0,000037907*A^2 + 0,0613744*A*B - 0,794376*B^2$$

Tabla 3-18 Matriz correlativa para los efectos estimados.

Correlation Matrix for Estimated Effects

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(1) average	1,0000	0,0000	0,0000	-0,7559	0,0000	-0,755
(2) A: porcentajeSVsue	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
(3) B: carga	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,000
(4) AA	-0,7559	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,428
(5) AB	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,000
(6) BB	-0,7559	0,0000	0,0000	0,4286	0,0000	1,000

La matriz correlativa tiene los mismos coeficientes que los mostrados para las otras dos variables dependientes ya que están caracterizados por el diseño.

En la Figura 3:57 se presenta la representación gráfica de los efectos individuales de las variables independientes en el % SV eliminados.

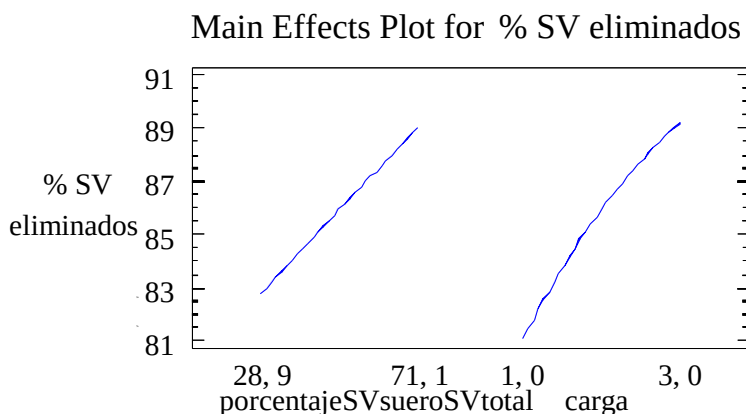


Figura 3:57 Efectos de las variables independientes el % de SV eliminados.

En la Figura 3:57 se puede apreciar que para una relación sustrato/inóculo fija el porcentaje de SV eliminados aumenta de forma lineal con el porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato, $\% \text{ g SV}_{\text{suero}} \text{ g}^{-1} \text{ SV}_{\text{sustrato}}$. Para un % SV debidos al suero en el sustrato constante la variable relación sustrato/inóculo, cuyo valor estuvo entre 1 y 3 $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{inoculo}}$, el modelo encontró que el % de SV eliminados aumentaba con mayor pendiente al aumentar los $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{inoculo}}$ cuando la relación sustrato/inóculo tenía valores bajos que cuando estaba en valores altos..

En la Figura 3:58 se puede observar la representación gráfica de la interacción de las dos variables independientes en el % de SV eliminados.

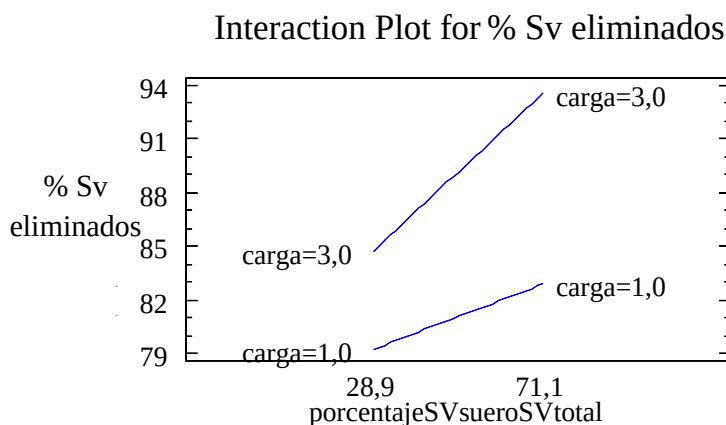


Figura 3:58 Diagrama de interacción para el % de SV eliminados

En este caso, para la relación sustrato/inóculo de 1 g de $SV_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} SSV_{\text{inóculo}}$ se puede observar que cuando el porcentaje de suero era el más bajo 28,9 el % de SV eliminados fue el más bajo, pero fue aumentando con pendiente suave a medida que lo hacía el porcentaje de SV en el sustrato debidos al suero. Para la relación sustrato/inóculo 3 g $SV_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} SSV_{\text{inóculo}}$ el % de sólidos volátiles eliminados fue mayor, para un mismo porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato, que para la relación sustrato/inóculo menor. Se observa que al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato aumenta el % de SV eliminados, pero con mayor pendiente para la relación sustrato/inóculo 3 que para la 1 g $SV_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} SSV_{\text{inóculo}}$.

En la Figura 3:59 se presenta en 3 dimensiones el efecto de la interacción de las dos variables independientes en todo el intervalo de valores de ambas en el porcentaje de SV eliminados.

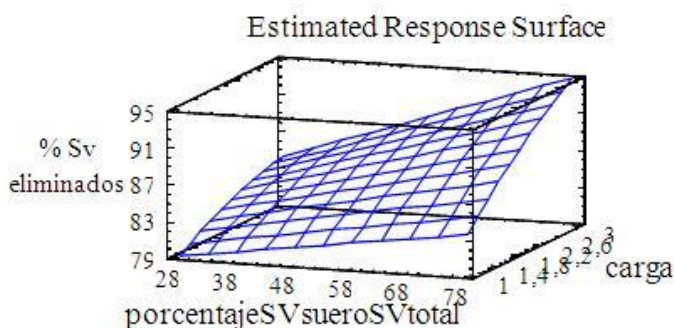


Figura 3:59 Diagrama de respuesta estimada para % de SV eliminados.

En la Figura 3:59 se puede observar que cuando nos encontramos con porcentajes de SV debidos al suero bajos, como 28,9, por ejemplo al aumentar la relación sustrato/inóculo, el % de SV eliminados aumenta ligeramente. Por otro lado, a mayores porcentajes de SV debidos al suero, como 78, el % de SV eliminados aumentaba con una pendiente mayor, al aumentar la relación sustrato/inóculo, alcanzándose los valores máximos del porcentaje de SV eliminados.

Para una relación sustrato/inóculo baja, el % de SV eliminados aumentó de forma lineal con pendiente moderada con el % de SV debidos al suero. Cuando la relación sustrato/inóculo fue más alta, el % de SV eliminados aumentó de forma lineal con mayor pendiente al hacerlo el % de SV debidos al suero.

En la Figura 3:60 se presentan los valores del residual. Se puede observar que para valores de un 85% de SV eliminados el valor del residual está próximo a cero, indicando que apenas existe diferencia entre el valor real y el predicho.

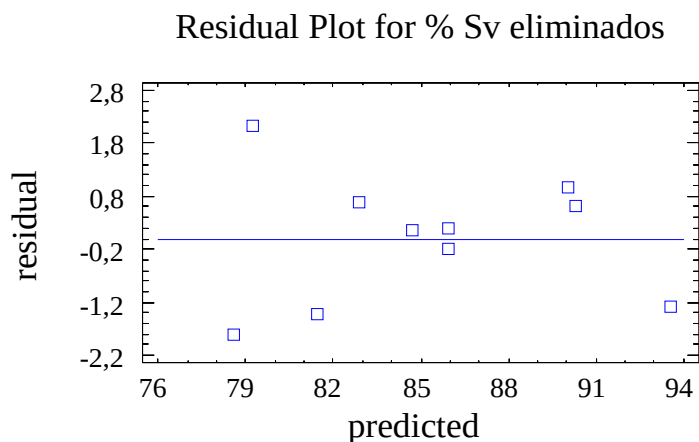


Figura 3:60 Diagrama de residuales para el % de SV eliminados.

En la Figura 3:61 se presentan las líneas de contorno predichas por el modelo en las que se obtendría un mismo valor del % SV eliminados para parejas distintas de valores de las dos variables independientes.

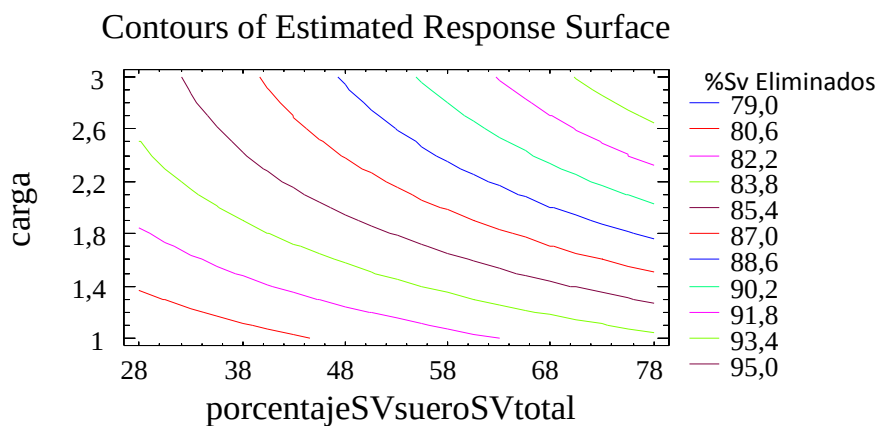


Figura 3:61 Diagrama de contornos de la respuesta estimada de superficie.

3.4 POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO

Una vez conocidos los valores BMP obtenidos en este estudio para el FLT, FLTFC y el suero y utilizando las ecuaciones mostradas en el ANEXO XIV, se puede estimar la energía potencial de estos sustratos en una instalación.

Si se toma como referencia la estabulación de la que se recoge el estiércol estudiado en esta tesis, se conoce que se producen 40 toneladas de estiércol al día (600 cabezas de ganado) lo que equivale a 33 toneladas de FLT y 36 toneladas de FLTFC, con los datos estudiados en el capítulo anterior. En la granja a través de la digestión anaerobia se podría operar con un potencial de aproximadamente 60 kW para el caso del FLT y de cerca de 30Kw para el supuesto del FLTFC.

Finalmente, sabiendo en Cantabria se producen en torno a 65 toneladas por día de suero de quesería, un sistema de digestión anaerobia podría proporcionar un potencial para utilizar de 160 kW si se procesara en conjunto.

3.5 COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS BIBLIOGRÁFICOS DE ENSAYOS EN BATCH DE SUERO EN CODIGESTIÓN.

Algunos autores estudiaron la productividad del suero procedente de quesería en codigestión con residuos de la industria olivarera siempre en una proporción residuos olivarera/suero de 3/1. Se operó en batch y continuo. La productividad de metano estuvo en 35,8 y 294.4 LCH₄ kg⁻¹SV en batch y continuo para la pulpa con dos centrifugaciones; cuando la pulpa era sometida a tres centrifugaciones los resultados fueron 103,02 y 739.7 5 LCH₄ kg⁻¹SV para los ensayos en batch y continuo respectivamente (Battista et al., 2015).

Otro estudio evaluó la productividad con un 75% de suero y un 25% de estiércol. El suero era diluido con agua hasta que alcanzar las mismas concentraciones de SV que el estiércol que también había sido diluido y tamizado con luz de malla de 2 mm. Se alcanzó en el biogás un % de CH₄ de 45,3± 0,70 y una productividad de 3,16±0,12 LCH₄ L⁻¹ día (Lo et al., 1988).

Si se estudia la digestión anaerobia del suero en régimen continuo se alcanzan porcentajes en el biogás de CH₄ bajos, en torno a 39,3±1,8, con una producción volumétrica de 1,95±0,23 LCH₄ L⁻¹ día⁻¹ (Lo and Liao, 1986) y un porcentaje de metano de 52,3 ±1,4 con una producción volumétrica de 3,75±0,21 L CH₄ L⁻¹ día⁻¹. (Lo and Liao, 1988).

Cu et al. (2015) estimó el potencial de producción de biogás de biomasa vietnamitas típicas como el estiércol animal, residuos de los mataderos y residuos vegetales, así como desarrolló un modelo que relacionaba la producción de metano (CH₄) con las características químicas de la biomasa. Los resultados mostraron que el estiércol de los lechones produjo el rendimiento más alto, siendo de 443 NL CH₄ kg⁻¹SV en comparación con 222 de las vacas, 177 de las cerdas, 172 de conejos, 169

de las cabras y 153 de búfalos. Por otro lado el análisis estadístico mostró que los lípidos y la lignina son los predictores más significativos de BMP. El modelo fue desarrollado a partir del conocimiento de que la BMP estaba relacionada con el contenido de lípidos, lignina y proteína de la biomasa a partir de estiércol

Otro estudio más reciente aunque no relacionado con los residuos que se tratan en esta tesis, evaluó un pre-tratamiento hidrotérmico de lodos activados de residuos para la mejora de la producción de biogás mediante digestión anaerobia. Esta evaluación se llevó a cabo con el fin de determinar la temperatura óptima del pre-tratamiento hidrotérmico para determinar la solubilización de la materia orgánica y mejora en el potencial metanogénico mediante pruebas (BMP), empleando análisis estadístico. Sus resultados mostraron que el pre-tratamiento hidrotérmico mejoraba la solubilización de la materia orgánica particulada del lodo activado en un 30-37%. El aumento de la DQO soluble supuso un mayor porcentaje de reducción de los SV y mayor productividad específica en los ensayos BMP. La temperatura óptima del pre-tratamiento con agua subcrítica fue de 180-210 ° C. siendo los rendimientos de productividad metanogénica de 130,2 (180 ° C pre-tratamiento) y 126.6 (210 ° C pre-tratamiento) ml CH₄ g⁻¹SV, respectivamente. Los porcentajes de metano en el biogás de 63,4 y 58,8 %, para pretratamiento a 180 y 210°C, respectivamente. Los porcentajes de eliminación de SV alcanzados fueron 60 y 58 % para pretratamiento de 180 y 210°C, respectivamente (Kim et al., 2015).

3.6 CONCLUSIONES

3.6.1 CODIGESTIÓN DE SUERO Y FLT

- Ensayo en batch para mezclas de suero/fracción líquida tamizada (FLT), desde un 15 hasta un 85% en masa de suero, manteniéndolo durante 27 días a 35°C. El contenido en SV del suero y FLT fueron 49,7 y 32,6 g SV kg⁻¹, respectivamente. Se determinaron los cm³ CH₄ g⁻¹ SV, L CH₄ kg⁻¹ muestra, % SV eliminados.
- Para los sustratos las productividades metanogénicas específicas del suero y FLT fueron 285±5,7 y 315±3,0 cm³ CH₄ g⁻¹ SV, respectivamente.
- Para las mezclas la máxima productividad metanogénica específica de 307±4,3 cm³ CH₄ g⁻¹ SV se obtuvo para un porcentaje de suero de 15%. La mínima productividad metanogénica específica de 290±8,7 cm³ CH₄ g⁻¹ SV se obtuvo para la muestra con porcentaje de suero de 85%.
- Para los sustratos las productividades metanogénicas por unidad de masa del suero y FLT fueron 14,1±0,28 y 10,3±0,10 L CH₄ kg⁻¹ muestra, respectivamente.
- Para las mezclas la máxima productividad metanogénica por unidad de masa, se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero de 85% en un valor igual a 13,7±0,41 LCH₄ Kg⁻¹ muestra. La mínima productividad metanogénica por unidad de masa se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero de 15% con un valor 10,8±0,15 LCH₄ Kg⁻¹ muestra.

- Para los sustratos el porcentaje de SV eliminados para el suero y la FLT fueron $90,2 \pm 0,02$ y $57,3 \pm 0,08$, respectivamente.
- Para las mezclas el máximo porcentaje de SV eliminados se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero de 85% con un valor del $85,2 \pm 0,02$. El mínimo valor de porcentaje de SV eliminados se obtuvo para un porcentaje de suero de 15% con un valor de $62,3 \pm 0,01$.
- Debido al contenido en materia y biodegradabilidad de los dos sustratos la productividad específica disminuyó al aumentar el porcentaje de suero en la mezcla. Por el contrario, La producción metanogénica por unidad de masa y el porcentaje de SV eliminados aumentaron con el contenido en suero de la mezcla.

3.6.2 CODIGESTIÓN DE SUERO Y FLTFC

- Ensayo en batch mezclas de suero/fracción líquida tamizada floculada y centrifugada (FLTFC), desde un 15 hasta un 85% en masa de suero, manteniéndolo durante 20 días a 35°C. El contenido en SV del suero y FLTFC fueron 49,1 y 9,26 g SV Kg⁻¹, respectivamente. Se determinaron los cm³ CH₄ g⁻¹ SV, L CH₄ kg⁻¹ muestra, % SV eliminados.
- Para los sustratos las productividades metanogénicas específicas del suero y FLTFC fueron $299 \pm 0,7$ y $443 \pm 6,6$ cm³ CH₄ g⁻¹ SV, respectivamente.
- La máxima productividad metanogénica específica de $376 \pm 6,3$ cm³ CH₄ g⁻¹ SV se obtuvo para un porcentaje de suero de 15%. La mínima productividad metanogénica específica de $305 \pm 3,8$

$\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g SV}^{-1}$ se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero de 85%.

- Para los sustratos las productividades metanogénicas por unidad de masa del suero y FLTFC fueron $14,7 \pm 0,03$ y $4,32 \pm 0,06 \text{ L CH}_4 \text{ kg}^{-1}$ muestra, respectivamente.
- Para las mezclas la máxima productividad metanogénica por unidad se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero de 85% con un valor de $13,1 \pm 0,19 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra. La mínima productividad metanogénica por unidad de masa se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero de 15% con un valor de $5,90 \pm 0,11 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra.
- Para los sustratos el porcentaje de SV eliminados para el suero y la FLTFC fueron $92,6 \pm 0,04$ y $86,9 \pm 0,04$, respectivamente.
- Para las mezclas el máximo porcentaje de SV eliminados del $91,7 \pm 0,24$ se obtuvo para la muestra con un porcentaje de suero del 85%. El mínimo valor de porcentaje de SV eliminados se obtuvo para un porcentaje de suero de 15% y con un valor igual a $87,7 \pm 0,10$.
- En este ensayo las diferencias en contenido en SV de los sustratos suero y FLTFC fueron mayores que en el ensayo anterior, pero las biodegradabilidades de ambos fueron más próximas. La productividad específica disminuyó al aumentar el porcentaje de suero en la mezcla. Por el contrario, la producción metanogénica por unidad de masa aumentó con el contenido en suero de la mezcla de forma más significativa. Debido a la mayor similitud entre la biodegradabilidad de los dos sustratos,

el % SV eliminados aunque aumentó al hacerlo el porcentaje de suero lo hizo de forma muy moderada.

3.6.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

- El Ensayo de biometanización para una mezcla suero/fracción líquida tamizada (FLT) se diseñó utilizando como variables independientes la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$ y el porcentaje de sólidos volátiles del sustrato debidos al suero $\text{g SV}_{\text{sueros}} \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{sustrato}}$. El contenido en SV de suero y FLT fueron 57,60 y 36,63 g SV L^{-1} , respectivamente.
- La relación sustrato/inóculo se estableció entre 1-3 $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$, asignando el programa dos valores extremos de 0,586 y 3,41 $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$. El porcentaje en SV debidos al suero se fijó entre 28,9-71,1%, el programa estableció unos valores extremos de 20,2 y 79,8%. Ninguna de las muestras presentó problemas de desacople entre las etapas acidogénica y metanogénica del proceso de digestión anaerobia.
- La alcalinidad aportada por la FLT dentro de los límites establecidos para las variables en el diseño fue suficiente para el mantenimiento de condiciones estables del proceso en todas las muestras.

Productividad metanogénica específica $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$

- El análisis estadístico obtenido indicó que tanto la relación $\text{g SV}_{\text{sus}} / \text{g SSV}_{\text{inóculo}}$ como el porcentaje de SV del suero respecto al total del sustrato fueron significativos, ya que los valores de los p-Value obtenidos para ambas variables fueron menores de 0,05.

- Un diseño ortogonal perfecto tendría una matriz con todo 1 en su diagonal principal y ceros en su triangulo superior e inferior, pero en vez de ceros se obtuvieron valores más pequeños de 0,5 también proporcionan un buen diseño adecuado para los ajustes de los valores calculados de las variables dependientes.
- Al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero aumentó la productividad metanogénica específica desde 250 a 290 $\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$, mientras que al aumentar la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{inóculo}}$ la productividad metanogénica específica disminuyó desde 320 a 260 $\text{cm}^3 \text{CH}_4/\text{g SV}$.
- La interacción entre las dos variables indicó que para la menor relación sustrato/inóculo de 1 $\text{g SV g}^{-1} \text{SSV}$ aumentos en el porcentaje de SV debidos al suero llevaron a un aumento moderado de la productividad metanogénica específica desde 300 a 320 $\text{cm}^3 \text{CH}_4/\text{g SV}$. Para la relación sustrato/inóculo más alta de 3 $\text{g SV g}^{-1} \text{SSV}$ los aumentos en el porcentaje de suero llevaron a incrementos en la productividad metanogénica específica desde 240 a 270 $\text{cm}^3 \text{CH}_4/\text{g SV}$.
- La interacción entre las dos variables para los menores porcentajes de SV debidos al suero supusieron un acusado descenso en la productividad metanogénica específica al aumentar la relación sustrato/inoculo. Para los mayores porcentajes SV debidos al suero se produjo un descenso moderado en la productividad metanogénica específica al aumentar la relación sustrato/inoculo.
- La ecuación polinómica obtenida que ajusta la productividad metanogénica específica ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{g}^{-1} \text{SV}$) fue :

$$\text{cm}^3\text{CH}_4\text{g}^{-1}\text{SV} = 347,237 + 0,079721*A - 72,3891*B + 0,00589608*A^2 - 0,0118483*A*B + 11,875*B^2$$

Donde A es % SV_{sueros}/SV_{sustrato} y B g SV_{sustrato}/g SSV_{inóculo}.

- La máxima productividad metanogénica, $325 \pm 0,99 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ se obtuvo con la muestra con relación $1 \text{ g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{inóculo}}$ y porcentaje en SV debidos al suero de 71,1%. La mínima productividad metanogénica de $240 \pm 0,36 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV}$ se obtuvo con la muestra con relación $3 \text{ g SV}_{\text{sustrato}}/\text{g SSV}_{\text{inóculo}}$ y el porcentaje en SV debidos al suero fue 28,9%.

Productividad metanogénica por unidad de masa $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$

- El análisis estadístico obtenido indicó que tanto la relación sustrato/inóculo $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{ SSV}_{\text{inóculo}}$ como el porcentaje de SV debidos al suero respecto al total de SV del sustrato eran significativos, ya que los valores de los p-Value obtenidos para ambas variables fueron menores de 0,05.
- Al aumentar el porcentaje de SV debidos al suero aumentó la productividad metanogénica desde 9,86 a $15,5 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra, al pasar de 20,2 al 71,1 % de SV debidos al suero. Al aumentar la relación sustrato/inóculo la productividad metanogénica disminuyó desde 14,0 a $9,7 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra, al pasar de 0.586 a $3 \text{ g SV g}^{-1} \text{ SSV}$.
- La interacción entre las dos variables indicó que para la relación sustrato/inóculo menor de $1 \text{ g SV g}^{-1} \text{ SSV}$ los aumentos en el porcentaje de suero llevaron a un aumento de la productividad metanogénica desde 12,1 a $15,5 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ muestra, al pasar de 28,9 a 71,1 % SV debidos al suero en el sustrato. Para la relación

más alta de 3 g SV g⁻¹ SSV los aumentos en el porcentaje de suero llevaron a incrementos en la productividad metanogénica desde 9,69 a 12,6 LCH₄ Kg⁻¹ muestra al pasar del 28,9 al 71,1 % de SV debidos al suero.

- La interacción entre las dos variables para bajos porcentajes de SV debidos al suero, 28,9%, supusieron un descenso en la productividad metanogénica, desde 12,1 a 9,69 LCH₄ Kg⁻¹ muestra, al aumentar la relación sustrato/inóculo de 1 a 3 g SV g⁻¹ SSV. Para los porcentajes altos de SV debidos al suero, 71,1%, se produjo también un descenso en la productividad metanogénica desde 15,5 a 12,6 LCH₄ Kg⁻¹ muestra.
- La ecuación polinómica obtenida que ajusta la productividad metanogénica (LCH₄ Kg⁻¹ muestra) a los valores de las variables independientes fue :

$$\begin{aligned} \text{LCH}_4 \text{ Kg muestra} &= 13,2519 + 0,0227192*A - 2,95645*B \\ &+ 0,000641551*A^2 - 0,00521327*A*B + 0,523124*B^2 \\ \text{Donde A es } \% \text{ SV}_{\text{sueros}}/\text{SV}_{\text{sustrato}} \text{ y B g SV}_{\text{sustrato}}/\text{g SSV}_{\text{inóculo}}. \end{aligned}$$

- La máxima productividad metanogénica, 15,5±0,05 LCH₄ Kg⁻¹ muestra se obtuvo con la muestra con relación 1 g SV_{sustrato} g⁻¹ SSV_{inóculo} y un porcentaje de SV en los sustratos debidos al suero de 71,1%. La mínima productividad metanogénica de 9,69±0,02 LCH₄ Kg⁻¹ muestra se obtuvo para la muestra con relación 3 g SV_{sustrato} g⁻¹ SSV_{inóculo} y un porcentaje en SV debidos al suero del 28,9%.

% SV eliminados

- El análisis estadístico obtenido indicó que la relación $\text{g SV}_{\text{sustrato}} \text{ g}^{-1} \text{SSV}_{\text{inóculo}}$ y el porcentaje de SV debidos al suero respecto al total del sustrato eran significativos, ya que los valores de los p-Value obtenidos fueron 0,0033 y 0,0085, respectivamente; ambos menores de 0,05.
- Al aumentar el porcentaje de SV de los sustratos debidos al suero, desde 20,2 al 79,8 %, aumentó el % de SV eliminados desde 80,0 a 90,9%. Al aumentar la relación sustrato/inóculo desde 0,586 a 3, 41 $\text{g SV g}^{-1} \text{SSV}$, el % de SV eliminados también aumentó desde 76,8 a 91,0.
- La interacción entre las dos variables indicó que para la relación sustrato/inóculo de 1 $\text{g SV g}^{-1} \text{SSV}$ los aumentos en el porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato, desde el 28,9 al 71,1 %, llevaron a un aumento muy moderado desde el 81,4 a 83,6 % de SV eliminados. Para la relación más alta de 3 $\text{g SV g}^{-1} \text{SSV}$ los aumentos en el porcentaje de SV debidos al suero, del 28,9 al 71,1 %, llevaron a incrementos mayores % de SV eliminados del 84,9 a 92,3%.
- La interacción entre las dos variables para los menores porcentajes de SV debidos al suero en el sustrato conllevaron un ligero incremento en el % de SV eliminados al aumentar la relación sustrato/inóculo. Para los mayores porcentajes SV en el sustrato debidos al suero se produjo un mayor aumento en el % de SV eliminados.

- La ecuación polinómica obtenida que ajusta el % de SV eliminados a las variables independientes fue :

$$\begin{aligned} \text{\% SV eliminados} &= 73,2878 + 0,029067*A + 4,15432*B - \\ &0,000037907*A^2 + 0,0613744*A*B - 0,794376*B^2 \\ \text{Donde A es } &\text{\% SV}_{\text{suero}}/\text{SV}_{\text{sustrato}} \text{ y B g SV}_{\text{sustrato}}/\text{g SSV}_{\text{inóculo}}. \end{aligned}$$

- El máximo porcentaje de SV eliminados, 92,3, se obtuvo con la muestra con relación 3 g SV_{sustrato} g⁻¹ SSV_{inóculo} y un porcentaje de SV debidos al suero en el sustrato de 71,1%. El mínimo % de SV eliminados de 76,8% se obtuvo con la muestra con relación 0,586 g SV_{sustrato} g⁻¹ SSV_{inóculo} y el porcentaje en el sustrato de SV debidos al suero de 50%.
- La tendencia de la respuesta del % de SV eliminados con respecto a la productividad metanogénica en el diseño propuesto fue diferente como se ha observado. Esto puede ser debido a que el sustrato es utilizado por los microorganismos para reacciones disimilatorias y de síntesis celular. Cuando nos encontramos con una relación sustrato/inóculo mayor, aumenta la proporción de sustrato utilizado para la síntesis celular, lo que da lugar a un mayor porcentaje de SV eliminados. Por otro lado, disminuye la proporción del sustrato utilizado en las reacciones disimilatorias en la producción de metano.

3.7 BIBLIOGRAFÍA

- Battista, F. et al, 2015. Scaled-up experimental biogas production from two agro-food waste mixtures having high inhibitory compound concentrations. *Renewable Energy*, Volumen 81, pp. 71-77.
- Cu, T. et al, 2015. Biogas production from Vietnamese animal manure, plant residues and organic waste: Influence of biomass composition on methane yield. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 28(2), pp. 280-289.
- Ergüder , T., Tezel, U., Güven, E. and Demirer, G., 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, Volumen 21, pp. 643-650.
- Kim, D., Lee, K. and Park, K., 2015. Enhancement of biogas production from anaerobic digestion of waste activated sludge by hydrothermal pre-treatment. *International Biodeterioration and Biodegradation*, Volumen 101, pp. 42-46.
- Lo, K. and Liao, P., 1986. Two-stage anaerobic digestion of cheese whey. *Biomass*, Volumen 10, pp. 319-322.
- Lo, K. and Liao, P., 1988. Laboratory scale studies on the mesophilic anaerobic digestion of cheese whey in different digester configurations. *Journal of Agricultural Engineering Research*, Volumen 39, pp. 99-105.
- Lo, K., Liao, P. and Chiu, C., 1988. Lo, K. V., Liao, P. H., and Chiu, C. (1988). Mesophilic anaerobic digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass*, 15(1), 45-53. *Biomass*, 15(1), pp. 45-53.

- Molinuevo Salces, B. et al, 2010. Anaerobic co-digestion of livestock wastes with vegetable processing wastes: A statical analysis.. *Bioresource Technology*, Volumen 101, pp. 9479-9485.
- Pérez López, C., 1998. *Métodos estadísticos con Statgraphics para Windows. Técnicas básicas.* s.l.:Ra-ma.
- Rico, J., Garcia Encina, A. and Fernández-Polanco, F., 1991. Anaerobic Treatment of Cheese Products Using an UASB Reactor. *Bioresource Technology*, Volumen 37, pp. 271-276.
- Rico, J., Garcia, A. and Fdez-Polanco, F., 1989. Valorización y tratamiento del lactosuero. Depuración anaerobia.. *Alimentación, equipos y tecnología*, Volumen VIII, pp. 103-110.

CAPITULO 4

TRATAMIENTO EN EL REACTOR

CSTR

ÍNDICE GENERAL

4	TRATAMIENTO EN EL REACTOR CSTR	253
4.1	INTRODUCCIÓN.....	261
4.2	ALIMENTACIÓN (SUSTRATOS EN CO-DIGESTIÓN)	262
4.3	FASE DE ARRANQUE.....	264
4.4	MODO DE OPERACIÓN	264
4.5	OPERACIÓN A TRH CONSTANTE (15,6 DIAS) Y AUMENTANDO LA RELACIÓN SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN.	265
4.6	OPERACIÓN A UNA RELACIÓN CONSTANTE DE SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN (65/35) Y DISMINUCIÓN DEL TRH.....	285
4.7	PRODUCCION RESIDUAL DE METANO	304
4.8	POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO	306
4.9	SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL EFLUENTE CSTR.....	308
4.9.1	OPERACIÓN A THR =15,6 DIAS Y AUMENTANDO LA RELACIÓN SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN.	309
4.9.2	COSTES DE SEPARACIÓN	316
4.10	COMPARACIÓN CON PROCESOS DE CO-DIGESTIÓN ANAERÓBICA EN CSTR PARA SUERO DE QUESERÍA Y ESTIÉRCOL ANIMAL.	319
4.11	CONCLUSIONES	322
4.11.1	OPERACIÓN A THR =15,6 DIAS Y AUMENTANDO LA RELACIÓN SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN.	322
4.11.2	OPERACIÓN ALIMENTACION SUERO/FLT 65/35% Y TRH DECRECIENTE.	324
4.11.3	SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE LOS EFLUENTES CSTR	326
4.11.4	CONCLUSIONES GENERALES	327
4.12	BIBLIOGRAFIA	328

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4-1 <i>Características del suero de quesería y la fracción líquida tamizada de estiércol usado en esta tesis (medias $\pm$ desviaciones estándar)</i>	263
Tabla 4-2 <i>Parámetros medios de afluente y efluente del reactor CSTR a una relación constante de suero/FLT</i>	266
Tabla 4-3 <i>Parámetros medios de VCO y producción volumétrica de CH₄ en el reactor CSTR a una relación de suero/FLT.....</i>	267
Tabla 4-4 <i>Parámetros medios de afluente y efluente del reactor CSTR a una relación constante de Suero/FLT y un TRH decreciente</i>	286
Tabla 4-5 <i>Parámetros medios de VCO y producción volumétrica de CH₄ en el reactor CSTR a una relación constante de Suero/FLT y un TRH decreciente</i>	287
Tabla 4-6 <i>Potencial energético estimado para la fase 1 de operación del CSTR</i>	307
Tabla 4-7 <i>Potencial energético estimado para la fase 2 de operación del CSTR</i>	307
Tabla 4-8 <i>Caracterización de los efluentes del CSTR obtenidos para todas la condiciones suero/FLT</i>	309
Tabla 4-9 <i>Balance de masas obtenidos con la separación de los efluentes CSTR obtenidos con todas las relaciones suero/FLT</i>	310
Tabla 4-10 <i>Costes de reactivos y consumos energéticos.....</i>	317
Tabla 4-11 <i>Balance de costes en la separación del EE y FLTSD con y sin reactivos</i>	318
Tabla 4-12 <i>Características operacionales de sistemas en continuo de co-digestión anaerobia de éxito para suero de quesería y estiércol líquido</i>	321

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4:1 Reactor CSTR	261
Figura 4:2 Valores pH del afluente y efluente resultante para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación	268
Figura 4:3 Valores de AB ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) del afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.	269
Figura 4:4 Relación AB/AT en el afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.	270
Figura 4:5 Concentración de SV (g L^{-1}) en el afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.	271
Figura 4:6 Relación SV/ST en el afluente y efluente para las distintas relaciones de suero/FLT en la alimentación.	272
Figura 4:7 Valores de $\text{DQO}_{\text{total}}$ y $\text{DQO}_{\text{sobrenadante}}$ (g L^{-1}) en el afluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.	273
Figura 4:8 $\text{DQO}_{\text{total}}$ y $\text{DQO}_{\text{sobrenadante}}$ (g L^{-1}) en el efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.	274
Figura 4:9 Concentración de DQO_{AGV} (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para $\text{TRH}=15,6$ días	275
Figura 4:10 Concentración de HAc (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}= 15,6$ días	276
Figura 4:11 Concentración de HPr (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}= 15,6$ días	276
Figura 4:12 Concentración de HiBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}=15,6$ días.	277
Figura 4:13 Concentración de HBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}= 15,6$ días.	277
Figura 4:14 Concentración de HiVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}= 15,6$ días.	278

Figura 4:15 Concentración de HVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para TRH= 15,6 días.	278
Figura 4:16 Concentración de HHx (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para TRH= 15,6 días.	279
Figura 4:17 VCO y VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) para un TRH constante = 15,6 días y una relación suero/FLT en la alimentación, creciente.	280
Figura 4:18 Correlación entre VCO y VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) para las distintas relaciones suero/FLT.	281
Figura 4:19 VCO y VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) para un TRH constante = 15,6 días y una relación suero/FLT en la alimentación, creciente.	281
Figura 4:20 Correlación entre VCO y VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) para las distintas relaciones suero/FLT.	282
Figura 4:21 % CH_4 en el biogás producido en el reactor CSTR para las distintas relaciones de suero/FLT.	283
Figura 4:22 Producción volumétrica de CH_4 obtenida en el CSTR para las distintas relaciones suero/FLT.	284
Figura 4:23 Valores pH en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.	288
Figura 4:24 Valores de AB ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.	289
Figura 4:25 Relación de AB/AT en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.	290
Figura 4:26 Concentración de SV (g L^{-1}) en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.	291

Figura 4:27 SV/ST en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.....	292
Figura 4:28 Valores de DQO_{total} y sobrenadante ($g\ L^{-1}$) en el afluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación	292
Figura 4:29 Valores de DQO_{total} y sobrenadante ($g\ L^{-1}$) en el efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.....	293
Figura 4:30 Concentración de DQO_{AGV} ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35 en la alimentación.....	294
Figura 4:31 Concentración de HAc ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	295
Figura 4:32 Concentración de HPr ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	296
Figura 4:33 Concentración de HiBu ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	296
Figura 4:34 Concentración de HBu ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	297
Figura 4:35 Concentración de HiVa ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	297
Figura 4:36 Concentración de HVa ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	298
Figura 4:37 Concentración de HHx ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35	298
Figura 4:38 VCO y VCO eliminada ($Kg\ DQO\ m^{-3}\ día^{-1}$) para un TRH decreciente y una relación suero/FLT en la alimentación constante de 65/35.	299

Figura 4:39 Correlación entre VCO y VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^3 \text{ día}^{-1}$) para una relación de suero/FLT en la alimentación constante de 65/35 y TRH decreciente	300
Figura 4:40 VCO y VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) para un TRH decreciente y una relación suero/FLT en la alimentación constante de 65/35.	301
Figura 4:41 Correlación entre VCO y VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^3 \text{ día}^{-1}$) para un TRH decreciente y relación de suero/FLT en la alimentación constante de 65/35	301
Figura 4:42 % CH_4 en el biogás para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.	302
Figura 4:43 Producción volumétrica de CH_4 para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.....	303
Figura 4:44 Productividad residual de CH_4 del efluente del CSTR de cada relación suero/FLT	304
Figura 4:45 Productividad residual de CH_4 del efluente del CSTR de cada TRH aplicado al reactor.	305
Figura 4:46 % Masa de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos	311
Figura 4:47 % ST en la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos	312
Figura 4:48 % SV de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos	313
Figura 4:49 % NKT de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos	314
Figura 4:50 % P_t de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos	315
Figura 4:51 Resumen del % medio de la masa, ST, SV, NKT y P obtenidas en la fracción sólida con la separación del FLTSD con y sin reactivos.....	316

4.1 INTRODUCCIÓN

El digestor CSTR utilizado en el laboratorio, era de forma cilíndrica vertical, fabricado en PVC, con un diámetro interno de 36 cm y 24 cm de alto y un volumen operacional de 21 litros.

Se usó un agitador mecánico vertical a 40 r.p.m para mezclar y homogeneizar el contenido del digestor y evitar estratificaciones dentro del reactor. Se programó para trabajar 15 minutos por hora. El digestor fue alimentado una vez al día.

El efluente anaeróbico salía del reactor cuando el digestor se alimentaba por medio de un tubo de salida con un sistema de cierre hidráulico para evitar la entrada de aire.

El CSTR se equipó con una sonda de temperatura. La temperatura del reactor se mantuvo estable a 35°C por medio de un flujo continuo de agua caliente a través de un intercambiador de calor de tubo en espiral helicoidal situado en el interior del reactor.

El biogás dejaba el reactor por su propia presión hacía un tubo situado en la parte superior. El volumen del biogás generado en el CSTR se midió por medio de un medidor electromecánico de biogás. Después de pasar por el dispositivo medidor el biogás se almacenaba durante 24 horas en un gasómetro húmedo del que se tomaban cuatro muestras para determinar la composición media diaria



Figura 4:1 *Reactor CSTR*

4.2 ALIMENTACIÓN (SUSTRATOS EN CO-DIGESTIÓN)

El suero de quesería fue suministrado por Quesería La Fuente, empresa localizada en Heras (Cantabria, España) que procesa leche de vacuno. Una vez a la semana el suero era transportado al laboratorio y almacenado a 4°C hasta su uso. Las características del suero se mantuvieron uniformes durante la experimentación como se indica en las bajas desviaciones standards en las características del suero (Tabla 4-1)

La fracción líquida del estiércol usado como co-sustrato se obtuvo en la planta piloto localizada en el Centro Integrado de Formación Profesional la Escuela secundaria agrícola “La Granja” (Heras, Cantabria). El estiércol se recogió de la fosa de estiércol de una granja de ganado vacuno lechero con 500 cabezas de ganado equipado con sistemas de arrobadera. En dicha granja el estiércol se extraía del estercolero mediante un tractor equipado con un sistema de tanque de vacío y se transporta a la planta piloto.

El estiércol bruto se separó por medio de un separador screw-press (Doda MS5CE y luz de malla de 0,8 mm). El FLT se procesó y recogió de la planta piloto, y se entregaba en el laboratorio y almacenado a 4°C hasta su uso. Las características del FLT no fueron uniformes debido a la gestión del estercolero y las condiciones climáticas, pero razonablemente consistente durante el período de experimentación para garantizar su fiabilidad. Las características medias de ambos sustratos durante toda la experimentación se muestran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Características del suero de quesería y la fracción líquida tamizada de estiércol usado en esta tesis (medias $\pm$ desviaciones estándar)

Parámetros	Suero de Quesería	FLT
ST(g L⁻¹)	55,1 $\pm$ 1,9	43,2 $\pm$ 4,8
SV(g L⁻¹)	47,8 $\pm$ 1,8	31,6 $\pm$ 3,7
DQO(g L⁻¹)	57,5 $\pm$ 1,7	53,2 $\pm$ 4,5
DQO_{AGV}(mg L⁻¹)	0	7,8 $\pm$ 1,9
N-NKT(g N L⁻¹)	1,2 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,2
Pt(g P L⁻¹)	0,2 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1
AB(mg CaCO₃ L⁻¹)	0	7950 $\pm$ 3350

Estos datos revelan que el suero de quesería tuvo un contenido en materia orgánica (57,5 $\pm$ 1,8 g DQO L⁻¹) ligeramente más alto comparado con el FLT (53,2 $\pm$ 4,5g DQO L⁻¹) pero la composición del suero fue más constante que la del FLT como indica su desviación estándar. Debido a la más alta biodegradabilidad del suero, debieran lograrse mayores tasas de producción volumétrica de metano al aumentar la proporción de suero en la alimentación. Por otro lado, el FLT contribuye a la capacidad tampón debido a los altos valores de AB.

4.3 FASE DE ARRANQUE

Prevía a la operación de co-digestión del digestor CSTR había estado operando con FLT únicamente. Por esta razón la puesta en marcha del proceso fue más fácil debido a que el CSTR se llenó con biomasa estabilizada anaeróbicamente.

4.4 MODO DE OPERACIÓN

El CSTR se llenó en modo de operación semi-continuo. El TRH se calculó dividiendo el volumen de operación del CSTR entre el volumen diario de la mezcla de sustratos en la alimentación. La duración del experimento del CSTR fue de 240 días y la experimentación se dividió en dos fases.

Las relaciones suero/FLT o TRH se mantuvieron constantes durante 20 días de operación en la corriente de carga. Para cada condición de operación los primeros 11 días se usaron para que el digestor alcanzara las condiciones de operación estacionarias. Desde los días 12 a 20, cada dos días, se recogían las muestras del afluente y efluente (obteniendo en total 5 muestras de cada uno de ellos) y sus características se determinaban mediante las técnicas analíticas correspondientes. Todos los análisis se realizaron por duplicado.

Los parámetros que se analizaron fueron pH, alcalinidad, ST, SV, DQO_{total} , $DQO_{sobrenadante}$ y DQO_{AGV} . La producción y composición del biogás así como las muestras de afluente, efluente y biogás se analizaron inmediatamente después del muestreo.

4.5 OPERACIÓN A TRH CONSTANTE (15,6 DIAS) Y AUMENTANDO LA RELACIÓN SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN.

Basado en experiencias anteriores, durante la primera fase de experimentación, el TRH del reactor CSTR se estableció en 15,6 días. Se comenzó con una mezcla de relación de suero/FLT de 15/85 y la fracción de suero se fue incrementando progresivamente desde 10% hasta 85%. La operación a TRH constante duró 160 días.

En las Tablas 4-2 y 4-3 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros analizados tanto en el afluente como en el efluente para esta fase de operación.

Tabla 4-2 *Parámetros medios de afluente y efluente del reactor CSTR a una relación constante de suero/FLT*

<i>relación suero/FLT</i>	<i>15/85</i>	<i>25/75</i>	<i>35/65</i>	<i>45/55</i>	<i>55/45</i>	<i>65/35</i>	<i>75/25</i>	<i>85/15</i>
Afluente								
pH	7,6±0,1	6,6±0,4	6,7±0,2	6,8±0,1	6,6±0,1	6,9±0,2	6,6±0,2	6,4±0,1
DQO _T (g L ⁻¹)	47,6±5,5	58,9±7,7	57,8±2,4	54,1±1,2	55,5±1,8	57,3±2,1	58,7±1,8	59,8±3,5
DQO _s (g L ⁻¹)	31±3,2	36±6,4	37±2,4	39±2,5	42±1,7	45±4,3	47±1,6	49±1,7
DQO _{AGV} (mg L ⁻¹)	5769±1791	5442±630	4190±467	4937±832	3570±291	2435±156	2353±256	1407±68
AB (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	5600±1178	2897±1330	2449±593	4909±289	3696±2763	2025±337	1327±429	816±331
AV (mg HAc L ⁻¹)	4066±425	7528±1329	5777±560	6502±369	4326±2506	4926±887	4346±666	3403±146
AB/AT	0,58±0,03	0,28±0,12	0,30±0,04	0,43±0,02	0,45±0,33	0,29±0,02	0,23±0,06	0,19±0,07
ST(g L ⁻¹)	42,7±6,9	48,1±3,5	49,0±1,2	47,8±3,7	48,2±2,7	51,0±2,2	52,2±1,6	53,5±2,7
SV (g L ⁻¹)	31,2±4,5	36,5±3,0	37,9±1,1	38,4±3,2	39,0±2,6	41,5±1,8	43,1±1,6	46,3±3,2
SV/ST	0,73±0,02	0,76±0,0	0,77±0,01	0,80±0,00	0,81±0,01	0,81±0,01	0,83±0,01	0,87±0,01
Efluente								
pH	7,9±0,2	7,7±0,4	7,6±0,1	7,6±0,2	7,6±0,4	7,3±0,1	7,2±0,1	7,1±0,2
DQO _T (g L ⁻¹)	22,6±2,1	22,8±3,2	21,4±1,3	19,3±2,0	19,9±2,6	20,8±1,5	19,9±2,7	18,1±3,3
DQO _s (g L ⁻¹)	9±0,9	6±0,6	6±1,3	5±1,2	4±1,1	3±1,0	3±1,4	3±1,5
DQO _{AGV} (mg L ⁻¹)	89±15	117±78	75±42	113±55	80±30	59±26	55±22	56±19
AB (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	19483±2185	16288±1338	12685±450	12995±591	13233±598	9475±1616	7425±460	6088±574
AV (mg HAc L ⁻¹)	220±80	574±469	284±157	372±307	766±283	691±177	1165±112	975±301
AB/AT	0,99±0,01	0,96±0,03	0,98±0,01	0,97±0,02	0,95±0,02	0,93±0,02	0,86±0,01	0,86±0,04
ST(g L ⁻¹)	20,6±2,1	21,8±1,7	20,7±0,9	19,9±1,7	21,2±1,6	20,7±2,2	21,8±1,7	21,2±1,7
SV (g L ⁻¹)	13,6±1,6	14,3±1,5	13,6±0,6	13,0±1,5	14,0±1,2	13,6±1,0	14,3±0,7	13,9±1,1
SV/ST	0,66±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01

Tabla 4-3 Parámetros medios de VCO y producción volumétrica de CH₄ en el reactor CSTR a una relación de suero/FLT

<i>relación suero/FLT</i>	<i>15/85</i>	<i>25/75</i>	<i>35/65</i>	<i>45/55</i>	<i>55/45</i>	<i>65/35</i>	<i>75/25</i>	<i>85/15</i>
VCO(Kg DQO m⁻³ día⁻¹)	3,1±0,46	3,8±0,54	3,7±0,17	3,5±0,08	3,6±0,13	3,7±0,13	3,8±0,12	3,9±0,20
VCO eli(Kg DQO m⁻³ día⁻¹)	1,6±0,44	2,3±0,65	2,3±0,22	2,2±0,16	2,3±0,17	2,3±0,11	2,5±0,18	2,7±0,27
VCO (Kg SV m⁻³ día⁻¹)	2,0±0,28	2,3±0,18	2,4±0,07	2,5±0,18	2,5±0,15	2,7±0,1	2,8±0,08	3,0±0,15
VCOeli (Kg SV m⁻³ día⁻¹)	1,1±0,2	1,4±0,26	1,6±0,04	1,6±0,11	1,6±0,21	1,8±0,1	1,9±0,12	2,1±0,13
% Dep.DQO	51,7±9,1	60,4±9,2	62,8±3,4	64,3±3,8	64,1±4,5	63,7±2,0	66,1±4,6	69,7±5,3
% Dep.DQOs	70,2±1,5	82,7±4,0	84,7±4,0	86,8±3,5	90,1±2,3	92,3±2,0	92,8±2,8	93,6±3,1
% Dep SV	56,2±3,6	60,5±6,3	64,2±0,9	66,1±1,7	64,0±4,6	67,2±2,0	66,7±2,4	69,9±1,9
m³CH₄ Kg⁻¹ DQOeli	0,34±0,1	0,34±0,09	0,33±0,03	0,32±0,02	0,34±0,03	0,35±0,01	0,35±0,06	0,35±0,04
m³CH₄ Kg⁻¹SVeli	0,48±0,1	0,47±0,08	0,42±0,01	0,39±0,03	0,41±0,08	0,39±0,02	0,39±0,04	0,38±0,06
m³CH₄ Kg⁻¹ DQO	0,17±0,02	0,20±0,03	0,21±0,01	0,21±0,01	0,22±0,03	0,23±0,0	0,23±0,03	0,24±0,03
m³CH₄ Kg⁻¹SV	0,27±0,04	0,28±0,02	0,27±0,01	0,26±0,02	0,26±0,04	0,26±0,01	0,26±0,04	0,26±0,05
m³CH₄ m³ día⁻¹	0,53±0,03	0,67±0,03	0,69±0,01	0,72±0,04	0,72±0,07	0,85±0,02	0,85±0,12	0,91±0,04
%CH₄	68,7±1,3	64,9±0,5	63,4±0,8	61,5±2,1	60,0±0,6	58,4±0,2	58,8±0,3	57,6±1,6

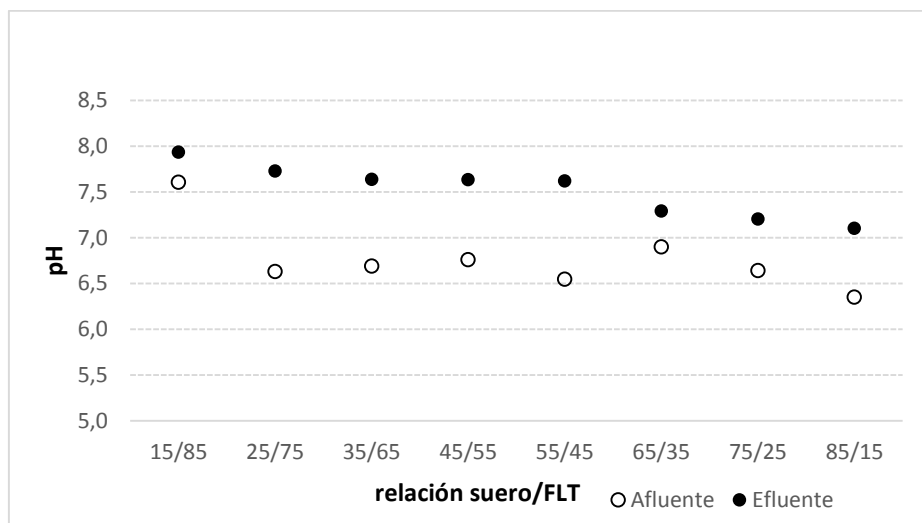


Figura 4:2 Valores pH del afluente y efluente resultante para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación

En la Figura 4:2 se presenta la evolución de los valores medios del pH. El pH en el afluente se mantuvo entre 7,6 y 6,4, teniendo un valor mínimo la mezcla con la relación de suero/FLT de 55/45 ($6,6 \pm 0,1$) y un máximo para la mezcla con relación de suero/FLT de 15/85 ($7,6 \pm 0,1$).

Los valores de pH del efluente variaron entre 7,9 y 7,1, decreciendo con el incremento de la relación suero/FLT hasta alcanzar su valor mínimo ($7,1 \pm 0,2$) para la relación 85/15

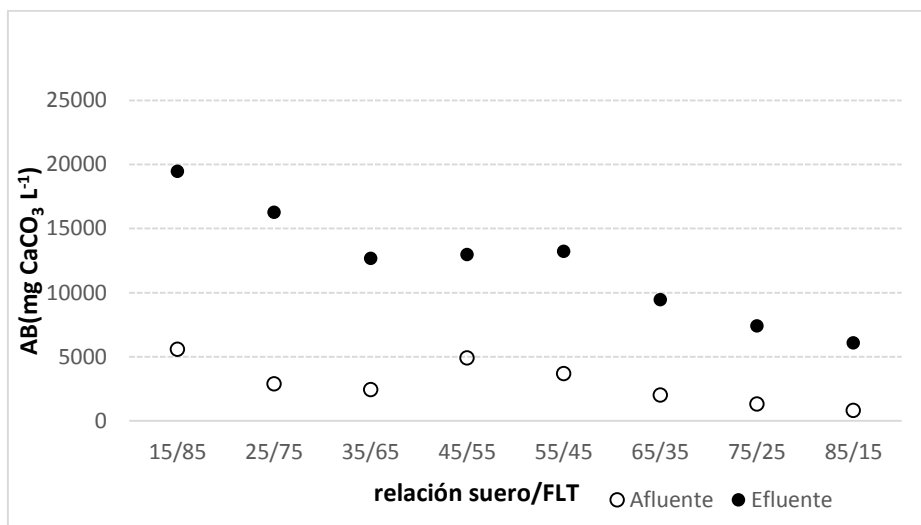


Figura 4:3 Valores de AB ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) del afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.

La Figura 4-3 muestra la alcalinidad debida al bicarbonato tanto en el afluente como en el efluente. En el afluente, la alcalinidad osciló entre 5600 y 816 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

En el efluente, como se observa en la Figura 4:2, la alcalinidad fue descendiendo a medida que aumentó la relación suero/FLT desde $19483 \pm 1178 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para la relación 15/85 hasta $6088 \pm 331 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para la relación 85/15. Este hecho puede dar lugar a problemas de baja alcalinidad en el sistema, lo cual es necesario evitar ya que valores más bajos de $1000 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ pueden inhibir el proceso debido a la acidificación y caída del pH.

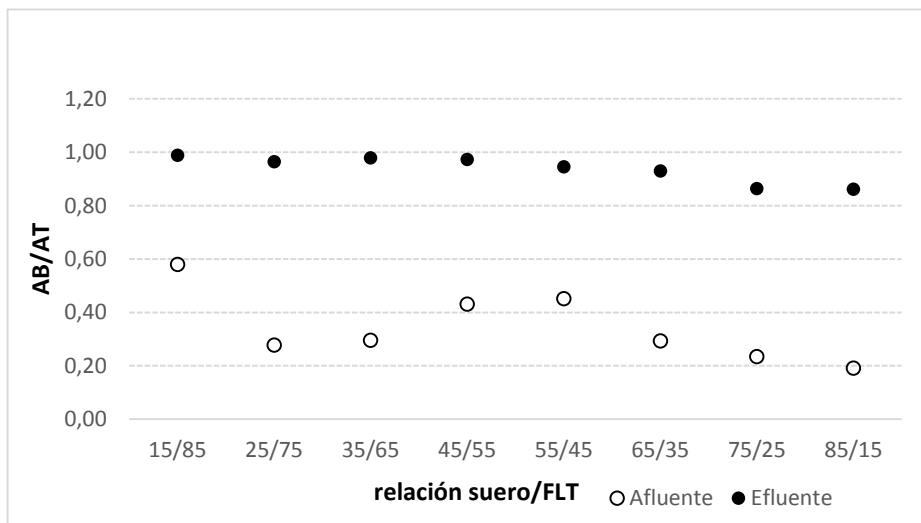


Figura 4:4 Relación AB/AT en el afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.

En la Figura 4:4 se observó que la relación AB/AT varió en el afluente durante todo el tiempo de experimentación a TRH de 15,6 días descendiendo de forma significativa a partir de la relación 55/45 hasta alcanzar un valor mínimo de 0,19 para la relación 85/15, debido a que al aumentar la proporción de suero en la alimentación se redujo la capacidad tampón de la mezcla.

En el efluente se observó que la relación de alcalinidad al bicarbonato se mantuvo prácticamente constante oscilando entre valores máximos a 0,99 para las relaciones de suero/FLT de 15/85 y 65/35. Para los dos últimas relaciones 75/25 y 85/15 se produjo un descenso hasta un mínimo de 0,86.

Estos valores aseguraron un buen funcionamiento del sistema ya que la relación de AB/AT estuvo por encima de 0,6 en el efluente. Por otro lado, la relación AV/AT aumentó al incrementar la relación suero/FLT, aunque los valores alcanzados en todas las condiciones experimentales fueron

menores de 0,3, valor típico recomendado para garantizar la estabilidad del proceso de digestión anaerobia (Martin-Gonzalez et al., 2013)

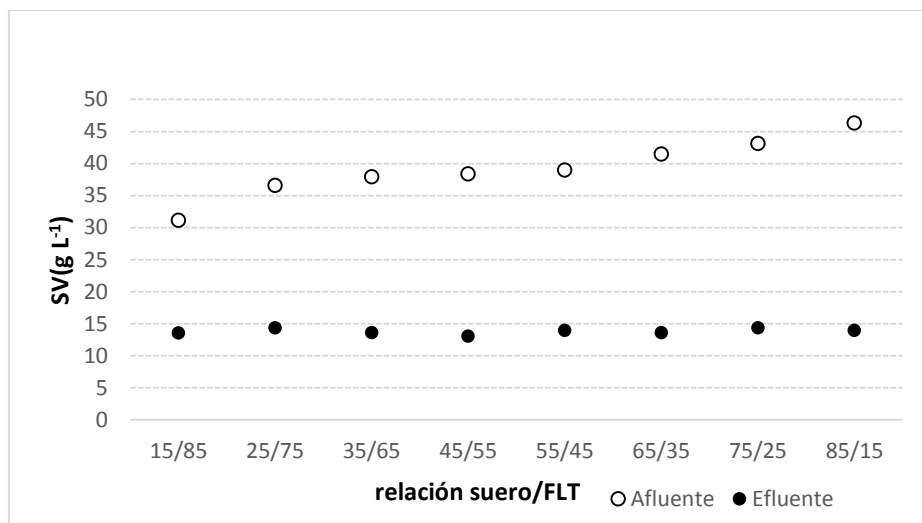


Figura 4:5 Concentración de SV (g L^{-1}) en el afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.

En la Figura 4:5 se observa que para el afluente, a medida que aumentó la relación de suero/FLT aumentó la concentración de los SV, debido al incremento de la proporción de suero en la mezcla, desde un valor de $31,2 \pm 4,5$ para la relación 15/85 hasta un valor de $46,4 \pm 3,2$ para la relación 85/15.

En el efluente se observó que la concentración de SV (g L^{-1}) se mantuvo constante, oscilando entre $13,0 \pm 1,5$ para la relación de suero/FLT de 45/55 y $14,3 \pm 1,5$ para la relación 25/75

Debido a la alta biodegradabilidad del suero, el % de SV eliminados aumentó al hacerlo la relación de suero/FLT, desde un valor de 56,2 para la relación 15/85 hasta un valor de 69,9% para la relación de 85/15.

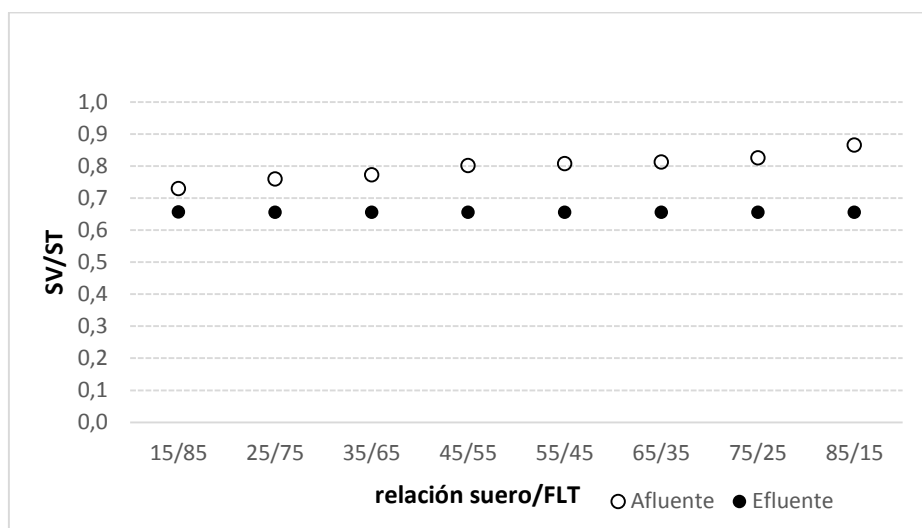


Figura 4:6 Relación SV/ST en el afluente y efluente para las distintas relaciones de suero/FLT en la alimentación.

En la Figura 4:6 se presenta la relación de SV/ST del afluente y efluente. Esta relación fue constante para el efluente, manteniéndose en torno a $0,66 \pm 0,01$.

Para el afluente, la relación SV/ST aumentó al hacerlo la relación de suero/FLT, desde un valor de $0,73 \pm 0,02$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $0,87 \pm 0,01$ para la relación de suero/FLT de 85/15.

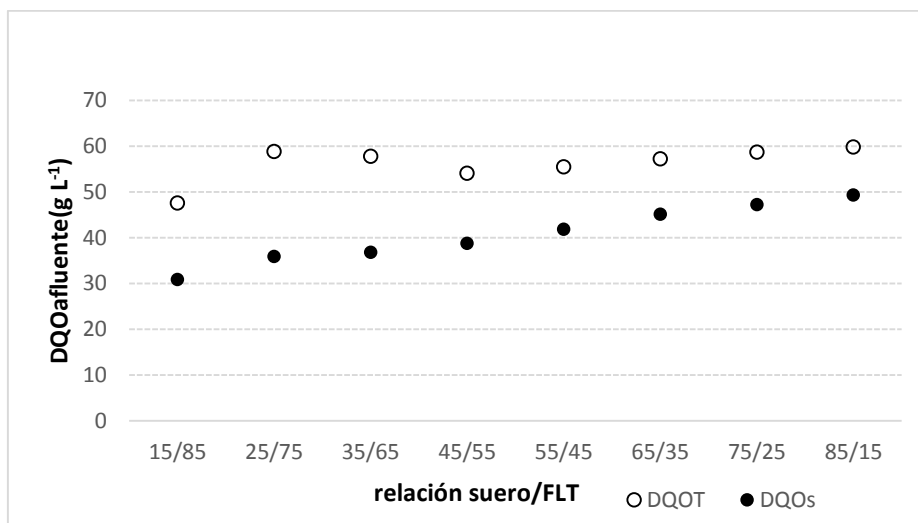


Figura 4:7 Valores de DQO_{total} y $DQO_{sobrenadante}$ ($g L^{-1}$) en el afluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.

En la Figura 4:7 se observa que la DQO_{total} en el afluente, aumentó al hacerlo la relación suero/FLT obteniendo el máximo valor de $59 \pm 3,5$ para la relación de 85/15 y el mínimo de $47,6 \pm 5,5$ para la relación 15/85. La $DQO_{sobrenadante}$ siguió la misma tendencia, desde $31 \pm 3,2$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta alcanzar un valor máximo de $49 \pm 1,7$ para la relación de suero/FLT de 85/15.

La $DQO_{sobrenadante}$ fue siempre menor que la DQO_{total} , ya que procede de la fase soluble y partículas menores de $25 \mu m$ obtenidas de la centrifugación de las muestras de alimentación.

En la Figura 4:7 se puede también observar que al aumentar la relación suero/FLT fue disminuyendo la diferencia entre los valores de las DQO_{total} y $sobrenadante$. Este hecho es debido a que el suero tiene todas las partículas con un tamaño inferior a las $25 \mu m$.

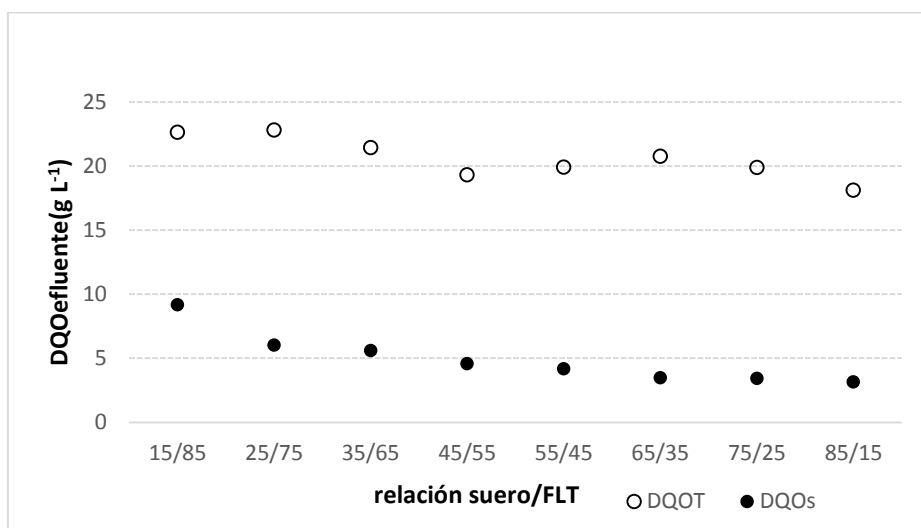


Figura 4:8 DQO_{total} y $sobrenadante$ ($g L^{-1}$) en el efluente para las distintas relaciones suero/FLT en la alimentación.

En la Figura 4:8 se observa que en el efluente la DQO_{total} disminuyó a medida que aumentó la relación suero/FLT, desde un valor de $22,6 \pm 2,1 g L^{-1}$ para la relación de suero/FLT 15/85 hasta un valor de $18,1 \pm 3,3 g L^{-1}$ para la relación de suero/FLT de 85/15.

La $DQO_{sobrenadante}$ siguió la misma tendencia que la DQO_{total} , descendiendo desde un valor de $9 \pm 0,9 g L^{-1}$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $3,0 \pm 1,5 g L^{-1}$ para la relación de suero/FLT 85/15. Este hecho era debido a que una parte importante de la DQO_{total} era debida a materia particulada de tamaño mayor a las $25 \mu m$, concretamente el 60,2 y 83,4% para las alimentaciones con relaciones suero/FLT 15/85 y 85/15, respectivamente.

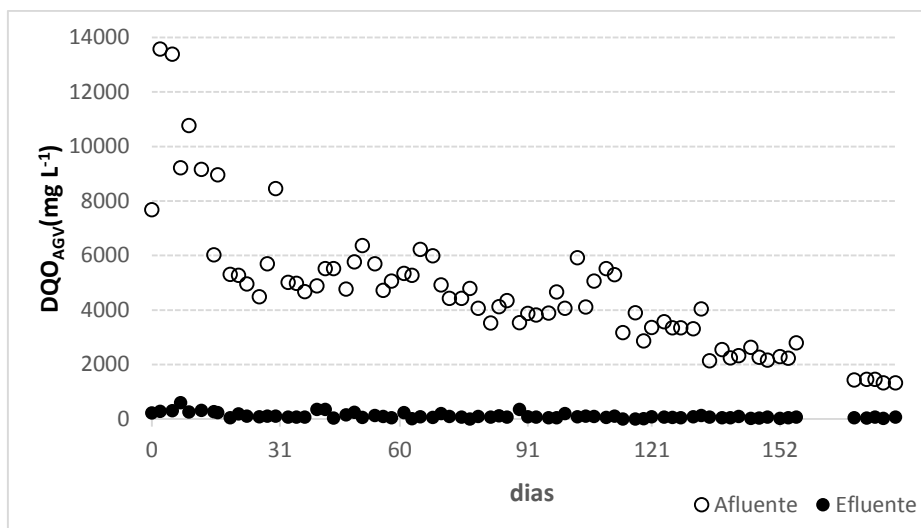


Figura 4:9 Concentración de DQO_{AGV} ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante los días de operación para $TRH=15,6$ días

En la Figura 4:9 se muestra la concentración de DQO_{AGV} tanto del afluente como del efluente a lo largo de toda la experimentación con TRH de 15,6 días. En el afluente, la concentración de AGV disminuyó, desde un valor de $13577\ mg\ L^{-1}$ hasta un valor de $1330\ mg\ L^{-1}$, al aumentar la proporción de suero en la mezcla, debido a que el suero no contenía AGVs y se iba diluyendo la concentración de DQO_{AGV} debida al FLT.

En el efluente la concentración de DQO_{AGV} se mantuvo a lo largo de la experimentación con una concentración inferior a 500 ppm prácticamente siempre. Estos valores fueron menores de 100 ppm, para las mayores relaciones de suero/FLT, debido a que la carga orgánica debida a los AGVs que entraba al reactor para fueron más bajas.

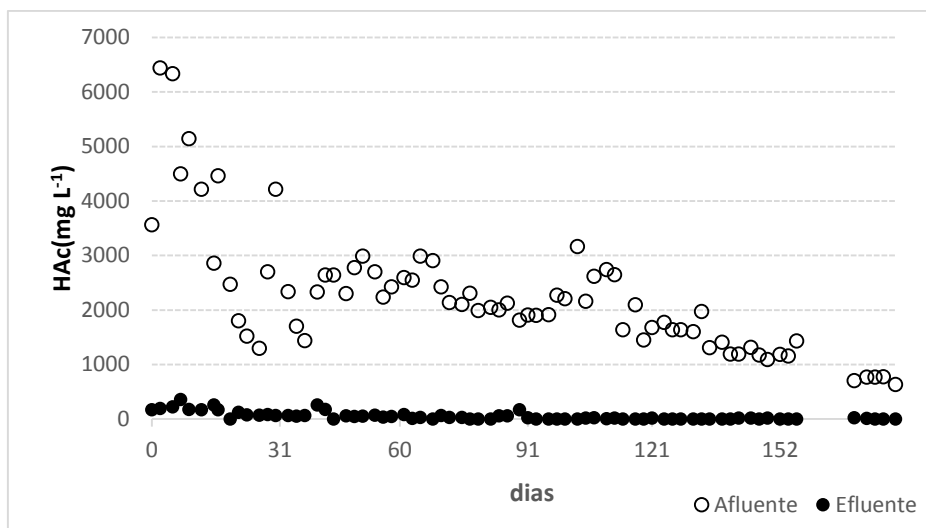


Figura 4:10 Concentración de HAc (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para TRH= 15,6 días

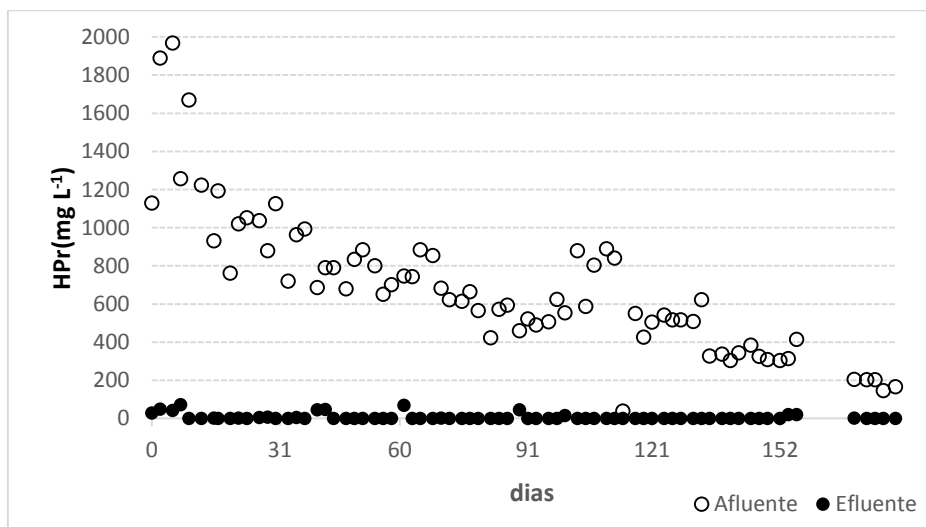


Figura 4:11 Concentración de HPr (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para TRH= 15,6 días

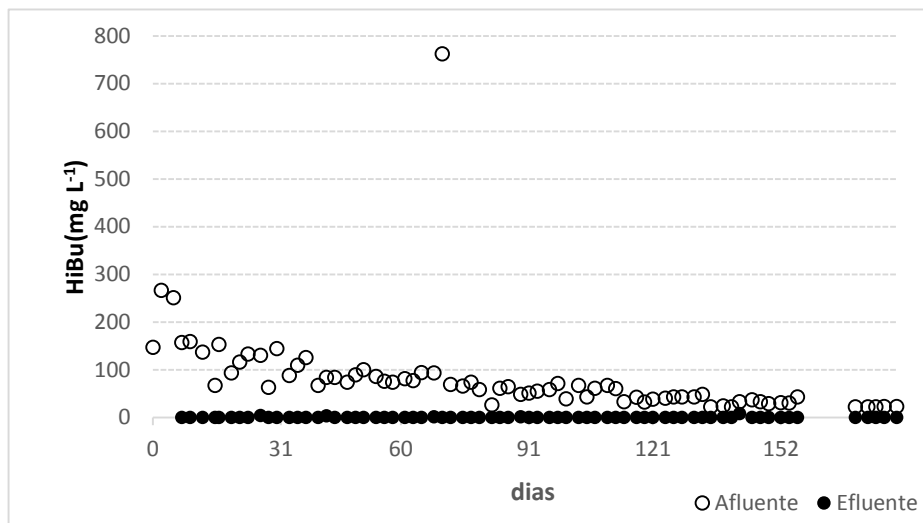


Figura 4:12 Concentración de HiBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}=15,6$ días.

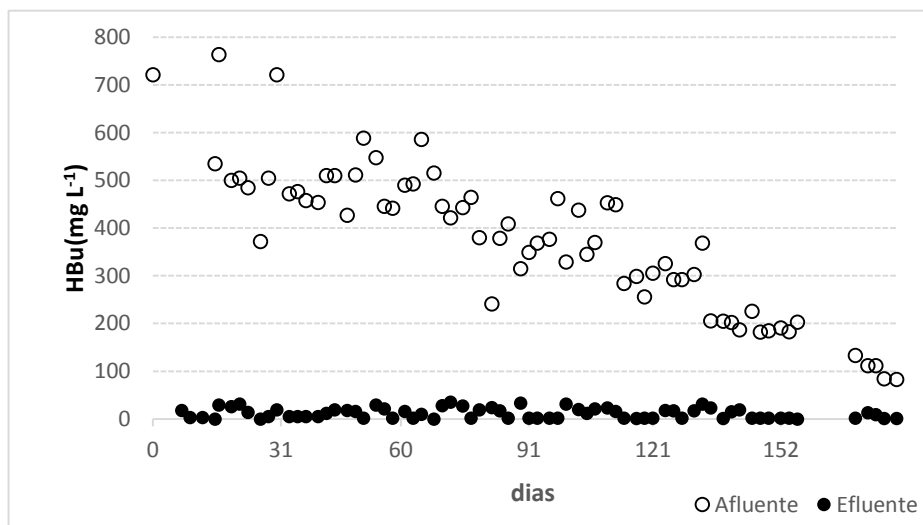


Figura 4:13 Concentración de HBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH}= 15,6$ días.

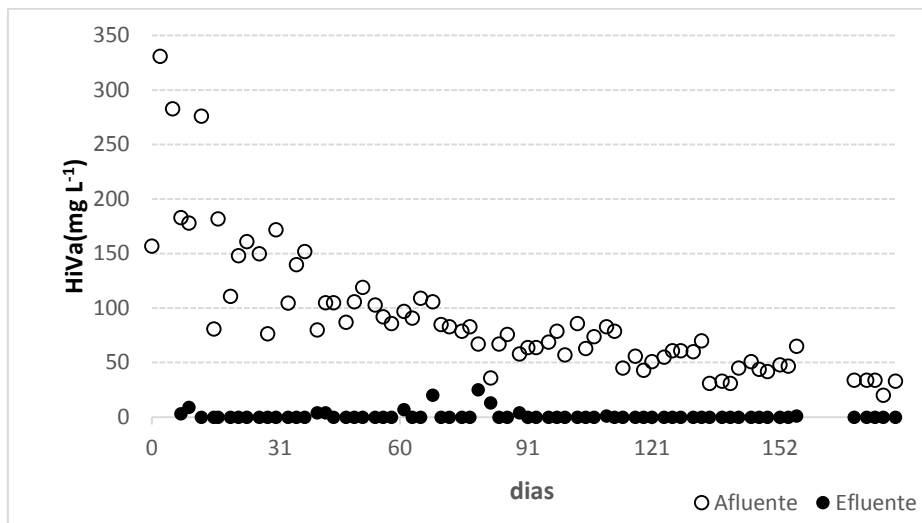


Figura 4:14 Concentración de HiVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para TRH= 15,6 días.

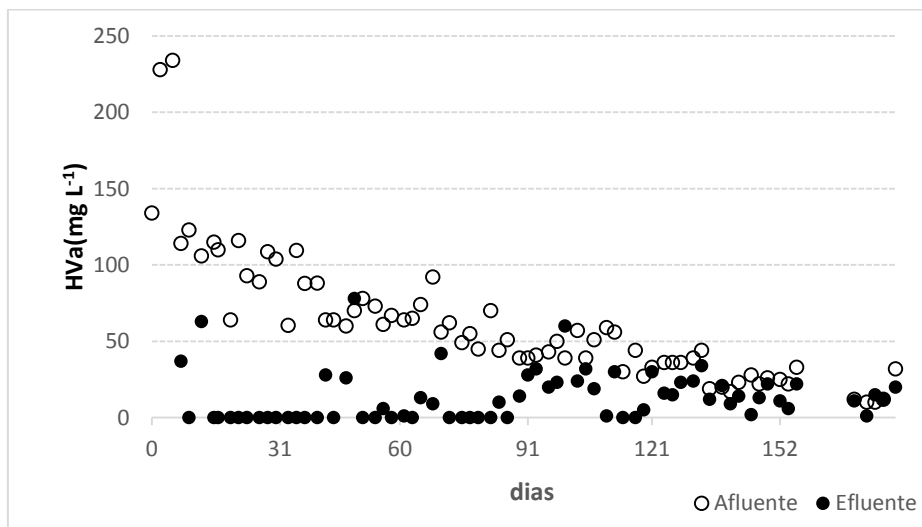


Figura 4:15 Concentración de HVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para TRH= 15,6 días.

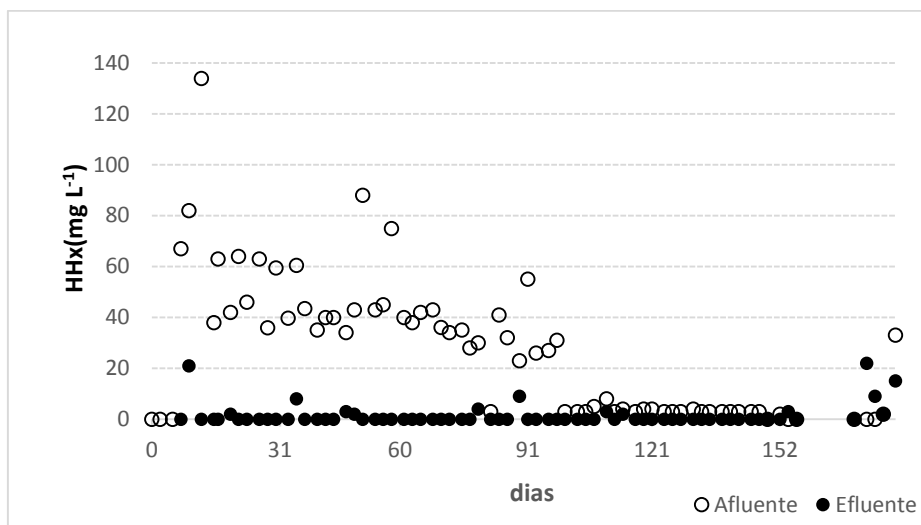


Figura 4:16 Concentración de HHx (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para $\text{TRH} = 15,6$ días

En las Figuras 4:10- 4:16, se presentan las concentraciones de los distintos ácidos grasos volátiles presentes en el afluente y efluente, desde el ácido acético hasta el ácido hexanoico. En estas figuras se puede observar que:

- El ácido acético fue el mayoritario en concentración en el afluente, seguido del propiónico y del butírico.
- En el efluente las concentraciones de AGVs se mantuvieron bastantes bajos, a excepción del HiVa y HHx que comienzan a aumentar a medida que aumentaba la relación de suero/FLT. Esto es debido que en la degradación anaerobia de los compuestos orgánicos presentes en el suero, como puede ser la lactosa o ácido láctico, se generan ácidos grasos volátiles de mayor número de carbonos.

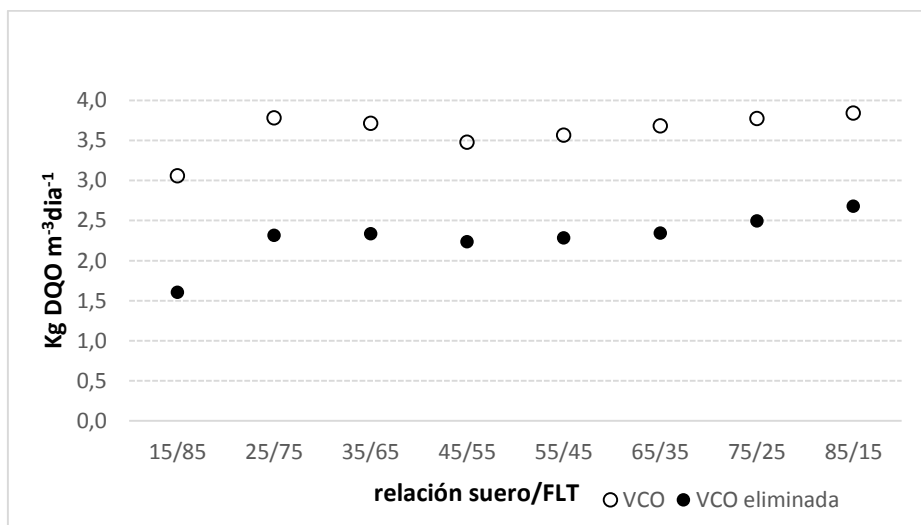


Figura 4:17 VCO y VCO eliminada (Kg DQO m⁻³ día⁻¹) para un TRH constante = 15,6 días y una relación suero/FLT en la alimentación, creciente.

En la Figura 4:17 se observa que la VCO (Kg DQO m⁻³ día⁻¹) aumentó desde $3,1 \pm 0,5$ para la relación de suero/FLT 15/85, hasta $3,9 \pm 0,2$ para la relación de suero/FLT 85/15. Esto es debido a que la DQO del suero era ligeramente mayor que la del FLT.

De la misma manera, la VCO eliminada (Kg DQO m⁻³ día⁻¹) aumentó de manera muy suave desde $1,6 \pm 0,4$ para la relación de suero/FLT 15/85 hasta un valor de $2,7 \pm 0,3$, debido a la mayor biodegradabilidad del suero con respecto al FLT.

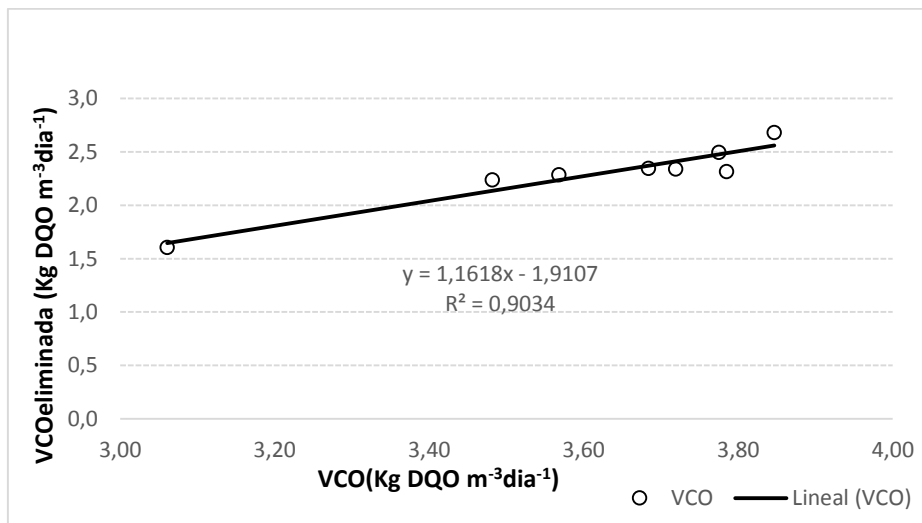


Figura 4:18 Correlación entre VCO y VCO eliminada (Kg DQO m⁻³ día⁻¹) para las distintas relaciones suero/FLT

En la Figura 4:18 se muestra que la correlación entre la VCO y la VCO eliminada (Kg DQO m⁻³ día⁻¹) con una tendencia lineal cuya ecuación y coeficiente de regresión lineal es:

$$y = 1,1618x - 1,9107 \quad R^2 = 0,9034$$

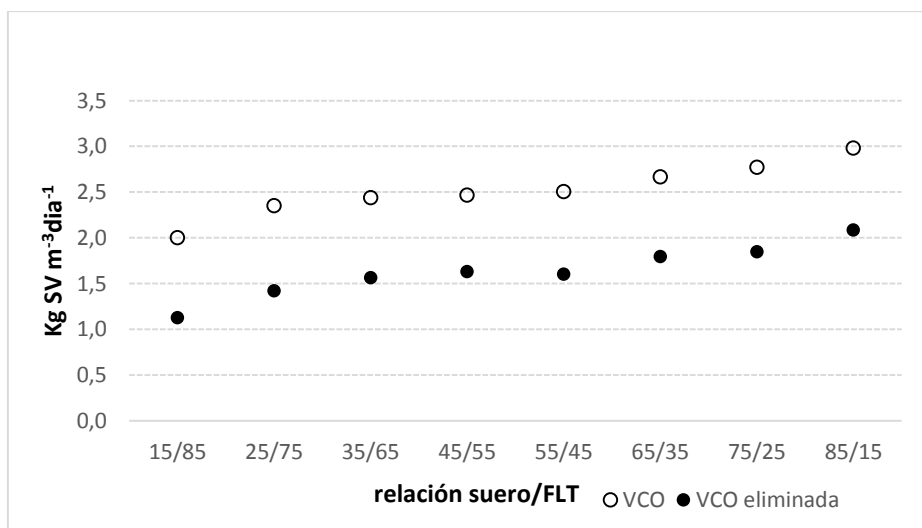


Figura 4:19 VCO y VCO eliminada (Kg SV m⁻³ día⁻¹) para un TRH constante = 15,6 días y una relación suero/FLT en la alimentación, creciente.

En la Figura 4:19 se observa que la VCO expresada en SV ($\text{Kg SV m}^{-3}\text{dia}^{-1}$) aumentó desde $2,0\pm0,3$ para la relación de suero/FLT 15/85, hasta $3,0\pm0,2$ para la relación de suero/FLT 85/15. Esto es debido a que la concentración de SV (g L^{-1}) del suero era más alta que la del FLT, como consecuencia de la ausencia de AGV.

La VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3}\text{ dia}^{-1}$) también aumenta, desde $1,1\pm0,2$ para la relación de suero/FLT 15/85 hasta un valor de $2,1\pm0,13$ debido a la mayor biodegradabilidad del suero con respecto al FLT.

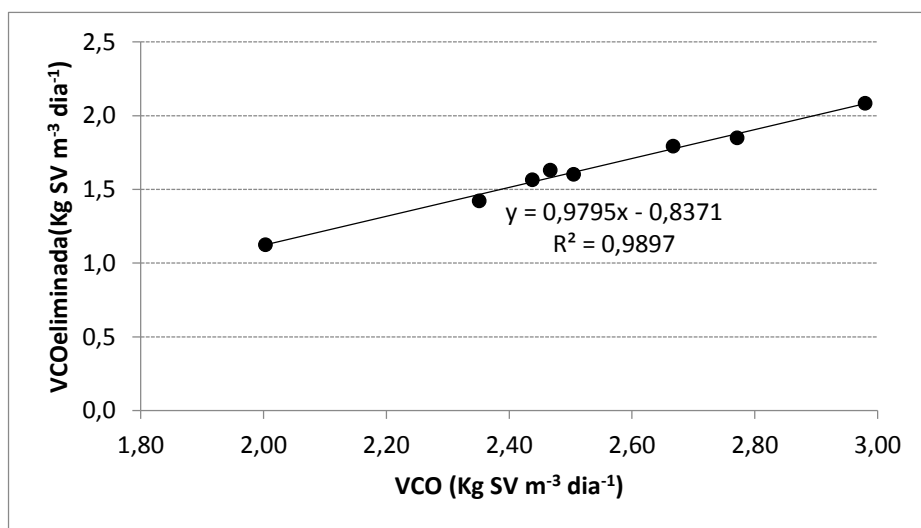


Figura 4:20 Correlación entre VCO y VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3}\text{ dia}^{-1}$) para las distintas relaciones suero/FLT

En la Figura 4:20 se muestra que la correlación entre la VCO y la VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3}\text{ dia}^{-1}$) cuya ecuación y coeficiente de regresión lineal es:

$$y = 0,9795x - 0,8371$$

$$R^2 = 0,9897$$

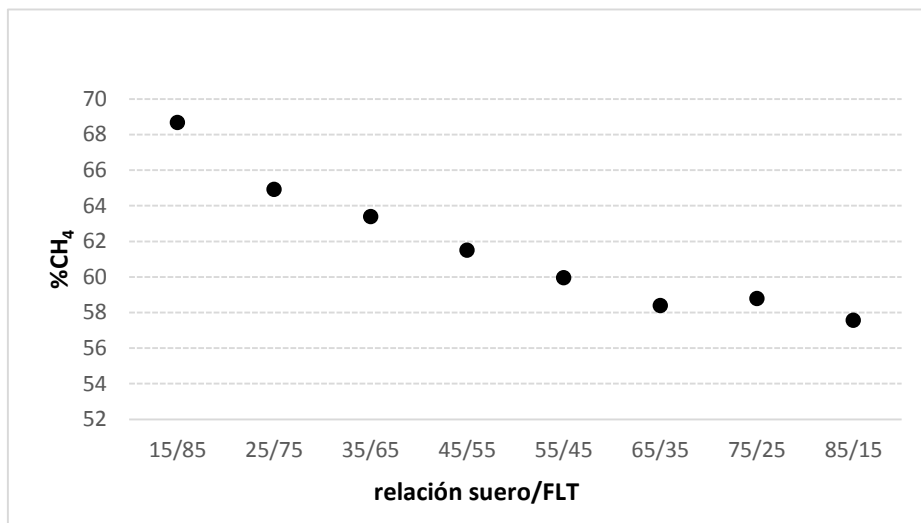


Figura 4:21 % CH₄ en el biogás producido en el reactor CSTR para las distintas relaciones de suero/FLT

En la Figura 4:21 se observa que al aumentar la relación de suero/FLT disminuyó el porcentaje de CH₄ en el biogás producido desde un valor de $68,7 \pm 1,3$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $57,6 \pm 1,6$ para la relación de suero/FLT de 85/15. Esto es debido a que el suero no contiene AGVs y por tanto los microorganismos tuvieron que realizar las primeras etapas del proceso de digestión anaerobia en la que se produce CO₂.

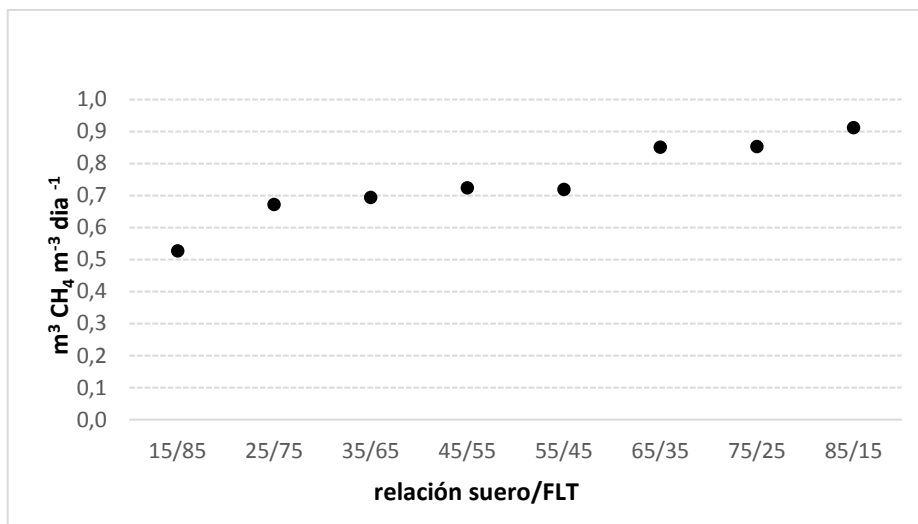


Figura 4:22 Producción volumétrica de CH_4 obtenida en el CSTR para las distintas relaciones suero/FLT

En la Figura 4:22 se observa que la producción volumétrica de CH_4 aumentó al hacerlo la relación suero/FLT, desde un valor de $0,53 \pm 0,03 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \text{m}^{-3} \text{día}^{-1}$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $0,91 \pm 0,04 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \text{m}^{-3} \text{día}^{-1}$.

4.6 OPERACIÓN A UNA RELACIÓN CONSTANTE DE SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN (65/35) Y DISMINUCIÓN DEL TRH.

Después de la operación con diferentes relaciones suero/FLT a un TRH constante de 15,6 días, el CSTR comenzó a ser alimentado con una mezcla compuesta por un 65% de suero y 35% de FLT para comprobar los límites del proceso en términos de TRH durante un periodo de 80 días. La operación comenzó con un TRH inicial de 13,1 días y fue decreciendo gradualmente hasta que se observaron síntomas de pérdida de eficiencia. Los TRHs que se aplicaron al reactor fueron 13,1; 11,3; 10,0 y 8,7 días.

Los parámetros medios obtenidos del afluente y efluente del reactor y de operación del reactor CSTR se muestran en las Tablas 4-4 y 4-5.

Tabla 4-4 *Parámetros medios de afluente y efluente del reactor CSTR a una relación constante de Suero/FLT y un TRH decreciente*

TRH	15,60	13,10	11,40	10,00	8,70
Afluente					
pH	6,9±0,2	6,6±0,1	7,6±0,1	7,4±0,1	7,5±0,1
DQO _T (g L ⁻¹)	57,3±2,1	54,2±1,2	60,0±1,7	60,0±0,8	59,1±1,8
DQO _s (g L ⁻¹)	45,2±4,3	42,6±0,9	44,4±0,3	44,7±0,2	44,9±0,03
DQO _{AGV} (mg L ⁻¹)	2435±156	3498±882	2120±94	2059±317	2212±49
AB (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	2025±337	2222±543	2247±260	4712±0	4701±13
AV (mg HAc L ⁻¹)	4926±887	5343±604	4990±371	3700±0	3693±8
AB/AT	0,29±0,02	0,29±0,07	0,31±0,04	0,56±0	0,56±0,0
ST(g L ⁻¹)	51,0±2,2	55,2±1,4	59,6±0,3	62,0±0,7	60,4±0,9
SV (g L ⁻¹)	41,5±1,8	47,3±1,2	49,9±0,2	52,5±0,6	50,9±0,8
SV/ST	0,81±0,01	0,86±0,0	0,84±0,0	0,85±0,0	0,84±0,0
Efluente					
pH	7,3±0,1	7,3±0,1	7,7±0,2	7,6±0,1	7,2±0,2
DQO _T (g L ⁻¹)	20,8±1,5	20,4±2,2	24,3±1,7	24,6±1,1	24,5±2,6
DQO _s (g L ⁻¹)	3,5±1,0	4,3±0,3	5,6±0,9	7,3±0,7	10,4±1,4
DQO _{AGV} (mg L ⁻¹)	59±26	104±131	701±1,1	774±130	2586±360
AB (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	9475±1616	7306±1218	10126±622	8795±134	7320±514
AV (mg HAc L ⁻¹)	691±177	811±469	641±374	970±162	2134±454
AB/AT	0,93±0,02	0,90±0,07	0,95±0,03	0,90±0,02	0,77±0,05
ST(g L ⁻¹)	20,7±2,2	24,8±1,2	27,1±0,3	28,6±0,5	29,6±0,7
SV (g L ⁻¹)	13,6±1,0	16,3±1,3	17,9±1,5	19,2±0,6	20,8±0,9
SV/ST	0,66±0,01	0,66±0,03	0,65±0,03	0,67±0,01	0,70±0,02

Tabla 4-5 *Parámetros medios de VCO y producción volumétrica de CH₄ en el reactor CSTR a una relación constante de Suero/FLT y un TRH decreciente*

TRH	15,6	13,1	11,35	10,0	8,7
VCO(Kg DQO m ⁻³ día ⁻¹)	3,68±0,13	4,13±0,09	5,28±0,08	5,99±0,02	6,82±0,09
VCO eliminada(Kg DQO m ⁻³ día ⁻¹)	2,35±0,11	2,57±0,08	3,14±0,13	3,54±0,12	3,99±0,35
VCO (kg SV m ⁻³ día ⁻¹)	2,67±0,1	3,60±0,1	4,40±0,01	5,28±0,1	5,86±0,04
VCOeli(kg SV m ⁻³ día ⁻¹)	1,79±0,1	2,36±0,1	2,84±0,1	3,35±0,04	3,47±0,1
% Dep.DQO	63,7±2,0	62,4±3,2	59,4±1,7	59,2±1,9	58,6±4,7
% Dep.DQOs	92,3±2,0	90,0±0,7	87,3±2,5	83,5±1,5	76,8±3,0
% Dep SV	67,2±2,0	65,6±2,4	64,5±1,6	63,4±0,1	59,1±1,6
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ DQOeli	0,363±0,011	0,356±0,089	0,344±0,011	0,357±0,024	0,345±0,038
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ SVeli	0,475±0,021	0,389±0,104	0,381±0,017	0,378±0,028	0,396±0,028
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ DQO	0,231±0,004	0,221±0,049	0,205±0,007	0,211±0,012	0,201±0,010
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ SV	0,319±0,006	0,255±0,066	0,246±0,008	0,240±0,017	0,234±0,011
m ³ CH ₄ m ³ día ⁻¹	0,851±0,023	0,914±0,218	1,080±0,0034	1,265±0,078	1,371±0,064
%CH ₄	58,4±0,2	57,7±0,2	57,2±0,3	55,1±0,2	53,0±0,1

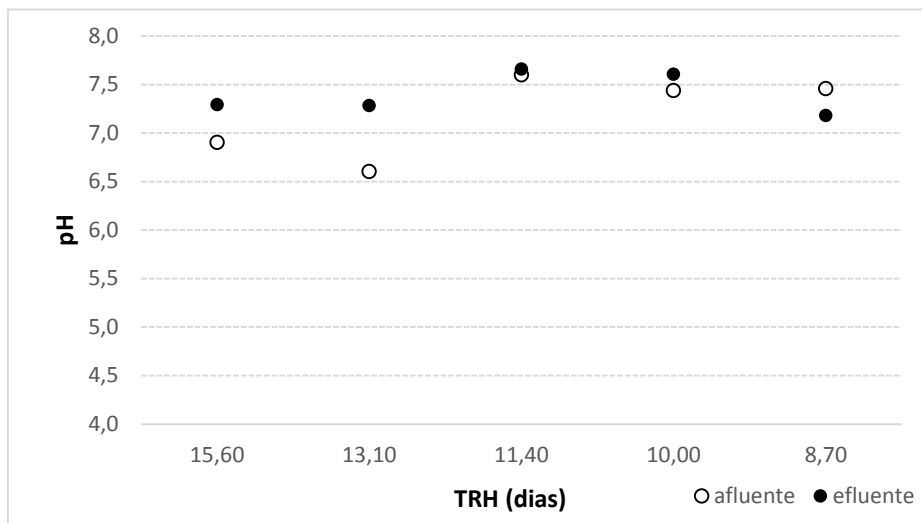


Figura 4:23 Valores pH en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:23 se observa que el pH en el afluente osciló entre los valores de $6,9 \pm 0,2$ para el TRH de 15,6 y $7,6 \pm 0,1$ para el TRH de 11,4.

En el efluente el pH osciló entre $7,2 \pm 0,2$ para un TRH de 8,7 y $7,7 \pm 0,1$ para un TRH de 11,4.

Para la última condición estudiada (TRH= 8,7) se observó que el pH fue mayor en el afluente que en el efluente, lo cual era un síntoma de comienzo de inestabilidad del sistema, por acumulación de AGV sin metanizar.

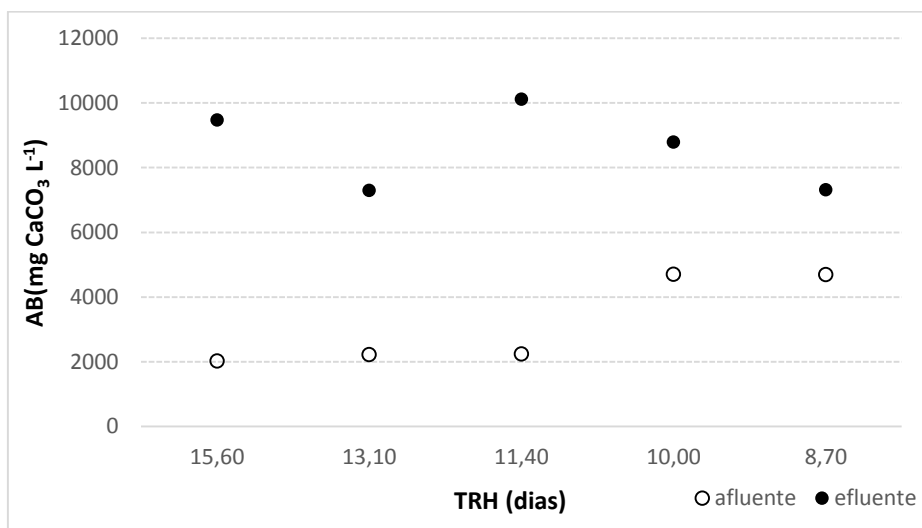


Figura 4:24 Valores de AB (mg CaCO₃ L⁻¹) en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:24 se observa que en el afluente la alcalinidad debida al bicarbonato no se mantuvo muy constante, y de hecho aumentó desde un valor de 2025 ± 337 mg CaCO₃ L⁻¹ hasta un valor de 4701mg CaCO₃ L⁻¹. Estos cambios en la alimentación eran debidos a la variabilidad en las características del FLT que se iba utilizando.

En el efluente la alcalinidad al bicarbonato fue descendiendo a partir del TRH de 11,4 días como resultado de que se estaba alcanzando la capacidad límite de depuración del sistema y comenzaba a acumularse AGVs en el efluente.

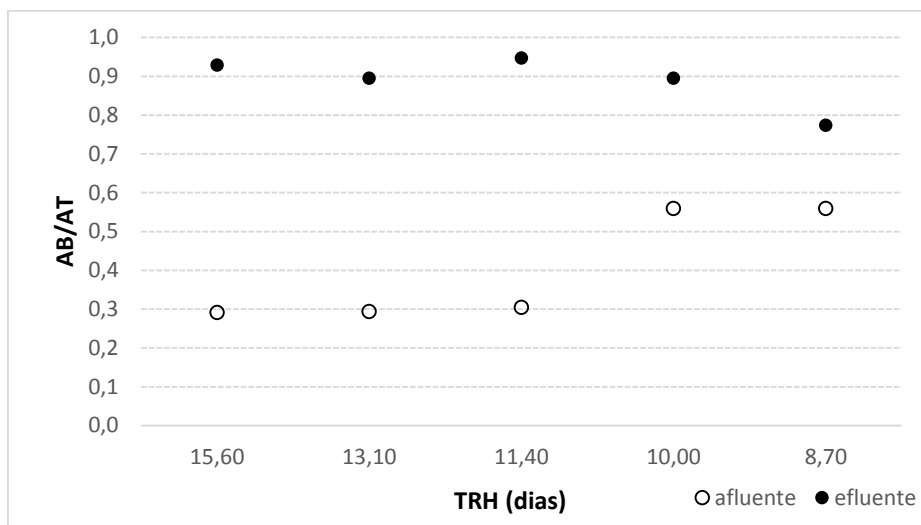


Figura 4:25 Relación de AB/AT en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:25 se observa que la relación AB/AT aumentó en el afluente al disminuir el TRH desde un valor de 0,29 (TRH 15,6 días) hasta 0,56 para un TRH=8,7 días.

En el efluente se observa que la relación de alcalinidad al bicarbonato se mantuvo en torno a un valor de 0,9 hasta que descendió hasta un valor de 0,77 para un TRH de 8,7 días.

Este valor aun siendo mayor de 0,6, que nos asegura un buen funcionamiento del sistema, la tendencia indica que el sistema podría acercarse a una situación de inestabilidad del reactor.

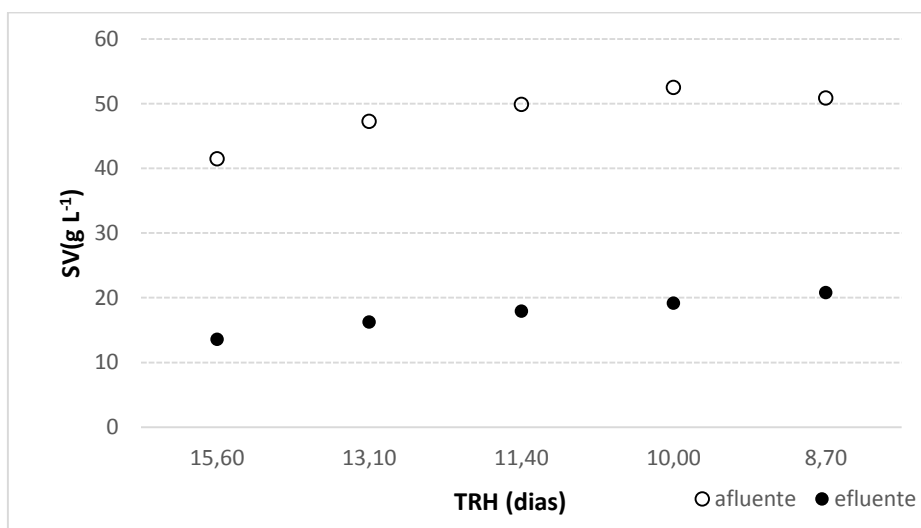


Figura 4:26 Concentración de SV (g L^{-1}) en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:26 se observa que la concentración de SV (g L^{-1}) en el afluente, a pesar de ser para una relación de suero/FLT, aumentó a medida que decreció el TRH desde un valor de $41,5 \pm 1,8 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $50,9 \pm 0,8 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 8,7 días

En el efluente se observa que la concentración de SV (g L^{-1}) también ascendió desde un valor de $13,6 \pm 1,0$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $20,8 \pm 0,9$ para un TRH de 8,7 días.

La VCO eliminada aumentó al disminuir el TRH desde $1,79 \pm 0,1 \text{ Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para el TRH de 15,6 días hasta $3,47 \pm 0,1 \text{ Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para el TRH de 8,7 días. El % de SV eliminados disminuyó de $67,2 \pm 2,0$ para un TRH de 15,6 días a $59,1 \pm 1,6$ días para un TRH de 8,7 días

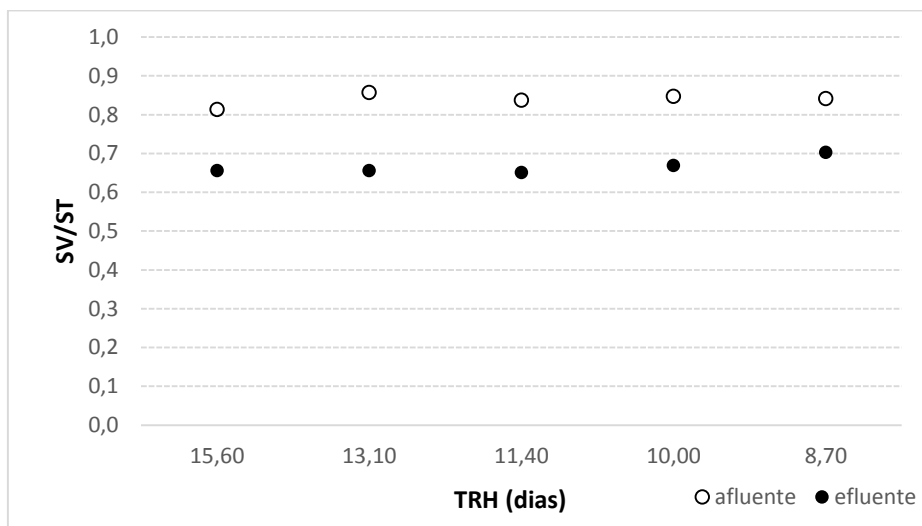


Figura 4:27 SV/ST en el afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:27 se muestra la relación de SV/ST del afluente y efluente. Esta relación fue prácticamente constante para ambos, oscilando entre 0,8 y 0,9 para el afluente y entre 0,6 y 0,7 para el efluente.

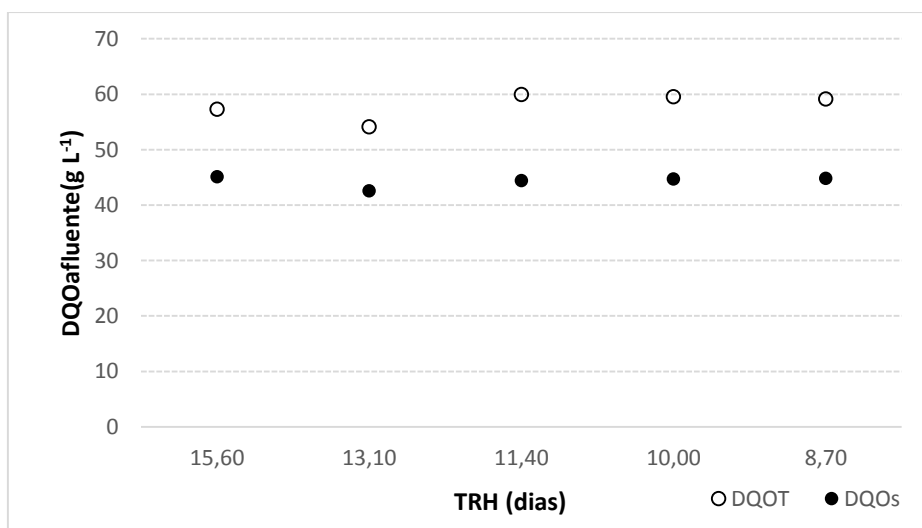


Figura 4:28 Valores de DQOtotal y sobrenadante (g L⁻¹) en el afluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación

En la Figura 4:28 se observa que la DQO_{total} en el afluente, osciló entre un valor de $54,2 \pm 1,2 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 13,10 días y el valor de $60,0 \pm 1,7 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 11,4 días.

La $DQO_{sobrenadante}$ siguió la misma tendencia, oscilando sus valores entre $42,6 \pm 0,9 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 13,10 días y $45,2 \pm 4,3$ para un TRH de 15,6 días.

La $DQO_{sobrenadante}$ es siempre menor que la DQO_{total} , ya que procede de la fase soluble y coloidal (partículas menores de $25 \mu\text{m}$) obtenida de la centrifugación de las muestras de alimentación.

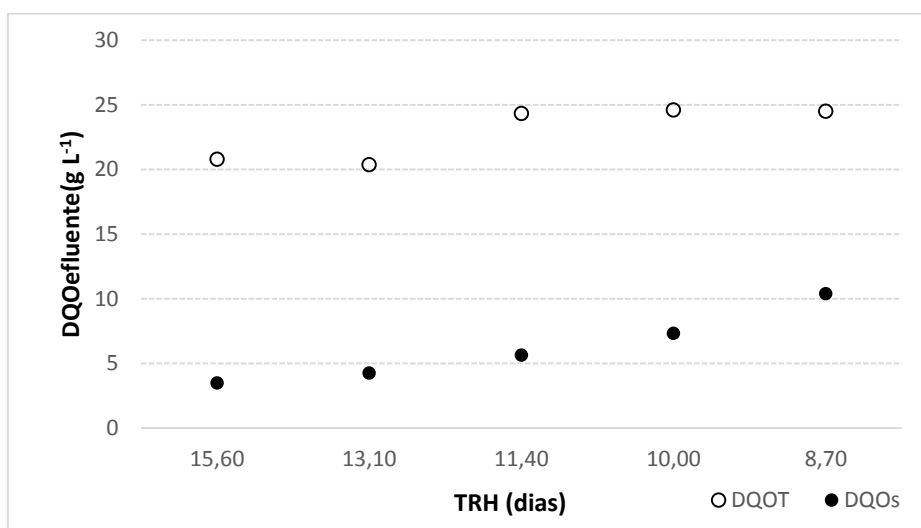


Figura 4:29 Valores de DQO_{total} y $sobrenadante$ (g L^{-1}) en el efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:29 se observa que la DQO_{total} en el efluente aumentó al disminuir el TRH desde un valor de $20,8 \pm 1,5 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 15,6 días hasta un valor de $24,5 \pm 2,6 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 8,7 días.

La $DQO_{\text{sobrenadante}}$ también aumentó al disminuir el TRH, desde un valor mínimo de $3,5 \pm 1,0 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor máximo de $10,4 \pm 1,4 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH 8,7 días.

Al disminuir el TRH de 15,6 a 8,7 días, el porcentaje de DQO eliminada tanto total como sobrenadante, disminuyó desde un valor de $63,7 \pm 2,0$ hasta $58,6 \pm 4,7$ % para el caso de la DQO_{total} y desde un valor de $92,3 \pm 2,0$ hasta $76,8 \pm 3,0$ % para el caso de $DQO_{\text{sobrenadante}}$. El porcentaje de DQO eliminada con respecto a la $DQO_{\text{sobrenadante}}$ es siempre mayor que el obtenido para la DQO_{total} , debido a que las partículas de mayor tamaño son más difícilmente metabolizables

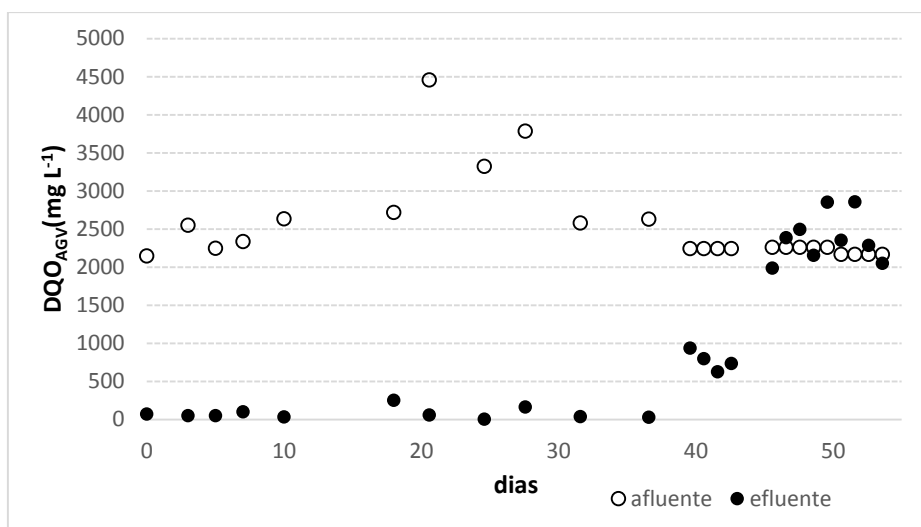


Figura 4:30 Concentración de DQO_{AGV} (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:30 se muestra la concentración de DQO_{AGV} tanto del afluente como del efluente durante todo el periodo de experimentación. En el afluente, la concentración de AGV se mantuvo prácticamente constante en torno a un valor de 2200 mg L^{-1} , a excepción de cuando se trabajó a un TRH de 13,1 (entre los días 20 y 30) que llegó a un valor

máximo de 4455 mg L^{-1} . Estos cambios fueron debidos a una variación en las características del FLT utilizado en ese periodo de tiempo

En el efluente la concentración de DQO_{AGV} se mantuvo constante por debajo de 500 ppm hasta el TRH de 11,4 días, a partir del cual a medida que disminuyó el TRH, la DQO_{AGV} aumentó de forma acusada hasta alcanzar un valor máximo de 2854 mg L^{-1} para un TRH de 8,7 días, siendo esa concentración mayor que la del afluente correspondiente. Esta respuesta del reactor indicaba una posible inestabilidad del sistema debido a operar con una VCO mayor que la capacidad de eliminación de la biomasa presente en el reactor CSTR.

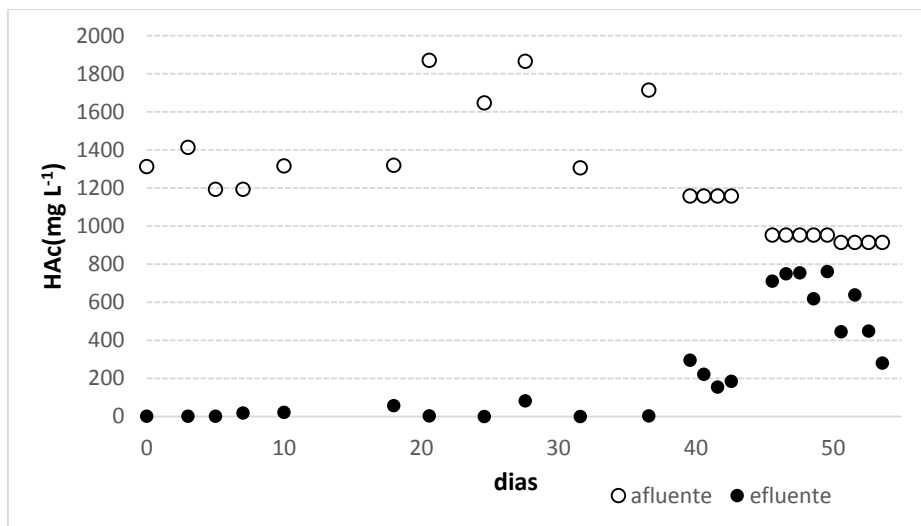


Figura 4:31 Concentración de $\text{HAc} (\text{mg L}^{-1})$ en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

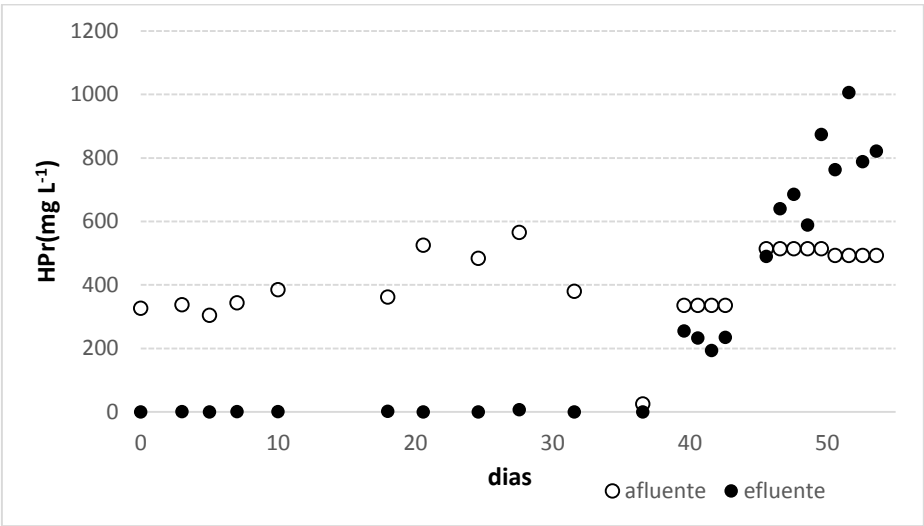


Figura 4:32 Concentración de HPr (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

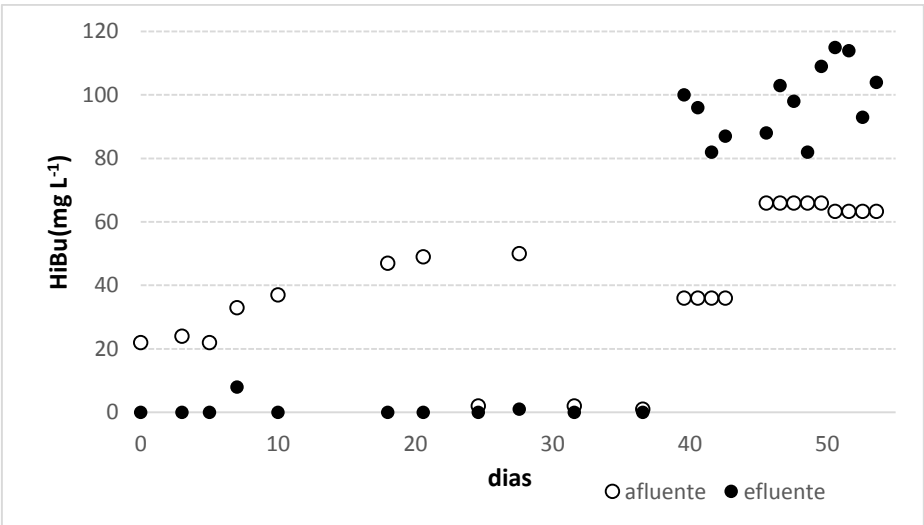


Figura 4:33 Concentración de HiBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

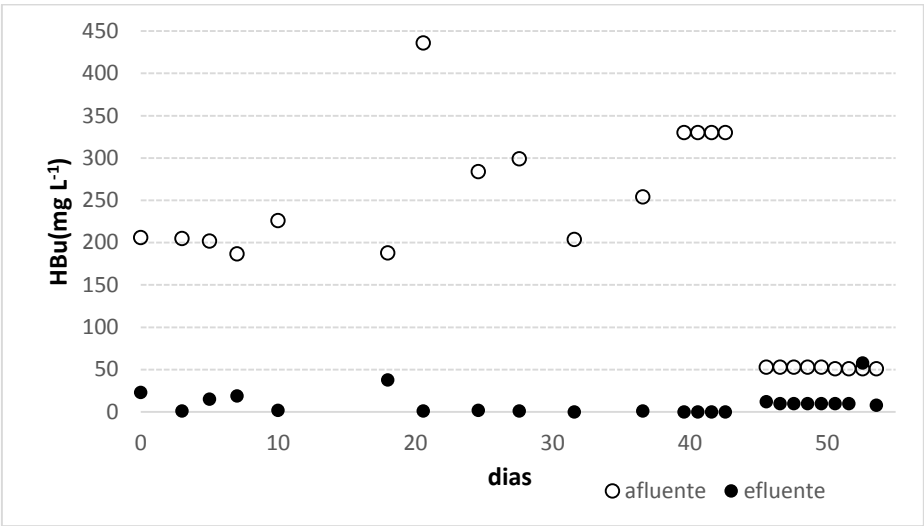


Figura 4:34 Concentración de HBU (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

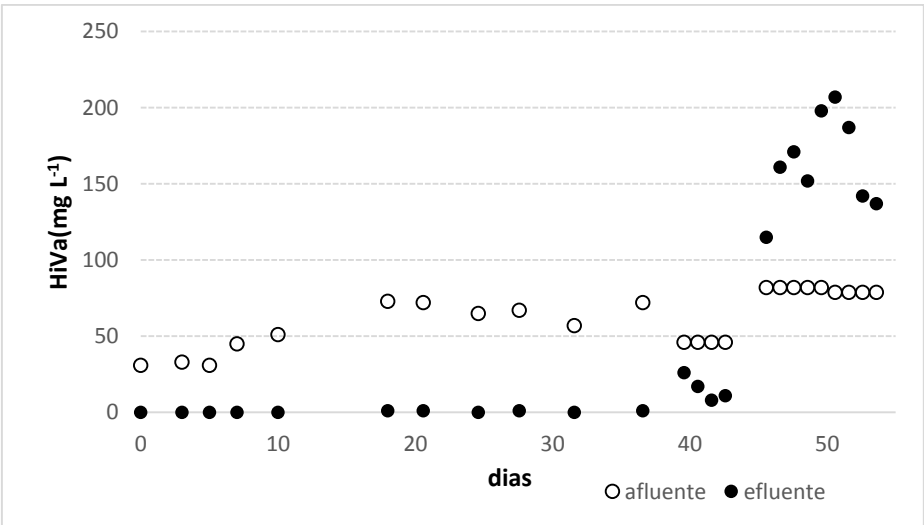


Figura 4:35 Concentración de HiVa (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

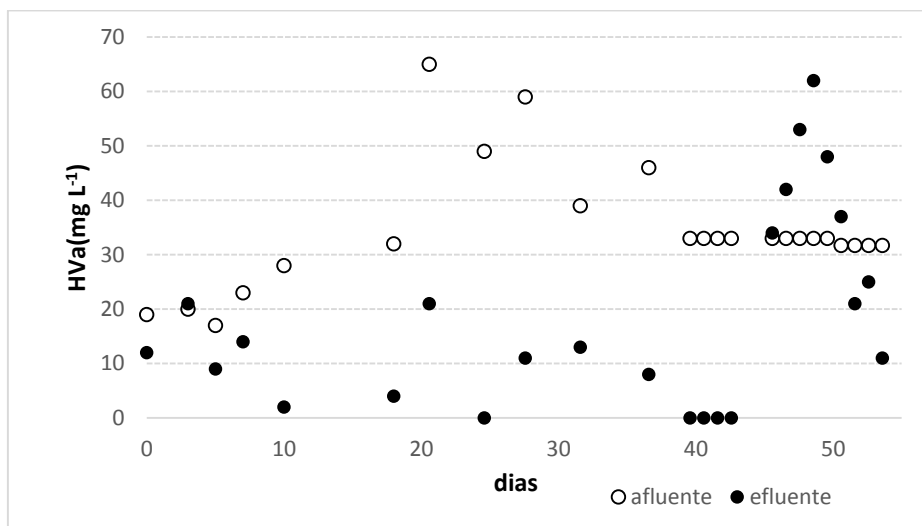


Figura 4:36 Concentración de HVa (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

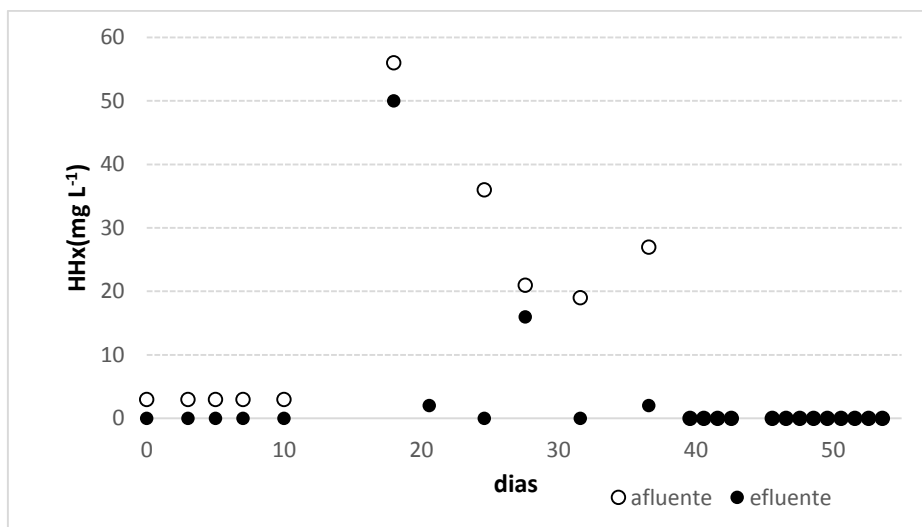


Figura 4:37 Concentración de HHx (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante toda la operación para una relación suero/FLT constante de 65/35

En las Figuras 4:31- 4:37, se muestran las concentraciones de los distintos ácidos grasos volátiles presentes en el afluente y efluente, desde el ácido acético hasta el ácido hexanoico. En estas figuras se observa que:

- En el afluente el ácido acético fue el AGV mayoritario con una concentración en torno a 2000 mg L^{-1} , seguido del propiónico (entre $300\text{-}600 \text{ mg L}^{-1}$) y del butírico ($200\text{-}350 \text{ mg L}^{-1}$).
- En el efluente el crecimiento de los AGVs se debió sobre todo al aumento en la concentración del HPr, que alcanzó un valor máximo de 1000 mg L^{-1} , del HAc, cuyo valor máximo fue de 762 mg L^{-1} y del HiVa que ascendió hasta una concentración de 207 mg L^{-1} . Tanto el HPr como el HiVa alcanzaron concentraciones más altas que las que contenía el afluente. Este aumento de la concentración de AGVs en el efluente indicaba la capacidad de las bacterias presentes en el reactor para procesar materia orgánica presente en la alimentación introducida en él se había sido superado.

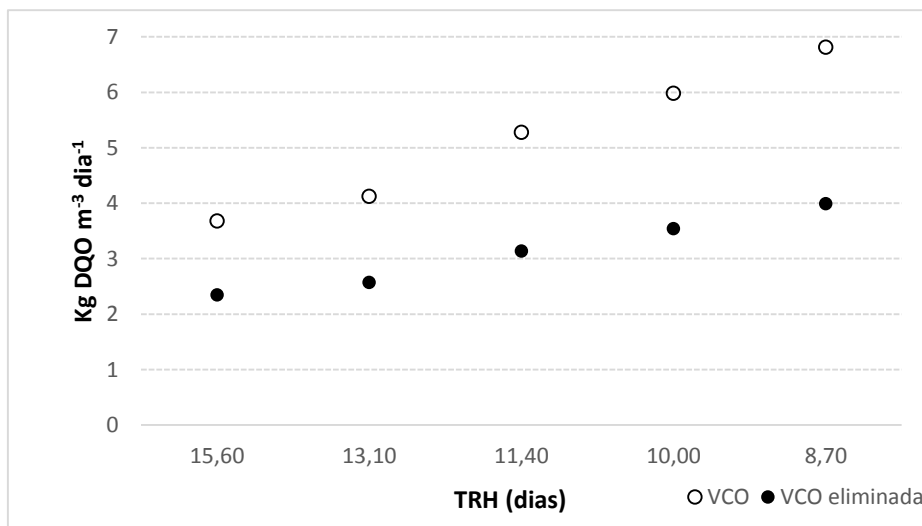


Figura 4:38 VCO y VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) para un TRH decreciente y una relación suero/FLT en la alimentación constante de 65/35.

En la Figura 4:38 se observa que la VCO ($\text{Kg DQO m}^{-3}\text{día}^{-1}$) aumentó desde $3,7\pm0,1$ para un TRH de 15,6 días, hasta $6,8\pm0,1$ para el TRH de 8,7 días.

De la misma manera, la VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3}\text{día}^{-1}$) aumentó de manera menos acusada desde $2,3\pm0,1$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $4,0\pm0,3$ para un TRH de 8,7 días.

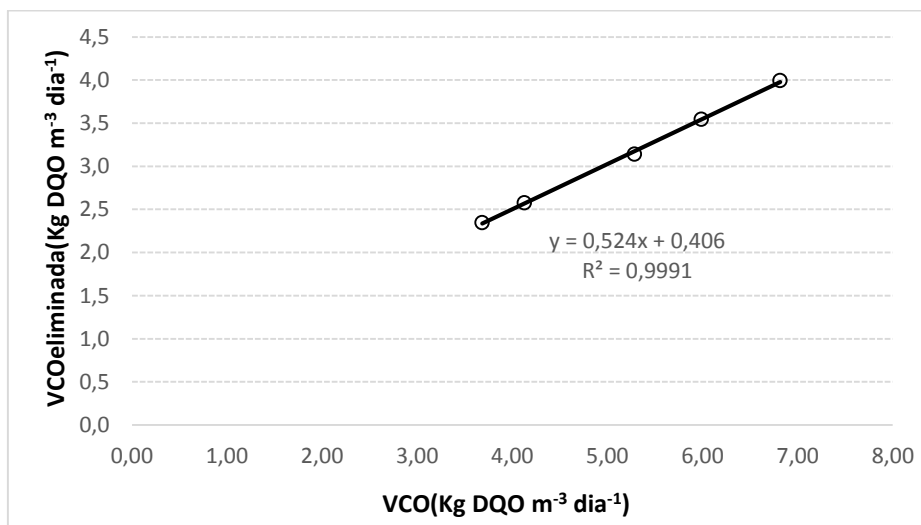


Figura 4:39 Correlación entre VCO y VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3}\text{día}^{-1}$) para una relación de suero/FLT en la alimentación constante de 65/35 y TRH decreciente

En la Figura 4:39 se muestra que la correlación entre la VCO y la VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3}\text{día}^{-1}$) es positiva con una tendencia lineal cuya ecuación y regresión lineal es:

$$y = 0,524x + 0,406$$

$$R^2 = 0,9991$$

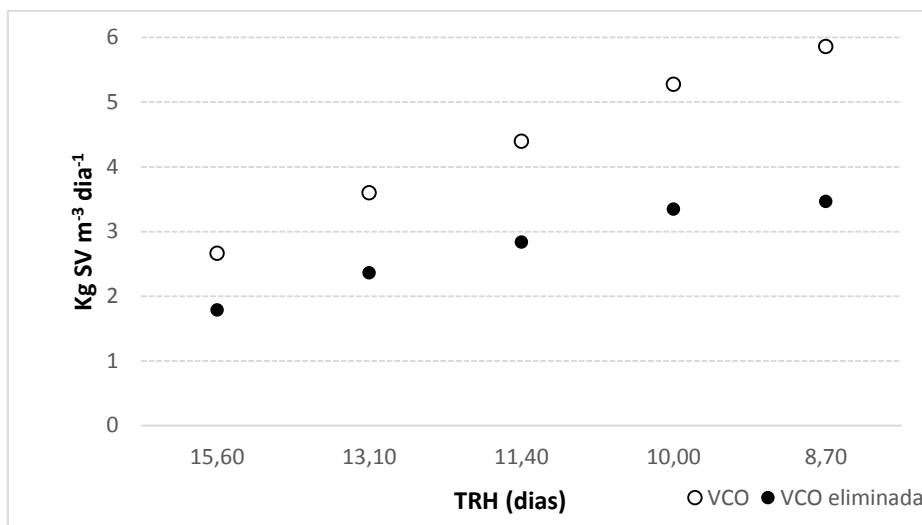


Figura 4:40 VCO y VCO eliminada (Kg SV m⁻³ día⁻¹) para un TRH decreciente y una relación suero/FLT en la alimentación constante de 65/35.

En la Figura 4:40 se puede observar que la VCO (Kg SV m⁻³ día⁻¹) aumentó desde 2,7±0,1 para el TRH de 15,6 días, hasta 5,9±0,1, para el TRH de 8,7 días.

Asimismo, la VCO eliminada (Kg SV m⁻³ día⁻¹) aumentó de 1,8±0,1 para el TRH de 15,6 días hasta un valor de 3,5±0,1 para el TRH de 8,7 días.

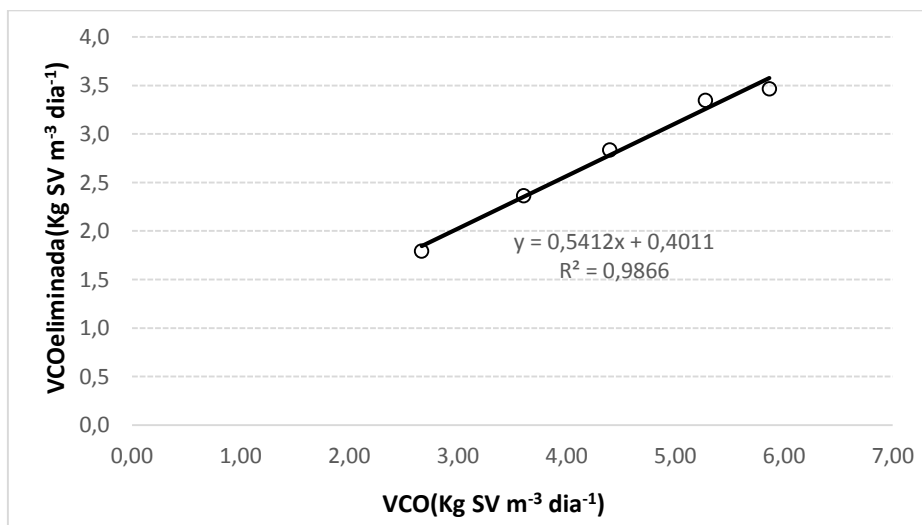


Figura 4:41 Correlación entre VCO y VCO eliminada (Kg SV m⁻³ día⁻¹) para un TRH decreciente y relación de suero/FLT en la alimentación constante de 65/35

En la Figura 4:41 se muestra que la correlación entre la VCO y la VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) y tuvo una tendencia lineal cuya ecuación y coeficiente de regresión lineal fueron:

$$y = 0,5412x + 0,4011 \quad R^2=0,9866$$

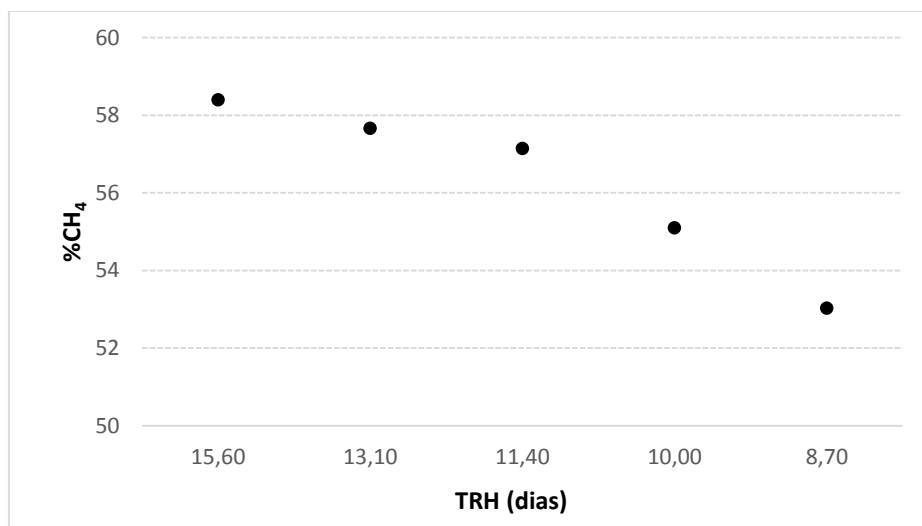


Figura 4:42 % CH₄ en el biogás para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:42 se puede observar que a medida que disminuyó el TRH, el porcentaje de CH₄ obtenido en el biogás fue descendiendo desde un valor de $58,4 \pm 0,2$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $53,0 \pm 0,1$ para un TRH de 8,7 días debido al incremento en la velocidad de carga orgánica(VCO).

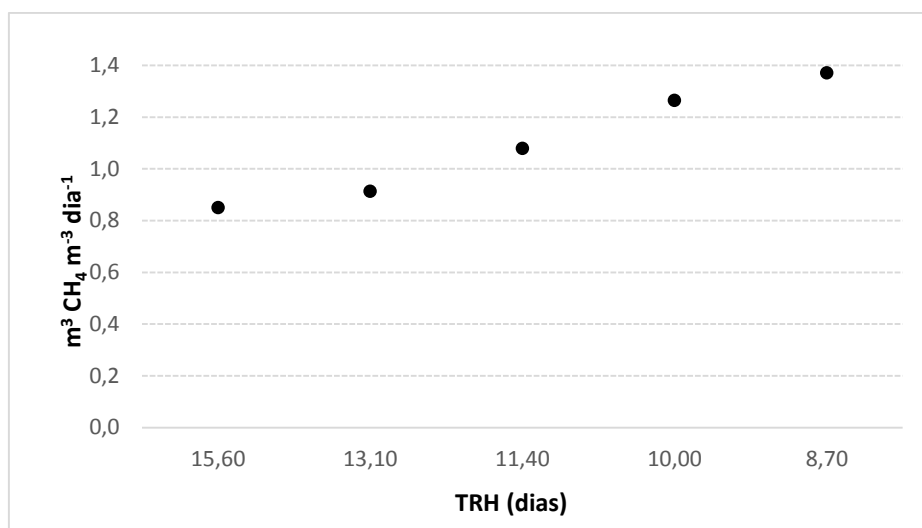


Figura 4:43 Producción volumétrica de CH_4 para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLT de 65/35 en la alimentación.

En la Figura 4:43 se observa que la producción volumétrica de CH_4 aumentó al disminuir el TRH, desde un valor de $0,85 \pm 0,02 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para el TRH de 15,6 días hasta un valor de $1,37 \pm 0,06 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para el TRH de 8,7 días.

4.7 PRODUCCION RESIDUAL DE METANO

La producción residual de metano de los digestatos en el estudio estuvo en un rango de 1,0-3,8 LCH₄ Kg⁻¹ digestato (73-182 LCH₄ Kg⁻¹ SV).

La eficiencia del proceso representa el porcentaje del potencial de metano de la mezcla de la alimentación que fue producida en el proceso del CSTR y ha sido calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Eficacia(\%) = 100 \times \frac{Volumen_{CH_4} \times TRH}{Volumen_{CH_4} \times TRH + RMY}$$

Siendo

- Volumen_{CH₄} = velocidad de producción volumétrica de metano (LCH₄ L_{reactor}⁻¹ día⁻¹)
- TRH= Tiempo hidráulico de retención (días)
- RMY= Rendimiento residual metano(LCH₄ L_{mezcla alimentación}⁻¹)

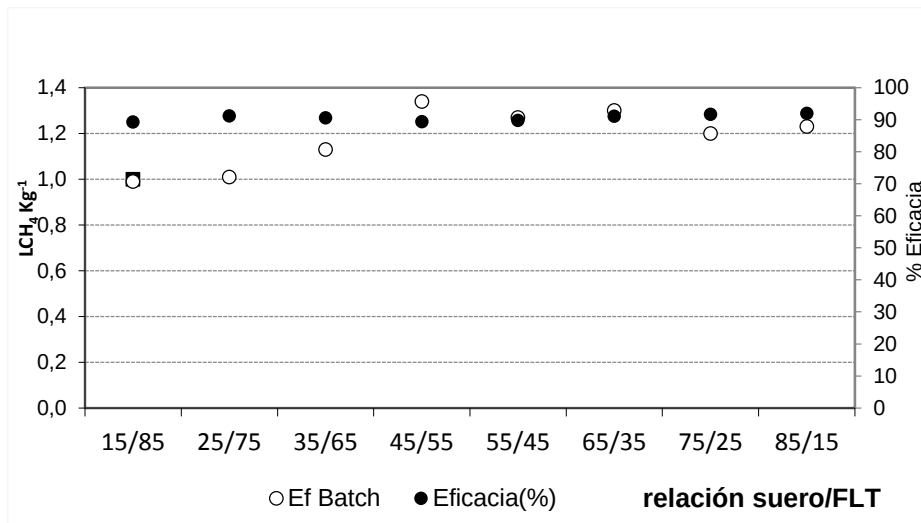


Figura 4:44 Productividad residual de CH₄ del efluente del CSTR de cada relación suero/FLT

Como se observa en la Figura 4:44 la productividad residual del metano y la eficacia obtenida para la operación con TRH de 15,6 días tuvieron un

comportamiento similar. El primero de ellos se mantuvo entre un rango de 1,0-1,4 $\text{LCH}_4 \text{ kg}^{-1}$ digestato, mientras que la eficacia que se obtuvo se mantuvo entre los valores de 89,3% y 91,8%.

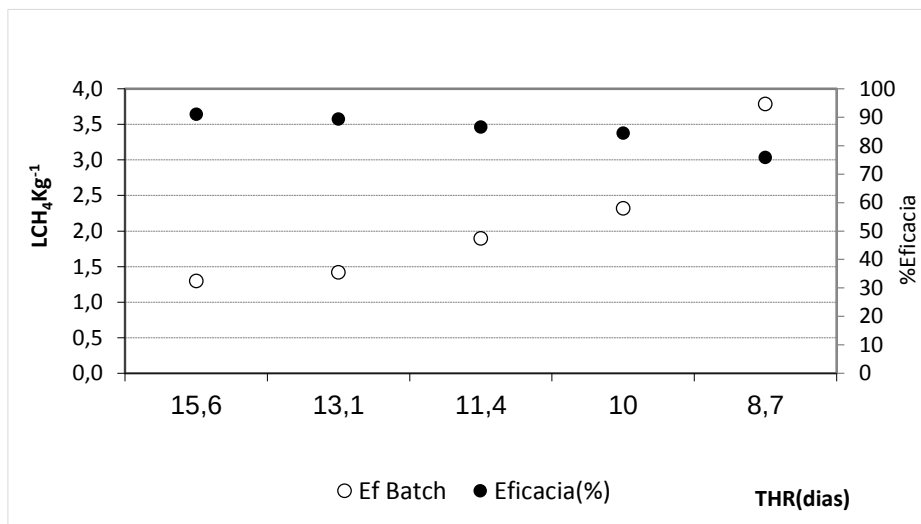


Figura 4:45 Productividad residual de CH_4 del efluente del CSTR de cada TRH aplicado al reactor.

En la Figura 4:45 se observa las productividades residuales de metano para las muestras de digestato obtenidas durante la operación a diferentes TRH con una relación suero/FLT de 65/35 y decreciendo el TRH.

Los valores de mayores productividades residuales de metano implicaron un decrecimiento en la eficacia del proceso. La productividad residual de metano se incrementó desde 1,3 $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ digestato para TRH de 15,6 días hasta un valor de 3,8 $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$ digestato para el TRH de 8,7 días. Esto conllevó una caída en la eficacia del proceso desde 91,8% hasta un 75,8%.

Durante la operación con un mismo afluente cuando el TRH disminuye, aumenta la VCO, lo cual reduce el porcentaje de eliminación de materia orgánica y el rendimiento del reactor si la actividad metanogénica de la biomasa que participan en el proceso fuera el mismo. En este proceso se

halló que el aumento de la concentración de AGV en el efluente durante la operación con una relación constante de suero/FLT de 65/35 como resultado de la disminución de la TRH también pudo explicar el descenso en la eficiencia del proceso, aunque la VCO eliminada fue aumentando.

4.8 POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO

Una vez conocidos los resultados de producción metanogénica por m^3 de reactor y día, obtenidos en el CSTR durante las dos fases de operación, se estudió la potencia energética estimada que podría proporcionar la instalación de un reactor semejante a escala industrial utilizando las ecuaciones mostradas en el ANEXO XIV.

Conociendo el poder calorífico del CH_4 ($9,96 \text{ kWh m}^{-3}$) y una eficiencia eléctrica normal en cogeneración de $0,4 \text{ kwh}_{\text{eléctrico}} \text{ kwh}^{-1}$ se obtienen los resultados de PE por m^3 de reactor que se muestran en las Tablas 4-10 y 4-11.

En la Tabla 4-10 se observa que a medida que aumenta la relación suero/FLT, se incrementa la potencia energética estimada PE por m^3 de reactor desde un valor de $0,0897 \text{ kW m}^{-3}$ para la relación suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $0,151 \text{ kW m}^{-3}$ para la relación de suero/FLT igual a 85/15.

En la Tabla 4-11 se observa que a medida que el TRH va disminuyendo, la potencia energética estimada por m^3 de reactor aumenta, siendo el menor valor igual a $0,141 \text{ kW m}^{-3}$ para un TRH de 15,6 días y alcanzando el valor más alto e igual a $0,228 \text{ kW m}^{-3}$ para TRH de 8,7 días.

Si se supone un volumen de reactor de entre $200\text{-}500 \text{ m}^3$, dependiendo de la extensión y características del área disponible, se podría operar con un sistema de entre $30\text{-}75 \text{ kW}$ para las condiciones de operación de la fase 1 y entre 45 y 110 kW para las condiciones de operación de la fase 2.

Tabla 4-6 Potencial energético estimado para la fase 1 de operación del CSTR

<i>Relación suero/FLT</i>	15/85	25/75	35/65	45/55	55/45	65/35	75/25	85/15
m³ CH₄ m⁻³ día⁻¹	0,53	0,67	0,69	0,72	0,72	0,85	0,85	0,91
%CH₄	68,7±1,3	64,9±0,5	63,4±0,8	61,5±2,1	60,0±0,6	58,4±0,2	58,8±0,3	57,6±1,6
	POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO							
kWh m⁻³ día⁻¹	2,11	2,67	2,75	2,87	2,87	3,39	3,39	3,62
kW m⁻³	0,0879	0,111	0,114	0,119	0,119	0,141	0,141	0,151

Tabla 4-7 Potencial energético estimado para la fase 2 de operación del CSTR

TRH	15,6	13,1	11,3	10	8,7
m³ CH₄ m⁻³ día⁻¹	0,851	0,914	1,08	1,265	1,371
%CH₄	58,4±0,2	57,7±0,2	57,2±0,3	55,1±0,2	53,0±0,1
	POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO				
kWh m⁻³ día⁻¹	3,39	3,64	4,30	5,04	5,46
kW m⁻³	0,141	0,152	0,179	0,210	0,228

4.9 SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DEL EFLUENTE CSTR

El objeto de este estudio fue mejorar las características del efluente del CSTR cuando operó a un TRH= 15,6 días, para su posterior gestión medioambiental, para todas las relaciones suero/FLT de la alimentación, obteniendo una fracción sólida enriquecida en nutrientes para su uso como fertilizante, compost o fuente de energía y una fracción líquida con menor carga orgánica y de nutrientes, de la que se pudiese reducir su contenido en nitrógeno amoniacal mediante precipitación de estruvita, que permitiese la extensión en el terreno de la fracción líquida sobrenadante minimizando sus efectos medioambientales negativos.

Como ya se indicó anteriormente cuando la fracción sólida separada presenta un contenido de ST y una relación SV/ST adecuada, presenta ventajas para la producción de compost o energía. Además el tamaño de los depósitos de almacenamiento, ahora sólo para la fracción sólida, se verán reducidos con el consiguiente ahorro en la instalación.

La fracción sólida separada, rica en materia orgánica y nutrientes, puede ser aplicada al suelo cuando las plantas estén en proceso de crecimiento, y fuese necesario el aporte de fertilizantes. De esta forma el estiércol podrá ser utilizado para los cultivos minimizando los riesgos de contaminación medio ambiental. Su almacenamiento hasta la época de aplicación sería más fácil al haberse reducido la masa de la FCS/FFCS aproximadamente 1/5 de la masa del efluente FLTSD.

En la separación del efluente CSTR (FLTSD) se estudió la influencia de la utilización de reactivos (floculante-coagulante) para facilitar esta separación y para conocer las características de la fracción sólida obtenida.

4.9.1 OPERACIÓN A $THR = 15,6$ DIAS Y AUMENTANDO LA RELACIÓN SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN.

De forma general, el procedimiento que se siguió fue:

1. Se caracterizaron los efluentes del CSTR obtenidos para cada relación suero/FLT estudiada a un TRH de 15,6 días. En la Tabla 4-8 se muestran los resultados.

Tabla 4-8 Caracterización de los efluentes del CSTR obtenidos para todas la condiciones suero/FLT

<i>FLTSD</i>	<i>ST</i> (g L ⁻¹)	<i>SV</i> (g L ⁻¹)	<i>SV/ST</i>	<i>NKT</i> (g kg ⁻¹)	<i>P</i> (g kg ⁻¹)
15/85	20,5	13,4	0,65	2,28	0,373
25/75	21,4	14,1	0,66	2,12	0,232
35/65	20,9	13,8	0,66	1,99	0,200
45/55	19,7	12,9	0,66	1,83	0,180
55/45	21,1	13,9	0,66	1,86	0,125
65/35	20,3	13,4	0,66	1,67	0,120
75/25	22,0	14,7	0,67	1,34	0,106
85/15	20,2	12,9	0,64	1,04	0,087

2. Cuando no se utilizaron reactivos para la separación sólido-líquido, se recogió una cantidad variable de FLTSD (entre 600 y 1500 gramos), según sea el caso y se centrifugó durante 5 minutos a 4000 r.p.m. Se obtuvieron dos fracciones: fracción centrifugada líquida (FCL) y una fracción centrifugada sólida (FCS).
3. Cuando se utilizaron reactivos para la separación, igualmente se recogió una cantidad adecuada de FLTSD. A continuación se le añadió FeCl₃ (50 g L⁻¹) llevado a una dosis de 4% de los ST y finalmente la PAM Chemifloc CV 1050 (3 g L⁻¹) llevada a una dosis de 1,5% de los ST. La coagulación-floculación se realizaron

- a 40- 12 rpm, respectivamente en un jar-test. Posteriormente, la mezcla fue centrifugada a 4000 r.p.m durante 5 minutos.
- En todos los casos se estudió la distribución de masas, ST y SV, NKT y P_t de todas las fracciones obtenidas de los diferentes efluentes del CSTR.

En la Tabla 4-9 se muestran los balances de masa obtenidos para la separación sólido-líquido de los distintos FLTSD sin y con el uso de coagulante-floculante.

Tabla 4-9 Balance de masas obtenidos con la separación de los efluentes CSTR obtenidos con todas las relaciones suero/FLT

	<i>Sin Reactivos (SR)</i>			<i>Con Reactivos (CR)</i>			
Relación suero/FLT	FLTSD (g)	FCL (g)	FCS (g)	FLTSD (g)	Reactivos (g)	FFCL (g)	FFCS (g)
15/85	604	479	125	596	71	552	125
25/25	604	483	121	606	74	554	126
35/65	596	496	100	614	74	565	115
45/55	592	513	70	597	68	550	105
55/45	1000	1055	265	543	90	522	81
65/35	394	323	69	384	46	362	68
75/25	1303	1020	283	517	66	479	97
85/15	971	770	199	538	70	509	92

A continuación se presenta la comparación de la fracción sólida obtenida en la separación, realizando el análisis de la influencia del uso de reactivos en la distribución de masa, ST, SV, NKT y P_t .

- **Balance de masas y % ST y % SV de las fracciones sólida.**

En la Figura 4:46 se muestra la comparación del porcentaje de masa de la fracción sólida (FS) obtenida con el uso de reactivos (CR) y sin él. (SR).

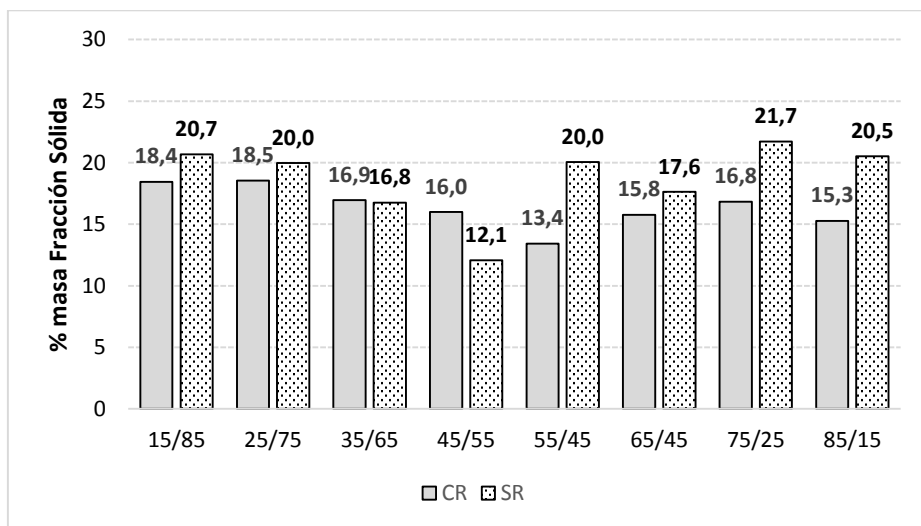


Figura 4:46 % Masa de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos

En la Figura 4:46 se observa que en general, la separación sin reactivos consiguió una mayor masa de la fracción líquida.

El valor más alto sin reactivos se obtuvo para la relación suero/FLT de 75/25 siendo igual a 21,7%. El valor más bajo se consiguió para la relación de suero/FLT de 45/55 y fue igual a 12,1%.

Con la coagulación-floculación se obtuvieron valores más bajos, siendo el más alto el que se obtuvo con la relación de suero/FLT de 25/75 e igual a 18,5%. El valor más bajo fue de 13,4% y se obtuvo para la relación suero/FLT de 55/45.

En las Figuras 4:47 y 4:48 se muestran las distribuciones de ST y SV obtenidas en las FS con y sin el uso de reactivos en la separación sólido-líquido.

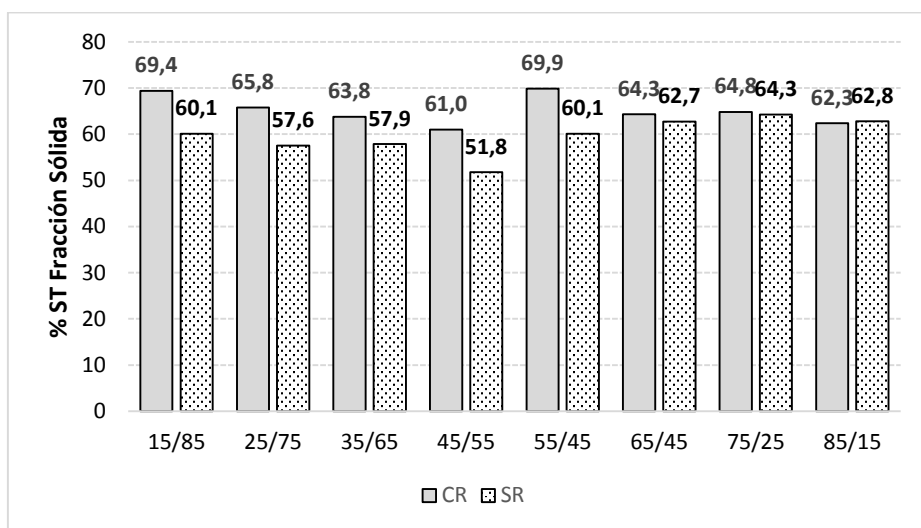


Figura 4:47 % ST en la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos

La Figura 4:47 muestra la distribución de ST, observando que a diferencia de los porcentajes en masa, en general, la separación con el uso de reactivos consiguió mayores porcentajes de ST en la fracciones sólidas, favoreciendo una fracción líquida con menos sólidos.

Con el uso de reactivos se obtuvo el porcentaje más alto para la relación suero/FLT de 55/45 del 69,9%. El porcentaje más bajo se alcanzó para la relación de suero/FLT de 45/55 y fue igual a 61,0%.

Los ensayos realizados sin el uso de reactivos dieron lugar a porcentajes de ST más bajos, siendo el valor más bajo de 51,8% correspondiente a la relación de suero/FLT de 45/55 y el valor más alto se obtuvo para la relación de suero/FLT de 75/25 e igual a 64,3%.

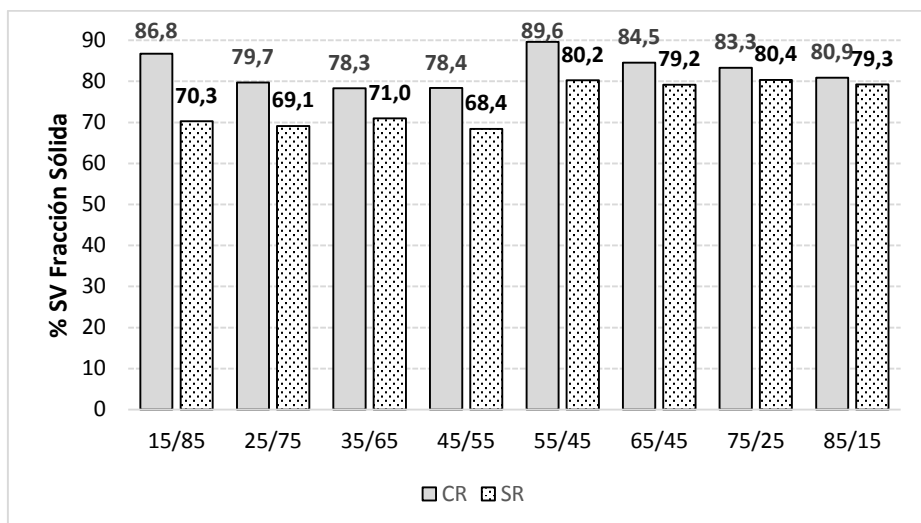


Figura 4:48 % SV de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos

En la Figura 4:48 se muestra que la distribución de SV sigue la misma tendencia que la de los ST, con separación con el uso de reactivos se consiguieron mayores porcentajes de SV en la fracciones sólidas obteniendo una fracción líquida con menos carga orgánica.

El valor más alto del ensayo con reactivos se obtuvo para la relación suero/FLT de 55/45 siendo igual a 89,6%. El valor más bajo 78,3 se consiguió para la relación de suero/FLT de 35/65.

La separación sólido-líquido sin reactivos ofreció valores menores de porcentajes de SV, siendo el valor más bajo de 68,4% correspondiente a la relación de suero/FLT de 45/55 y el valor más alto se obtuvo para la relación de suero/FLT de 75/25 e igual a 80,4%.

- % NKT y P de las fracciones sólida.

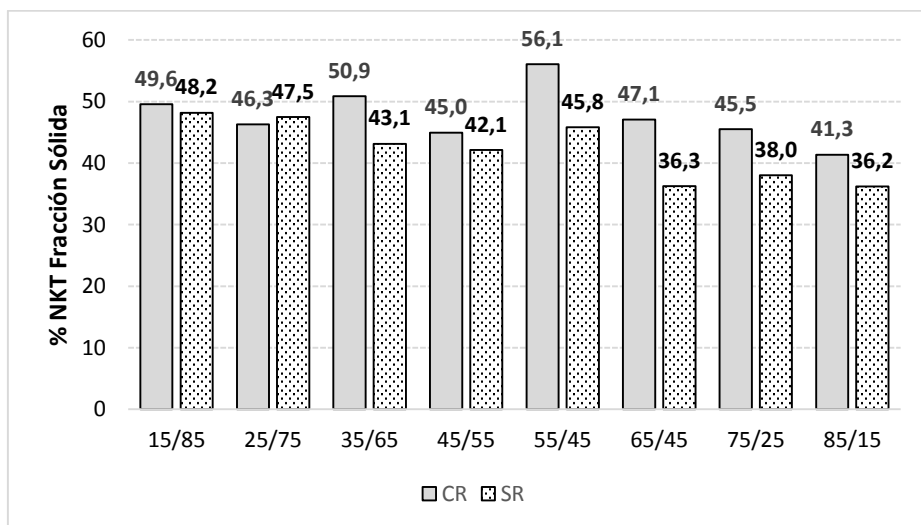


Figura 4:49 % NKT de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos

En la Figura 4:49 se muestra la distribución de NKT en la fracción sólida obtenida tras la separación sin y con el uso de reactivos. En general, se observó que el uso de reactivos favorecía un contenido más alto de NKT en la fracción sólida.

El valor más alto del ensayo con reactivos se obtuvo para la relación suero/FLT de 55/45 siendo igual a 56,1%. El valor más bajo 41,2%.se encontró para la relación de suero/FLT de 85/15.

La separación sólido-líquido sin reactivos ofreció en la FS porcentajes más bajos de NKT, siendo el valor más bajo de 36,2% correspondiente a la relación de suero/FLT de 85/15 y el valor más alto 48,2%.se obtuvo para la relación de suero/FLT de 15/85.

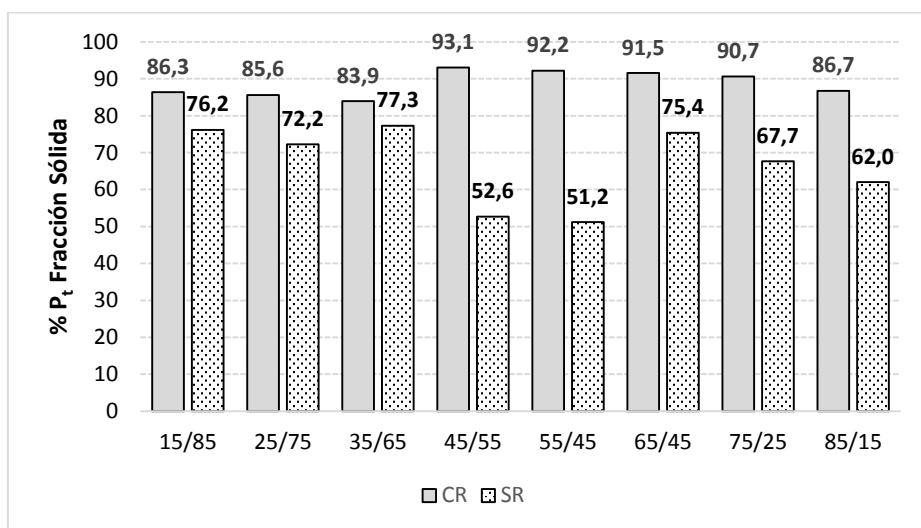


Figura 4:50 % P_t de la fracción sólida obtenida en la separación del FLTSD con y sin reactivos

La Figura 4:50 muestra la distribución de P_t en la fracción sólida obtenida tras la separación con y sin el uso de reactivos. Como ya sucediera para la distribución de NKT, el uso de reactivos favoreció un mayor contenido de P_t en la fracción sólida.

El valor mayor de la separación con reactivos se obtuvo para la relación suero/FLT de 45/55 siendo igual a 93,1%. El valor más bajo 83,9% se alcanzó para la relación de suero/FLT de 35/65.

La separación sólido-líquido sin reactivos ofreció en la FS menores valores de porcentajes de P_t , siendo el valor más bajo de 51,2% correspondiente a la relación de suero/FLT de 55/45 y el valor más alto 77,3% se obtuvo para la relación de suero/FLT de 35/65.

En la Figura 4:51 se muestran los valores medios de la distribución de masas, ST, SV, NKT y P_t obtenida en la fracción sólida con todos los efluentes del reactor CSTR obtenidos para todas las relaciones suero/FLT durante su operación a un TRH= 15,6 días.

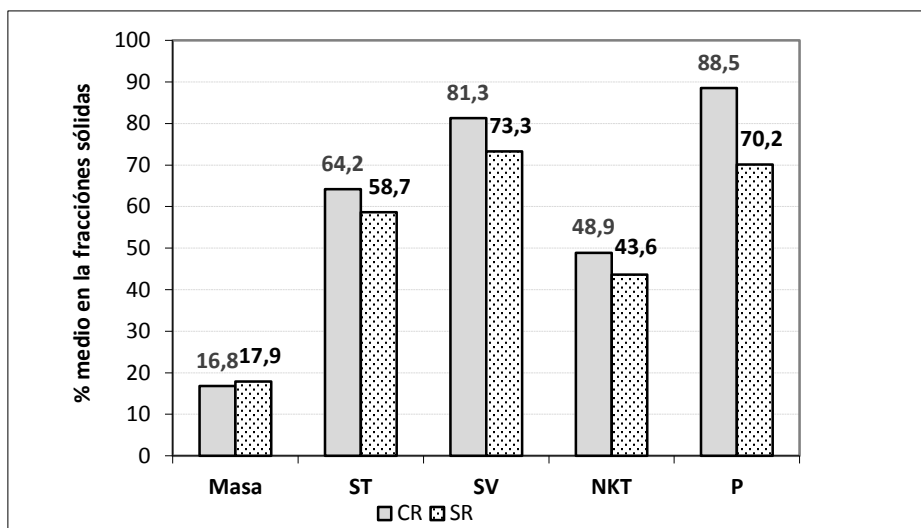


Figura 4:51 Resumen del % medio de la masa, ST, SV, NKT y P obtenidas en la fracción sólida con la separación del FLTSD con y sin reactivos

Como se observa en la Figura 4:51 el uso de reactivos dio como resultado un porcentaje en masa de la fracción sólida ligeramente menor. Estos valores fueron de 16,8% y 17,9%, respectivamente.

Los porcentajes medios en la fracción sólida con y el uso de reactivos fueron 64,2 y 58,7 % de los ST; 81,3 y 73,3% de los SV; 48,9 y 43,6 % del NKT; 88,5 y 70,2 %, P_t. No hubo gran diferencia en los porcentajes retenidos en la FS con y sin el empleo de reactivos para todos los parámetros analizados, excepto para el Pt en que el fósforo presente como P-PO₄³⁻ precipitó con el Fe³⁺ añadido como coagulante pasando a la fracción sólida.

4.9.2 COSTES DE SEPARACIÓN

En este estudio, se evaluaron de los costes de explotación para los dos tipos de separación sólido-líquido que se aplicaron al efluente del reactor

CSTR para una alimentación 65/35 % de suero/FLT. Se realizó también una comparación con el mismo tipo de coste para la preparación de la alimentación al reactor UASB con la misma relación 65/35% suero/FLTFC.

En la Tabla 4-10 se muestran los costes de los reactivos utilizados así como los costes energéticos de los equipos utilizados (tamizado y centrifuga) para efectuar la separación sólido-líquido.

Tabla 4-10 Costes de reactivos y consumos energéticos

Reactivos	Reactivo	Unidad	Ratio Euros
Floculante	Chemifloc CV 1050	Palet 1000 kg	2,65 €/kg
Coagulante	FeCl ₃ 40%	Contenedor 20000 kg	165 €/Tm
Consumos	Residuo	kWh/ ton	€ Kwh⁻¹
Tamizado	EE	1,1 kwh/Tm	0.137
Centrifuga	FLTFC	5,8 kwh/Tm	0.137
Centrifuga	FLTSD	4,1 kwh/Tm	0.137

Conociendo los costes de reactivos y ratios energéticos, se realizó el balance económico de la separación sólido-líquido del EE mediante tamizado, así como de la FLTSD (65/35) mediante operaciones de coagulación-floculación + centrifugación y sólo centrifugación para la FLTSD.

Tabla 4-11 Balance de costes en la separación del EE y FLTSD con y sin reactivos

	<i>EE</i>	<i>FLT</i>	<i>FLTSD (65%)</i>
kg	445,3	350	1.000
gST/kg	93,73	74,42	20,34
TAMIZADO EE			
Kwh/Tm FLTSD	0,49		
€/Tm FLTSD	0,067		
FLOCULACIÓN			
kg ST/Tm FLTSD			20,34
kg Reactivos/Tm FLTSD			0.56
€/Tm FLTSD			0,85
CENTRIFUGADO			
Kwh/Tn FLTSD			4,10
€/Tm FLTSD			0.56
€/Tm FLTSD (T+CF+C)			1,48
€/Tm FLTSD (T+C)			0,63

Como se observa en la Tabla 4-11 los costes de tamizado del EE fueron de 0,067 €/Tm FLTSD.

Si posteriormente el efluente del CSTR se separa en dos fracciones, sólida y líquida, con la ayuda del coagulante FeCl_3 al 50% y el floculante Chemifloc CV1050 en las condiciones estudiadas durante este ensayo y posterior centrifugación, los costes ascienden a 1,48 €/Tm FLTSD que es la suma de 0,067€ de energía del tamizado, 0,85 € de reactivos y 0,56 € de la energía de la centrifugación. En el caso de que la separación se llevase a cabo sin el empleo de reactivos químicos, el coste debido únicamente al de la energía sería de 0,63 €/Tm FLTSD. El sobre coste de la separación con reactivos sería de 0,85 €/Tm de FLTSD, un 135% superior al de la separación sin reactivos.

Aplicando los mismos cálculos para la preparación del afluente al reactor UASB, la FLTFC podemos estimar unos costes de energía del tamizado

de EE para obtener la FLT por importe de 0,078 €/ Tm de FLTFCs; el coste de los reactivos serían 1,26 €/ Tm FLTFCs y finalmente el coste de energía para la centrifugación de la FLTFC sería 0,32 €/Tm FLTFCs. El coste total sería 1,66 €/Tm FLTFCs.

La diferencia entre los costes del proceso de separación de las fracciones sólida y líquida si se separa el efluente FLTSD con la utilización de reactivos es inferior en 0,19 €/Tm de FLTSD, un 12,8 % mayor que el de separar la FLTFC a partir del EE, para preparar la 1 Tm de FLTFCs alimentación del reactor UASB. La diferencia está en que en el caso de la FLT el TRH sería de 15 días y en el caso de la FLTFC, que se estudiará en el siguiente capítulo, el TRH sería de 2 días.

4.10 COMPARACIÓN CON PROCESOS DE CO-DIGESTIÓN ANAERÓBICA EN CSTR PARA SUERO DE QUESERÍA Y ESTIÉRCOL ANIMAL.

Aunque existen varios artículos en la literatura sobre co-digestión anaerobia de suero de quesería con estiércol animal y con otros sustratos, muchos de ellos han tenido éxito en batch o discontinuo, lo cual no es útil para predecir una operación en continuo en digestores a escala completa. Pocos trabajos han intentado abordar la co-digestión anaerobia de suero de quesería y estiércol animal en operación en continuo. Una comparación entre los resultados de este trabajo con trabajos anteriores tratan la co-digestión de suero de quesería con estiércol animal en sistemas de CSTR son mostrados en la Tabla 4-6.

Todos los autores informaron que la alcalinidad proporcionada por el estiércol animal aseguraba la estabilidad del proceso dentro de las fracciones del suero de quesería mostradas en la Tabla 4-6. Gelegenis et al. (2007) proporcionaron que la co-digestión anaerobia del suero de

quesería y estiércol de ave diluido fue posible sin adición química pero mostró que el proceso dejaba de ser estable para fracciones mayores del 50% de suero de quesería en la mezcla de alimentación. Kavacik and Topaloglu (2010) estudiaron la co-digestión anaerobia del suero con estiércol de vacuno lechero tamizado y diluido. Basados en los resultados de Gelegenis et al. (2007), esos autores no estudiaron el proceso con fracciones de suero mayores de un 50% en la alimentación, pero señalan que fue necesario comenzar el proceso de co-digestión con una mezcla de suero de quesería y estiércol digerido. Comino et al. (2012) señalaron que la co-digestión anaerobia del suero de quesería y estiércol vacuno lechero fue posible para fracciones mayores del 65% de suero en la alimentación, pero que los mejores resultados se obtuvieron con un 50% de suero en la mezcla. Bertin et al. (2013) presentaron un proceso de co-digestión en dos fases con un porcentaje de suero en la mezcla del 50%.

Estos autores no trataron el proceso de operación en continuo con las fracciones más altas de suero en base a los resultados obtenidos en los ensayos en batch ya que observaron la acidificación en fracciones de suero superiores al 60%.

Tabla 4-12 Características operacionales de sistemas en continuo de co-digestión anaerobia de éxito para suero de quesería y estiércol líquido

Substratos	Fracción suero en la alimentación (%)	Tipo Reactor	Tª (°C)	Eliminación SV (%)	TRH (días)	VCO (Kg SV m ⁻³ día ⁻¹)	Producción biogás(m ³ m ⁻³ día ⁻¹)	CH ₄ en el biogás (%)	Referencia
Suero + dDM	50	CSTR en una fase	34	25,8	5	8,6	1,5	60	(Kavacik and Topaloglu, 2010)
Suero + dDM	50	CSTR en una fase	34	49,4	10	4,9	1,2	60	(Kavacik and Topaloglu, 2010)
Suero + dPM	50	CSTR en una fase	35	Sin dato	18	2,4	2,2	Sin dato	(Gelegenis et al., 2007)
Suero + dDM	50	CSTR en dos fases	35	Sin dato	25	1,5	0,5	60	(Bertin et al., 2013)
Suero + dM	50	CSTR en una fase	35	Sin dato	42	2,6	1,6	55	(Comino et al., 2012)
Suero + sDM	85	CSTR en una fase	35	70,0	15,6	3,0	1,6	57	Este trabajo
Suero + sDM	65	CSTR en una fase	35	59,1	8,3	5,9	2,6	53	Este trabajo

4.11 CONCLUSIONES

4.11.1 OPERACIÓN A $THR = 15,6$ DIAS Y AUMENTANDO LA RELACIÓN SUERO/FLT EN LA ALIMENTACIÓN.

- 1 En el efluente se observó que la relación de alcalinidad AB/AT se mantuvo prácticamente constante oscilando entre valores máximos a 0,99 para las relaciones de suero/FLT de 15/85 y 65/35. Estos valores aseguraron un buen funcionamiento del sistema ya que la relación de AB/AT estuvo por encima de 0,6 en el efluente
- 2 A medida que aumentó la relación suero/FLT en la alimentación, aumentó la concentración de SV en la mezcla desde un valor de $31,2 \pm 4,5 \text{ g L}^{-1}$ para la relación 15/85 hasta un valor de $46,4 \pm 3,2 \text{ g L}^{-1}$ para la relación 85/15. Esto fue debido a la mayor proporción de SV debidos suero.
- 3 La DQO_{total} y $DQO_{\text{sobrenadante}}$, en el afluente, aumentaron al hacerlo la relación suero/FLT obteniendo el máximo valor de $59 \pm 3,5 \text{ g L}^{-1}$ y de $49 \pm 1,7 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente para la relación de 85/15 y el mínimo de $47,6 \pm 5,5 \text{ g L}^{-1}$ y $31 \pm 3,2 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente para la relación 15/85. Al aumentar la relación suero/FLT fue disminuyendo la diferencia entre los valores de las DQO_{total} y $sobrenadante$, debido a que el suero tiene mayoritariamente la materia orgánica disuelta y la materia particulada tiene un tamaño inferior a $25 \mu\text{m}$.
- 4 La DQO_{total} en el efluente disminuyó a medida que aumentó la relación suero/FLT, desde un valor de $22,6 \pm 2,1 \text{ g L}^{-1}$ para la relación de suero/FLT 15/85 hasta un valor de $18,1 \pm 3,3 \text{ g L}^{-1}$ para la relación de suero/FLT de 85/15. La $DQO_{\text{sobrenadante}}$ siguió

la misma tendencia que la DQO_{total} , descendiendo desde un valor de $9 \pm 0,9 \text{ g L}^{-1}$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $3,0 \pm 1,5 \text{ g L}^{-1}$ para la relación de suero/FLT 85/15.

- 5 En el afluente, la concentración de AGV disminuyó al aumentar el porcentaje de suero, desde 13577 hasta 1330 mg L^{-1} , para las alimentaciones de 15/85% a 85/15%, respectivamente. La presencia de AGVs era debida exclusivamente a la FLT. En el efluente las concentraciones de AGVs se mantuvieron bastantes bajos, $DQO_{AGV} < 500 \text{ mg}$. Al aumentar en la alimentación el porcentaje de suero apareció la presencia de los ácidos HiVa y HHx, posiblemente por el aumento de la VCO y el mayor contenido en lactosa.
- 6 La VCO ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) aumentó desde $3,1 \pm 0,5$ para la relación de suero/FLT 15/85, hasta $3,9 \pm 0,2$ para la relación de suero/FLT 85/15, debido a que la DQO del suero fue ligeramente superior a la de la FLT.

La correlación entre la VCO y la VCO eliminada en DQO ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) con una tendencia lineal cuya ecuación y coeficiente de regresión fueron:

$$y = 1,1618x - 1,90107 \quad R^2=0,9034$$

- 7 La correlación entre la VCO y la VCO eliminada en SV ($\text{Kg SV m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) cuya ecuación y coeficiente de regresión lineal fueron:

$$y = 0,9795x - 0,8371 \quad R^2=0,9897$$

- 8 Al aumentar la relación de suero/FLT disminuyó el porcentaje de CH_4 en el biogás producido desde un valor de $68,7 \pm 1,3$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $57,6 \pm 1,6$ para

la relación de suero/FLT de 85/15. Con el mayor contenido en suero las etapas acidogénicas, en las que se produce CO_2 , tuvieron una mayor extensión.

- 9 La producción volumétrica de CH_4 aumentó al hacerlo la relación suero/FLT, desde un valor de $0,53 \pm 0,03 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para la relación de suero/FLT de 15/85 hasta un valor de $0,91 \pm 0,04 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$.

4.11.2 OPERACIÓN ALIMENTACION SUERO/FLT 65/35% Y TRH DECRECIENTE.

- 1 En el efluente la alcalinidad al bicarbonato fue descendiendo a partir del TRH de 11,4 días como resultado de que se estaba alcanzando la capacidad límite de depuración del sistema y comenzaban a acumularse AGVs. En el efluente se observó que la relación de alcalinidad AB/AT se mantuvo en torno a un valor de 0,90, hasta el TRH de 8,7 días en que descendió a 0,77. El sistema podría estar acercándose a situación de inestabilidad.
- 2 La concentración de SV (g L^{-1}) en el afluente, relación suero/FLT fija, debido a la variabilidad de la FLT aumentó al disminuir el TRH desde $41,5 \pm 1,8 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $50,9 \pm 0,8 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 8,7 días
- 3 En el efluente se observó que la concentración de SV (g L^{-1}) ascendió desde un valor de $13,6 \pm 1,0$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $20,8 \pm 0,9$ para un TRH de 8,7 días.
- 4 La $\text{DQO}_{\text{total}}$ en el afluente, osciló entre un valor de $54,2 \pm 1,2 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 13,10 días y el valor de $60,0 \pm 1,7 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 11,4 días. La $\text{DQO}_{\text{sobrenadante}}$ siguió la misma tendencia,

oscilando sus valores entre $42,6 \pm 0,9 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 13,10 días y $45,2 \pm 4,3 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 15,6 días.

- 5 La $\text{DQO}_{\text{total}}$ en el efluente aumentó al disminuir el TRH desde un valor de $20,8 \pm 1,5 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 15,6 días hasta un valor de $24,5 \pm 2,6 \text{ g L}^{-1}$ para el TRH de 8,7 días. La $\text{DQO}_{\text{sobrenadante}}$ también aumentó al disminuir el TRH, desde un valor mínimo de $3,5 \pm 1,0 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor máximo de $10,4 \pm 1,4 \text{ g L}^{-1}$ para un TRH 8,7 días.
- 6 En el efluente la concentración de DQO_{AGV} se mantuvo por debajo de 500 ppm hasta el TRH de 11,4 días, a partir del cual a medida que disminuía el TRH, la DQO_{AGV} fue aumentando hasta alcanzar un valor máximo de 2854 mg L^{-1} para un TRH de 8,7 días, mayor que la del afluente correspondiente. Esta respuesta del reactor indicaba que el reactor estaba operando con una VCO mayor que la capacidad de eliminación de materia orgánica de la biomasa activa presente en el reactor CSTR.
- 7 En el efluente el crecimiento de los AGVs se debió principalmente al aumento en la concentración de los ácidos HPr, que alcanzó un valor máximo de 1000 mg L^{-1} , del HAc, cuyo valor máximo fue de 762 mg L^{-1} y del HiVa que ascendió hasta una concentración de 207 mg L^{-1} .
- 8 La VCO ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) aumentó desde $3,7 \pm 0,1$ para un TRH de 15,6 días, hasta $6,8 \pm 0,1$ para el TRH de 8,7 días. La correlación entre la VCO y la VCO eliminada ($\text{Kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) tuvo una tendencia lineal cuya ecuación y coeficiente de regresión fueron:

$$y = 0,524x + 0,406 \quad R^2 = 0,9991$$

- 9 La correlación entre la VCO y la VCO eliminada ($\text{Kg SV m}^{-3} \text{ día}^{-1}$) y tuvo una tendencia lineal cuya ecuación y coeficiente de regresión fueron:

$$y = 0,5412x + 0,4011 \quad R^2=0,9866$$

- 10 A medida que disminuyó el TRH, el porcentaje de CH_4 obtenido en el biogás fue descendiendo desde un valor de $58,4 \pm 0,2$ para un TRH de 15,6 días hasta un valor de $53,0 \pm 0,1$ para un TRH de 8,7 días debido al incremento en la VCO.
- 11 La producción volumétrica de CH_4 aumentó al disminuir el TRH, desde un valor de $0,85 \pm 0,02 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para el TRH de 15,6 días hasta un valor de $1,37 \pm 0,06 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para el TRH de 8,7 días.
- 12 Las mayores productividades residuales de metano de los efluentes implicaron un decrecimiento en la eficiencia del proceso desde 91,8 hasta el 75,8%... La productividad residual de metano se incrementó desde $1,3 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1} \text{ digestato}$ para TRH de 15,6 días hasta un valor de $3,8 \text{ LCH}_4 \text{ Kg}^{-1} \text{ digestato}$ para el TRH de 8,7 días.

4.11.3 SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE LOS EFLUENTES CSTR

- 1 La separación sólido-líquido de los efluentes CSTR empleando reactivos respecto a no emplearlos en la transferencia a la fracción sólida obtuvo resultados similares en la distribución de masa, mejores en 5-8 puntos en los ST, SV, NKT. Para el P_t la utilización de reactivos permitió obtener resultados con una media del 18 puntos mejores cuando se usaron reactivos.
- 2 La evaluación de costes económico y energético de los reactivos y equipos de separación (tamizado y centrifuga) utilizados en la

separación sólido-líquido mostraron que es más de un 57,4% más económico realizar la separación sin emplear reactivos.

4.11.4 CONCLUSIONES GENERALES

- 1 Los resultados de este estudio han demostrado que el problema típico en el proceso de digestión anaerobia del lactosuero, la acidificación, puede ser resueltos mediante su codigestión con la fracción líquida de purín de vacuno lechero.
- 2 En todo el rango de proporciones de lactosuero (15-85%), con un TRH de 15,6 días, se obtuvieron eficiencias similares del proceso, aunque se produjeron mayores productividades de metano por kg de muestra con las mayores proporciones de lactosuero.
- 3 La eficiencia del reactor disminuyó al reducir el TRH y aumentar la VCO, el proceso se mantuvo estable hasta el TRH mínimo de 8,7 días.

4.12 BIBLIOGRAFIA

- Anderson, G. and Yang, G., 1992. Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration. *Water Environment Research*, Volumen 64, pp. 53-59.
- APHA, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 ed. Washington DC: American Public Health Association.
- Bertin, L., Grilli, S., Spagni, A. and Fava, F., 2013. Innovative two-stage anaerobic process for effective codigestion of cheese whey and cattle manure. *Bioresource Technology*, Volumen 128, pp. 779-783.
- Comino, E., Riggio, V. and Rosso, M., 2012. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology*, Volumen 114, pp. 46-53.
- El-Mashad, H. et al, 2006. Effect of Inoculum Addition Modes and Leachate Recirculation on Anaerobic Digestion of Solid Cattle Manure in an Accumulation System. *Biosystem Engineering*, Volumen 95, pp. 245-54.
- Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidak, I. and Marris, V., 2007. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, Volumen 32, pp. 2147-2160.
- Guimaraes, P., Teixeira, J. and Domingues, L., 2010. Fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey. *Biotechnology Advances*, Volumen 28, pp. 375-384.
- Kalyuzhnyi, S., Pérez, E. and Rodriguez, J., 1997. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and

- pilot UASB-reactors. *Bioresource Technology*, Volumen 60, pp. 59-65.
- Kavacik, B. and Topaloglu, B., 2010. Biogas production from codigestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass Bioenergy*, Volumen 34, pp. 1321-1329.
- Lo, K. and Liao, P., 1986. Two-stage anaerobic digestion of cheese whey. *Biomass*, Volumen 10, pp. 319-322.
- Malaspina, F., Cellamare, C., Stante, L. and Tilche, A., 1996. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technology*, Volumen 55, pp. 131-139.
- Martin-Gonzalez, L., Font, X. and Vicent, T., 2013. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digester treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. *Biochemical Engineering Journal*, Volumen 76, pp. 1-5.
- Prazeres, A., Carvalho, F. and Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. *Journal Environmental Management*, Volumen 110, pp. 48-68.
- Rico, C., Garcia, H. and Rico, J., 2011. Physical-anaerobic -chemical process for treatment of dairy cattle manure. *Bioresource Technology*, Volumen 102, pp. 2143-2150.
- Rico, C. et al, 2011. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Management*, Volumen 31, pp. 2167-2173.
- Saddoud, A., Hassairi, I. and Sayadi, S., 2007. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology*, Volumen 98, pp. 2102-2108.

CAPITULO 5

TRATAMIENTO EN REACTOR ***UASB***

ÍNDICE GENERAL

5	TRATAMIENTO EN REACTOR UASB.....	30M
5.1	INTRODUCCIÓN.....	339
5.2	ALIMENTACIÓN (SUBSTRATOS DE CO-DIGESTIÓN).....	342
5.3	INÓCULO	343
5.4	FASE DE ARRANQUE.....	344
5.5	MODO DE OPERACIÓN	344
5.6	OPERACIÓN A TRH 2,2, días	345
5.7	OPERACIÓN A RELACIÓN DE SUERO/FLTFC CONSTANTE DEL 60% y DISMINUCIÓN DEL TRH.....	364
5.7.1	COSTES DE SEPARACIÓN.....	379
5.8	PÉRDIDA DE BIOMASA EN TODO EL PERIODO EXPERIMENTAL.....	381
5.9	POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO	384
5.10	COMPARACIÓN CON PROCESOS DE DIGESTION ANAEROBIA Y CODIGESTIÓN ANAEROBIA DEL SUERO DE QUESERÍA Y ESTIÉRCOL ANIMAL....	386
5.11	CONCLUSIONES	389
5.11.1	OPERACIÓN A THR =2,2 DIAS	389
5.11.2	OPERACIÓN A RELACIÓN DE SUERO/FLTFC CONSTANTE DE 60:40 y DISMINUCIÓN DEL TRH.....	390
5.11.3	PÉRDIDA DE BIOMASA EN TODO EL PERIODO EXPERIMENTAL	391
5.12	BIBLIOGRAFÍA	392

INDICE DE TABLAS

Tabla 5-1 Resultados medios y desviación estándar de los sustratos	343
Tabla 5-2 Parámetros medios afluente y efluente para diferentes relaciones suero/FLTFC y TRH 2,2 días.....	346
Tabla 5-3 Velocidad de carga orgánica (VCO) y producción volumétrica de metano para todas las relaciones suero/FLTFC en la alimentación.....	347
Tabla 5-4 Parámetros medios de afluente y efluente del reactor UASB a una relación constante de Suero/FLTFC y un TRH decreciente.....	365
Tabla 5-5 Parámetros medios de VCO y producción volumétrica de CH ₄ en el reactor UASB a una relación constante de Suero/FLTFC y un TRH decreciente	366
Tabla 5-6 Costes de reactivos y consumos energéticos	380
Tabla 5-7 Balance de costes en la separación del EE y FLTFC	380
Tabla 5-8 Características Inóculo	382
Tabla 5-9 g SSV lavados durante la fase 1 para una TRH =2,2 días.....	383
Tabla 5-10 g SSV lavados durante la fase 2 para una relación suero/FLTFC	383
Tabla 5-11 Potencial energético estimado para la fase 1 de operación del UASB ...	385
Tabla 5-12 Potencial energético estimado para la fase 2 de operación del UASB ...	385
Tabla 5-13 Características operacionales de sistemas en continuo de co-digestión anaerobia de éxito para suero de quesería y estiércol líquido	387

INDICE DE FIGURAS

Figura 5:1 Reactor UASB.....	340
Figura 5:2 Manta calefactora eléctrica	340
Figura 5:3 pH del afluente y efluente resultante para las distintas relaciones suero/FLTFC de la alimentación.	348
Figura 5:4 AB ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) en el afluente y el efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación	349
Figura 5:5 Relación AB/AT en el afluente y efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación	349
Figura 5:6 SV (g L^{-1}) en el afluente y el efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación	350
Figura 5:7 Relación SV/ST en el afluente y el efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación	351
Figura 5:8 DQO _{total, sobrenadante y filtrada} (g L^{-1}) del afluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación.	352
Figura 5:9 DQO _{total, sobrenadante y filtrada} (g L^{-1}) del efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación	353
Figura 5:10 Concentración de DQO _{AGV} (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.	355
Figura 5:11 Concentración de HAc (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.....	356
Figura 5:12 Concentración de HPr (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.	357
Figura 5:13 Concentración de HiBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.....	357
Figura 5:14 Concentración de HBu (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.	358
Figura 5:15 Concentración de HiVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.	358
Figura 5:16 Concentración de HVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.	359

Figura 5:17 Concentración de HHx (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.	359
Figura 5:18 Correlación mostrada de la VCO con respecto a la VCO eliminada para TRH= 2,2 días	361
Figura 5:19 Producción volumétrica de CH_4 con respecto a la VCO para TRH= 2,2 días	361
Figura 5:20 Producción volumétrica de CH_4 con respecto a la VCO eliminada para TRH=2,2 días.	362
Figura 5:21 % de CH_4 en el biogás producido en el UASB para todas las relaciones suero/FLTFC en la alimentación	363
Figura 5:22 pH del afluente y efluente resultante para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	366
Figura 5:23 AB ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	367
Figura 5:24 Relación AB/AT del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	368
Figura 5:25 SV (g L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	369
Figura 5:26 Relación de SV/ST del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	369
Figura 5:27 $\text{DQO}_{\text{total}}$, sobrenadante y filtrada (g L^{-1}) del afluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	370
Figura 5:28 $\text{DQO}_{\text{total}}$, sobrenadante y filtrada (g L^{-1}) del efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.	371

Figura 5:29 Concentración de DQO_{AGV} ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	372
Figura 5:30 Concentración de HAc ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	373
Figura 5:31 Concentración de HPr ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	373
Figura 5:32 Concentración de HiBu ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	374
Figura 5:33 Concentración de HBu ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	374
Figura 5:34 Concentración de HiVa ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	375
Figura 5:35 Concentración de HVa ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	375
Figura 5:36 Concentración de HHx ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	376
Figura 5:37 Correlación mostrada de la VCO con respecto a la VCO eliminada para una relación de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	377
Figura 5:38 Producción volumétrica de CH_4 con respecto a la VCO para una relación de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	378
Figura 5:39 Producción volumétrica de CH_4 con respecto a la VCO eliminada para una relación de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	378
Figura 5:40 % de CH_4 en el biogás producido en el UASB para una relación suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.....	379

5.1 INTRODUCCIÓN

Además de estudiar la codigestión del estiércol con el suero de quesería en un reactor CSTR, se llevó a cabo un estudio similar en un reactor de alta carga o UASB

El UASB usado era de forma cilíndrica, hecho de PVC con un diámetro interno de 9,7 cm y 150 cm de alto, con un volumen de operación de 8 L. En la parte superior, había un separador gas-líquido-sólido de características similares a las descritas anteriormente (Lettinga and Hulshoff Pol, 1991)

La alimentación se introducía por la zona inferior del reactor y el efluente salía por una tubería de salida colocada en la parte superior del reactor.

Se construyó un decantador externo con un volumen de 3,2 litros en la zona de descarga del reactor UASB para mejorar el rendimiento de éste. El decantador era un tanque cilíndrico de PVC cuyo diámetro interno era de 7,7 cm y su altura era de 100 cm con un fondo cónico. La función de este decantador fue facilitar la obtención de un efluente anaeróbico final libre de sólidos suspendidos y evitar así obstrucciones en la tubería de recirculación de efluentes. El efluente, libre de sólidos, se recirculaba al reactor para aportar alcalinidad al afluente.



Figura 5:1 Reactor UASB

El reactor operó a una temperatura de 35°C de manera estable y constante mediante una manta de calefacción eléctrica que recubría al reactor.

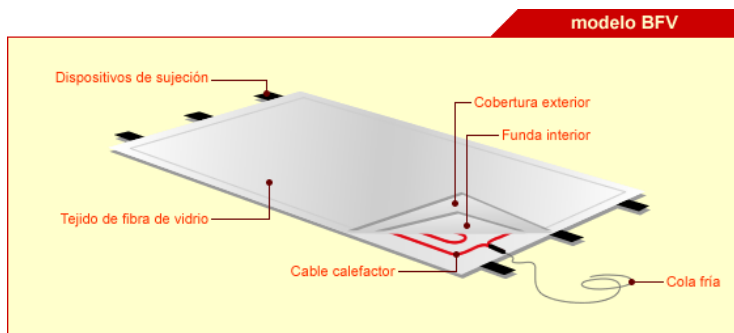


Figura 5:2 Manta calefactora eléctrica

Debido a su propia presión, el biogás abandonaba el reactor a través del colector de gas. El volumen de biogás generado en el reactor UASB fue medido por medio de un dispositivo construido con dos cámaras coaxiales cilindros que estaban interconectados por medio de dos pequeños orificios en la zona inferior de la cámara interna.

Esta cámara interna estaba cerrada en la parte superior y conectada mediante tubería a una electroválvula de tres vías, siendo una de entrada del biogás procedente del reactor UASB, una segunda de entrada a la cámara coaxial interna y una tercera de escape. Un sensor de nivel

magnético pre- establecido regulaba el funcionamiento de la válvula de tres vías para una vez alcanzado el volumen prestablecido liberar el biogás recogido, restableciendo todo el sistema. El volumen total de biogás es el resultado de multiplicar el número de ciclos (llenado o vaciado) que fueron registrados por el contador del sistema por el volumen de la cámara.

5.2 ALIMENTACIÓN (SUBSTRATOS DE CO-DIGESTIÓN).

El suero de quesería fue suministrado por Quesería La Fuente, empresa localizada en Heras (Cantabria, España) que procesa la leche de vaca. Una vez al mes el suero de quesería era transportado al laboratorio y almacenado a 4°C antes de usar.

La fracción líquida del estiércol usado como co-substrato se obtuvo de la planta piloto localizada en el Centro Integrado de Formación Profesional la Escuela secundaria agrícola “La Granja” (Heras, Cantabria) usando el procedimiento que se describió en el capítulo 2 de coagulación-floculación (Rico et al., 2007).

El estiércol se recogió de la fosa de estiércol de una granja de ganado vacuno lechero con 500 cabezas de ganado equipado con sistemas de arrobadera. En dicha granja el estiércol se extraía del estercolero mediante un tractor equipado con un sistema de tanque de vacío y se transporta a la planta piloto.

El estiércol entero se separó por medio de un separador screw-press (Modelo Doda MS5CE, malla de 0,8 mm). A continuación, la fracción líquida filtrada FLT se sometió a separación mediante decantador por centrifugación (Pieralsi bebé 2) que operó a 5200 rpm para obtener la fracción líquida floculada centrifugada (FLTFC) utilizada en este trabajo.

La centrifugación se ve mejorada mediante reactivos químicos que se mezclaron con la FLT proyectado en una sección de tuberías laberinto adaptadas como un mezclador estático.

Como coagulante se empleó cloruro férrico FeCl_3 (50 g L^{-1}) con una dosis de 2% base ST. Se utilizó una poliamida catiónica Chemifloc CV 1050 (4 g L^{-1}) como un floculante (dosis 1,5 % base ST).

Una vez al mes se preparó la FLTFC en la planta piloto y se transportó al laboratorio donde se almacenaba a 4°C hasta su uso.

Las características de la FLTFC no fueron uniformes debido a un almacenamiento en el estercolero y a las condiciones climáticas, pero fue razonablemente consistente durante el período del experimento para garantizar la fiabilidad de los experimentos.

Los parámetros para la caracterización de los sustratos fueron: ST y SV (g L^{-1}); DQO (g L^{-1}); DQO_{AGV} (g L^{-1}); N-NKT' (mg N L^{-1}); Pt (mg P L^{-1}); AB (meq L^{-1}). En la Tabla 5-1 se presentan los valores medios y desviaciones está

Tabla 5-1 Resultados medios y desviación estándar de los sustratos

	SUERO	FLTFC
ST (g L^{-1})	55,1±1,9	10,4±1,5
SV(g L^{-1})	47,8±1,7	5,5±1,6
DQO(g L^{-1})	57,5±1,8	9,0±2,1
DQO_{AGV}(mg L^{-1})	0	5,9±1,6
N-NKT(mg N L^{-1})	1120±270	1360±180
Pt(mg P L^{-1})	203±14	34±13
AB($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	0	1050±8

5.3 INÓCULO

El reactor UASB se inóculo con 5 kg de biomasa recogido de un reactor UASB piloto que había estado procesando la FLTFC de estiércol de ganado vacuno lechero a 35°C . Este inóculo del reactor UASB piloto se había obtenido a partir de la FLT digerida en reactor CSTR piloto mediante separación centrífuga decantada, como ha sido explicado anteriormente .La fracción sólida separada FSTFC fue utilizada como inóculo. Este inóculo sembrado en el reactor UASB utilizado en esta experimentación tenía una concentración de 43,1 g SSV kg^{-1} .

5.4 FASE DE ARRANQUE

La puesta en marcha de un reactor UASB es un proceso complicado que requiere la aclimatación y el crecimiento del lecho de los lodos. En este trabajo, la puesta en marcha fue fácil debido a que el UASB fue inoculado con biomasa de otro UASB que había estado operando con un FLTFC. El reactor se llenó con 5.000 g de inóculo, 215,5 g $SSV_{inóculo}$ y 6 L de una mezcla inicial de alimentación que contenía 90 % FLTFC y 10 % suero.

Posteriormente se operó en discontinuo hasta que cesó la producción de biogás y los AGVs se eliminaron completamente en la fase líquida.

Fue entonces cuando se dio por finalizada la fase de arranque y se comenzó a operar en continuo en el reactor alimentando en una primera fase con 10% de suero en la mezcla de alimentación a una TRH de 2,2 días.

5.5 MODO DE OPERACIÓN

El UASB se alimentó en modo operación en continuo. El TRH se calculó para el reactor UASB dividiendo el volumen de operación del reactor UASB por el caudal del afluente. Ambos sustratos se mezclaron y se introdujeron en el reactor mediante una bomba peristáltica. La duración del experimento en el UASB fue de 210 días y se dividió en dos etapas.

En una primera etapa se estudió el efecto de la relación suero FLTFC en el rendimiento del proceso en la eliminación de materia orgánica y en la producción de biogás.

Las relaciones suero/FLTFC de la alimentación se cambiaron después de 9-11 días (dependiendo del TRH) de operación con las mismas condiciones en la corriente de carga.

Para cada condición de operación, se recogieron muestras del afluente y del efluente y sus características se determinaron durante los cinco días después de haber alcanzado las condiciones estacionarias.

El estado estacionario se consideró alcanzado cuando las condiciones de operación se mantuvieron durante tres TRH y el reactor mostró estabilidad. El afluente, efluente y muestras de biogás fueron analizadas inmediatamente después del muestreo.

Después de este período, se realizó una segunda etapa de experimentación, en la que la relación de suero en la alimentación se fijó en 60 % y la TRH se fue reduciendo progresivamente a partir de 2,2 días para comprobar los límites en términos de la TRH y la velocidad de carga orgánica (VCO). Durante la segunda etapa, se mantuvo el flujo de recirculación de manera que la relación de alimentación con respecto a la recirculación se fue reduciendo gradualmente.

5.6 OPERACIÓN A TRH 2,2, días

Basado en experiencias anteriores no publicados con suero diluido, durante esta primera etapa de experimentación, la TRH del reactor UASB se fijó a 2,2 días. A partir de una relación de mezcla de sustrato suero/FLTFC de 10/90, la fracción de suero se fue aumentando progresivamente en 5 % hasta alcanzar el 55 %. Desde el 55 %, la fracción de suero se incrementó en un 10 % hasta que se alcanzaron los límites del reactor en términos de relación de suero del 85%. El funcionamiento a esta TRH constante de 2,2 días duró 140 días. La relación del caudal de recirculación al de alimentación fue de 3:1 durante esta primera etapa.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 5-2 y 5-3.

Tabla 5-2 Parámetros medios afluente y efluente para diferentes relaciones suero/FLTFC y TRH 2,2 días

Relación suero/FLTFC	10/90	15/85	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50	55/45	65/35	75/25	85/15
Afluente													
pH	6,1±0,2	6,27±0,11	6,24±0,15	6,25±0,35	5,89±0,26	6,40±0,13	6,44±0,10	6,66±0,25	6,34±0,37	6,11±0,12	6,11±0,15	6,03±0,12	6,07±0,13
DQO _T (g L ⁻¹)	14,7±2,4	17,9±2,0	17,4±2,4	19,4±0,4	23,9±1,5	26,3±1,8	28,6±0,8	32,0±2,1	31,0±2,9	34,2±3,1	38,1±3,1	42,0±2,9	45,4±3,7
DQOs (g L ⁻¹)	14,0±2,2	16,1±1,2	16,4±2,1	18,3±0,5	22,3±2,0	24,9±1,7	26,9±0,6	29,5±1,7	29,9±2,6	32,3±2,2	36,9±2,0	41,3±2,2	42,3±1,2
DQOf (g L ⁻¹)	13,5±2,2	15,7±1,2	15,6±2,0	16,9±1,2	21,7±1,8	24,0±1,7	26,2±1,0	28,4±1,7	29,5±2,4	31,0±2,7	34,3±0,4	39,2±2,5	40,2±1,3
DQO _(A₆₅₀) (mg L ⁻¹)	6230±1147	8059±1071	4642±202	4396±351	3962±250	3617±416	3093±594	3511±475	2890±440	2532±468	1935±81	1441±85	922±79
AB(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	719±168	85±38	559±238	414±379	0±0	60±75	159±113	969±569	250±345	0±0	103±109	63±67	43±52
AV(mg HAC L ⁻¹)	6249±780	5382±636	4588±130	5488±954	6258±1154	4438±113	4184±271	4550±450	4814±407	5051±318	4356±469	3340±49	2939±151
AB/AT	0,10±0,03	0,14±0,01	0,11±0,04	0,07±0,07	0±0	0,01±0,02	0,04±0,03	0,17±0,10	0,05±0,07	0±0	0,02±0,02	0,02±0,02	0,01±0,02
ST(g L ⁻¹)	15,0±0,3	17,3±0,8	18,3±0,4	21,0±0,4	22,8±0,8	25,8±1,7	27,4±0,9	30,3±0,9	31,3±1,2	33,0±2,2	38,2±1,6	42,5±0,8	47,3±1,1
SV(g L ⁻¹)	9,24±0,2	11,7±0,9	12,7±0,4	15,3±0,3	17,1±0,9	20,7±2,7	22,1±1,1	24,4±0,7	25,4±1,0	27,5±2,2	32,3±1,7	36,8±0,8	41,6±1,0
SV/ST	0,62±0	0,68±0,02	0,69±0,01	0,77±0,06	0,75±0,01	0,80±0,05	0,81±0,02	0,81±0	0,81±0	0,83±0,01	0,85±0,01	0,87±0	0,88±0
Efluente													
pH	7,8±0,22	8,08±0,19	8,18±0,03	8,00±0,26	7,82±0,25	8,11±0,09	7,83±0,49	8,10±0,13	8,07±0,17	8,05±0,06	7,94±0,16	7,90±0,21	7,60±0,17
DQO _T (g L ⁻¹)	1,29±0,4	0,876±0,2	0,887±0,3	0,865±0,1	0,110±0,1	0,993±0,1	0,949±0,04	1,46±0,08	1,36±0,17	1,17±0,16	0,980±0,2	1,09±0,2	2,35±1,8
DQOs (g L ⁻¹)	1,12±0,3	0,653±0,3	0,758±0,3	0,695±0,08	0,919±0,1	0,822±0,1	0,803±0,06	1,28±0,1	1,25±0,2	1,03±0,1	0,761±0,2	0,851±0,2	1,65±1,5
DQOf (g L ⁻¹)	0,905±0,2	0,575±0,2	0,542±0,3	0,412±0,2	0,684±0,1	0,659±0,1	0,615±0,06	1,06±0,2	0,999±0,2	0,682±0,1	0,503±0,2	0,645±0,2	1,33±1,3
DQO _(A₆₅₀) (mg L ⁻¹)	15±20	21±34	37±42	16±19	32±36	31±32	67±38	44±37	39±63	38±15	67±58	46±21	758±1150
AB(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	9460±279	8507±854	8129±338	8189±270	7475±521	7418±314	7355±437	8833±737	9486±698	9328±589	8129±1503	7348±349	7227±918
AV(mg HAC L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	354±613
AB/AT	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	1,00±0	0,95±0,08
ST(g L ⁻¹)	6,36±1,1	6,98±0,3	6,44±0,6	6,8±0,4	6,50±0,3	6,60±0,2	6,46±0,2	6,72±0,3	6,99±0,2	6,43±0,1	6,66±0,2	6,59±0,2	7,36±1,0
SV(g L ⁻¹)	1,70±0,3	1,75±0,3	1,45±0,3	1,7±0,2	1,40±0,2	1,64±0,2	1,47±0,1	1,60±0,1	1,92±0,3	1,66±0,2	1,53±0,1	1,52±0,1	1,94±0,7
SV/ST	0,27±0,03	0,25±0,04	0,23±0,04	0,28±0,07	0,22±0,02	0,25±0,02	0,23±0,02	0,24±0	0,27±0,04	0,26±0,03	0,23±0,01	0,23±0,01	0,26±0,05

Tabla 5-3 Velocidad de carga orgánica (VCO) y producción volumétrica de metano para todas las relaciones suero/FLTC en la alimentación

	10/90	15/85	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50	55/45	65/35	75/25	85/15
TRH	2,17	2,16	2,13	2,15	2,16	2,12	2,17	2,17	2,05	2,17	2,20	2,17	2,17
VCO	6,77±1,1	8,30±0,9	8,16±1,0	9,06±0,2	11,1±0,7	12,4±1,2	13,2±0,4	14,8±1,0	15,2±1,5	15,8±1,5	17,3±1,5	19,4±1,4	20,9±1,7
VCO eliminada	6,17±1,0	7,90±0,8	7,74±1,1	8,65±0,1	10,5±0,7	11,9±1,2	12,8±0,4	14,1±1,0	14,5±1,4	15,3±1,4	16,9±1,5	18,9±1,4	19,9±2,1
% Dep.DQO	91,2±2,2	95,2±1,0	94,8±2,3	95,5±0,7	95,4±0,5	96,2±0,6	96,7±0,2	95,4±0,3	95,6±0,5	96,6±0,5	97,4±0,6	97,4±0,6	94,7±4,1
% Dep.DQOs	92,0±2,1	96,0±1,6	95,3±1,9	96,2±0,4	95,9±0,5	96,7±0,5	97,0±0,2	95,6±0,5	95,8±0,7	96,8±0,3	97,9±0,7	97,9±0,5	96,1±3,4
% Dep.DQOf	93,3±1,5	96,3±1,4	96,4±2,3	97,6±1,0	96,9±0,4	97,2±0,6	97,6±0,2	96,2±0,8	96,6±0,7	97,8±0,5	98,5±0,5	98,4±0,4	96,7±3,2
% Dep SV	81,6±3,3	85,1±1,6	88,6±2,4	88,9±1,4	91,8±1,1	92,1±0,9	93,4±0,5	93,4±0,4	92,5±1,1	94,0±0,6	95,3±0,3	96,8±0,5	95,4±1,5
m³CH₄ Kg⁻¹ DQOeli	0,342±0,07	0,358±0,08	0,352±0,07	0,347±0,03	0,351±0,04	0,349±0,03	0,357±0,02	0,345±0,03	0,343±0,03	0,353±0,06	0,344±0,03	0,342±0,09	0,355±0,05
m³CH₄ Kg⁻¹ SVeli	0,594±0,07	0,605±0,10	0,505±0,03	0,475±0,13	0,510±0,06	0,467±0,06	0,478±0,05	0,460±0,03	0,432±0,03	0,450±0,06	0,413±0,04	0,393±0,01	0,382±0,02
m³CH₄ Kg⁻¹ DQO	0,311±0,06	0,341±0,07	0,333±0,06	0,331±0,02	0,335±0,04	0,336±0,03	0,345±0,02	0,330±0,03	0,328±0,02	0,341±0,05	0,335±0,03	0,333±0,08	0,336±0,03
m³CH₄ Kg⁻¹ SV	0,483±0,04	0,516±0,09	0,447±0,02	0,422±0,11	0,468±0,06	0,429±0,05	0,446±0,04	0,430±0,03	0,399±0,03	0,423±0,05	0,394±0,04	0,376±0,06	0,364±0,01
m³CH₄ m⁻³ d⁻¹	2,06±0,18	2,79±0,44	2,67±0,16	3,00±0,21	3,69±0,32	4,14±0,21	4,55±0,28	4,85±0,40	4,96±0,26	5,33±0,37	5,78±0,39	6,39±1,12	6,99±0,17
Vbiogás(L)	38,1±15,8	53,6±17,3	64,0±14,4	74,5±20,1	87,1±17,2	105,1±21,5	119,0±25,1	129,2±29,8	122,0±26,9	143,8±32,0	107,4±35,7	179,6±30,9	195,7±54,2
%CH₄	70,1±0,4	66,1±1,1	64,9±0,5	63,2±0,9	60,5±1,0	61,3±3,5	59,5±1,0	58,5±3,2	58,2±0,2	57,7±2,2	57,8±2,8	53,1±3,1	53,0±1,1

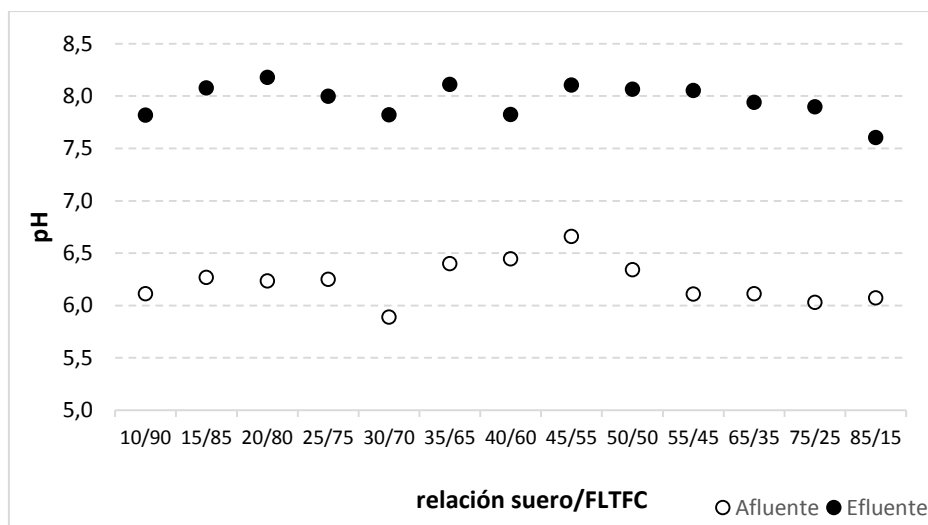


Figura 5:3 pH del afluente y efluente resultante para las distintas relaciones suero/FLTFC de la alimentación.

En la Figura 5:3 se presenta la evolución de los valores medios del pH. El pH en el afluente se mantuvo entre 5,9 y 6,6, teniendo un valor mínimo la mezcla con la relación de suero/FLTFC de 30/70 ($5,9 \pm 0,3$) y un máximo para la mezcla con relación de suero/FLTFC de 45/55 ($6,6 \pm 0,30$).

Los valores de pH del efluente variaron entre 8,2 y 7,8, pero fueron descendiendo por los mayores porcentajes de suero en la alimentación siendo el valor mínimo de pH 7,6 para la relación de suero/FLTFC de 85/15.

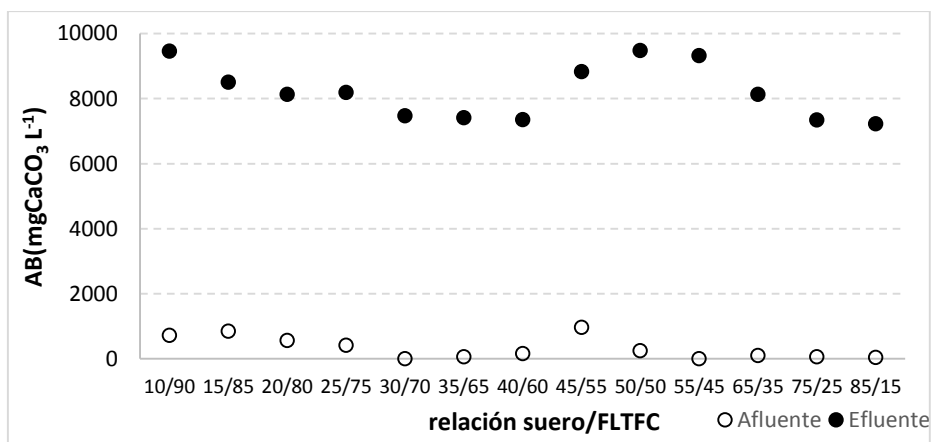


Figura 5:4 AB (mg CaCO₃ L⁻¹) en el afluyente y el efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación

La alcalinidad debida al bicarbonato en el afluyente fue baja, llegando incluso a valores cercanos a 0. Este hecho puede dar lugar a problemas de baja alcalinidad en el sistema, lo cual es necesario evitar ya que valores más bajos de 1000 mg CaCO₃ L⁻¹ pueden inhibir el proceso debido a la acidificación y caída del pH. Este posible problema se solucionó con la recirculación del efluente al reactor, consiguiendo valores de AB en el efluente, entre 7250 mg CaCO₃ L⁻¹ y 9450 mg CaCO₃ L⁻¹.

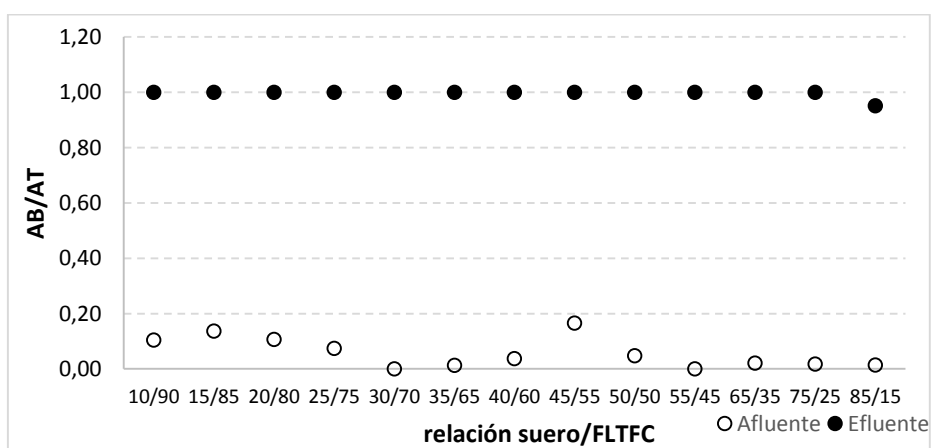


Figura 5:5 Relación AB/AT en el afluyente y efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación

La alcalinidad volátil en el afluente fue elevada inicialmente, pero fue reduciéndose desde 6249 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para una relación de suero/FLTFC 10/90 a 2939 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para una relación de suero/FLTFC 85/15, debido a que al aumentar el porcentaje de suero, se diluye la carga orgánica aportada por el FLTFC, que era quien aportaba los AGVs

En el efluente se observó que esta alcalinidad era nula, dado que el sistema fue capaz de eliminar toda la materia orgánica alimentada hasta que aumentó a un valor de 354 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ cuando la relación suero/FLTFC fue de 85/15, al no poder eliminar toda la materia orgánica. Este comportamiento también puede ser debido a la disminución de la sedimentabilidad de los fangos del reactor por el elevado porcentaje de suero en la alimentación.

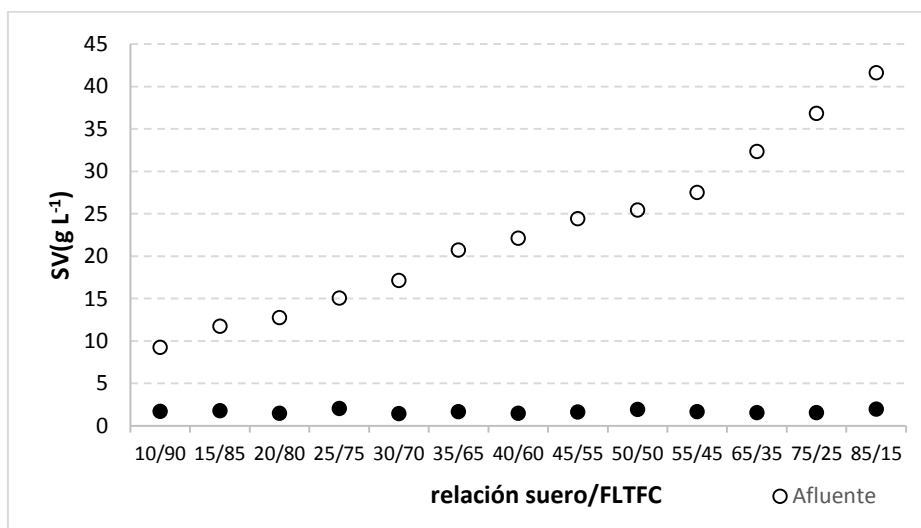


Figura 5:6 SV (g L^{-1}) en el afluente y el efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación

En la Figura 5:6 se observa que en el afluente los SV aumentaron de $9,2 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ para la relación de suero/FLTFC 10/90 en la alimentación hasta $41,6 \pm 1,0 \text{ g L}^{-1}$ para la relación de suero/FLTFC 85/15

Al aumentar la relación de suero/FLTFC en la mezcla aumentó el contenido en SV del afluente, excepto entre las relaciones de suero/FLTFC de 25/75 y 30/70. Este hecho tuvo que deberse a que el suero y el FLTFC tuvieron una mayor carga orgánica para la mezcla de relación de suero/FLTFC 25/75 ya que el contenido en SV para esta mezcla ($19,29 \text{ g SV L}^{-1}$) fue solo ligeramente inferior a la relación de suero/FLTFC de 35/65, igual a $20,7 \text{ g SV L}^{-1}$.

Los SV del efluente se mantuvieron en un rango entre 1,4 y $2,01 \text{ g L}^{-1}$.

Por otro lado se observa que el porcentaje de eliminación de SV, varió entre un valor mínimo de 81,6% para la primera condición (relación suero/FLTFC 10/90 y máximo de 96,8% para la relación de suero/FLTFC 75/25.. Este porcentaje se redujo a 95,4% cuando aumentó la relación de suero/FLTFC a 85/15

Cabe destacar que se obtuvieron los valores más bajos de porcentaje eliminado de SV en las condiciones con menor relación de suero/FLTFC, de 10/90 a 25/75.

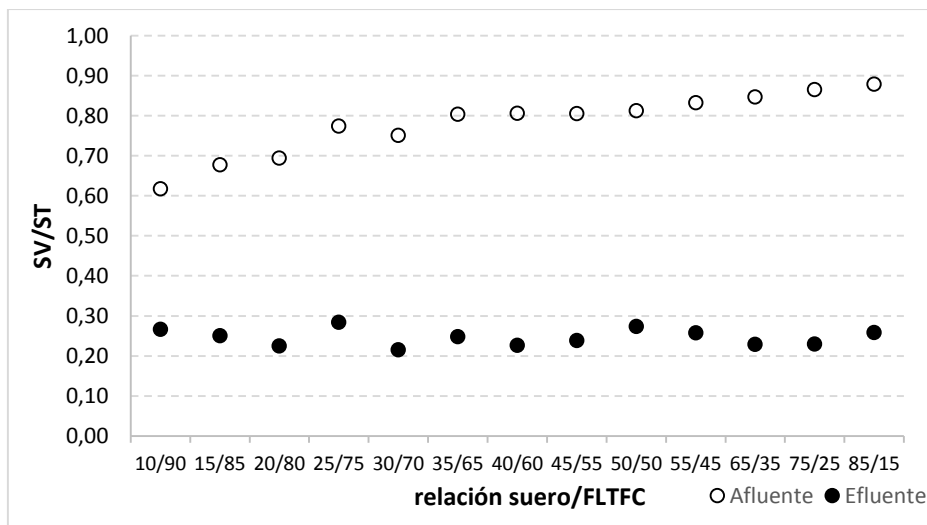


Figura 5:7 Relación SV/ST en el afluente y el efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación

En la Figura 5:7 se observa que la relación de SV/ST aumentó al hacerlo el porcentaje de suero en la alimentación, de $0,62 \pm 0,003$ para una relación de suero/FLTFC 10/90, hasta $0,88 \pm 0,005$ para una relación de suero/FLTFC 85/15.

La relación de SV/ST en el efluente se mantuvo en un rango entre 0,22 y 0,28, indicando que la mayor parte de los SV que eran biodegradables, habían sido eliminados.

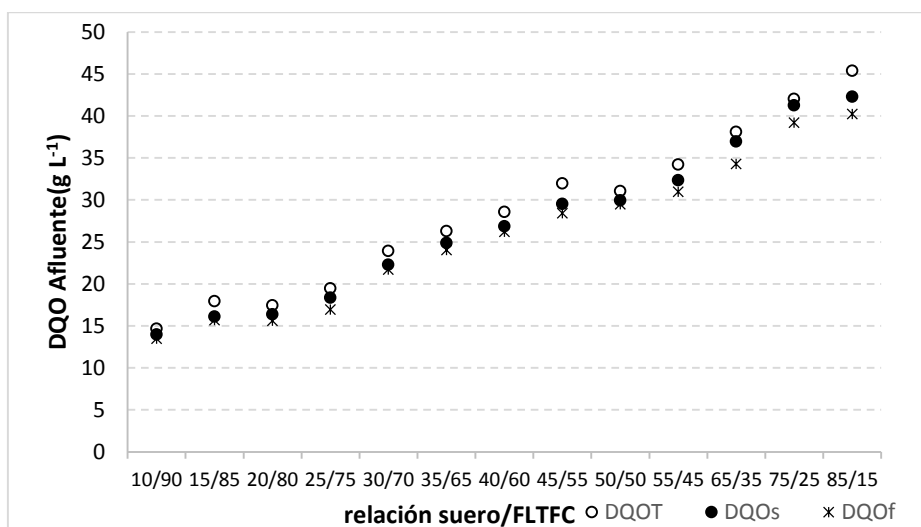


Figura 5:8 DQO total, sobrenadante y filtrada (g L^{-1}) del afluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación.

Como se observa en la Figura 5:8 la DQO_{total} en el afluente aumentó de $14,7 \pm 2,4 \text{ g L}^{-1}$ para un porcentaje de suero en la mezcla de alimentación de relación de suero/FLTFC de 10/90, hasta $45,4 \pm 3,7 \text{ g L}^{-1}$ para una relación de suero/FLTFC de 85/15. La $DQO_{\text{sobrenadante}}$ también aumentó de $14,0 \pm 2,16 \text{ g L}^{-1}$ para un porcentaje de suero en la mezcla de alimentación de 10%, hasta $42,3 \pm 1,18 \text{ g L}^{-1}$ para un porcentaje de suero del 85%. Como se observa en la Figura 5:3 la DQO_{filtrada} en el afluente aumentó de $13,5 \pm 2,18$

g L^{-1} para un porcentaje de suero en la mezcla de alimentación de 10%, hasta $40,2 \pm 1,34 \text{ g L}^{-1}$ para un porcentaje de suero del 85%.

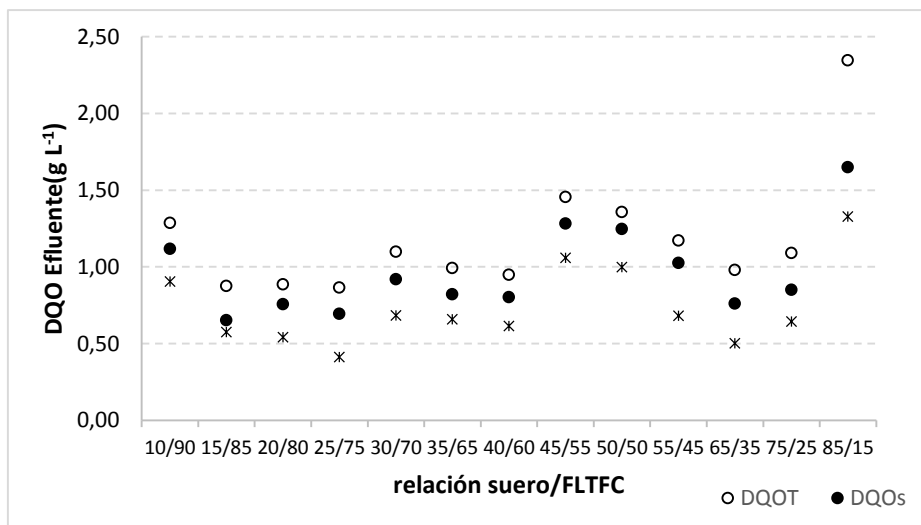


Figura 5:9 DQO total, sobrenadante y filtrada (g L^{-1}) del efluente para las distintas relaciones suero/FLTFC en la alimentación

La DQO_{total} del efluente se mantuvo en un rango entre 0,9 y $1,5 \text{ g L}^{-1}$ excepto en la última condición que ascendió a $2,3 \pm 1,8 \text{ g L}^{-1}$. La DQO_{sobrenadante} del efluente se mantuvo en un rango entre 0,6 y $1,28 \text{ g L}^{-1}$ excepto en la última condición que ascendió a $1,65 \pm 1,48 \text{ g L}^{-1}$. La DQO_{filtrada} del efluente se mantuvo en un rango entre 0,4 y $1,0 \text{ g L}^{-1}$ excepto en la última condición que ascendió a $1,33 \pm 1,26 \text{ g L}^{-1}$.

Como se observa en la Tabla 5-3 los porcentajes de eliminación de DQO_{total} fueron más altos del 94%. Únicamente cuando el reactor operó con una alimentación de relación de suero/FLTFC de 10/90 el porcentaje de eliminación de DQO_{total} fue menor, de 91,2%.

Esto pudo ser debido a la más baja biodegradabilidad de la mezcla, menor porcentaje de suero en la alimentación y a que fue la primera condición tras la fase de arranque del reactor.

Por otro lado el mayor porcentaje de eliminación de DQO_{total} , con un valor de 97,4% se observó para las relaciones de suero/FLTFC de 65/35 y 75/25 en la alimentación, debido a la más alta biodegradabilidad de la mezcla para ninguna de las relaciones de suero/FLTFC anteriores y habiendo sido 46 mgL^{-1} para la relación de suero/FLTFC de 75/25.

Como se observa en la Tabla 5-3 los porcentajes de eliminación de $DQO_{sobrenadante}$ fueron más altos que un 95%. Únicamente cuando el reactor operó con una relación de suero/FLTFC en la alimentación el porcentaje de eliminación de $DQO_{sobrenadante}$ fue menor, de 92,0%, tal y como sucediera para la DQO_{total} .

Por otro lado el mayor porcentaje de eliminación de $DQO_{sobrenadante}$, en un valor de 97,9% se observó para 65 y 75% de suero en la alimentación, debido a la más alta biodegradabilidad de la mezcla. De nuevo cuando aumentó el % de suero al 85% la eficacia del sistema decreció hasta un valor de 96,1%.

Como se observa en la Tabla 5-4 los porcentajes de eliminación de $DQO_{filtrada}$ fueron siempre mayores del 96%. Únicamente cuando el reactor operó tratando una mezcla con una relación de suero/FLTFC 10/90 el porcentaje de eliminación de $DQO_{filtrada}$ fue menor, 93,3%, confirmando la tendencia que ya se explicó para la DQO_{total} y $DQO_{sobrenadante}$.

Los mayores porcentajes de eliminación de $DQO_{filtrada}$, con un valor de 98,5 y 98,4% se observaron para las relaciones de suero/FLTFC de 65/35 y 75/25 en la alimentación, respectivamente. Este hecho fue debido a la más alta biodegradabilidad de estas mezclas. Para la última condición, relación de suero/FLTFC de 85/15, este valor descendió a 96,7%.

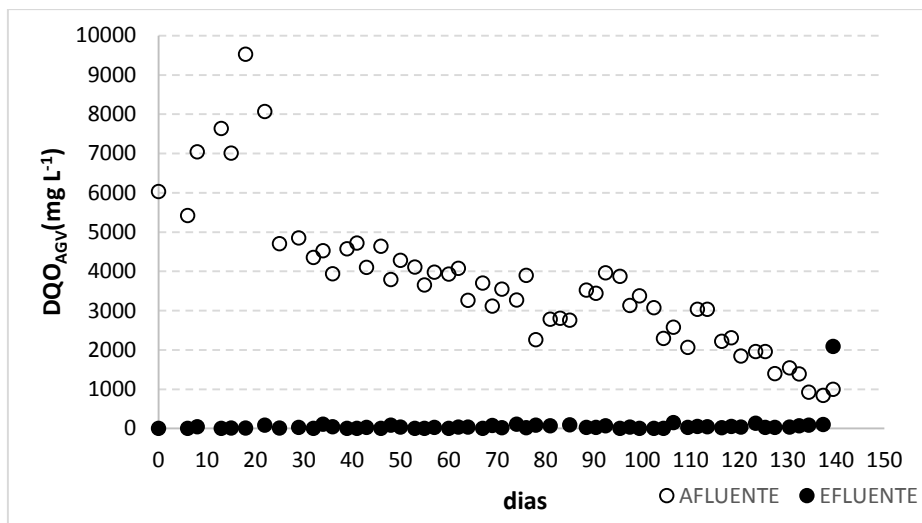


Figura 5:10 Concentración de DQO_{AGV} ($mg\ L^{-1}$) en el afluente y efluente durante los días de operación para $TRH=2,2$ días.

Como se observa en la Figura 5:10 la DQO_{AGV} se fue reduciendo a medida que aumenta el porcentaje de suero en la mezcla, ya que fue disminuyendo la carga orgánica aportada por la FLTFC.

El sistema no presentó acumulación de AGVs en el efluente, siendo su valor inferior a $70\ mg\ L^{-1}$.

Cuando aumentó el % de suero al 85% la eficacia del sistema decreció, disminuyendo el % de eliminación de DQO y apareciendo niveles de AGV ($758\ mg\ L^{-1}$) en el efluente. Los niveles de AGV en el efluente no habían alcanzado los $70\ mg\ L^{-1}$. El rendimiento del sistema disminuyó cuando la alimentación tuvo una relación de suero/FLTFC 85/15, ya que la concentración de AGV en el efluente ascendió a 758 ppm, habiendo sido la concentración en la alimentación de $922\ mg\ L^{-1}$.

El sistema fue capaz de operar durante algunos días, pero cuando se alcanzó el estado estacionario, la eficiencia UASB comenzó a disminuir debido al lavado de la biomasa. De hecho, después de tres días de recogida de datos cuando se operaba con una relación de suero/FLTFC de 85/15 en la

mezcla, se observó la formación de la capa de espuma crítica y de flotación de la biomasa. El colector de gas y la descarga de efluentes fueron bloqueados por la espuma y sólidos y la operación se detuvo. Este bloqueo es la razón de la alta desviación estándar de los parámetros del efluente para esta condición.

A continuación se muestra la concentración de los ácidos grasos volátiles, desde el ácido acético al hexanoico tanto del afluente como del efluente del reactor para todas las condiciones de operación estudiadas.

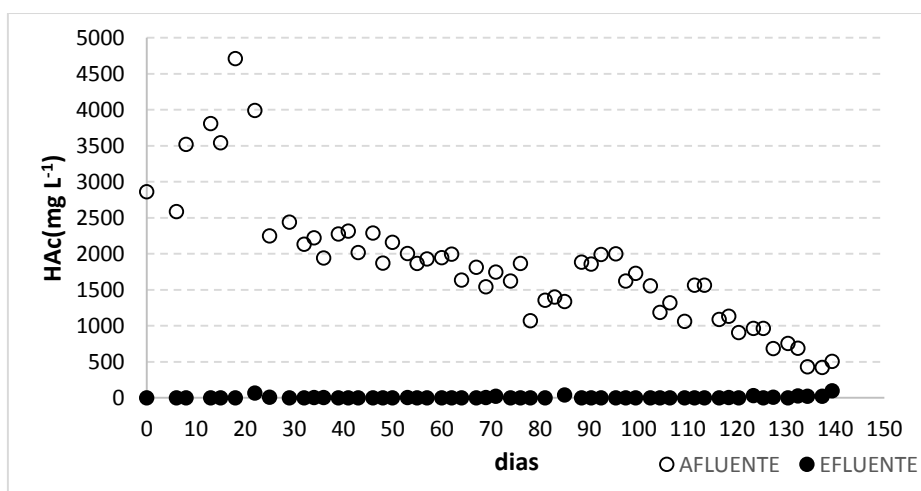


Figura 5:11 Concentración de HAc (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

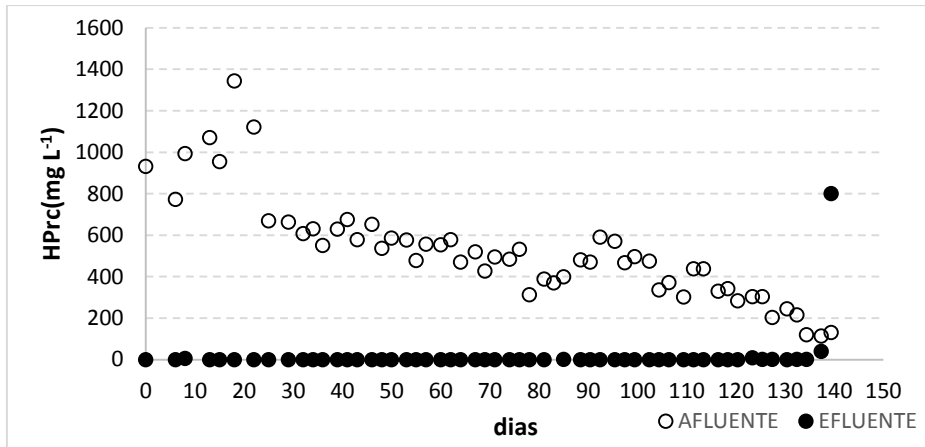


Figura 5:12 Concentración de HPr (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

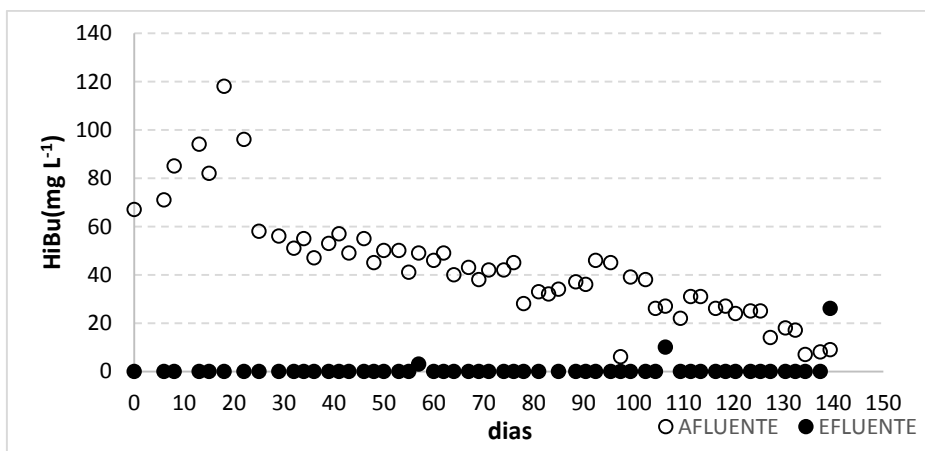


Figura 5:13 Concentración de HiBu (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

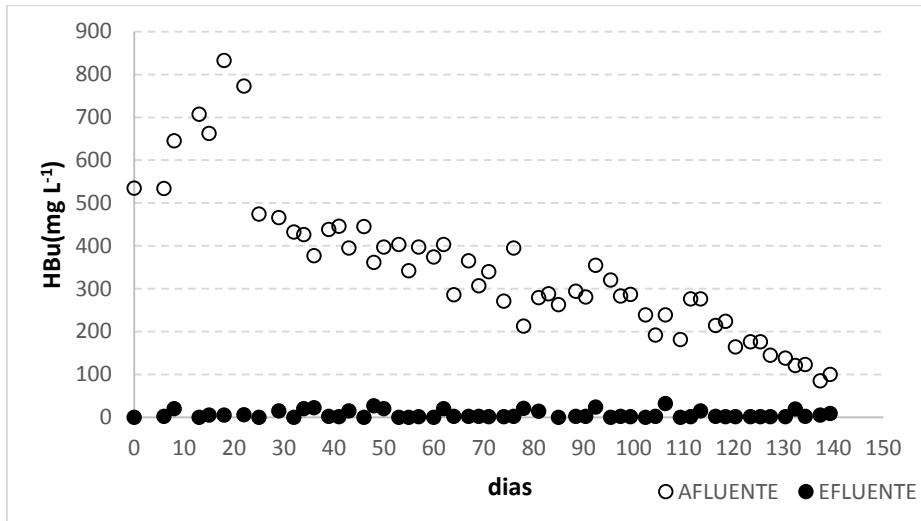


Figura 5:14 Concentración de HBu (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

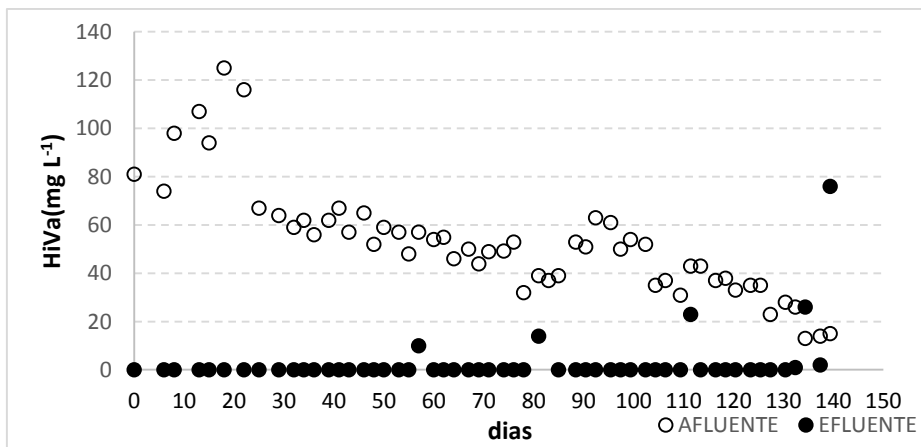


Figura 5:15 Concentración de HiVa (mg L⁻¹) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

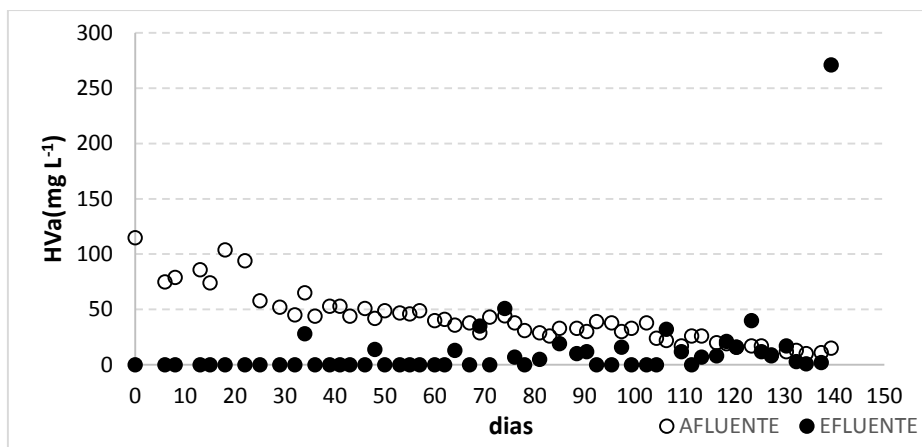


Figura 5:16 Concentración de HVa (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

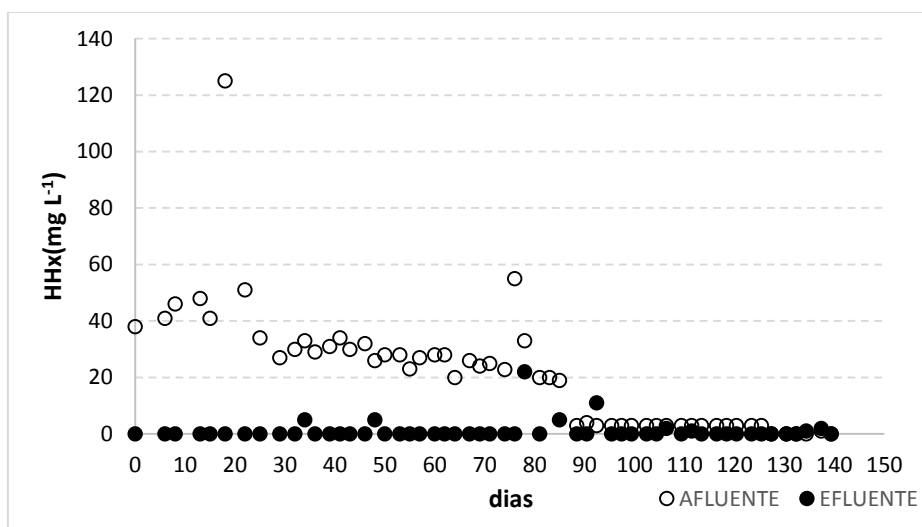


Figura 5:17 Concentración de HHx (mg L^{-1}) en el afluente y efluente durante los días de operación para TRH=2,2 días.

Observando las Figuras 5:11-17 se llega a la conclusión de que todos los ácidos grasos volátiles mantuvieron la misma tendencia, pero se observa que en el efluente la DQO_{AGV} aumentó en la última condición debido a la incremento de la concentración de HPr, HiBu, HiVa y HVa..

La concentración de HPr pasa a ser mayor en el efluente que en el afluente, alcanzando un valor de 280 mg L^{-1} , lo cual es señal de comienzo de inestabilidad en el proceso. Esto es debido a que los microorganismos tienen menor afinidad por este ácido como demuestra su K_s . Esta tasa de crecimiento es de 60 mgDQO L^{-1} frente al 13 que es la del butírico, por ejemplo.

A lo largo de toda esta fase de operación de TRH constante de 2,2 días se observó que a medida que se incrementaba el contenido en suero en la alimentación, la DQO en el afluente aplicado al UASB también creció. Únicamente se rompió esta tendencia cuando se pasó de relación suero/FLTFC de 15/85 a 20/80 y de 45/55 a 50/50, cuando la DQO de la mezcla disminuyó. Se debe tener en cuenta que las características del FLTFC y del suero no fueron constantes y por ello el DQO disminuyó a pesar del aumento en el porcentaje de suero. Además, mientras que la biodegradabilidad anaerobia del suero es prácticamente del 100 %, una pequeña parte del FLTFC es recalcitrante. Por esta razón, un mayor contenido de suero en la alimentación condujo a mayor biodegradabilidad de la mezcla.

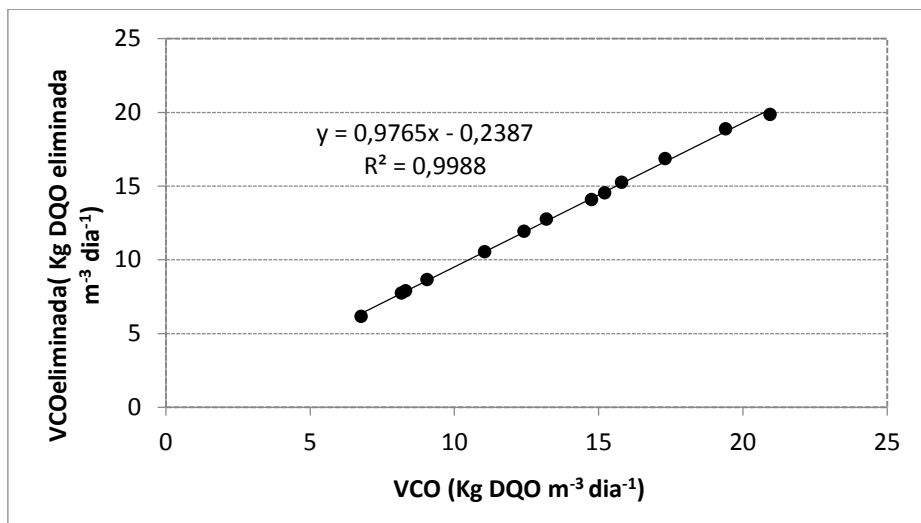


Figura 5:18 Correlación mostrada de la VCO con respecto a la VCO eliminada para TRH= 2,2 días

Como se observa en la Figura 5:18, a pesar del descenso en el porcentaje de DQO_{eliminada} detectado con la relación de suero/FLTFC 85/15 en la alimentación, la VCO eliminada aumentó para esta relación y mostró una fuerte correlación con la velocidad de carga orgánica aplicada para todas las condiciones estudiadas.

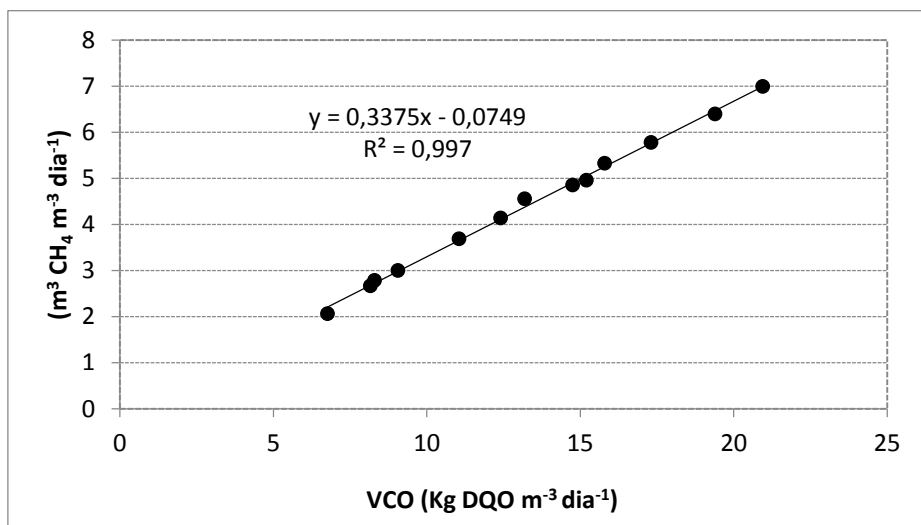


Figura 5:19 Producción volumétrica de CH₄ con respecto a la VCO para TRH= 2,2 días

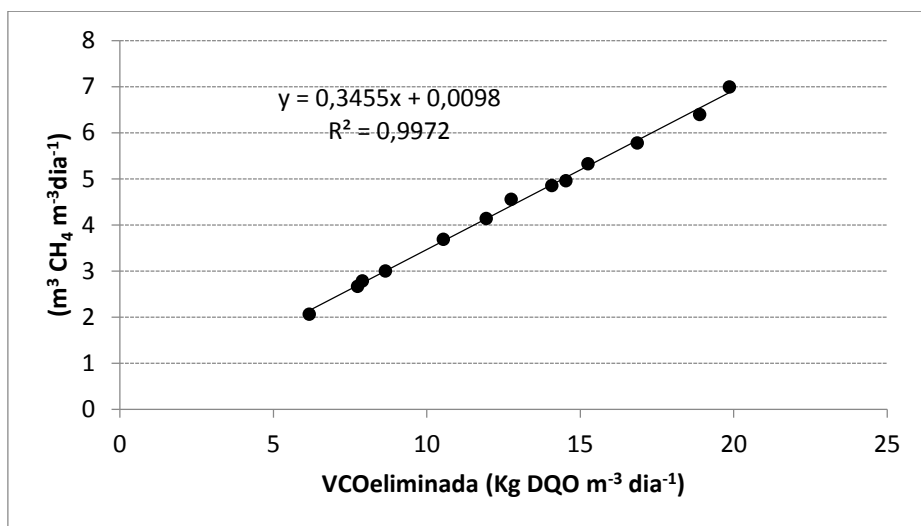


Figura 5:20 Producción volumétrica de CH_4 con respecto a la VCO eliminada para $\text{TRH}=2,2$ días.

La producción volumétrica de metano mantuvo una fuerte correlación con la velocidad de carga orgánica como se observa en las Figuras 5:19 y 5:20. Cuando la alimentación mantuvo una relación de suero/FLTFC de 10/90, el rendimiento en producción volumétrica de metano del UASB alcanzó un valor de $2,1 \pm 0,2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$. Este valor se incrementó progresivamente a medida que aumentaba la relación en volumen de suero/FLTFC, alcanzando un valor máximo de $7,0 \pm 0,2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ para la alimentación con una relación de suero/FLTFC 85/15.

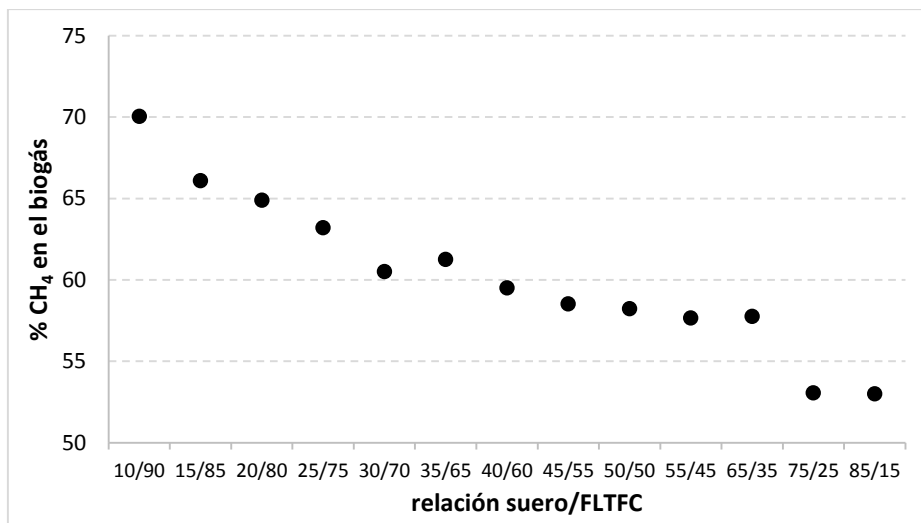


Figura 5:21 % de CH₄ en el biogás producido en el UASB para todas las relaciones suero/FLTFC en la alimentación

Como se observa en la Figura 5:21 el contenido en CH₄ del biogás producido disminuyó a medida que se incrementaba el porcentaje de suero en la mezcla. Cuando el UASB trabajó bajo la primera condición de 10% de suero, el porcentaje de CH₄ en el biogás fue de $70,1 \pm 0,3\%$. Sin embargo para la última condición, 85% de suero en la alimentación, el contenido de CH₄ en el biogás se redujo a $53,0 \pm 1,1\%$.

Estos resultados se pueden justificar por dos razones: La velocidad de carga orgánica y la diferencia en la composición en materia orgánica del suero y el FLTFC. Por un lado, los aumentos en la VCO producen más dióxido de carbono por unidad de volumen de la fase líquida, y puede saturar la fase líquida con CO₂. Como resultado, una porción superior del CO₂ producido se libera a la fase gas, reduciendo el porcentaje de CH₄ en el biogás. Por otro lado, mientras que más del 50 % de la DQO en el FLTFC era debido a AGVs, no se observó la presencia de AGVs en el suero. Los compuestos orgánicos en el suero se encuentran en forma de hidratos de carbono, proteínas que deben ser procesados por diversos grupos de microorganismos acidogénicos, y, como consecuencia, una mayor relación

de suero / FLTFC en la alimentación resultó en un mayor contenido de CO_2 en el biogás producido.

5.7 OPERACIÓN A RELACIÓN DE SUERO/FLTFC CONSTANTE DEL 60% y DISMINUCIÓN DEL TRH

Después de haber alcanzado el límite de operación en el porcentaje de suero en la alimentación a un TRH constante de 2,2 días, se investigó el límite en la VCO. El UASB fue alimentado con una mezcla constante, consistente en un 60% de suero y un 40% de FLTFC. La operación comenzó con un TRH inicial de 2,2 días. El TRH fue reduciéndose gradualmente hasta que se observó una caída en el porcentaje de DQO eliminada. Los TRH aplicados fueron 2,20; 1,80; 1,65; 1,30 y 1,18 días. En este caso, ya que las características de alimentación fueron similares, la disminución del TRH implicó aumentos en la velocidad de carga orgánica (VCO). Las características de los afluentes y efluentes UASB durante esta etapa se presentan en la Tabla 5-4.

Tabla 5-4 *Parámetros medios de afluente y efluente del reactor UASB a una relación constante de Suero/FLTFC y un TRH decreciente*

TRH	2,17	1,87	1,63	1,44	1,3	1,18
Afluente						
pH	6,3±0,1	6,45±0,1	6,53±0,14	6,54±0,2	5,88±0,3	6,47±0,20
DQO _T (g L ⁻¹)	35,3±0,5	35,3±2,2	38,7±0,7	37,6±3,7	37,3±0,9	36,0±1,2
DQOs (g L ⁻¹)	33,3±1,3	35,1±1,8	37,1±1,1	35,1±3,4	34,7±2,3	34,9±2,4
DQOf (g L ⁻¹)	30,7±0,9	32,4±1,1	34,3±2,1	32,1±3,8	33,7±2,0	33,0±3,3
DQO _(AGV) (mg L ⁻¹)	2728±142	2388±480	3248±0,8	3160±198	2876±130	2215±353
AB(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	508±23	431±76	821±759	561±136	248±267	630±136
AV(mg HAc L ⁻¹)	3878±82	3863±172	4015±560	4098±99	5097±777	3615±209
AB/AT	0,12±0	0,10±0,02	0,17±0,15	0,12±0,03	0,05±0,06	0,15±0,03
ST(g L ⁻¹)	34,75±0,21	36,71±0,24	37,41±0,11	37,67±1,52	35,02±1,55	35,77±1,5
SV(g L ⁻¹)	27,82±2,45	29,41±0,94	30,52±2,02	31,82±1,28	29,31±1,38	30,27±1,39
SV/ST	0,80±0,07	0,80±0,03	0,82±0,06	0,84±0	0,84±0	0,85±0
Efluente						
pH	7,9±0,1	7,70±0,3	7,80±0,14	7,84±0,2	8,10±0,2	7,65±0,2
DQO _T (g L ⁻¹)	1,46±0,2	2,24±0,4	2,10±0,7	1,71±3,7	1,84±0,4	4,18±1,7
DQOs (g L ⁻¹)	1,24±0,2	1,84±0,3	1,89±1,1	1,48±3,3	1,54±0,3	3,74±1,8
DQOf (g L ⁻¹)	0,967±0,2	1,46±0,2	1,52±2,1	1,06±3,8	1,20±0,3	3,33±1,7
DQO _(AGV) (mg L ⁻¹)	74±12	105±80	336±758	94±198	291±396	1892±1299
AB(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	8414±247	8635±959	8538±759	8519±136	8312±280	7850±2211
AV(mg HAc L ⁻¹)	0	224±239	27±560	21±99	0	572±990
AB/AT	1,00±0	0,97±0,03	1,00±0,15	0,33±0,03	1,00±0	0,92±0,14
ST(g L ⁻¹)	6,71±0,29	7,20±0,53	7,19±0,11	8,44±1,52	7,54±0,63	8,98±0,88
SV(g L ⁻¹)	1,72±0,36	1,98±0,40	2,22±2,02	2,76±1,28	2,40±0,62	3,49±0,66
SV/ST	0,25±0,04	0,27±0,03	0,31±0,06	0,32±0	0,31±0,06	0,39±0,04

Tabla 5-5 *Parámetros medios de VCO y producción volumétrica de CH₄ en el reactor UASB a una relación constante de Suero/FLTFC y un TRH decreciente*

TRH	2,17	1,79	1,67	1,44	1,30	1,18
VCO	16,3±0,2	19,8±2,6	23,3±2,3	26,0±2,5	28,7±0,7	30,5±1,1
VCO eliminada	15,6±0,3	18,6±2,7	22,0±2,0	24,8±2,8	27,2±0,8	26,9±2,3
% Dep.DQO	95,9±0,7	93,6±1,5	94,6±0,6	95,5±1,7	95,1±1,1	88,3±4,8
% Dep.DQOs	96,3±0,8	94,7±1,1	94,9±1,0	95,8±0,4	95,6±0,5	89,0±5,8
% Dep.DQOf	96,9±0,6	95,5±0,6	95,5±1,1	96,7±0,2	96,4±0,7	89,7±5,5
% Dep SV	93,8±2,1	93,3±1,4	92,7±1,0	91,4±3,6	91,8±2,3	88,4±2,7
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ DQOeli	0,357±0,06	0,354±0,05	0,359±0,01	0,349±0,05	0,349±0,03	0,348±0,03
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ SVeli	0,463±0,12	0,420±0,05	0,465±0,02	0,430±0,04	0,461±0,05	0,413±0,03
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ DQO	0,342±0,05	0,331±0,05	0,339±0,01	0,333±0,04	0,332±0,03	0,306±0,01
m ³ CH ₄ Kg ⁻¹ SV	0,434±0,10	0,392±0,05	0,431±0,02	0,393±0,03	0,423±0,04	0,364±0,02
m ³ CH ₄ m ⁻³ d ⁻¹	5,57±0,83	6,52±0,79	7,91±0,86	8,66±0,94	9,51±0,52	9,32±0,05
Vbiogás(L)	142,2±17	161,6±15,2	185,3±8,2	216,2±120,2	262,0±68	251,6±51,7
%CH ₄	58,2±2,3	59,9±3,1	55,4±4,6	52,8±1,8	55,1±2,8	55,9±2,2

Tal y como ya sucediera para TRH= 2,2 días a continuación se estudian la evolución de los parámetros operacionales importantes del proceso.

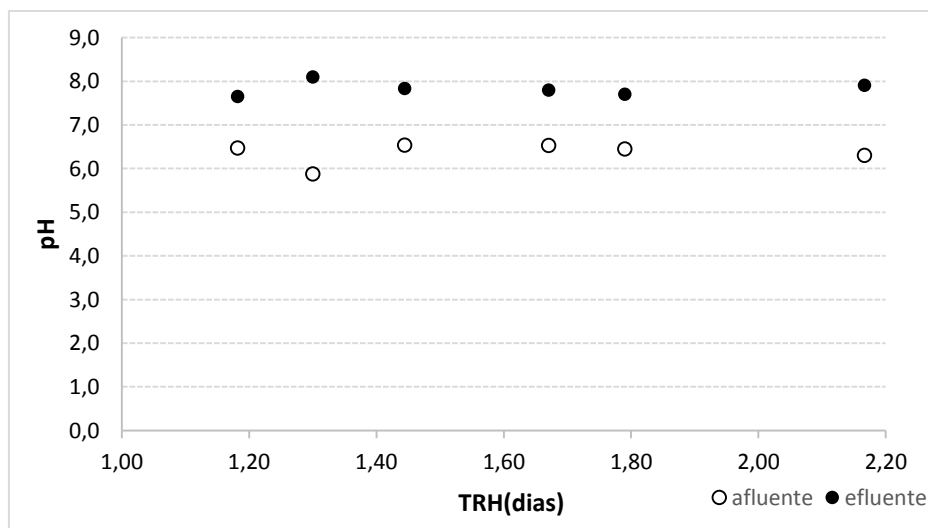


Figura 5:22 *pH del afluente y efluente resultante para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.*

Como se observa en la Figura 5:22, el pH del afluente apenas varió de 6,5. Únicamente este valor bajó en la mezcla para el TRH de 1,3 días, alcanzando un valor de $5,9 \pm 0,3$.

El pH del efluente se mantuvo siempre próximo a 8 a excepción del pH alcanzado a TRH = 1,3 días que subió hasta $8,1 \pm 0,2$.

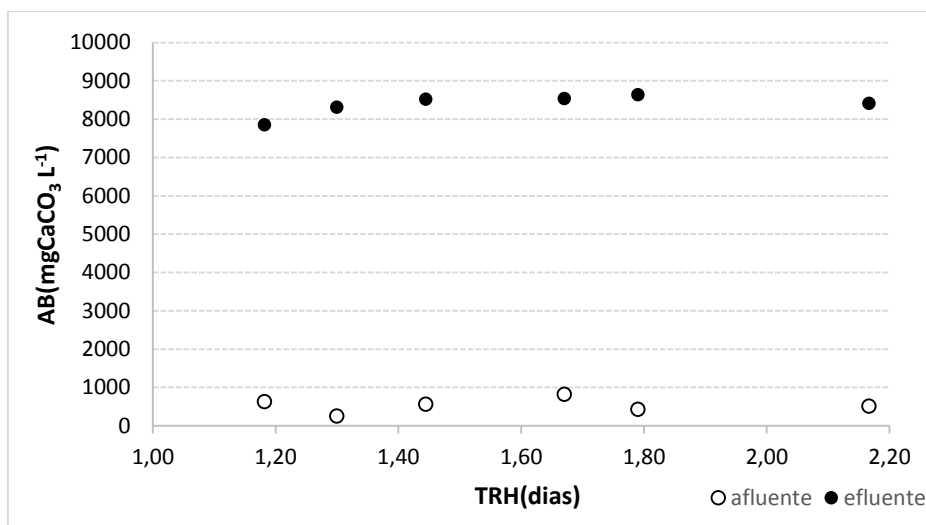


Figura 5:23 AB (mg CaCO₃ L⁻¹) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

En la Figura 5:23 se observa que la AB se mantuvo entre 450 ± 2 y 800 ± 15 (mg CaCO₃ L⁻¹), pero bajó a 250 ± 5 para TRH=1,30 días. En el efluente se mantuvo en valores constantes y cercanos a 8500 mg CaCO₃ L⁻¹, aunque disminuyó a 7850 ± 44 mg CaCO₃ L⁻¹ para TRH=1,18 días.

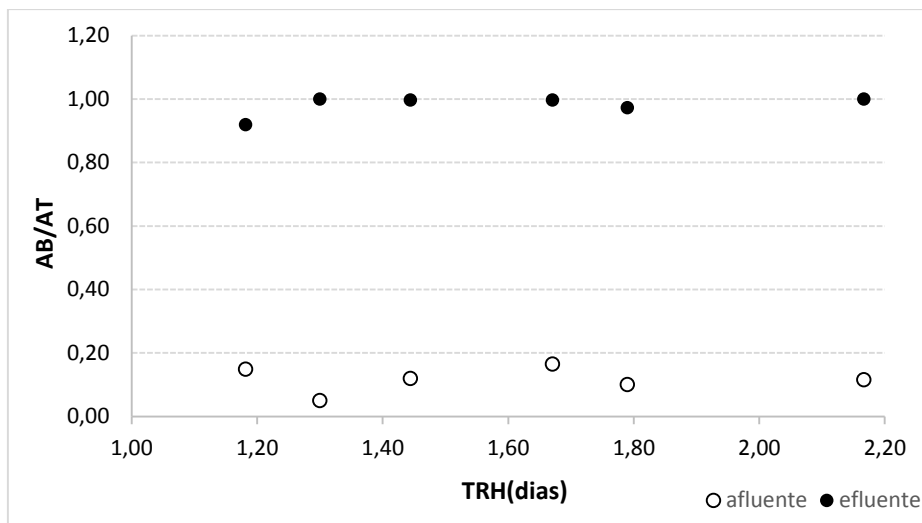


Figura 5:24 Relación AB/AT del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

En la Figura 5:24 se observa que la AV se mantuvo baja, en torno a 3250 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, con la excepción de nuevo para la condición de $\text{TRH}=1,30$ días que aumentó a $4250 \pm 13 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. En el efluente se mantuvo en 0 hasta que ascendió a $500 \pm 17 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para el TRH más pequeño de 1,18 días.

En esta gráfica se observa que la relación de alcalinidad en el efluente se mantiene cercana a 1 pero en la última condición este valor comenzó a descender, mostrando el comienzo de una etapa de inestabilidad del sistema.

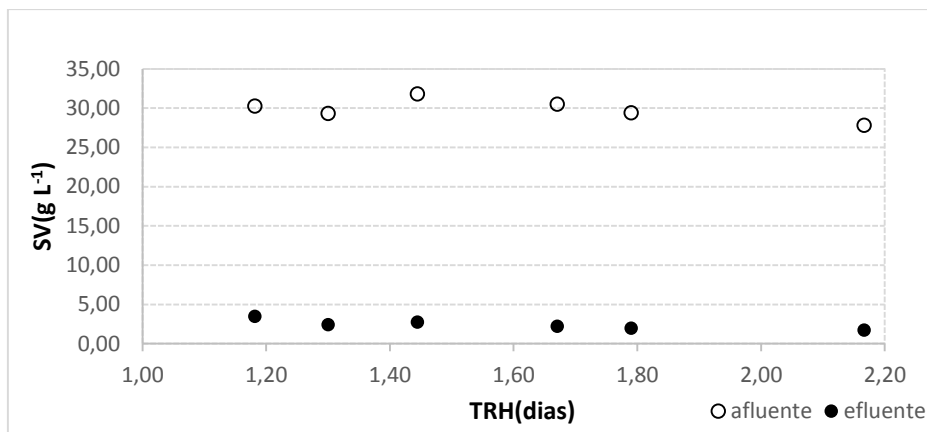


Figura 5:25 SV (g L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

Como se observa en la Figura 5:25, los SV en el afluente se mantuvieron en torno a 30 g L^{-1} y en el efluente estuvieron por debajo de $3,0 \text{ g L}^{-1}$. Para la condición de TRH=1,18 días los SV aumentaron hasta un valor de $3,5 \text{ g L}^{-1}$.

El porcentaje de SV eliminados fue decreciendo a medida que disminuía el TRH, pasando de un 93,8% para TRH=2,2 días, a un 88,4% para un TRH=1,18 días.

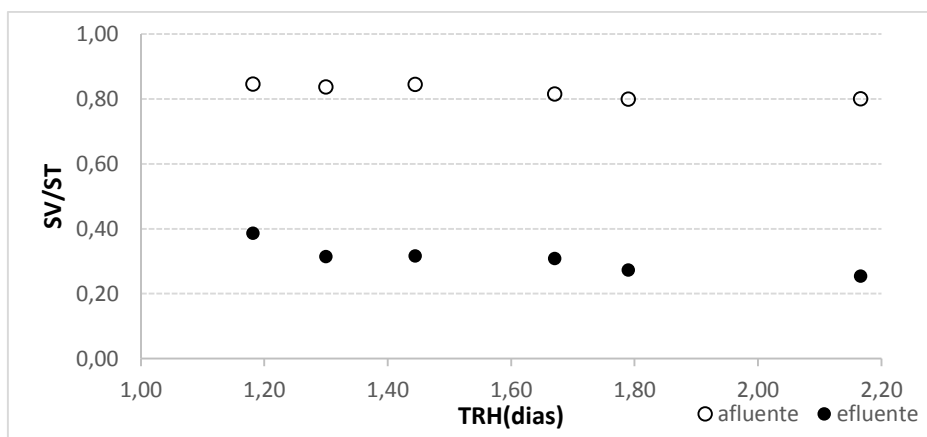


Figura 5:26 Relación de SV/ST del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

Como se observa en la Figura 5:26, la relación de SV/ST se mantuvo prácticamente constante en la alimentación con un valor de 0,82, pero para el efluente la relación de SV/ST fue ascendiendo ligeramente a medida que disminuía el TRH, siendo mayor este incremento cuando para el TRH = 1,18 días, comenzó la inestabilización del sistema.

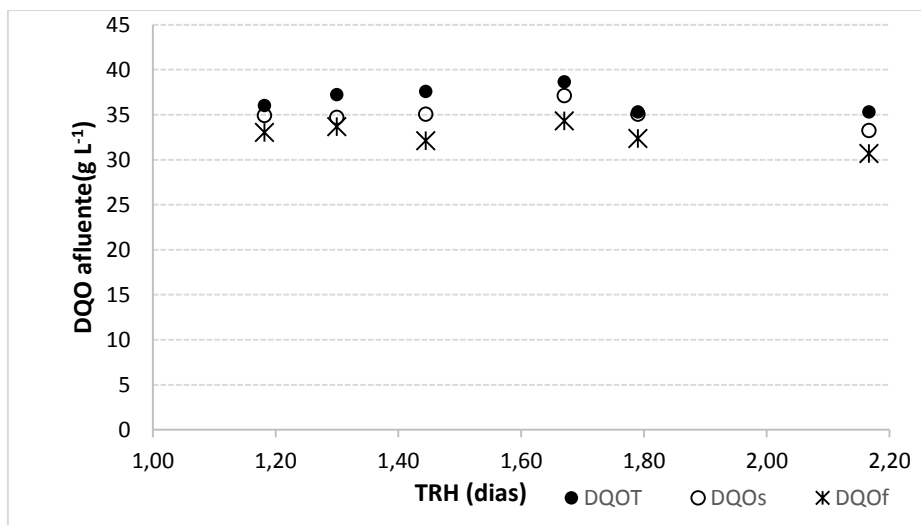


Figura 5:27 *DQO_{total}, sobrenadante y filtrada (g L⁻¹) del afluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.*

En la Figura 5:27 debido a que las condiciones de la alimentación se mantuvo siempre en el mismo porcentaje de suero, la DQO_{total} apenas osciló entre $35,3 \pm 0,5$ gDQO L⁻¹ para el TRH=2,2 días y $38,6 \pm 0,7$ g DQO L⁻¹, para el TRH= 1,67 días.

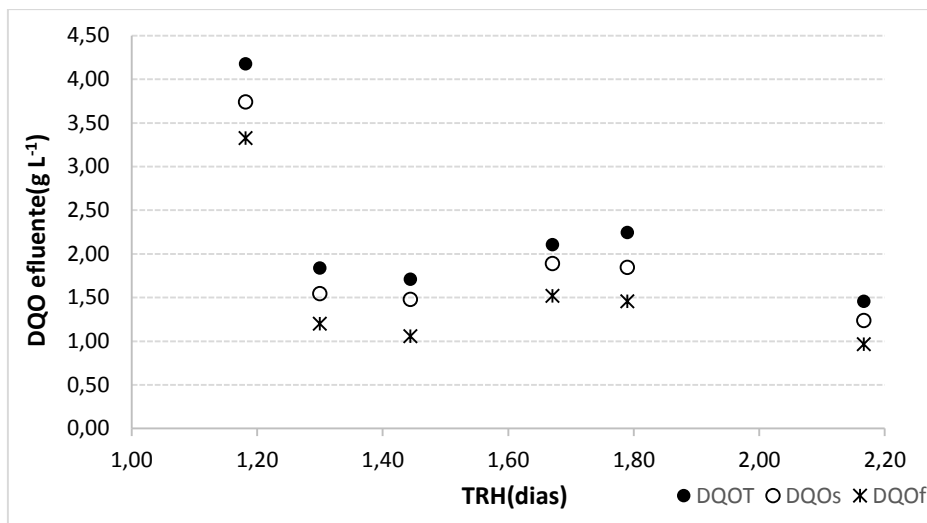


Figura 5:28 DQO_{total} , sobrenadante y filtrada ($g L^{-1}$) del efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

En el efluente la DQO_{total} osciló entre $1,5 \pm 0,2 g DQO L^{-1}$ para la condición de $TRH=2,2$ días y $2,2 \pm 0,4 g DQO L^{-1}$ para la condición de $TRH= 1,8$ días. Este parámetro alcanzó su valor más alto para la condición de $TRH=1,18$ días, con un valor de $4,1 \pm 0,7 gDQO L^{-1}$ al haber superado la capacidad de eliminación de materia orgánica del sistema.

El porcentaje de DQO_{total} eliminada se mantuvo en un 93% para todas las condiciones, excepto para $TRH=1,18$ días que descendió a 88,3% por la razón que se ha expuesto anteriormente.

Como se observa en la Figura 5:27, la $DQO_{sobrenadante}$ osciló de 35 g DQO L^{-1} en el afluente, sucediendo lo mismo en el efluente, donde se mantuvo en un valor cercano a 2,0 g DQO L^{-1} para todas las condiciones, excepto para la última condición que ascendió a 3,7 g DQO L^{-1} .

Como se observa en esta Figura 5:28, la tendencia que siguió la $DQO_{filtrada}$ fue similar a las analizadas anteriormente de DQO_{total} y $DQO_{sobrenadante}$, manteniendo valores prácticamente constantes, excepto para el TRH de 1,18 días.

En el afluente la $DQO_{filtrada}$ estuvo comprendida de entre 30,6 y 34,3 g $DQO\ L^{-1}$.

En el efluente la $DQO_{filtrada}$ se mantuvo entre 1 y 1,5 g $DQO\ L^{-1}$, a excepción de los valores alcanzados para la TRH de 1,18 días en el que su valor aumentó hasta 3,3 g $DQO\ L^{-1}$.

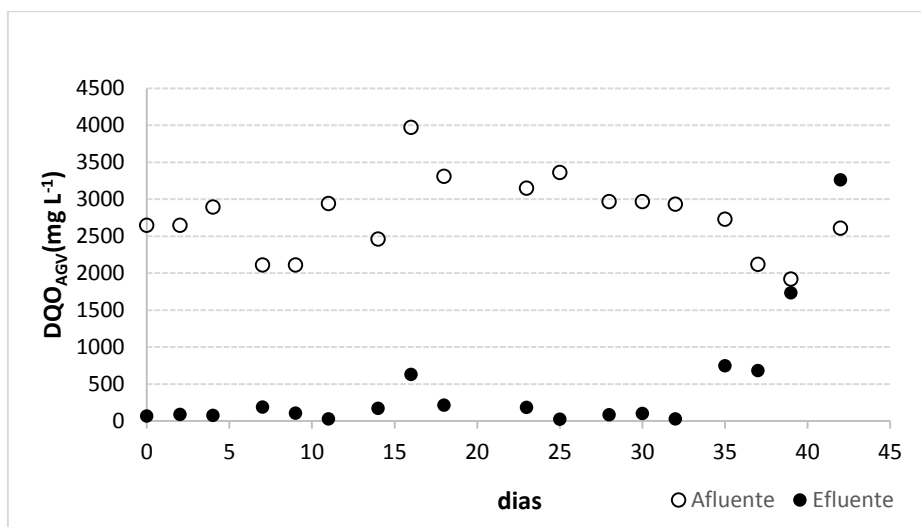


Figura 5:29 Concentración de DQO_{AGV} ($mg\ L^{-1}$) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

En la Figura 5:29, se observa que la DQO debida a AGV en el efluente se incrementó fue incrementándose hasta alcanzar un valor de 1892 $mg\ L^{-1}$ similar al del afluente 2215 $mg\ L^{-1}$. Para TRH= 1,65 días comenzó a detectarse DQO_{AGV} en el efluente, pero permaneciendo en valores por debajo de 500 $mg\ DQO_{AGV}\ L^{-1}$ durante la operación a THR= 1,65; 1,45 y 1,30 días. Durante el TRH=1,18 días se incrementó gradualmente la DQO_{AGV} en el efluente, alcanzando un valor de 3300 $mg\ DQO_{AGV}\ L^{-1}$ el tercer día de recogida de muestras. La operación del reactor se dio por

concluido porque fue evidente que se había alcanzado la VCO límite del proceso ya que la biomasa activa en el reactor no fue capaz de procesar toda la materia orgánica de la alimentación.

En las Figuras 5:30-36, se muestra la evolución de la concentración de los ácidos grasos volátiles que contribuyen a la DQO_{AGV} analizada anteriormente.

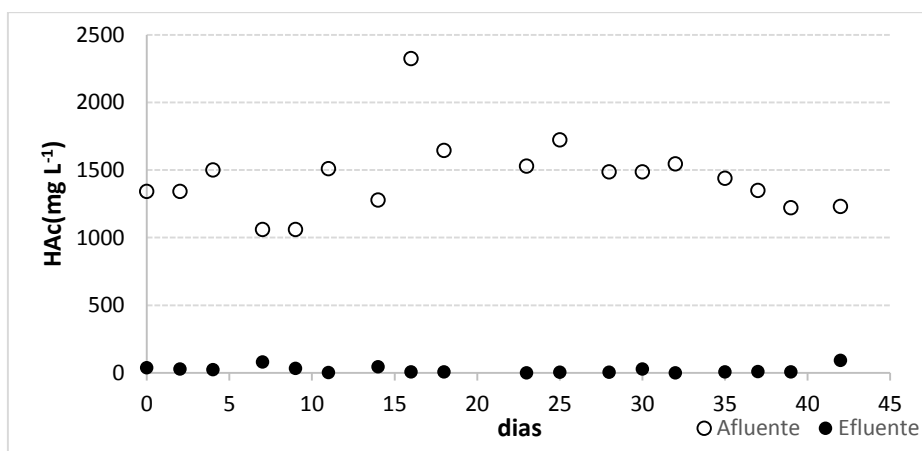


Figura 5:30 Concentración de HAc (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

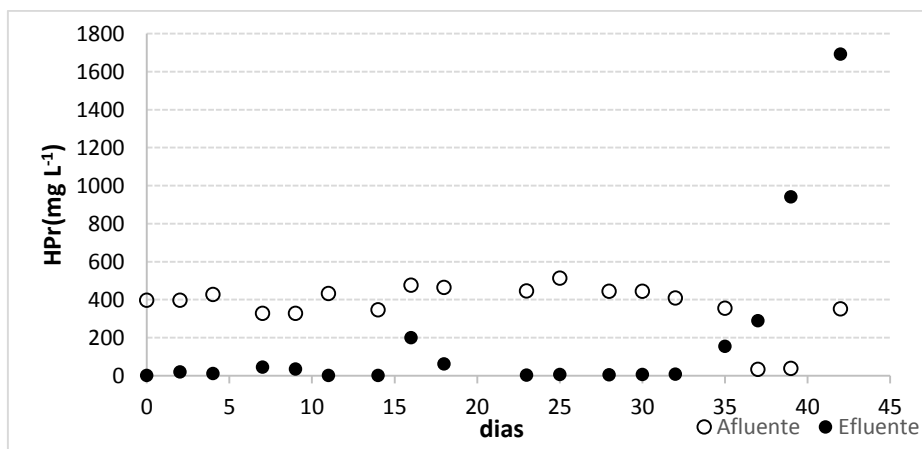


Figura 5:31 Concentración de HPr (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

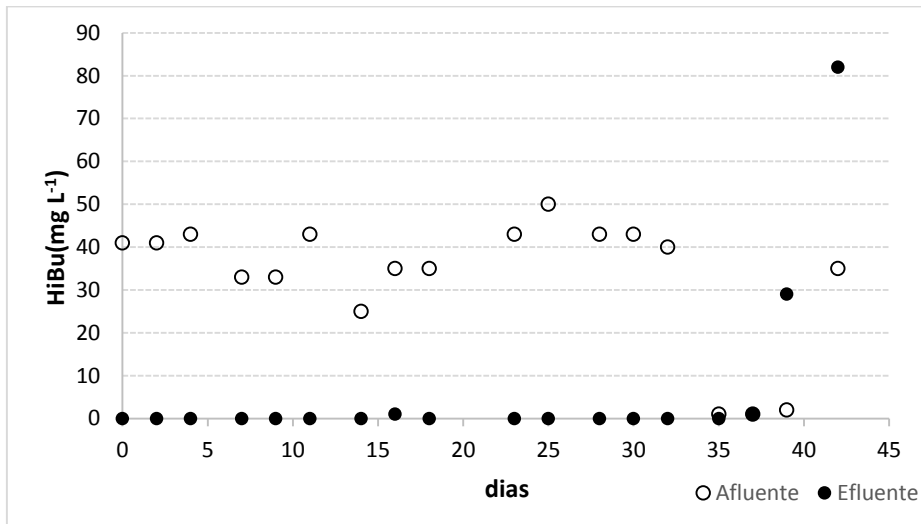


Figura 5:32 Concentración de HiBu (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

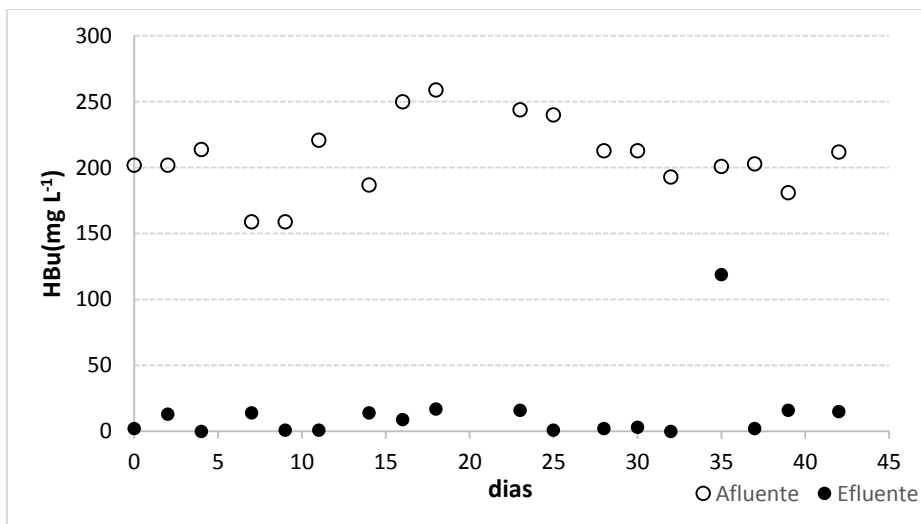


Figura 5:33 Concentración de HBu (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

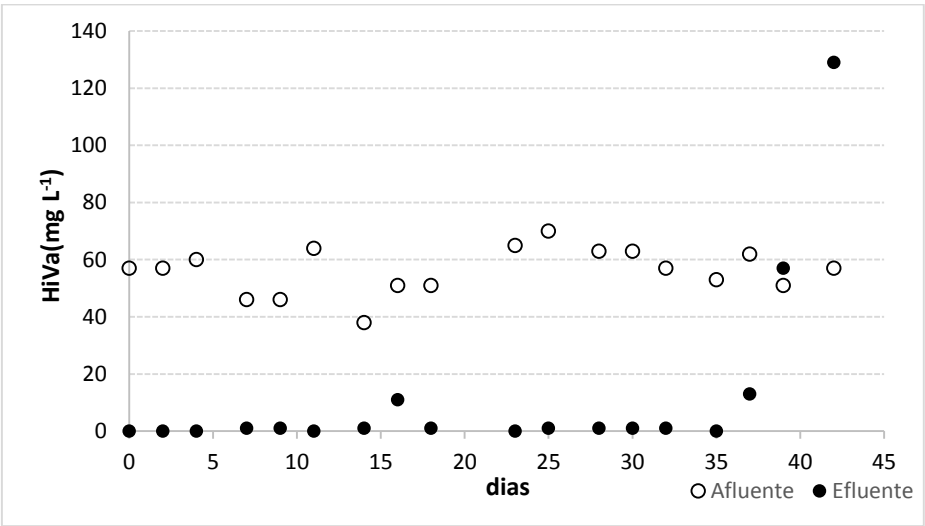


Figura 5:34 Concentración de HiVa (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

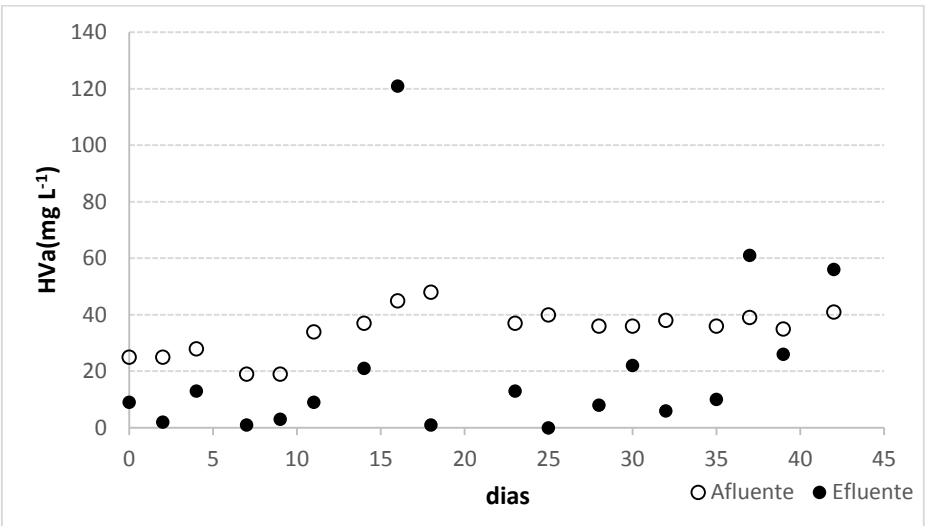


Figura 5:35 Concentración de HVa (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

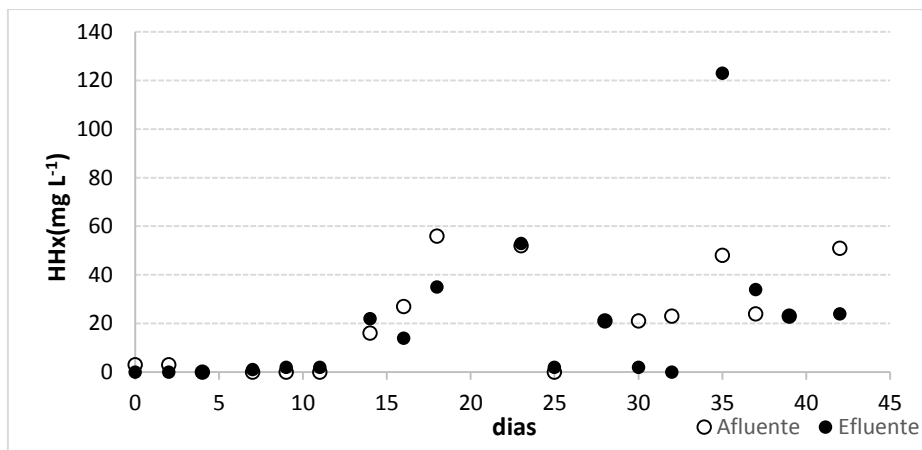


Figura 5:36 Concentración de HHx (mg L^{-1}) del afluente y efluente para los distintos TRHs de operación en la fase 2, a una relación constante de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

Como se observa en las Figuras 5:30-36, el incremento de la DQO_{AGV} en el efluente para la última condición se debe mayormente al aumento en la concentración de HPr, HiVa y HVa en valores de 974, 66 y 48 mg L^{-1} respectivamente. Estas concentraciones en el efluente fueron mayores que las encontradas en el afluente durante esos días, demostrando una incipiente inestabilidad en el sistema. Además, debido a la presencia de suero en la mezcla, se incrementa en el efluente los ácidos de mayor número de carbonos, como son el HiVa y el HVa.

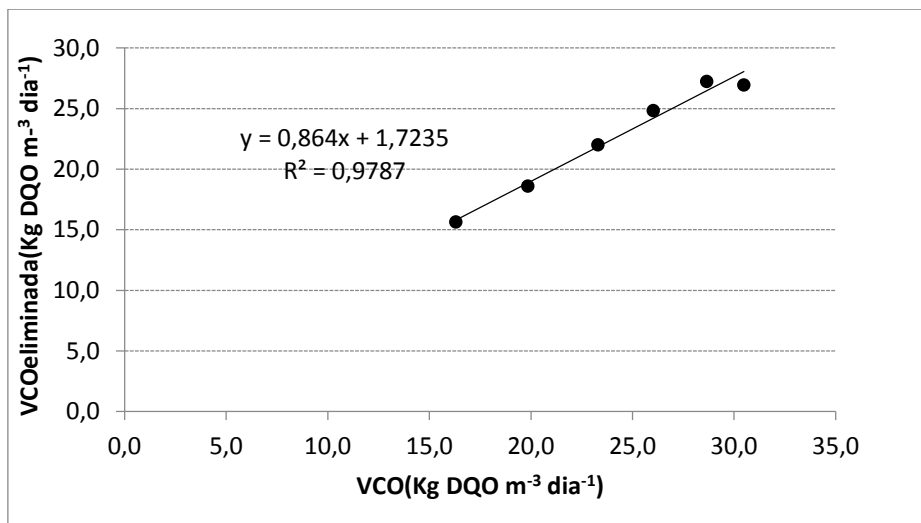


Figura 5:37 Correlación mostrada de la VCO con respecto a la VCO eliminada para una relación de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

Para esta fase de operación para un porcentaje constante de suero del 60% la velocidad de carga orgánica aumentó de 16,3 a 30,5 Kg DQOt m⁻³día⁻¹, el cual fue un 49,5 mayor que la máxima aplicada durante el periodo de operación para TRH constante de 2,2 días y porcentaje creciente de suero. Como se observa en la Figura 5:37, a pesar de la disminución en la eficiencia para el TRH más bajo de 1,18, hubo una buena correlación entre VCO y VCO eliminada. Se puede observar que la VCO eliminada aumentó con la VCO_{afluente}, excepto para la VCO alcanzada operando con el TRH 1,18 días en el que la VCO alimentada fue 30,5 gDQO L⁻¹ día⁻¹ y la eliminada fue 26,9 gDQO L⁻¹ día⁻¹ ligeramente inferior a la obtenida 27,2 gDQO L⁻¹ día⁻¹ para una VCO_{afluente} de 28,7 gDQO L⁻¹ día⁻¹ cuando el TRH fue de 1,30 días.

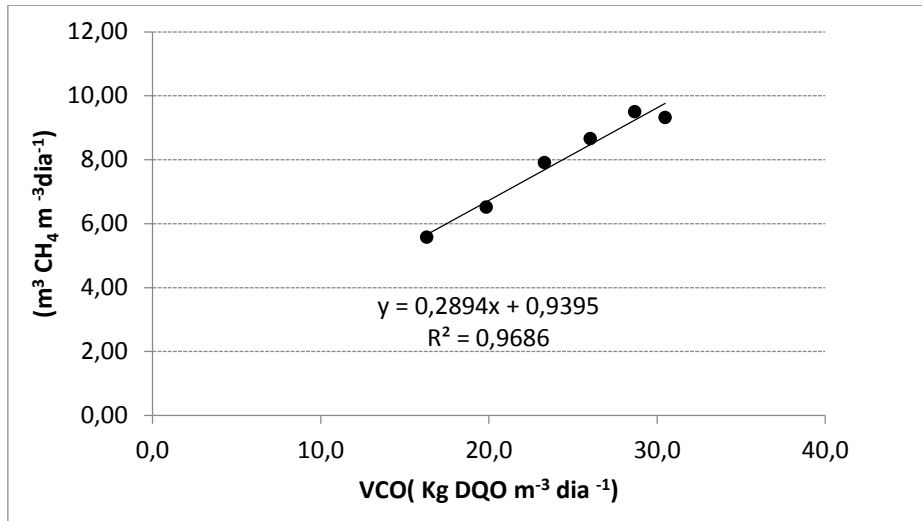


Figura 5:38 Producción volumétrica de CH₄ con respecto a la VCO para una relación de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

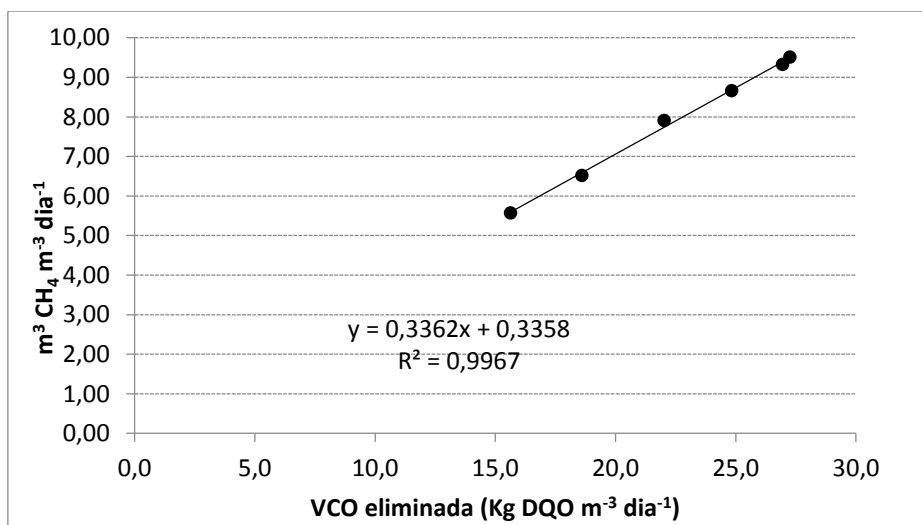


Figura 5:39 Producción volumétrica de CH₄ con respecto a la VCO eliminada para una relación de suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación.

El reactor UASB produjo $5,6 \pm 0,8$ m³ CH₄ m⁻³ día⁻¹ para TRH= 2,2 días. Esta velocidad se fue incrementando al disminuir el TRH, alcanzando su valor más alto a TRH=1,3 días, de $9,5 \pm 0,5$ m³ CH₄ m⁻³ día⁻¹. Para el menor

TRH aplicado, la producción de metano disminuyó ligeramente a $9,3 \pm 0,1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$.

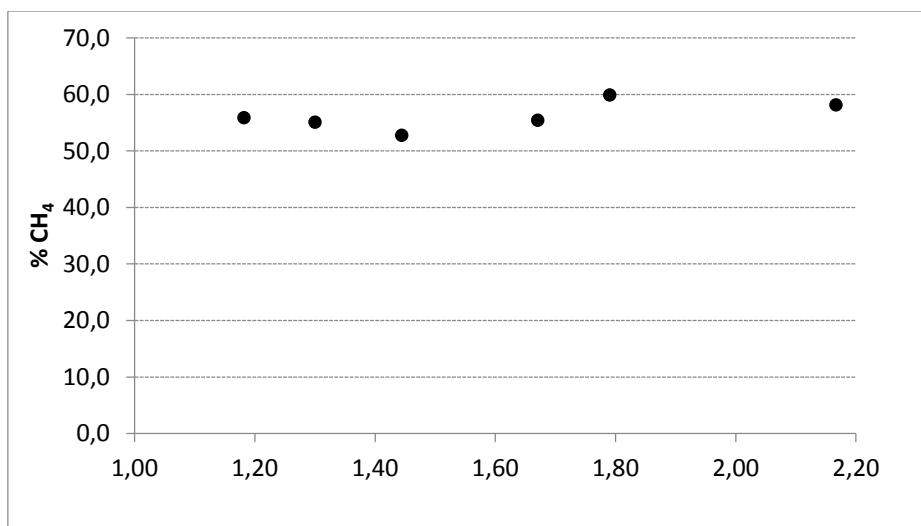


Figura 5:40 % de CH₄ en el biogás producido en el UASB para una relación suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

En la Figura 5:40, se observa que el contenido en metano del biogás producido, estuvo comprendido entre 59,4 y 53,8% para un TRH = 2,2 días y TRH= 1,45 días, respectivamente.

5.7.1 COSTES DE SEPARACIÓN

En este estudio, se evaluaron de los costes de explotación de la separación sólido-líquido seleccionado aplicados al afluente del reactor UASB para una alimentación 60/40 % de suero/FLT. En la Tabla X-X se muestran los costes de los reactivos utilizados así como los costes energéticos de los equipos utilizados (tamizado y centrífuga) para efectuar la separación sólido-líquido.

Tabla 5-6 Costes de reactivos y consumos energéticos

Reactivos	Reactivo	Unidad	Ratio Euros
Floculante	Chemifloc CV 1050	Palet 1000 kg	2,65 €/kg
Coagulante	FeCl ₃ 40%	Contenedor 20000 kg	165 €/Tn
Consumos	Residuo	kWh/ ton	€ Kwh⁻¹
Tamizado	EE	1,1 kwh/ton	0.137
Centrifuga	FLTFC	5,8 kwh/ton	0.137

Conociendo estos costes y ratios energéticos, se ha realizado el balance económico de la separación sólido-liquido del EE mediante tamizado, así como de la FLTFC 60%de suero a través de coagulación-floculación + centrifugación.

Tabla 5-7 Balance de costes en la separación del EE y FLTFC

	EE	FLT	FLTFC (60/40%)
kg	591,7	464,5	1.000
gST/kg	93,7	74,4	20,3
TAMIZADO EE			
Kwh/Tm FLTFCs	0,65		
€/Tm FLTFCs	0,089		
FLOCULACIÓN			
kg ST/Tm FLTFCs			34,6
kg Reactivo/Tm FLTFCs			1,873
€/Tm FLTFCs			1,45
CENTRIFUGADO			
Kwh/Tn FLTFCs			2,69
€/Tm FLTFCs			0,37
€/Tm FLTFCs (T+CF+C)			1,90

Como se observa en la Tabla XX los costes de tamizado del EE fueron de 0,089 €/Tm FLTFCs. La FLT sometida a coagulación-floculación para reactivos fueron 1,45 €/Tm FLTFCs y el coste energético de la centrifugación fue 0,37 €/Tm FLTFCs. El coste total del proceso fue 1,91 €/Tm FLTFCs.

5.8 PÉRDIDA DE BIOMASA EN TODO EL PERIODO EXPERIMENTAL

El decantador externo situado en la salida del efluente del reactor UASB tenía dos funciones principales:

Proporcionar un efluente final clarificado libre de sólidos suspendidos y evitar obstrucciones en la tubería de la recirculación del efluente. Al mismo tiempo, este decantador permitió recoger datos sobre la cantidad de biomasa (sólidos) que acompañaron al efluente durante el periodo de operación. Este proceso es conocido con el término de “lavado” (*wash-out*). Durante la primera fase, la cantidad de biomasa lavada se incrementó a medida que aumentaba la cantidad de suero en la alimentación. Esta tendencia cambió cuando el porcentaje de suero fue de 55%, pudiéndose atribuir este cambio al hecho de que los sólidos con las peores propiedades de sedimentación se lavaron durante las condiciones anteriores, especialmente entre el 35 y el 50%. En esta etapa 211,1 g de SSV fueron lavados del reactor.

Sin embargo el momento crítico sucedió cuando se alcanzó la condición de 85% de suero en la alimentación, ya que además de la pérdida de biomasa, tuvo lugar la obstrucción del colector de gas así como de la tubería de descarga de efluente, lo que obligó a detener la operación del reactor.

En total, durante la fase 1 de operación se recogieron 523 g de SSV de biomasa, pero el UASB mantuvo su correcto funcionamiento gracias al crecimiento de nueva biomasa en el interior de él.

Durante la fase 2 apenas hubo pérdida de biomasa lo cual podría indicar que las pérdidas de biomasa pueden ser debidas más al el incremento del porcentaje de suero en la alimentación que al incremento de la tasa de producción de biogás.

Una vez se finalizó la operación con el reactor UASB, se vació para determinar la actividad del inóculo que se había utilizado.

El resultado se muestra en la siguiente Tabla 5-6:

Tabla 5-8 Características Inóculo

Parámetros	Valores
Masa permanente (g)	3860
g SSV Kg⁻¹	66,3
g SSV interior reactor	256

Con estos datos, para hallar la actividad de la biomasa presente en el reactor, se asumió el máximo valor de velocidad de carga orgánica eliminada obtenido en el UASB durante las dos fases de operación: 27,2 g DQO_{eliminada} L⁻¹ día⁻¹ (fase 2 en TRH= 1,3 días) y aplicando la siguiente fórmula:

$$A = \frac{\left(\frac{g DQO_{eliminada}}{L * día} \right) \times Volumen_{UASB}(L)}{SSV en UASB (g)}$$

El valor que se obtuvo fue de 0,85 g DQO g SSV⁻¹ día⁻¹.

Por otro lado se estimó el tiempo de retención de sólidos del reactor UASB en la segunda etapa. Para el cálculo de este parámetro se utilizó la cantidad final de biomasa que había en el interior del reactor, ya mencionada anteriormente 256 g SSV y la cantidad de SSV lavados durante la fase 2, 9,4 g SSV d⁻¹.

Observando la Tabla 5-8 , se obtiene que el valor medio de los g SSV fue de 9,51 g SSV cada 10 días (tiempo de duración de cada TRH).Aplicando la fórmula siguiente se obtiene que el TRS se estimó que fue mayor de 200 días, con un valor medio de 270 días durante la fase 2.

$$TRS(dias) = \frac{SSV en UASB(g)}{Flujo de SSV sacados \left(\frac{g}{día} \right)} = \frac{256 g SSV}{\frac{9,51 g SSV}{10 días}} = 270 dias$$

Tabla 5-9 g SSV lavados durante la fase 1 para una TRH = 2,2 días

Relación suero/FLTFC	10/90	15/85	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50	55/45	65/35	75/25	85/15
g SSV lavados	12,7	5,49	8,02	10,9	9,96	39,4	42,7	59,5	69,6	35,6	46,5	57,7	125

Tabla 5-10 g SSV lavados durante la fase 2 para una relación suero/FLTFC de 60/40 en la alimentación

TRH	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2
Pérdida de biomasa (g SSV)	5,66	7,75	7,50	9,59	10,9	15,4

5.9 POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO

Como ya sucediera en el capítulo anterior con el reactor CSTR, una vez conocidos los resultados de producción metanogénica por m^3 de reactor y día, obtenidos en el UASB durante las dos fases de operación estudiadas, se estudió la potencia energética estimada que podría proporcionar la instalación de un reactor semejante a escala piloto-industrial utilizando las ecuaciones mostradas en el ANEXO XIV.

Conociendo el poder calorífico del CH_4 ($9,96 \text{ kWh m}^{-3}$) y una eficacia eléctrica normal de 0,4 se obtienen los resultados de PE por m^3 de reactor que se muestran en las Tablas 5-9 y 5-10.

En la Tabla 5-9 se observa que a medida que aumenta la relación suero/FLTFC, se incrementa la potencia energética estimada PE por m^3 de reactor desde un valor de $0,342 \text{ kW m}^{-3}$ para la relación suero/FLTFC de 15/85 hasta un valor de $1,16 \text{ kW m}^{-3}$ para la relación de suero/FLTFC 85/15.

La Tabla 5-10 muestra que a medida que el TRH va disminuyendo desde 2,17 hasta 1,18, la potencia energética estimada por m^3 de reactor aumenta, siendo el menor valor igual a $0,925 \text{ kW m}^{-3}$ para un TRH de 2,17 días y el valor más alto igual a $1,58 \text{ kW m}^{-3}$ para TRH de 1,3 días.

Si se supone un volumen de reactor UASB de entre $20\text{-}40 \text{ m}^3$, dependiendo de la extensión y características del área disponible, se podría operar con un sistema de entre $20\text{-}30 \text{ kW}$ para las condiciones de operación de la fase 1 y utilizar entre 40 y 60 kW para las condiciones de operación de la fase 2.

Tabla 5-11 Potencial energético estimado para la fase 1 de operación del UASB

Relación suero/FLTFC	10/90	15/85	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50	55/45	65/35	75/25	85/15
$\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{m}^{-3} \text{dia}^{-1}$	2,06	2,79	2,67	3	3,69	4,14	4,55	4,85	4,96	5,33	5,78	6,39	6,99
% CH_4	70,1±0,4	66,1±1,1	64,9±0,5	63,2±0,9	60,5±1,0	61,3±3,5	59,5±1,0	58,5±3,2	58,2±0,2	57,7±2,2	57,8±2,8	53,1±3,1	53,0±1,1
POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO													
$\text{kWh m}^{-3} \text{dia}^{-1}$	8,21	11,1	10,6	11,9	14,7	16,5	18,1	19,3	19,8	21,2	23,0	25,5	27,8
kW m^{-3}	0,342	0,463	0,443	0,498	0,612	0,687	0,755	0,805	0,823	0,885	0,959	1,06	1,16

Tabla 5-12 Potencial energético estimado para la fase 2 de operación del UASB

TRH	2,17	1,8	1,67	1,44	1,3	1,18
$\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{m}^{-3} \text{dia}^{-1}$	5,57	6,52	7,91	8,66	9,51	9,32
% CH_4	58,2±2,3	59,9±3,1	55,4±4,6	52,8±1,8	55,1±2,8	55,9±2,2
POTENCIAL ENERGÉTICO ESTIMADO						
$\text{kWh m}^{-3} \text{dia}^{-1}$	22,2	25,9	31,5	34,5	37,9	37,1
kW m^{-3}	0,925	1,08	1,31	1,44	1,58	1,55

5.10 COMPARACIÓN CON PROCESOS DE DIGESTION ANAEROBIA Y CODIGESTIÓN ANAEROBIA DEL SUERO DE QUESERÍA Y ESTIÉRCOL ANIMAL.

La comparación entre los resultados de este trabajo con otros trabajos anteriores que trata de la digestión anaerobia de suero de quesería y la codigestión anaerobia de suero de quesería y estiércol animal se muestran en la siguiente tabla.

Para nuestro conocimiento este es el primer estudio de suero de quesería codigerido con la fracción líquida de estiércol vacuno en una única etapa en un reactor UASB. En comparación con la codigestión anaerobia de suero de quesería y estiércol animal en sistemas de CSTR, la utilización de la fracción líquida como co substrato permitió el procesamiento de la mezcla en el reactor UASB. Además, este método permitió el funcionamiento estable con un bajo τ_{RH} (menos de 1,3 días) y altos ratios de suero/FLTFC (por encima de 75/25), dando como resultado un alto VCO (mayor de $28,7 \text{ Kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) y mucho más altas velocidades de producción volumétrica de biogás (mayores de $16,6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). La alta biodegradabilidad y el bajo contenido de sólidos suspendidos de ambos sustratos empleados son la razón de esas diferencias.

En comparación con los sistemas de tratamiento anaeróbico para el suero de queso anteriormente señalados, τ_{RH} s menores se pusieron a prueba, pero algunos de los sistemas de dos etapas requieren, la adición de productos químicos para el control de pH o elementos traza.

Similares resultados al del trabajo actual en términos de rendimiento del proceso se encontraron en Kalyuzhnyi et al. (1997) quienes fueron capaces de tratar con éxito, suero de quesería en un reactor UASB en una única fase a una VCO similar.

Tabla 5-13 Características operacionales de sistemas en continuo de co-digestión anaerobia de éxito para suero de quesería y estiércol líquido

Sustratos	Relación Suero: Estiércol	Tipo Reactor	Tª (°C)	Adición Química	TRH (días)	VCO (kg DQO m ⁻³ ·d ⁻¹)	Producción biogás (m ³ m ⁻³ d ⁻¹)	CH ₄ en biogás (%)	Referencia
Suero Quesería + Dm	50:50	CSTR en una fase	35	No	42	2.02	1.65	55	(Comino et al., 2012)
Suero Quesería + Pm	50:50	CSTR en una fase	35	No	18	4.9	2.2	NI	(Gelegenis et al., 2007)
Suero Quesería + Dm diluido	50:50	CSTR en una fase	34	Medio basal	5	5.75	1.51	60	(Kavacik and Topaloglu, 2010)
Suero Quesería + Dm diluido	50:50	Dos fases CSTR concentrico	35	No	25	1.7	0.52	60	(Bertin et al., 2013)
Suero Quesería diluido	100:0	Dos fases CSTR+Decantador+UASB	30	Elementos traza	0.49 ^a 0.40 ^b	19.1 ^a	12 ^a	58	(Diamantis et al., 2014)
Suero Quesería	100:0	Dos-fases CSTR+AnMBR	37	No	4 ^a 1.33 ^b	19.8 ^a	10 ^a	>70	(Saddoud et al., 2007)
Suero Quesería	100:0	Una fase UASB	35	Bicarbonato para puesta en marcha	2.7	28.5	NI	NI	(Kalyuzhnyi et al., 1997)
Suero Quesería	100:0	Una fase UASB	35	Medio basal Bicarbonato	2.06	24.6	NI	NI	(Ergüder et al., 2001)
Suero Quesería + FLTFC	75:25	Una-fase UASB	35	No	2.2	20.9	13.2	53	Este estudio
Suero Quesería + FLTFC	60:40	Una fase UASB	35	No	1.3	28.7	16.6	56	Este estudio

Dm: Estiércol de lechería, Pm: Estiércol de ave de corral, NI: No informado. AnMBR: Reactor Biológico Anaeróbico de Membrana^a Estos datos corresponden con un reactor metanogénico. ^bTRH de reactor acidogénico.

Se necesitó la adición química del bicarbonato para la puesta en marcha del reactor. Sin embargo, estos autores no mostraron datos sobre valores de producción de biogás y metano.

En este sentido, hay que señalar que el aumento de biogás y las tasas de producción de metano se podrían lograr con una mejor estrategia de manejo de estiércol con el objetivo de evitar el envejecimiento de estiércol y su dilución con agua de lluvia. En este trabajo, el estiércol fue cogido de un pozo parcialmente descubierto donde se almacenó durante varias semanas. La estrategia óptima consistiría en la separación del estiércol tan pronto como es producido para evitar su dilución y envejecimiento. En un trabajo previo por los autores Rico et al. (2011) el estiércol fue recogido de la vaquería y los procesos de separación se llevaron a cabo a escala laboratorio. En ese trabajo, la FLTFC tuvo unos valores de DQO_{total} y DQO_{AGV} igual a 14,3 y 10,2 g L⁻¹, respectivamente, los cuales son un 59 y 73% más altos que los mostrados en este trabajo. Por lo tanto, se podrían obtener mayores potenciales de metano del FLTFC y de la mezcla resultante de alimentación.

5.11 CONCLUSIONES

5.11.1 OPERACIÓN A THR =2,2 DIAS

- 1 A medida que aumentó el porcentaje de suero en la alimentación en la mezcla, aumentó la DQO_{total} (de $14,7 \pm 2,4$ a $45,4 \pm 3,7$ g L⁻¹) y SV (De $9,2 \pm 0,2$ a $41,6 \pm 1,0$ g L⁻¹) en la alimentación, debido a la gran diferencia en la concentración de la DQO y SV de los substratos suero y FLTFC.
- 2 Debido a la baja alcalinidad al bicarbonato del suero en la mezcla se hizo necesario la recirculación del efluente al reactor ya que para evitar problemas acidificación del sistema y la consiguiente inhibición de la actividad bacteriana se tiene que alcanzar un valor mínimo de 1000 mg CaCO₃ L⁻¹ y una relación AB/AT=0,30.
- 3 La concentración de AGV en la mezcla de alimentación se fue reduciendo, a medida que aumentaba el porcentaje de suero, ya que únicamente eran aportados por la FLTFC. La DQO_{AGV} se redujo de 6230 a 922 mg L⁻¹. En el efluente la concentración de AGV aumentó hasta un valor de 758 mg/L para la relación de suero/FLTFC 85/15 en la alimentación siendo debido al crecimiento de HPr, HiVa y HVa, mayoritariamente.
- 4 La VCO aumentó desde 6,77 hasta 20,9 a medida que aumentó la relación de suero/FLTFC de 10/90 a 85/15.
- 5 La VCO alimentada mantuvo una buena correlación con la VCO eliminada, siguiendo la ecuación:

$$y = 0,9765x - 0,2387 \quad R^2 = 0,9988$$

- 6 La producción volumétrica de metano aumentó con la VCO hasta alcanzar un valor de $7,0 \pm 0,2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$. El porcentaje de CH_4 en el biogás disminuyó a medida que aumentaba el del suero, pasando de $70,1 \pm 0,3\%$ para la relación de suero/FLTFC 10/90 a $53,0 \pm 1,1\%$ para la relación 85/15, debido al aumento en la relación suero/FLTFC y del correspondiente aumento del VCO.

5.11.2 OPERACIÓN A RELACIÓN DE SUERO/FLTFC CONSTANTE DE 60:40 y DISMINUCIÓN DEL TRH

- 1 A medida que disminuyó la TRH en el reactor UASB de 2,2; 1,80; 1,67; 1,44; 1,30 y 1,18 días. La concentración de DQO y SV en el afluente se mantuvo prácticamente constante.

En el efluente, la concentración de DQO fue aumentando al hacerlo la VCO afluente, al disminuir el TRH. Respecto a los SV este incremento fue pequeño dado que los AGV en un porcentaje elevado no son detectados.

- 2 La DQO_{AGV} se incrementó fuertemente en el efluente al operar con un TRH de 1,18 días, pasando de $0,5 \text{ gDQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$ a $1,8 \text{ gDQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$. Al tercer día de operación del reactor UASB cuando está sometido a esta condición se paró ya que la DQO_{AGV} aumentó hasta $3,3 \text{ g L}^{-1}$. Este incremento de DQO_{AGV} fue debido al crecimiento en la concentración de HPr, HBU, HVA y HHx.
- 3 La VCO aumentó de 16,3 a $30,5 \text{ KgDQO}_{\text{total}} \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ en los sucesivos días. Este valor de la VCO fue un 45,9% mayor que operando al TRH 2,2 días..
- 4 La producción volumétrica máxima se obtuvo para $\text{TRH}=1,3$ días y con un valor igual a $9,5 \pm 0,5 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ con un 36,1% mayor para el obtenido operando para un TRH de 2,2 días. Se

puede afirmar que en esta fase se obtuvieron mayores producciones volumétricas que en la fase 1.

- 5 El porcentaje más alto de CH_4 en el biogás se encontró a $\text{TRH}=2,2$ días siendo de $59,4\pm2,5\%$ y el valor más bajo encontrado fue para $\text{TRH}=1,45$ días , siendo de $53,8\pm1,5\%$. En esta fase 2 se obtuvieron menores porcentajes de CH_4 en el biogás. Estos datos indican que la disminución del contenido de metano en el biogás depende más del porcentaje de suero en la alimentación que de la VCO.

5.11.3 PÉRDIDA DE BIOMASA EN TODO EL PERIODO EXPERIMENTAL

- 1 El parámetro TRS es un valor muy alto que requeriría la purga de sólidos periódicos. En este caso no se realizó una purga periódica durante operación del UASB ya que este estudio se centró en los efectos de la proporción de suero y la VCO en el lavado de la biomasa. En una aplicación industrial, debe preverse un destino final para el exceso de sólidos purgados.
- 2 Atendiendo a la caracterización química ($\text{ST}= 90,0 \text{ g L}^{-1}$; $\text{SV}= 66,3 \text{ g L}^{-1}$; $\text{N-NKT}= 5,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Pt}= 3,9 \text{ g L}^{-1}$), el secado y compostaje puede considerarse como una opción eficaz para mejorar la idoneidad y aceptabilidad de estos sólidos para su uso en el campo como fertilizante orgánico.

5.12 BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, G. and Yang, G., 1992. Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration. *Water Environment Research*, Volumen 64, pp. 53-59.
- APHA, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 ed. Washington DC: American Public Health Association.
- Asif Latif, M., Ghufuran, R., Wahid, Z. and Ahmad, A., 2011. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters. *Water Research*, Volumen 45, pp. 4683-4699.
- Bertin, L., Grilli, S., Spagni, A. and Fava, F., 2013. Innovative two-stage anaerobic process for effective codigestion of cheese whey and cattle manure. *Bioresource Technology*, Volumen 128, pp. 779-783.
- Carvalho, F., Prazeres, A. and Rivas, J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environmental*, Volumen 445-446, pp. 385-396.
- Comino, E., Riggio, V. and Rosso, M., 2012. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology*, Volumen 114, pp. 46-53.
- Diamantis, V. et al, 2014. Two-stage CSTR-UASB digestion enables superior and alkali addition-free cheese whey treatment. *Biochemical Engineering Journal*, Volumen 84, pp. 45-52.
- Ergüder, T., Tezel, U., Güven, E. and Demirer, G., 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, Volumen 21, pp. 643-650.

- García, P., Rico, J. and Fdz-Polanco, F., 1991. Anaerobic treatment of cheese whey in a two-phase UASB reactor. *Environmental Technology*, Volumen 12, pp. 355-362.
- Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidak, I. and Marris, V., 2007. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, Volumen 32, pp. 2147-2160.
- Ghaly, A., 1996. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. *Bioresource Technology*, Volumen 58, pp. 61-72.
- Ghaly, A. and Kamal, M., 2004. Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. *Water Research*, Volumen 38, pp. 631-644.
- González Siso, M., 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. *Bioresource Technology*, Volumen 57, pp. 1-11.
- Guimaraes, P., Teixeira, J. and Domingues, L., 2010. Fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey. *Biotechnology Advances*, Volumen 28, pp. 375-384.
- Holm-Nielsen, J., Al Seadi, T. and Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, Volumen 100, pp. 5478-5484.
- Kalyuzhnyi, S., Pérez, E. and Rodríguez, J., 1997. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors. *Bioresource Technology*, Volumen 60, pp. 59-65.
- Kaminarides, S., Nestoratos, K. and Massouras, T., 2013. Effect of added milk and cream on the physicochemical, rheological and volatile compound of Greek whey cheeses. *Small Ruminant Resources*, Volumen 113, pp. 446-453.

- Kargi, F. and Ozmihci, S., 2006. Utilization of cheese whey powder (CWP) for ethanol fermentations: effects of operating parameters. *Enzyme Microbial Technology*, Volumen 38, pp. 711-718.
- Kavacik, B. and Topaloglu, B., 2010. Biogas production from codigestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass Bioenergy*, Volumen 34, pp. 1321-1329.
- Kelly, C. and Switzenbaum, M., 1984. Anaerobic treatment: Temperature and nutrient effects. *Agricultural Wastes*, Volumen 10, pp. 135-154.
- Lettinga, G. and Hulshoff Pol, L., 1991. UASB process design for various types of wastewaters. *Water Science Technology*, Volumen 24, pp. 87-107.
- Lettinga, G. and Hulshoff Pol, L., 1991. UASB process design for various types of wastewaters. *Water Science Technology*, Volumen 24, pp. 87-107.
- Lo, K. and Liao, P., 1986. Two-stage anaerobic digestion of cheese whey. *Biomass*, Volumen 10, pp. 319-322.
- Malaspina, F., Cellamare, C., Stante, L. and Tilche, A., 1996. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technology*, Volumen 55, pp. 131-139.
- Marwaha, S. and Kennedy, J., 1988. Review: whey pollution problem and potential utilization. *International Journal Food Science Technology*, Volumen 23, pp. 323-336.
- Mawson, A., 1994. Bioconversions for whey utilization and waste abatement. *Bioresource Technology*, Volumen 47, pp. 195-203.
- Mockaitis, G. et al, 2006. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. *Journal Environmental Management*, Volumen 79, pp. 198-206.

- Passeggi, M., López, I. and Borzacconi, L., 2013. Modified UASB reactor for dairy industry wastewater: performance indicators and comparison with the traditional approach. *Journal Cleaner Production*, Volumen 26, pp. 90-94.
- Prazeres, A., Carvalho, F. and Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. *Journal Environmental Management*, Volumen 110, pp. 48-68.
- Rico, C. et al, 2011. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Management*, Volumen 31, pp. 2167-2173.
- Rico, J., Garcia, H., Rico, C. and Tejero, I., 2007. Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresource Technology*, Volumen 98, pp. 971-979.
- Saddoud, A., Hassairi, I. and Sayadi, S., 2007. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology*, Volumen 98, pp. 2102-2108.
- Spachos, T. and Stamatis, A., 2011. Thermal analysis and optimization of an anaerobic treatment system of whey. *Renewable Energy*, Volumen 36, pp. 2097-2105.
- Vamvakaki, A. et al, 2010. Cheese whey as a renewable substrate for microbial lipid and biomass production by Zygomycetes. *Engineering in Life Science*, Volumen 10, pp. 348-360.
- Villar, A., 2005. *Situación y perspectivas del suero de quesería en Cantabria*, s.l.: s.n.
- Yan, J., Liao, P. and Lo, K., 1988. Methane production from cheese whey. *Biomass*, Volumen 17, pp. 185-202

***TRATAMIENTO TERMOFÍLICO DE
FRACCIÓN SÓLIDA TAMIZADA EN
REACTOR DE FASE SÓLIDA CON
PERCOLACIÓN***

ÍNDICE GENERAL

6	TRATAMIENTO TERMOFÍLICO DE FRACCIÓN SÓLIDA TAMIZADA EN REACTOR DE FASE SÓLIDA CON PERCOLACIÓN	397
6.1	INTRODUCCIÓN.....	401
6.2	SUSTRATOS E INÓCULO	402
6.3	ENSAYOS BMP.....	402
6.4	SISTEMA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA EN FASE SÓLIDA EN BATCH	404
6.4.1	DIGESTOR ANAEROBIO EN FASE SÓLIDA	404
6.4.2	OPERACIÓN DIGESTOR	405
6.5	CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL	406
6.5.1	EXPERIMENTO 1	408
6.5.2	EXPERIMENTO 2	408
6.5.3	EXPERIMENTO 3	408
6.5.4	EXPERIMENTO 4	409
6.5.5	EXPERIMENTO 5	409
6.6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	410
6.6.1	TESTS BMP: DISTRIBUCIÓN POTENCIAL METANOGENICO	410
6.6.2	OPERACIÓN DIGESTOR FASE-SÓLIDA	411
6.6.3	PRODUCCIÓN METANO	412
6.6.4	EVOLUCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y pH DEL PERCOLADO. .	416
6.6.5	INFLUENCIA DE LA ESTRATEGIA DE LA RECIRCULACIÓN DEL PERCOLADO	421
6.6.6	CONSIDERACIONES DEL PROCESO	423
6.7	POTENCIAL ENERGÉTICO EN GRANJA	424
6.8	COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS Y OTRAS TECNOLOGÍAS	425
6.9	CONCLUSIONES	427
6.9.1	TESTS BMP: DISTRIBUCIÓN POTENCIAL METANOGENICO	427
6.9.2	OPERACIÓN EN EL DIGESTOR	427
6.9.3	PRODUCCIÓN DE METANO	427
6.9.4	EVOLUCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y PH DEL PERCOLADO ..	427
6.9.5	CONCLUSIONES GENERALES	428
6.10	BIBLIOGRAFIA	430

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6-1 Características medias de estiércol, fracciones líquida y sólida.....	403
Tabla 6-2 Detalles de los cinco experimentos ensayados	407

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6:1 Montaje del diseño experimental	405
Figura 6:2 Producción metanogénica del estiércol y las fracciones líquida y sólida .	411
Figura 6:3 Porcentaje de metano en el biogás en E1, E2 y E5	412
Figura 6:4 Porcentaje de metano en el biogás en E3 y E4	413
Figura 6:5 Tasa de producción volumétrica de metano en E1, E2 y E5.....	414
Figura 6:6 Tasa de producción volumétrica de metano en E3 y E4	414
Figura 6:7 Producción metanogénica acumulada de metano ($\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1} \text{ SV}$) para los cinco experimentos.....	415
Figura 6:8 Porcentaje de rendimiento de BMP alcanzado en E2 y E5.....	416
Figura 6:9 Evolución de la concentración de los AGVs ($\text{g DQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$) en el percolado de los experimentos durante el proceso batch en seco	417
Figura 6:10 Evolución de los AGVs ($\text{g DQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$) individuales en el percolado de E2.	418
Figura 6:11 Evolución de los AGVs ($\text{g DQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$) individuales en el percolado de E2	418
Figura 6:12 Evolución del pH en el percolado de los cinco experimentos.....	420
Figura 6:13 Evolución de la concentración de N-NH_4^+ (gL^{-1}) en el percolado de los .	421

6.1 INTRODUCCIÓN

Un método para obtener fracciones de estiércol con mayores potenciales de biogás en términos de volumen es mediante el aumento de contenido en SV, que puede ser alcanzado por medio de separación sólido-líquido (Moller et al., 2004). De hecho, la separación de estiércol en fracciones líquidas y sólidas es una opción de tratamiento que complementa la digestión anaerobia. Puede ser utilizado como un pre-tratamiento para obtener fracciones sólidas concentradas con rendimientos más altos de metano o como post-tratamiento para obtener una fracción sólida rica en nutrientes que reduce el costo de transporte (Moller et al., 2002). En este sentido, Moller et al. (2007) y Sutaryo et al. (2012) estudiaron el rendimiento de los procesos de estiércol basados en digestores utilizando la fracción sólida del estiércol como co-sustrato.

No existen trabajos previos en la literatura acerca de la digestión anaerobia seca de la fracción sólida de estiércol en reactores en fase sólida. El uso de la fracción líquida digerida como inóculo líquido es también novedoso.

Bajo este escenario, la digestión anaerobia de la fracción sólida del estiércol podría ser una alternativa atractiva para las granjas lecheras intensivas en Cantabria. La digestión seca, de alto contenido de sólidos o digestión anaerobia en fase sólida es una aplicación relativamente nueva de procesos de tratamiento anaeróbico en el sector agrícola (Weiland, 2006). No hay una clara línea divisoria entre los términos húmeda y seca en digestión anaerobia, pero se ha establecido que la digestión seca se refiere para sustratos con un contenido total de sólidos (ST) superior al 20% (Abbassi-Guendouz et al., 2012). El proceso de digestión anaerobia seca se puede realizar en batch, en continuo o en semi-continuo según Karthikeyan and Visvanathan (2013). Están surgiendo sistemas en batch para procesos de digestión seca, ya que requieren menos control de proceso que los procesos

continuos y son menos susceptibles al fallo (Karthikeyan and Visvanathan, 2013).

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un sistema de digestión anaerobia de fase sólida con percolación para la fracción sólida de estiércol. En el sistema propuesto, no se añadieron ni agua ni material de relleno. La fracción líquida digerida de estiércol lechero fue utilizado como inóculo y se abordaron los siguientes aspectos: viabilidad técnica del proceso, influencia de la relación inóculo sustrato sólido y la estrategia de recirculación del percolado.

6.2 SUSTRATOS E INÓCULO

La fracción sólida (FS) de estiércol lechero utilizado como sustrato en el proceso de digestión anaerobia en fase sólida se recogió de una granja de estabulación libre con 600 vacas lecheras, ubicada en Loredó (Cantabria). La granja está equipada con sistemas de rascado y estercolero de almacenamiento. El estiércol se separó en dos fracciones, sólida y líquida, por medio de un separador screw-press (Cri-Man SM260-75, malla de 0,75 mm). La fracción líquida tamizada (FL) del estiércol se digirió a 50°C y fue usado como inóculo (I) para el proceso anaerobio en fase sólida.

6.3 ENSAYOS BMP

Las características del estiércol, FL y FS se presentan en la Tabla 1 (valores medios durante la experimentación). Se calculó un balance de masa a partir de la distribución de ST con el objetivo de determinar el porcentaje de potencial metanogénico del estiércol que puede obtenerse de la fracción sólida.

Tabla 6-1 Características medias de estiércol, fracciones líquida y sólida

	Estiércol	FS	FL
ST (%)	9,0±0,7	25,8±0,3	5,6±0,3
SV (%)	7,2±0,6	23,3±0,4	4,0±0,4
SV/ST	0,80±0,02	0,90±0,02	0,71±0,02
N-NKT(g Kg-1)	3,0±0,3	4,7±0,4	2,7±0,2
Distribución masa (%)	100	16,8±0,2	83,2±0,2

Se llevó a cabo el test BMP (Biochemical Methane Potential) para determinar el potencial metanogénico del estiércol, FL y FS. El test se realizó por duplicado utilizando botes de 500 ml como reactores, cubiertos con tapones de caucho herméticos. La fracción líquida digerida del estiércol se utilizó como inóculo en las pruebas BMP. La relación inóculo/sustrato fue de 1 en términos de SV.

Para el estiércol y la FL el test se realizó a 35°C mientras que para la FS la prueba se llevó a cabo a 50°C. La producción de gas se determinó por medida de la presión. Las muestras de biogás fueron tomadas a través del septum por una aguja conectada a una jeringa para analizar su contenido de metano. Todos los reactores se agitaron manualmente una vez al día. Tras del llenado de los reactores, se utilizó Helio para eliminar el aire en la fase gaseosa de los botes. La duración de la prueba de BMP fue de 80 días.

Se utilizaron dos blancos con agua e inóculo para medir el potencial de metano del inóculo.

Los resultados representados se corresponden con los valores medios restando la producción metanogénica de los blancos.

6.4 SISTEMA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA EN FASE SÓLIDA EN BATCH

6.4.1 DIGESTOR ANAEROBIO EN FASE SÓLIDA

Los experimentos en batch se llevaron a cabo por duplicado en reactores cilíndricos verticales idénticos de acero inoxidable 304, adaptados como digestores anaerobios de fase sólida con percolación. Las dimensiones de cada reactor son de 40 cm de diámetro interno y 100 cm de altura con un volumen operativo de 90 L. Cada digestor estaba dividido en tres partes separables unidos por bridas para facilitar la limpieza después de la operación. El dispositivo de distribución de inóculo-percolado se colocó en la parte superior del digestor. Este dispositivo se componía de un tubo, cuyo final estaba sumergido en un pequeño recipiente en forma de vaso que, por desborde, permitía la distribución del percolado sobre la superficie del sustrato sólido a través de una placa perforada (36 agujeros, 5 mm de diámetro). Los digestores estaban equipados con sensores de presión (ifm, PL-16789, 0-100 mbar) y sondas de temperatura (termómetro bimetálico, 60 cm de longitud de varilla, 0-80 ° C). La producción de biogás fue medida por medio de dispositivos de fabricación casera.

La temperatura del reactor se mantuvo estable a 50°C en el digestor por medio de mantas calefactores eléctricas que cubrían la superficie externa de la parte central de los digestores. Además, los digestores fueron aislados térmicamente con una capa de 2 cm de goma espuma. El medio y las partes más bajas estaban separados por una placa de metal perforada (33 agujeros, 10 mm de diámetro) que permitía la separación y recogida del percolado en la parte inferior de digestor, y que servía al mismo tiempo como depósito de almacenamiento del percolado con una capacidad de 10L. En la Figura 6.1 se muestra un esquema del reactor.

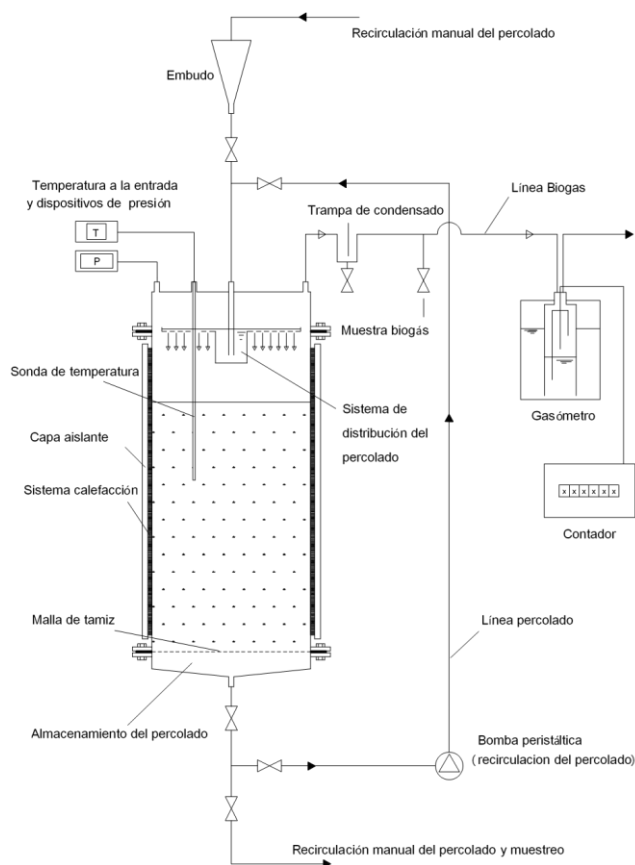


Figura 6:1 Montaje del diseño experimental

6.4.2 OPERACIÓN DIGESTOR

Antes de comenzar con la operación de digestión en batch, 160 L de la FL fueron digeridos a 50°C para ser utilizado como inóculo en el proceso. La recirculación manual fue seleccionada como la opción más adecuada para el proceso en la escala proyectada. Una bomba centrífuga creaba demasiada succión, lo cual arrastraba sólidos con el percolado, provocando problemas de obstrucción en la tubería. Por el contrario, el empleo de una bomba peristáltica daba lugar a una distribución pobre del percolado sobre la

superficie del sustrato sólido. La recirculación manual evitaba el lavado de sólidos y los problemas de obstrucción, permitiendo una buena distribución del percolado sobre la superficie del sustrato sólido. Al final del tiempo de retención, el percolado se drenó y se recogió para ser re-utilizado como inóculo en el siguiente ciclo. Para cada operación experimental, la producción de metano del inóculo líquido se determinó y fue tenido en cuenta para determinar la producción de metano a partir del sustrato sólido. En cualquier caso, la producción de metano del inóculo fue insignificante en comparación con la producción de metano del sustrato sólido.

6.5 CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo cinco experimentos, por duplicado. Los resultados mostrados son los valores medios de los experimentos duplicados. Para todos los experimentos realizados, el digestor de fase sólida se cargó con 40 kg de la FS con un TRH de 60 días. Después de cargar la FS, el inóculo líquido se añadió a través del sistema de distribución de percolado. El sistema de calefacción se conectó y el digestor comenzó a funcionar. El inóculo líquido se tamizó a través de un tamiz de 1 mm antes del comienzo de cada experimento.

Además de la viabilidad técnica, se estudiaron la relación inóculo / sustrato sólido (I/S) y las tasas de recirculación del percolado. Se analizaron el funcionamiento con diferentes cantidades de inóculo líquido y las tasas de recirculación.

Durante las primeras 24 horas de cada experimento, éste se realizó sin recirculación del percolado.

Los parámetros que se analizaron en el percolado fueron pH, ST, SV, DQO_{AGV} , $N-NH_4^+$. La producción y composición del biogás se analizaron inmediatamente después del muestreo.

En la Tabla 6-2 se resume el montaje experimental.

Tabla 6-2 Detalles de los cinco experimentos ensayados

Experimento	Sustrato SF (kg)	ST _{SF} (%)	SV _{SF} (%)	Inóculo (L)	AB _{Inóculo} (g CaCO ₃ L ⁻¹)	Recirculación percolado (L d ⁻¹)	Estrategia Recirculación
E1	40	26,3	23,2	60 (fresco)	20,5	10	10L/1 vez al día
E2	40	25,7	23,4	30(re-usado)	17,5	10	10L/1 vez al día
E3	40	25,8	23,4	40 (re-usado)	11,5	30	10L/3 veces al día
E4	40	25,7	23,3	40 (re-usado)	11,1	20	2L/10 veces al día
E5	40	25,4	22,8	24(fresco)	19,8	30	2L/15 veces al día

6.5.1 EXPERIMENTO 1

Con el fin de estudiar las incertidumbres acerca de la relación I/S, en el primer experimento se llevó a cabo la adición de 60 L de inóculo líquido (relación I/S 1,5 en base másica) y una estrategia de recirculación percolado muy simple: 10 L de recirculación una vez al día. La recirculación de percolado se realizó extrayendo manualmente un litro de la parte inferior del reactor y volviendo a introducirlo a través de un embudo en el sistema de distribución en la parte superior, lo cual llevó cerca de 1 min. Esta operación fue repetida diez veces consecutivas y duró unos 10 minutos.

6.5.2 EXPERIMENTO 2

En el segundo experimento se llevó a cabo la adición de 30 L de líquido inóculo (relación I/S 0,75). En este experimento el inóculo empleado fue el que se utilizó anteriormente en E1. La estrategia de recirculación del percolado fue el mismo que en E1.

6.5.3 EXPERIMENTO 3

Basándose en los resultados de los ensayos anteriores, el tercer experimento se llevó a cabo con la adición de 40 L de inóculo líquido (relación I/S igual a 1). El inóculo líquido empleado fue el que se utilizó anteriormente en E2. Las tasas de recirculación se incrementaron: 30 L de inóculo por día fueron recirculados en tres períodos (10 L x 3 veces) distribuidos a lo largo del día. De lunes a viernes la recirculación se hizo manualmente. Durante los fines de semana una bomba peristáltica (flujo de 1 L min^{-1}) fue programada para recircular 30 L de percolado por día con una estrategia de recirculación similar al modo manual.

6.5.4 EXPERIMENTO 4

En el experimento 4, el digestor también se inoculó con 40 L de inóculo. El inóculo líquido empleado fue el que se utilizó previamente en el E3. En este caso, 20 L de inóculo por día se recircularon, pero distribuido en diez operaciones en todo el día (2 L x 10 veces).

De lunes a viernes la recirculación se hizo manualmente. Durante los fines de semana una bomba peristáltica (flujo 1 L min⁻¹ ") se programó para recircular 20 L de percolado por día con una estrategia de recirculación similar al modo manual.

6.5.5 EXPERIMENTO 5

El último experimento (E5) se realizó con la cantidad más baja de inóculo: 24 L (relación l/S de 0,6). Los ensayos previos mostraron que el proceso fue consumiendo alcalinidad. Por esta razón, se añadió inóculo fresco al digestor. Las tasas de recirculación del percolado se incrementaron: 30 L por día distribuido en quince operaciones en todo el día (2 L x 15 veces). Durante los fines de semana una bomba peristáltica (flujo de 1 L min⁻¹) fue programada para recircular 24 L de percolado por día con una estrategia de recirculación similar al modo manual.

6.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.6.1 TESTS BMP: DISTRIBUCIÓN POTENCIAL METANOGÉNICO

Como se muestra en la Tabla 6-2, el estiércol con un porcentaje de SV de 7,2% se separó en dos fases: una FL con un contenido de un 4% de SV y una FS con un contenido de 23,2% de SV. Como era de esperar, tras el proceso de separación se obtuvo una fracción sólida con un mayor contenido de SV que el estiércol de partida. Después de 80 días, la producción de metano del estiércol, la FL y FS fueron 298, 343 y 265 LCH₄ kg⁻¹, respectivamente. En la Figura 6:2 se muestra la producción de metano por masa de muestra, siendo de 21,5, 13,7 y 61,5 L CH₄ kg⁻¹ lo que significa que la fracción sólida tiene un potencial metanogénico 2,86 veces más alto que el del estiércol por kg.

Para determinar el porcentaje del potencial metanogénico que puede ser obtenido de la FS, el balance de masa del proceso de separación debe ser considerado. A través del proceso de separación se obtuvieron 0,168 Kg de FS y 0,832 kg de FL a partir de 1 kg de estiércol, cuya producción fue de 21,5 LCH₄ kg⁻¹. Teniendo en cuenta el balance de masa y los rendimientos individuales de metano, el potencial de metano que puede ser recuperado desde la FS puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación, donde Y representa el rendimiento:

$$\% CH_{4-SF} = \frac{\% masa_{SF} \times Y_{SF}}{Y_{estiércol}}$$

A partir de esta ecuación, la fracción sólida separada mostró el potencial para producir 48 % del potencial de metano en el estiércol.

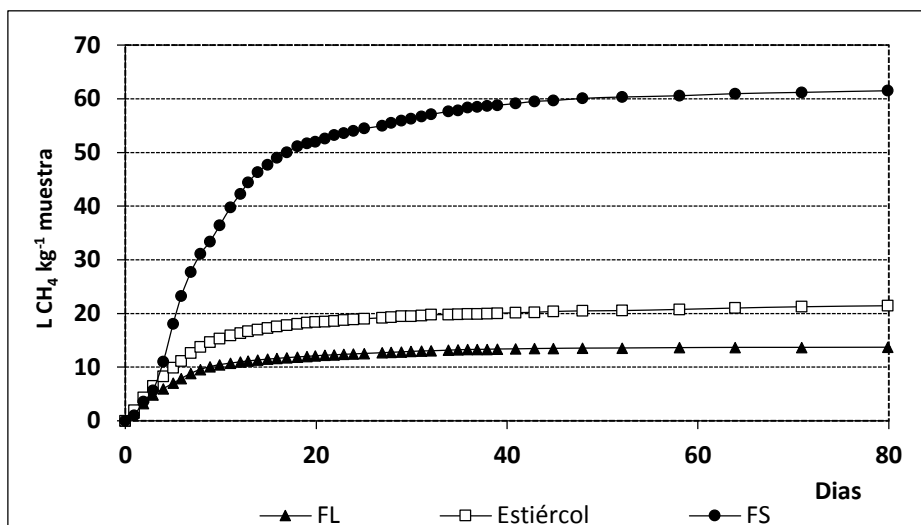


Figura 6:2 Producción metanogénica del estiércol y las fracciones líquida y sólida

6.6.2 OPERACIÓN DIGESTOR FASE-SÓLIDA

El primer objetivo del presente trabajo fue determinar la viabilidad técnica del proceso propuesto. El éxito del proceso dependía de la capacidad del inóculo líquido para filtrar a través de todo el sustrato sólido apilado en el reactor permitiendo el contacto entre los microorganismos y sustrato sólido sin obstruir el sistema de drenaje. Durante las primeras horas de cada ensayo, mientras el digestor no había alcanzado la temperatura de operación de 50°C, la percolación del inóculo líquido estuvo limitada. A medida que la temperatura del digestor aumentaba, la filtración del inóculo se incrementó. No se observaron problemas de obstrucción durante toda la experimentación. Kusch et al. (2011) reportaron que las características del estiércol líquido no son adecuadas para la percolación en los sistemas de digestión anaerobia seca en batch, debido a su alta viscosidad. A este respecto, El-Mashad et al. (2006) observaron el aumento de los volúmenes de recirculación de lixiviados durante la digestión anaerobia de residuos ganaderos sólidos en un sistema de acumulación a 50°C en comparación con 40°C, lo que se atribuyó a la menor viscosidad de los lixiviados a 50°C.

El tamizado previo y las condiciones termófilas son sugeridos como las razones de las buenas características de percolación del inóculo líquido utilizados en el presente estudio.

6.6.3 PRODUCCIÓN METANO

En las Figuras 6:3 y 6:4 se muestran el contenido de metano en el biogás para los cinco experimentos. A medida que el digestor alcanzaba la temperatura de operación, el inóculo líquido provocó una rápida puesta en marcha del proceso y el contenido de metano en el biogás comenzó a crecer desde el comienzo de los experimentos.

La evolución del porcentaje de metano mostró una tendencia similar en los cinco experimentos. Desde la puesta en marcha el contenido de metano en el biogás aumentó progresivamente alcanzando valores superiores al 50% a los cinco días aproximadamente para todos los ensayos.

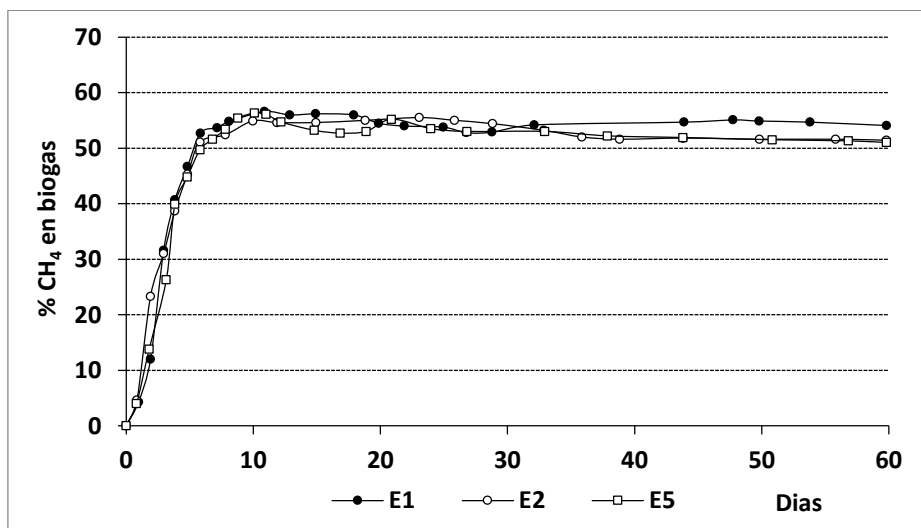


Figura 6:3 Porcentaje de metano en el biogás en E1, E2 y E5

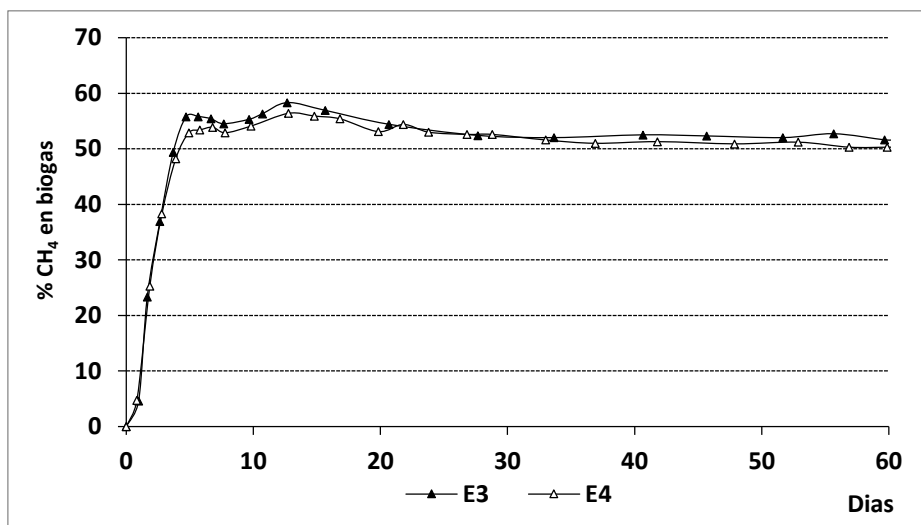


Figura 6:4 Porcentaje de metano en el biogás en E3 y E4

Las tasas de producción de metano diarias fueron divididas en tres períodos y se analizaron estadísticamente. La puesta en marcha del proceso siguió una tendencia similar en los cinco experimentos. Durante los primeros cinco días de los ensayos, las tasas de producción de metano diarias en los cinco experimentos no mostraron diferencias significativas. Un segundo análisis estadístico se realizó para el período siguiente, 5-30 días, que mostró diferencias significativas entre los tres grupos: E1, E3 y E4 no tuvieron diferencias significativas entre ellos, mientras que E2 y E5 mostraron diferencias significativas en la evolución de los rendimientos de metano diarios, como se puede observar en las Figuras 6:5 y 6:6.

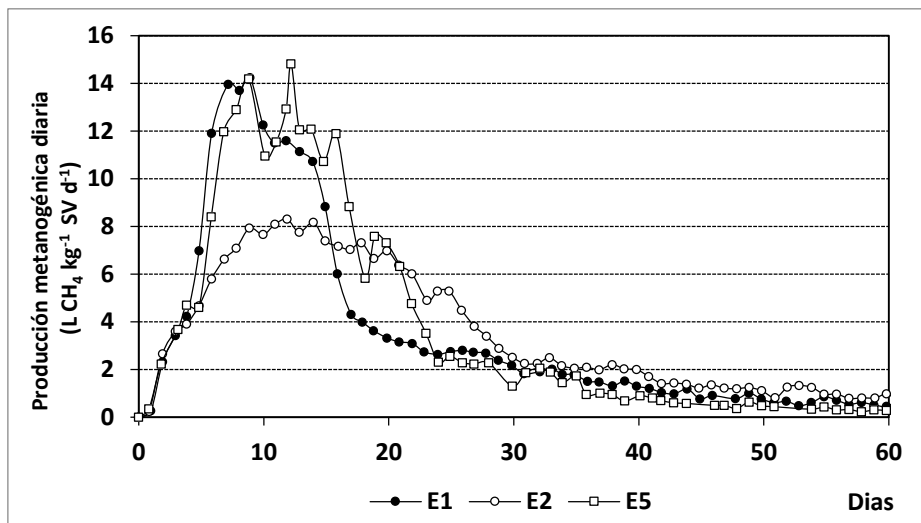


Figura 6:5 Tasa de producción volumétrica de metano en E1, E2 y E5

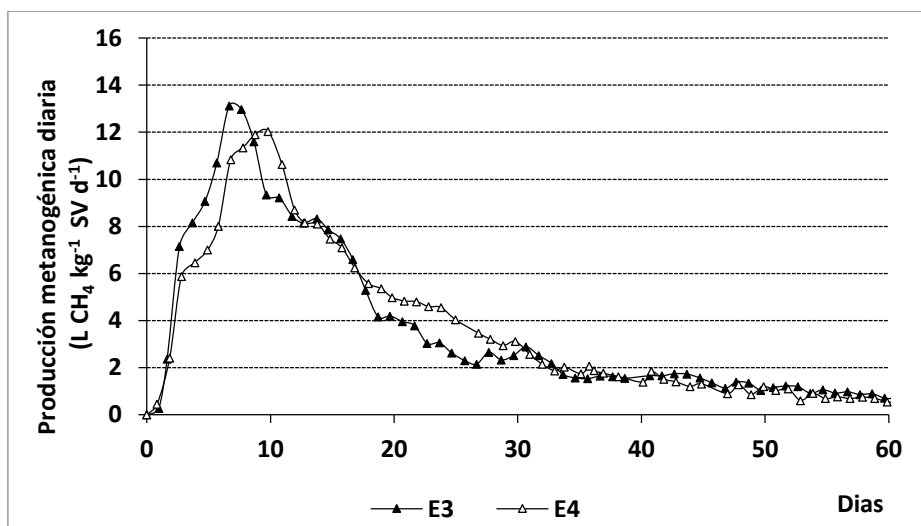


Figura 6:6 Tasa de producción volumétrica de metano en E3 y E4

En E2 los rendimientos de producción de metano diarios fueron menores que los observados en los otros experimentos y las tasas de producción de metano no alcanzaron un pico claro. Estos datos demostraron que la producción de metano en E2 fue más lenta en comparación con los otros experimentos, lo que puede ser atribuido a un estado de inhibición parcial.

La baja relación inóculo/sustrato podría ser la razón ($I/S=0,75$). Sin embargo, en el último experimento llevado a cabo (E5), la relación (I/S) fue la más baja de todas (0,60), pero el proceso de digestión mostró un mejor comportamiento, que fue apoyado por el análisis estadístico. Desde el día 30 hasta el final del experimento, no se observaron diferencias significativas entre los cinco experimentos a través del análisis de varianza.

La Figura 6:7 muestra los rendimientos de metano acumulados de los cinco experimentos. Las curvas de E1, E3 y E4 son similares y se situaron entre las curvas de E2 y E5. Los rendimientos de metano alcanzados después de 60 días fueron bastante similares en los cinco experimentos: 220, 214, 226, 227 y 227 L CH₄ kg⁻¹ SV para E1, E2, E3, E4 y E5, respectivamente. Las diferencias entre los diferentes ensayos fueron las tasas de producción de metano. E5 fue el más rápido en la producción de metano. Al contrario, E2 fue la producción de metano más lenta.

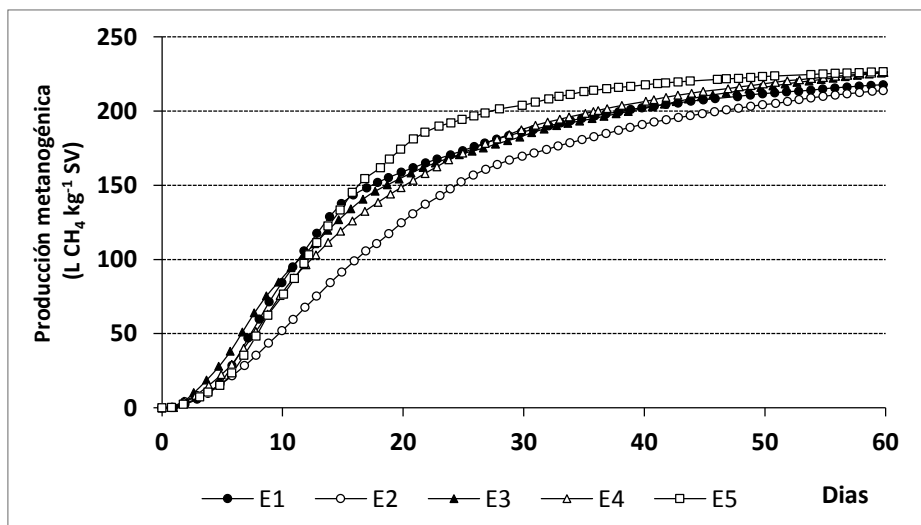


Figura 6:7 Producción metanogénica acumulada de metano (LCH₄ Kg⁻¹ SV) para los cinco experimentos

En la Figura 6:8 se compara para E2 y E5 la evolución del porcentaje de metano producido en el digestor a través de la experimentación, con

respecto al valor BMP ($265 \text{ L CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$). Durante los primeros 20 días la diferencia en el rendimiento de metano acumulado entre el E2 y E5 aumentó. Durante la segunda mitad del tiempo de retención las diferencias entre ambos experimentos disminuyeron.

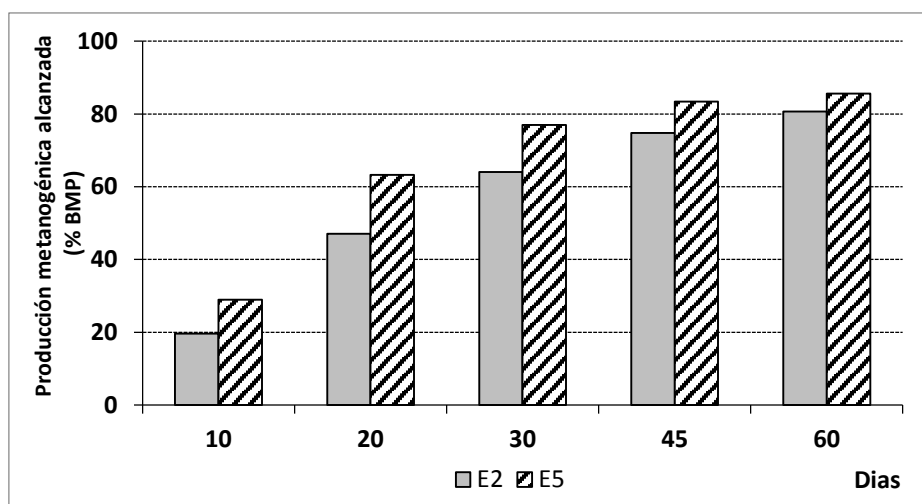


Figura 6:8 Porcentaje de rendimiento de BMP alcanzado en E2 y E5

6.6.4 EVOLUCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y pH DEL PERCOLADO.

- Evolución de los ácidos grasos volátiles

En la Figura 6:9 se muestra la evolución la concentración de los AGVs en el percolado de los cinco experimentos.

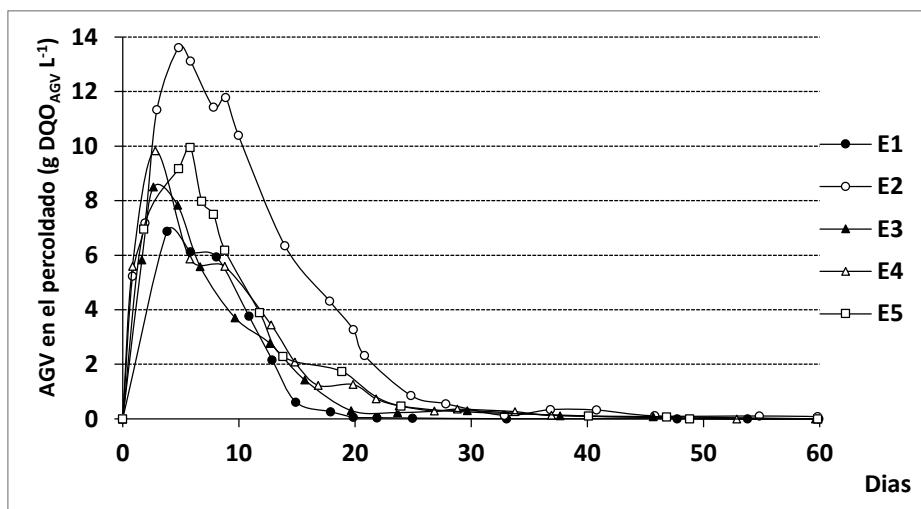


Figura 6:9 Evolución de la concentración de los AGVs ($\text{g DQO}_{\text{AGV}} \text{L}^{-1}$) en el percolado de los experimentos durante el proceso batch en seco

Como se puede observar en la Figura 6:9, los AGVs en el percolado siguieron una tendencia similar a los rendimientos de metano diarios. Inicialmente no hubo presencia de AGVs en el inóculo líquido. Debido al aumento de la temperatura y al contacto entre microorganismos y el sustrato, la actividad microbiana se activó, dando lugar a un aumento rápido de la concentración de AGVs en el percolado. Después de alcanzar un pico, los AGVs fueron consumidos gradualmente y después de 20 días ya no había presencia de ellos en E1, E3, E4 y E5. Sin embargo, la suma de AGVs individuales fue mayor en E2 que en el resto de los ensayos con un valor máximo de $13,6 \text{ g DQO}_{\text{AGV}} \text{L}^{-1}$ el día 5.

En las Figuras 6:10 y 6:11 se muestra la evolución de los AGVs individuales para el percolado en E2 y E5, respectivamente.

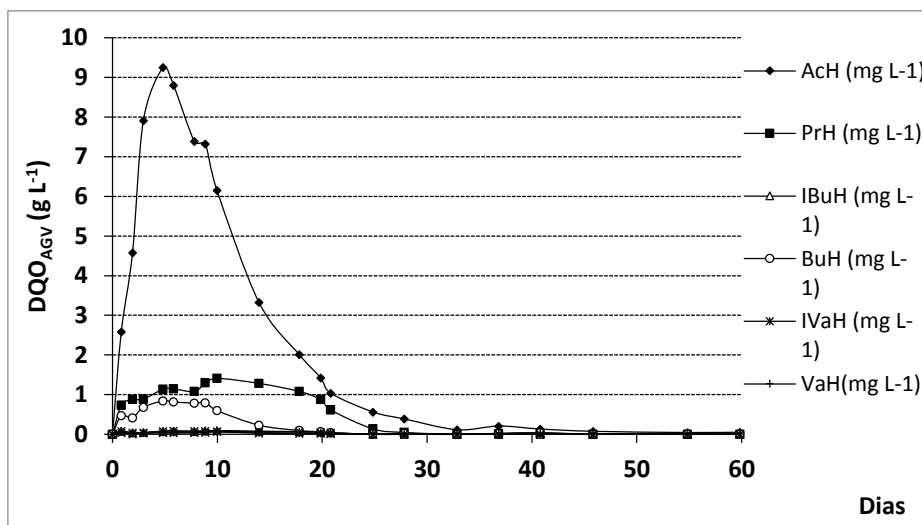


Figura 6:10 Evolución de los AGVs ($g DQO_{AGV} L^{-1}$) individuales en el percolado de E2.

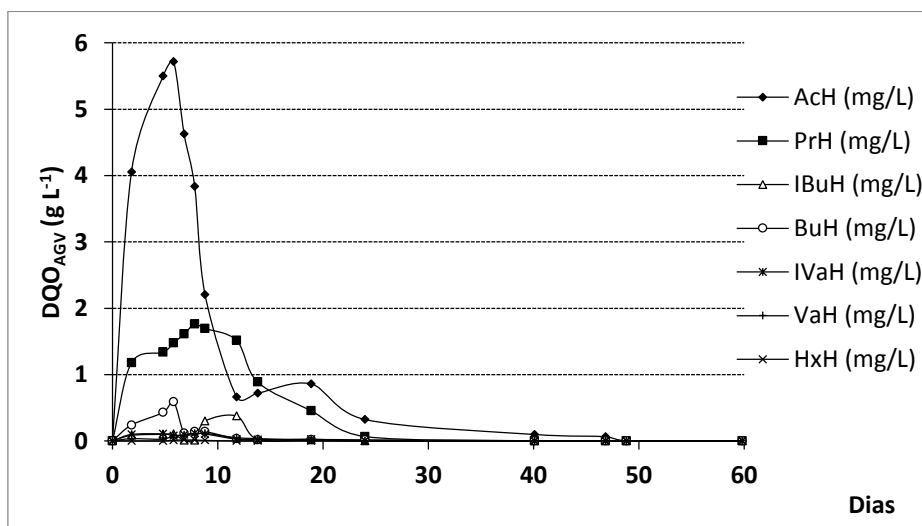


Figura 6:11 Evolución de los AGVs ($g DQO_{AGV} L^{-1}$) individuales en el percolado de E2

Las Figuras 6:10 y 6:11 muestran claramente que el ácido acético fue el AGV dominante seguido del propiónico. El ácido butírico también se detectó mientras que los restantes ácidos grasos volátiles estuvieron presentes en concentraciones insignificantes. Una vez más, la proporción más baja de I/S podía ser la causa de los altos niveles de AGVs en E2. Una

mayor cantidad de inóculo líquido proporciona dilución de posibles sustancias inhibidoras y más alcalinidad para el control del pH. Con el doble de cantidad de inóculo líquido (E1), los AGVs alcanzaron un valor máximo de 6,9 g DQO_{AGV} L⁻¹ en el percolado; mientras que en E3 y E4 (40 L de inóculo), se observaron niveles máximos de AGVs de 8,5 y 9,8 g DQO_{AGV} L⁻¹, respectivamente. Sin embargo, en E5, con la menor cantidad de inóculo (24 L), la máxima concentración de AGVs en el percolado fue de 9,9 g DQO_{AGV} L⁻¹. Aunque el ácido acético estuvo presente generalmente en mayor concentración que otros ácidos grasos durante la digestión anaerobia, los ácidos propiónico y butírico son más inhibidores para los metanogénicos (Ward et al., 2008) Por otra parte (Pullammanappallil et al., 2001) observó que el ácido propiónico fue un efecto más que una causa de la inhibición de los procesos anaeróbicos. Además, la degradación de propiónico y butírico es inhibida por ácido acético (Ahring and Westermann, 1988). En este sentido, a partir de los datos de las Figuras 6:10 y 6:11, los niveles máximos de ácido propiónico en E2 y E5 fueron similares, 1,4 g L⁻¹ en E2 y 1,7 g L⁻¹ en E5, pero su degradación fue más lenta en E2. Por otro lado los niveles de ácido acético en E2 alcanzaron un valor máximo de 9,2 g L⁻¹ mientras que en E5 el valor máximo de concentración de ácido acético fue de 5.7 g L⁻¹. Así los valores más altos de ácido acético en E2 pueden ser la razón de las más lentas tasas de degradación y rendimientos de metano diarios experimentados en E2.

- **pH en el percolado de los cinco experimentos**

En la Figura 6:12 se muestra la evolución del pH en el percolado de los cinco experimentos durante el proceso en batch en fase-sólida.

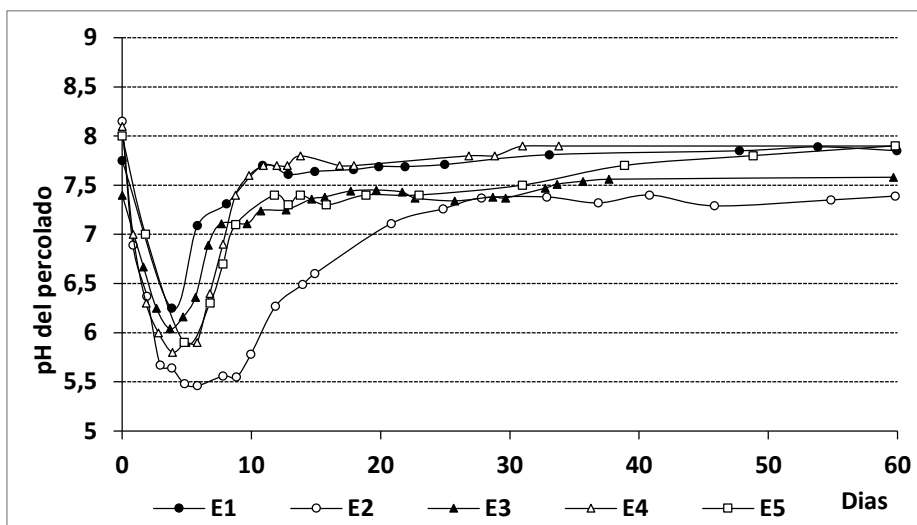


Figura 6:12 Evolución del pH en el percolado de los cinco experimentos durante el proceso en batch en fase sólida

Durante E2, el pH en el percolado alcanzó un valor mínimo de 5,4. Mientras que en el resto de los experimentos, el pH percolado se mantuvo en 6,0, durante E2, los valores de pH se mantuvieron alrededor de 5,5 entre los días 3 y 10. A pesar de que el pH óptimo de la hidrólisis y acidogénesis ha sido presentado como entre 5,5 y 6,5, el pH óptimo de la metanogénesis es de alrededor de 7,0 y valores más bajos pueden inhibir la metanogénesis (Ward et al., 2008). En E2, el proceso no se inhibió completamente, pero en vista de las tasas de producción de metano más bajas, se puede sugerir que la combinación de pH bajo y niveles altos de ácido acético experimentados en el percolado fueron la razón de la más bajas tasas de producción de metano en E2. En este sentido, Angelidaki et al.(1993) informaron que la interacción entre AGVs y pH puede conducir a un estado inhibido donde el proceso funciona de forma estable, pero con un rendimiento de metano menor.

En la Figura 6:13 se muestra la evolución de la concentración de N-NH_4^+ (g L^{-1}) en el percolado de los cinco experimentos

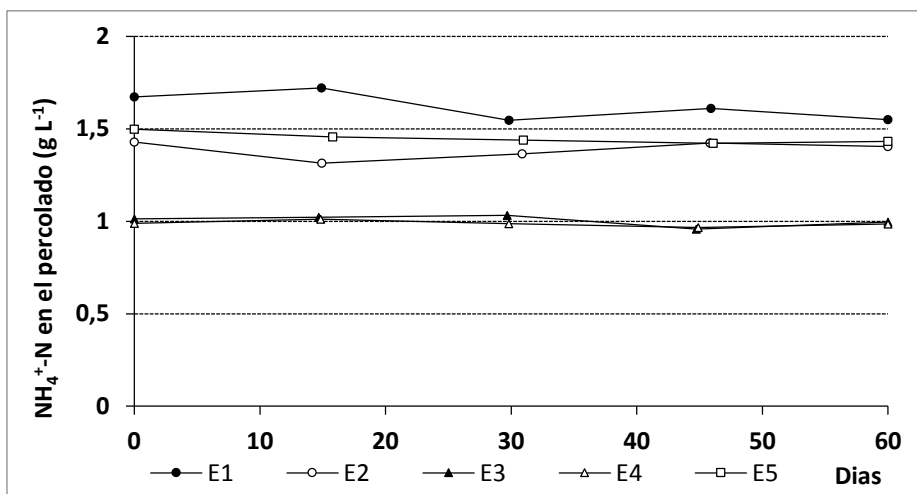


Figura 6:13 Evolución de la concentración de $N\text{-NH}_4^+$ (g L^{-1}) en el percolado de los cinco experimentos durante el proceso en fase sólida

Como se observa, no hubo evidencia de inhibición por amoníaco a partir de amonio, ya que el rango de concentraciones de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ en el percolado fue de 1,6 a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ durante la experimentación. Estos valores están por debajo de los límites de inhibición (Chen et al., 2008)

6.6.5 INFLUENCIA DE LA ESTRATEGIA DE LA RECIRCULACIÓN DEL PERCOLADO

Durante la digestión anaeróbica la alta concentración de SV puede afectar a la eficiencia del proceso, debido a fenómenos de inhibición (Massacesi et al., 2013). En el presente estudio el origen de esta inhibición sería la acumulación de AGVs o amoníaco, si no fueran lavados con frecuencia. Mediante la comparación de E2 y E5, podemos sugerir que una tasa de recirculación de percolado adecuada fue de gran importancia para gestionar los posibles estados de inhibición debido al bajo pH y a los altos AGVs, que hicieron que el proceso fuera más lento. La alcalinidad debido al bicarbonato presente en el inóculo fue la fuente principal de la capacidad tampón para el control de pH. Al comienzo de E2 había $543 \text{ g CaCO}_3 \text{ kg}^{-1} \text{SV}_{\text{FS}}$, mientras que en E5 había menos alcalinidad disponible: 454 g CaCO_3

$\text{kg}^{-1}\text{SV}_{\text{FS}}$ (ver Tabla 6-2). Incluso aunque E2 se llevó a cabo con una cantidad inicial más alta de inóculo líquido y de alcalinidad debido al bicarbonato, durante los primeros días de funcionamiento el pH del percolado cayó rápidamente y los valores se mantuvieron alrededor de 5,5 lo que dio lugar a rendimientos de metano diarios más bajos en comparación con los de E5. La diferencia entre ambos experimentos fue la estrategia de recirculación del percolado. En E2, 10 L de percolado fueron recirculados en una sola operación diaria lo que llevaría a una acumulación de AGVs en el sustrato sólido y a estados de inhibición principalmente en la parte media superior del sustrato apilado donde la dilución de AGVs y la transferencia de materia se veía dificultada debido al bajo contenido en agua. En este sentido Veeken and Hamelers (2000) informaron de bajas cantidades de producción de metano durante la digestión anaerobia seca de la fracción orgánica de residuos sólidos municipales sin recirculación de percolado. En E2, la acidificación no fue irreversible. Esto puede explicarse por el hecho de que la parte inferior del sustrato sólido apilado permaneció inundado y 10 L de recirculación diaria fueron suficiente para mantener el proceso en curso, aunque a un ritmo bajo en comparación con el resto de los experimentos. Se hizo una comparación entre el comportamiento observado en E2 y la de E5, en la que 30 L d^{-1} de percolado fueron recirculados en quince operaciones de 2L de recirculación distribuido a lo largo del día. Esta comparación mostró que la estrategia de recirculación aplicada en E5 permitió una mayor distribución de agua y dilución de AGVs a través de todo el sustrato apilado, lo que permitió un funcionamiento mejorado del proceso de operación.

Los resultados de E1, donde se utilizaron 60 litros de inóculo líquido, mostraron que la combinación de cantidades más altas de inóculo y bajas tasas de recirculación de percolado evitaron problemas de acidificación. Esto puede ser explicado por el hecho de que todo el sustrato apilado

estuvo inundado, permitiendo así la transferencia de masa y la dilución de AGVs. En los experimentos E3 y E4, donde cantidades intermedias de inóculo líquido fueron empleados en diferentes tasas de recirculación, se observaron similares funcionamientos del reactor. En este caso, las tasas de recirculación más bajas en E4 (20 L d^{-1}) en comparación con E3 (30 L d^{-1}) fueron compensados por una operación de recirculación intermitente y corta: 2 L en diez veces frente a 10 L en tres veces para E4 y E3 respectivamente.

6.6.6 CONSIDERACIONES DEL PROCESO

Los rendimientos de metano alcanzados después de 60 días en el proceso seco fueron alrededor del 15% más bajo en comparación con el rendimiento de metano de la FS obtenidos en la prueba de BMP ($265 \text{ L CH}_4 \text{ Kg}^{-1}\text{SV}$). Después de 60 días de operación, el proceso todavía producía biogás, aunque a velocidades bajas. Después de los experimentos, cuando la parte superior del reactor se retiró para eliminar la fracción sólida digerida, se observó que la distribución del sistema de percolado creó pequeños agujeros en la superficie del sólido lo que pudo crear canales preferenciales en la masa del sustrato sólido apilado. Se sugiere que a pesar de tener 36 agujeros para una distribución del percolado a través de los residuos sólidos, el contacto entre los microorganismos y el sustrato pudo estar limitado en algunas zonas, lo que explicaría el menor rendimiento de metano observado en comparación con los valores BMP. Benbelkacem et al. (2010) informaron que una apropiada geometría de la inyección de lixiviados es un punto clave para aumentar la eficiencia general del proceso en reactores con recirculación de lixiviados. Un sistema de pulverizadores mejoraría la distribución del percolado sobre la masa de residuos sólidos, mejorando el funcionamiento del digestor. Con respecto al TRH, 60 días es demasiado alto comparado con el TRH típico aplicado al estiércol en

sistemas CSTR, los cuales pueden variar de 15 a 30 días dependiendo de las características del estiércol y la temperatura de operación (Nasir et al., 2012). El tamaño reducido de los reactores es una de las principales ventajas del procedimiento propuesto y un TRH tan alto como 60 días limitaría esta ventaja. A pesar de que el factor de la recirculación del percolado y el sistema de distribución no era el óptimo, el rendimiento de metano en E2 después de 30 días fue el 77% del rendimiento de metano observado en la prueba de BMP. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que podrían obtenerse rendimientos más altos con un TRH inferior, al mejorar la distribución (sistema de rociadores) del percolado y las tasas de recirculación por una recirculación automática del percolado por bombeo. En este sentido, una mayor investigación es necesaria para determinar la mínima relación I/S que permita que el éxito de la proceso y una estrategia óptima de recirculación del percolado.

6.7 POTENCIAL ENERGÉTICO EN GRANJA

Se estima que 40 toneladas de estiércol se producen diariamente en la granja que proporciona la fracción sólida empleada en este trabajo. Utilizando los valores BMP obtenidos en este trabajo para estimar la energía potencial de la granja, la producción de biogás a través de la digestión anaerobia de 40 toneladas día⁻¹ de estiércol tienen el potencial para operar con un sistema combinado de calor y energía (CHP) de 125 kW. Usando sólo la fracción sólida de estiércol con el sistema anaeróbico en fase sólida, 6,7 toneladas de FS por día tienen el potencial para utilizar un CHP a 60 kW.

6.8 COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS Y OTRAS TECNOLOGÍAS

Aunque la tecnología básica de la digestión seca para sustratos tales como la fracción orgánica de residuos sólidos municipales (FORM), alimentos y desechos vegetales y cultivos energéticos está bien implementados (Karthikeyan and Visvanathan, 2013) y a pesar de las ventajas potenciales de los sistemas anaeróbicos secos de estiércol animal, hay poca información disponible sobre digestión seca usando estiércol sólido de vaca como sustrato: Hall et al. (1985) utilizaron un digestor de lecho relleno para la digestión anaerobia mesofílica de los residuos sólidos del ganado; El-Mashad et al. (2006) estudiaron el efecto de los modos de adición de inóculo y de recirculación de lixiviados en la digestión anaerobia de sólidos de estiércol en un sistema de acumulación; Demirer and Chen (2008) desarrollaron un reactor de lecho empaquetado de lixiviación con una mezcla de estiércol lechero, inóculo anaerobio, virutas de madera y agua para generar un lixiviado; Massé and Saady (2015) estudiaron la digestión anaerobia seca psicrófila de estiércol sólido.

El interés en las tecnologías anaerobias secas en batch para estiércol sólido en reactores de lecho de lixiviación está aumentando debido a sus ventajas en comparación con los sistemas de digestión anaerobia húmedas en digestores CSTR, tales como: los rendimientos más altos de metano por unidad de masa de sustrato, menor cantidad de agua necesaria para el proceso de la digestión, la reducida cantidad de digestato generado y el tamaño reducido necesario de reactor (Demirer and Chen , 2008 ; Fierro et al., 2014).

Existen varios inconvenientes también tales como largos tiempos de degradación, bajo rendimiento de conversión de metano, alta tasa de inoculación y de alta sensibilidad a la inhibición si el contenido de agua es baja (Shewari et al., 2015). En reactores de lecho de lixiviación, el estiércol sólido permanece inmóvil durante todo el proceso y el contacto con microorganismos es realizado por la recirculación del líquido de percolación que se pulveriza sobre la materia orgánica en el digestor.

6.9 CONCLUSIONES

6.9.1 TESTS BMP: DISTRIBUCIÓN POTENCIAL METANOGENICO

- Después de 80 días la producción metanogénica específica del estiércol, FL y FS fue de 298,343 y 265 $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1} \text{ SV}$ y por masa de muestra de 21,5, 13,7 y 61,5 $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1}$.
- La FS mostró el potencial para producir el 48% del potencial de metano en el estiércol crudo.

6.9.2 OPERACIÓN EN EL DIGESTOR

- Filtración y condiciones termófilas se sugieren como las razones de las buenas características de la percolación del inóculo líquido utilizado.

6.9.3 PRODUCCIÓN DE METANO

- En todos los experimentos el contenido de metano en el biogás aumentó progresivamente hasta alcanzar valores superiores al 50%.
- La producción metanogénica acumulada alcanzada en los experimentos E1, E2, E3, E4 y E5 fue de 220, 214, 226, 227 y 227 $\text{LCH}_4 \text{ Kg}^{-1} \text{ SV}$, respectivamente. Las tasas de producción de metano fueron diferentes en algunos casos, siendo la más rápida en E5 y la más lenta en E2.

6.9.4 EVOLUCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES Y PH DEL PERCOLADO

- Después de 20 días de proceso, la presencia de AGVs en el percolado de todos los experimentos fue mínima excepto para E2.

- En E2 la suma individual de AGVs fue mayor, alcanzando un valor máximo de $13,6 \text{ gDQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$ en el día 5 de estudio.
- La relación más baja de I/S pudo ser la razón de los altos niveles de AGVs., ya que el experimento con mayor cantidad de inóculo (E1) alcanzó su valor más alto en $6,9 \text{ g DQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$ y el experimento con menor cantidad de inóculo (E5) alcanzó su máximo valor en $9,9 \text{ g DQO}_{\text{AGV}} \text{ L}^{-1}$.
- El ácido acético fue el AGV mayoritario encontrado en el percolado, seguido del ácido propiónico y del butírico. El valor más alto del ácido acético alcanzado en el percolado fue en E2 con un valor de $9,2 \text{ g L}^{-1}$. El valor más bajo del ácido acético alcanzado en el percolado fue para el experimento E5 y fue igual a $5,7 \text{ g L}^{-1}$.
- El pH en el percolado de todos los experimentos se mantuvo en valores por encima de 6, mientras que en E2 en algunos momentos se bajó a valores en torno a 5,4.
- La concentración de N-NH_4^+ en el percolado se mantuvo entre 1,6 y $1,0 \text{ g L}^{-1}$, no existiendo inhibición por amoníaco.

6.9.5 CONCLUSIONES GENERALES

- La digestión anaerobia en fase-sólida en batch en rango termófilo de la fracción sólida tamizada de estiércol lechero usando la fracción líquida tamizada digerida como inóculo es técnicamente factible.
- El proceso requiere recirculación discontinua del inóculo líquido para mejorar el contacto entre los microorganismos y el sustrato sólido.

- El aumento de la tasa de recirculación de percolado en operaciones de recirculación intermitentes y cortas, mejora la estabilidad y velocidad del proceso, lo que permitió la operación con una relación I/S de 0,6.
- El proceso propuesto permitiría a granjas lecheras intensivas producir aproximadamente el 50% del potencial de metano del estiércol por el procesamiento de la fracción sólida separada, que en este trabajo representó solamente el 16,8% de la masa de estiércol. Así, el tamaño y los costes relacionados con las instalaciones necesarias para un sistema anaerobio en fase sólida podría ser más ventajoso para los granjeros.

6.10 BIBLIOGRAFIA

- Abbassi-Guendouz, A. et al, 2012. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource Technology*, Volumen 111, pp. 55-61.
- Ahring, B. and Westermann, P., 1988. Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in a thermophilic coculture. *Applied Environmental Microbial*, Volumen 54, pp. 2393-97.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L. and Ahring, B., 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates:focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology Bioengineering*, Volumen 42, pp. 159-66.
- Benbelkacem, H. et al, 2010. Effect of leachate injection modes on municipal solid waste degradation in anaerobic bioreactor. *Boiresource Technology*, Volumen 101, pp. 5206-212.
- Chen, Y., Cheng, J. and Creamer, K., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 4044-64.
- Demirer, G. and Chen, S., 2008. Anaerobic biogasification of undiluted dairy manure in leaching bed reactors. *Waste Manage*, Volumen 28, pp. 112-119.
- El-Mashad, H. et al, 2006. Effect of Inoculum Addition Modes and Leachate Recirculation on Anaerobic Digestion of Solid Cattle Manure in an Accumulation System. *Biosystem Enginerring*, Volumen 95, pp. 245-54.
- Fierro, J. et al, 2014. Anaerobic codigestion of poultry manure and sewage sludge under solid-phase configuration. *Environmental Program Sustainable Energy*, Volumen 33, pp. 866-872.

- Hall, S., Hawkes, D., Hawkes, F. and Thomas, A., 1985. Mesophilic anaerobic digestion of high-solids cattle waste in a packed bed digester. *Journal Agricultural Engineering Resource*, Volumen 32, pp. 153-62.
- Karthikeyan, O. and Visvanathan, C., 2013. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review. *Rev Environmental Science Biotechnology*, Volumen 12, pp. 257-84.
- Kusch, S., Schärf, W. and Kranert, M., 2011. Dry Digestion of Organic Residues. En: S. Kumar, ed. *Intergrated Waste Management*. s.l.:s.n.
- Massacesi, L. et al, 2013. Chemical characterisation of percolate and digestate during the hybrid solid anaerobic digestion batch process. *Process Biochemical*, Volumen 48, pp. 1361-7.
- Massé, D. and Saady, N., 2015. Psychrophilic dry anaerobic digestion of dairy cow feces: long-term operation. *Waste Manage*, Volumen 36, pp. 86-92.
- Moller, H., Nielsen, A., Nakabuko, R. and Olsen, H., 2007. Process performance of biogas digesters incorporating pre-separated manure.. *Livest Science*, Volumen 112, pp. 217-23.
- Moller, H., Sommer, S. and Ahring, B., 2002. Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions.. *Bioresource Technology*, Volumen 85, pp. 185-96.
- Moller, H., Sommer, S. and Ahring, B., 2004. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure.. *Biomass Bioenergy*, Volumen 26, pp. 485-95.
- Nasir, I., Mohd Ghazi, T. and Omar, R., 2012. Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production:A review. *Engineering Life Science*, Volumen 12, pp. 258-69.

- Pullammanappallil, P., Chynoweth, D., Lyberatos, G. and Svoronos, S., 2001. Stable performance of anaerobic digestion in the presence a high concentration of propionic acid. *Bioresource Technology*, Volumen 78, pp. 165-69.
- Shewari, A. et al, 2015. Assesment of percolation through a solid leach bed in dry batch anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology*, Volumen 178, pp. 209-216.
- Sutaryo, S., Ward, A. and Moller, H., 2012. Thermophilic anaerobic co-digestion of separated solids from acidified dairy cow manure. *Bioresource Technology*, Volumen 114, pp. 195-200.
- Veeken, A. and Hamelers, B., 2000. Effect of substrate-seed mixing and leachte recirculation on solid state digestion biowaste. *Water Science Technology*, Volumen 41, pp. 255-62.
- Ward, A., Hobbs, P., Holliman, P. and Jones, D., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 7928-40.
- Weiland, P., 2006. Biomass digestion in agriculture: A successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany.. *Engineering Life Science*, Volumen 6, pp. 302-9.

POSTRATAMIENTO DE EFLUENTES: PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA

ÍNDICE GENERAL

7	POSTRATAMIENTO DE EFLUENTES: PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA	433
7.1	INTRODUCCIÓN.....	439
7.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA FORMACION DE ESTRUVITA A PARTIR DE EFLUENTE CSTR	449
7.2.1	MATERIAL Y MÉTODOS.....	452
7.3	CALCULOS Y RESULTADOS	454
7.3.1	ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 7,5 SIN CORREGIR	454
7.3.2	ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 7,5 CORREGIDO.	461
7.3.3	ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 8,5 SIN CORREGIR	471
7.3.4	ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 8,5 CORREGIDO	479
7.4	CONCLUSIONES	496
	FORMACIÓN DE ESTRUVITA CON EFLUENTE DE CODIGESTIÓN DE LA FLT Y SUERO EN REACTOR CSTR.....	496
7.5	BIBLIOGRAFÍA	499

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 7-1 <i>pH de mínima solubilidad de la estruvita</i>	442
Tabla 7-2 <i>Determinación $P-PO_4^{3-}$ extraíble con agua en estiércol de vacuno</i>	450
Tabla 7-3 <i>Caracterización del Efluente del reactor CSTR</i>	451
Tabla 7-4 <i>Relaciones molares de las muestras</i>	453
Tabla 7-5 <i>Balance de masa de las muestras llevadas a pH 7,5 sin corregir</i>	455
Tabla 7-6 <i>Balance de $N-NH_4^+$ en las muestras tratadas a pH 7,5 sin corregir</i>	457
Tabla 7-7 <i>Porcentaje teórico de un componente presente en el precipitado para pH 7,5 sin corregir</i>	460
Tabla 7-8 <i>Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 7,5 sin corregir</i>	460
Tabla 7-9 <i>Balance de masas en las muestras llevadas a pH 7,5 corregido tras el secado de la fracción sólida</i>	462
Tabla 7-10 <i>Balance de $N-NH_4^+$ en las muestras tratadas a pH 7,5 corregido</i>	463
Tabla 7-11 <i>Balance de $P-PO_4^{3-}$ en las muestras tratadas a pH 7,5 corregido</i>	464
Tabla 7-12 <i>Porcentaje de los componentes presentes en el precipitado</i>	465
Tabla 7-13 <i>Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 7,5 corregido según Visual MINTEQ 3.1</i>	467
Tabla 7-14 <i>Balance de masas de las muestras llevadas a pH 8,5 sin corregir</i>	473
Tabla 7-15 <i>Balance de $N-NH_4^+$ en las muestras tratadas a pH 8,5 sin corregir</i>	474
Tabla 7-16 <i>Porcentaje teórico de un componente presente en el precipitado</i>	477
Tabla 7-17 <i>Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 8,5 sin corregir</i>	478
Tabla 7-18 <i>Balance de masas de las muestras llevadas a pH 8,5 corregido</i>	479
Tabla 7-19 <i>Balance de $N-NH_4^+$ en las muestras tratadas a pH 8,5 corregido</i>	481
Tabla 7-20 <i>Balance de $P-PO_4^{3-}$ en las muestras tratadas a pH 8,5 corregido</i>	482
Tabla 7-21 <i>Porcentaje de los componentes presentes en el precipitado para pH 8,5 corregido según Visual MINTEQ 3.1</i>	483
Tabla 7-22 <i>Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 8,5 corregido según Visual MINTEQ 3.1</i>	484

INDICE DE FIGURAS

Figura 7:1 Cristales de estruvita (Pastor, 2008).....	440
Figura 7:2 Evolución del pH en las muestras con pH 7,5 inicial	455
Figura 7:3 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 sin corregir ..	459
Figura 7:4 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido	466
Figura 7:5 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de $P-PO_4^{3-}$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido	467
Figura 7:6 Porcentaje, según visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido y sin corregir.	469
Figura 7:7 Porcentaje experimental de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido y sin corregir.	469
Figura 7:8 Porcentaje, según visual MINTEQ3.1, de $P-PO_4^{3-}$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido y sin corregir.	470
Figura 7:9 Evolución del pH en las muestras a pH 8,5 inicial	472
Figura 7:10 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 sin corregir.	477
Figura 7:11 Porcentaje, experimental y según Visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido	485
Figura 7:12 Porcentaje, experimental y según Visual MINTEQ3.1, de $P-PO_4^{3-}$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido.	485
Figura 7:13 Porcentaje según visual MINTEQ3.1 de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido y sin corregir.	487
Figura 7:14 Porcentaje experimental de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido y sin corregir.	487
Figura 7:15 Porcentaje según visual MINTEQ3.1 de $P-PO_4^{3-}$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido y sin corregir.	488
Figura 7:16 Porcentaje de $N-NH_4^+$ según visual MINTEQ3.1 retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 sin corregir	490

Figura 7:17 Porcentaje de $N-NH_4^+$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 sin corregir	490
Figura 7:18 Porcentaje de $P-PO_4^{3-}$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 sin corregir	491
Figura 7:19 Porcentaje de $N-NH_4^+$ según visual MINTEQ3.1 retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido	492
Figura 7:20 Porcentaje de $N-NH_4^+$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido	493
Figura 7:21 Porcentaje de $P-PO_4^{3-}$ según visual MINTEQ3.1 retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido	494
Figura 7:22 Porcentaje de $P-PO_4^{3-}$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido	495

7.1 INTRODUCCIÓN

Una posible aplicación de los efluentes líquidos de la codigestión anaerobia de las fracciones líquidas del estiércol de vacuno y suero de quesería podría ser su utilización como fertilizantes mediante regadío, pero esto exigiría su almacenamiento temporal hasta las épocas en las que su utilización fuese adecuada para el crecimiento de los cultivos evitando a la vez que por escorrentía debido a la pendiente de los terrenos y las condiciones pluviométricas pudieran ser arrastrados a los acuíferos superficiales o subterráneos produciendo problemas de eutrofización asociada a este tipo de contaminación con aporte de nutrientes. El almacenamiento de la fracción líquida directamente obtenida como efluente de reactores de alta carga (UASB) o después de la separación de las fracciones sólida/líquida de reactores de baja carga (CSTR) puede llegar a suponer un problema logístico. La recuperación de los nutrientes N y P de estas fracciones líquidas mediante procesos adecuados dejaría su carga nitrogenada, que es el nutriente más abundante, mucho más baja lo que permitirían su utilización prácticamente durante todo el año sin ocasionar contaminación y reduciendo el problema de su almacenamiento.

En este capítulo se va a estudiar la recuperación del nitrógeno amoniacal y fósforo soluble en forma de ortofosfato de la fracción líquida separada mediante centrifugación del efluente de la codigestión de la FLT del estiércol de vacuno y del suero de quesería FLTSDCL mediante la precipitación de fosfato amónico magnésico.

La estruvita es el nombre por el que se conoce al fosfato de magnesio y amonio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) que también recibe el nombre de MAP (“magnesium ammonium phosphate”). La morfología de los cristales de estruvita es ortorrómbica, sin embargo, también se puede encontrar en forma esférica o dendrítica. En la Figura 7:1 se presenta

reproducción de cristales obtenidos (Pastor, 2008).

La estruvita es térmicamente inestable a temperaturas por encima de 50°C. Puede perder todas o parte de las moléculas de amonio y agua dependiendo de la temperatura alcanzada y del tiempo de exposición a esas temperaturas. Cuando pierde algunas de sus moléculas de agua se forma la estruvita monohidratada que recibe el nombre de dittmarita (Wu and Bishop, 2004).

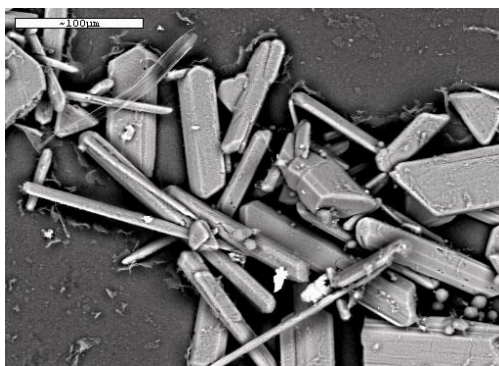
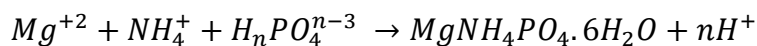


Figura 7:1 Cristales de estruvita (Pastor, 2008)

Precipita en una relación molar 1:1:1 según la ecuación que se muestra a continuación, con $n=0, 1$ ó 2 en función del pH (Abbona and Boistelle, 1979):-



La estruvita es una sal muy poco soluble que precipita hasta que se llega a una situación de equilibrio termodinámico entre las especies iónicas de magnesio, amonio y fosfato en las fases sólida y acuosa. Su producto de solubilidad (K_{SMAP}) está dado por la ecuación:

$$K_{SMAP} = [Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}]$$

Los valores del pKs MAP dependen de la especiación en la que se encuentren los componentes de la estruvita, de si la fuerza iónica fue tomada en cuenta o no y de la consideración de formación de posibles complejos, por estos motivos los valores del pKs encontrados en la bibliografía para una temperatura de 25°C están comprendidos entre 9,40, (Borgerding, 1972) y 13,40 (Rontelpad et al., 2003). Para la precipitación de estruvita a orina a 25°C se encontró que las diferencias entre los pKs de 13,26 y 12,18 con y sin consideración de la formación de complejos, respectivamente indica que una parte importante del magnesio, amonio y fosfato disuelto no están disponibles para la precipitación de estruvita (Rontelpad et al., 2007): La disponibilidad de estas tres especies químicas depende de las concentraciones de magnesio, amonio y ortofosfato presentes en forma soluble en la disolución. Debido a que la especie química en la que se encuentran los componentes varía con el pH, la solubilidad de la estruvita también varía. El efecto de la temperatura sobre la precipitación de estruvita no ha recibido mucha atención. Normalmente, los trabajos se han realizado a temperatura ambiente, próxima a la temperatura a la que operan los sistemas de tratamiento de aguas residuales. El producto de solubilidad de la estruvita era ligeramente mayor a 30°C que a 25°C (Webb and Ho, 1992) La búsqueda del pH para el que la precipitación de la estruvita es máxima, ha sido uno de los objetivos estudiados en varios trabajos. Según Booker et al. (1999) el pH óptimo para la formación de estruvita está comprendido entre los valores de 8,8 y 9,4 y se disuelve rápidamente en medio ácido a pH inferior a 5,5. Doyle et al. (2000) investigaron la formación de estruvita utilizando ensayos jar test con sobrenadantes reales o sintéticos, los resultados fueron comparados con los obtenidos mediante un modelo computacional para la predicción del potencial de precipitación de la estruvita; estudiaron la influencia del pH y eliminación del CO₂ en las condiciones de operación para la formación y recuperación de estruvita a

partir de aguas residuales urbanas y de otro tipo fueron investigadas por Doyle and Parsons (2002). En la Tabla 7-1 se presentan resumidos los valores de pH encontrados por diferentes investigadores para los cuales la solubilidad de la estruvita es mínima (Doyle and Parsons, 2002). Los problemas derivados del fouling debido a la sobresaturación de estruvita sobre diferentes soportes materiales en instalaciones a escala real fueron investigados por Doyle et al. (2002).

Tabla 7-1 pH de mínima solubilidad de la estruvita

<i>Referencia</i>	<i>pH</i>
(Buchanan, 1994)	9,0
(Momberg and Oellerman, 1992)	8,0-10,6
(Booker et al., 1999)	9-9,4
(Booram, 1975)	10,3
(Ohlinger, 1998)	10,3
(Snoeyink, 1980)	10,7

La formación de estruvita también se ve afectada por la interacción entre los iones calcio y magnesio. Es importante tener esto en cuenta ya que el calcio es un catión muy común en las aguas residuales. Dependiendo de las concentraciones relativas de estos iones se puede inhibir la formación del fosfato de calcio o de la estruvita (Wild et al., 1996; Momberg and Oellerman, 1992; Battistoni et al., 1997; Le Corre et al., 2005; Hauhou et al., 2011)

La formación de estruvita e hidroxiapatita bajo diferentes razones molares de calcio y magnesio para pHs entre 8-10 fueron investigadas (Battistoni et al., 2000).

Las relaciones molares entre los diferentes componentes pueden influir de forma importante en la composición del sólido obtenido. El exceso de

magnesio puede disminuir la pureza de la estruvita (Demeestere et al., 2001). Un exceso de amonio contribuye a la formación de cristales de estruvita de mayor pureza (Stratful et al., 2001).

La comparación entre los protocolos establecidos para la determinación del fósforo extractable mediante disolución acuosa en los residuos, como una forma de conocer su potencial contaminante es una cuestión importante a tener en cuenta (Kleinman et al., 2002). Los procesos para la mejora de eliminación biológica del fósforo (EBPR) los microorganismo de los lodos activados acumulan una gran cantidad de fosfatos intracelulares, que pueden ser liberados calentando a 70°C durante 1 hora y recuperados como fosfato cálcico, ensayos a escala laboratorio para la digestión anaerobia de los lodos pretratados comprobaron que tanto en rango meso como termofílico mejora la productividad metanogénica del lodo y evita problemas de depósitos por la precipitación de estruvita (Takiguchi et al., 2004)

Ha habido trabajos en los que buscando retirar nutrientes de la fracción líquida de los efluentes de la digestión anaerobia de los residuos de ganado vacuno lechero se comprobó que la adición de cortezas de árbol y zeolitas eran efectivas para recuperar N, P y K en la fracción sólida separada después de un segundo proceso biológico aerobio; sin la adición de cortezas forestales o zeolitas el proceso biológico aerobio no tenía eficiencia en la recuperación de los nutrientes presentes en la fracción líquida (Bolan et al., 2004). La recuperación de nitrógeno amoniacal mediante la precipitación de estruvita del efluente de la digestión anaerobia en una y dos etapas de estiércol de ganado vacuno lechero investigando el efecto de la adición de Mg^{2+} ($Mg(OH)_2$ y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) y PO_4^{3-} (Na_2HPO_4); para una misma concentración de Mg^{2+} fue más efectiva la adición de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Uludag-

Demirer et al., 2005). En una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas con un primer sistema biológico para la recuperación de nutrientes, se realizó la digestión anaerobia por separado y mezclados de fangos primario y secundario espesados para estudiar la reducción de precipitación de fósforo en el proceso anaerobio y poder utilizarlo en una cuarta fase de tratamiento para la recuperación de fósforo mediante la precipitación de estruvita (Pastor et al., 2008a). La precipitación de estruvita causa problemas operacionales importantes durante los procesos anaerobios de tratamiento de lodos, especialmente cuando proceden de procesos EBPR, para la recuperación biológica de fósforo, la predicción de formación de estruvita permitirá diseñar procesos alternativos para minimizar su precipitación (Marti et al., 2008). Con agua residual sintética se trabajó en un tanque agitado estudiando en la precipitación de estruvita el efecto del pH, TRH y las relaciones molares de magnesio/fósforo, nitrógeno/fósforo y calcio/magnesio (Pastor et al., 2008b). Las formas en las que se encuentra el fósforo en los residuos de ganado vacuno lechero y su disolución en medio acuoso natural es importante para conocer el potencial de su recuperación como estruvita (Güngör and Karthikeyan, 2008). Estos investigadores señalan que en Wisconsin (USA) la media del P_{total} del estiércol de vacuno lechero influente en una planta de digestión anaerobia que se encuentra como P_{disuelto} está en $12 \pm 4\%$ del total y se reduce en el efluente a sólo el $7 \pm 2\%$ del P_{total} . Además una parte muy importante del P_{disuelto} se encuentra como $P_{\text{noreactivo}}$ en forma de polifosfatos y fósforo orgánico. Una parte importante del fósforo mineralizado durante el proceso de digestión anaerobia se encuentra unido a la materia particulada. La extratabilidad mediante agua del P_{total} para el estiércol de vacuno lechero antes de la digestión anaerobia tenía un valor entre el 45-70% del P_{total} y se redujo al 25-45% del P_{total} después de la digestión anaerobia.

El efecto de la operación de mezclado, intensidad (G) y tiempo de duración (t_d), en la precipitación espontanea de estruvita en las aguas residuales de una industria de semiconductores indicó que para valores $Gt_d < 10^5$ se formaba un precipitado no deseado disminuyendo el rendimiento en la eliminación de N y P; para valores $Gt_d > 10^6$ no hubo inhibición por altas concentraciones de fluoruros para la formación de estruvita (Kim et al., 2009).

La precipitación de la estruvita en un agua sintética pudo lograrse por desgasificación del CO_2 mediante aire siempre que el agua tuviese inicialmente un $\text{pH} > 6,5$, el rendimiento podía mejorarse aumentando el flujo del aire (Saidou et al., 2009). La digestibilidad del material fibroso presente en el estiércol de ganado vacuno puede mejorarse mediante pretratamiento químico con NaOH o HCl combinado con calentamiento en horno de microondas, permitiendo a la vez aumentar la concentración de fósforo soluble; temperaturas y tiempos óptimos para la solubilización del fósforo fueron 135°C y 26 minutos, respectivamente (Jin et al., 2009).

El control de la formación de estruvita en las plantas de tratamiento anaerobias para la digestión de fangos, evitaría la aparición de problemas operacionales y por otra parte permitiría la valorización de los residuos mediante la recuperación de un fertilizante como la estruvita (Uysal et al., 2010). Se estudió la influencia de las características de los sobrenadantes de procesos de digestión anaerobia empleados en la composición de los sólidos obtenidos en la precipitación de estruvita, especialmente la influencia del pH , aireación y presencia de Ca^{2+} (Pastor et al., 2010). Se investigó la solubilización del fósforo presente en los efluentes de la digestión anaerobia de estiércol de vacuno lechero como sólidos finos de fosfato cálcico en fosfatos solubles utilizables para la formación de

estruvita, la reducción del pH y la adición de EDTA permitieron que el 91% del fósforo quedase liberado como fosfato (Zhang et al., 2010)

Se llevó a cabo la eliminación de nutrientes de aguas residuales de ganado porcino mediante la precipitación de estruvita empleando una fuente de Mg^{2+} de bajo coste (magnesita) y recirculación de la estruvita después de ser sometida a pirolisis al proceso las formas en las que se encontraba el magnesio eran $MgNaPO_4$ y MgO ; altas concentraciones de K^+ y Ca^{2+} afectaron significativamente al rendimiento en la eliminación de nutriente; relaciones molares $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$ de 2,5/1/1 con un tiempo de reacción de 6 horas permitieron eliminar la mayor parte de los nutrientes presentes, el rendimiento del proceso con recirculación a pH entre 8.0-8.5 la precipitación de estruvita fue óptima (Huang et al., 2011). Las concentraciones de nitrógeno amoniacal, entre 850-1170 mg $N-NH_4^+/L$, en el efluente de un reactor UASB tratando la fracción líquida de estiércol de ganado vacuno lechero fueron reducidas por debajo de los 100 mg $N-NH_4^+/L$ mediante la precipitación de estruvita (Rico et al., 2011). Se investigó la recuperación de estruvita de los efluentes de procesos de digestión anaerobia de estiércol de vacuno lechero, una operación de filtrado para la separación de la fracción sólida del efluente, permitió la obtención de una fase líquida con concentraciones de Mg^{2+} , NH_4^+ y PO_4^{3-} adecuadas para la precipitación de estruvita, aunque elevadas concentraciones de Ca^{2+} y alcalinidad podían perjudicar su formación; ensayos en batch fueron llevados a cabo para reconocer y salvar los impedimentos a la precipitación de la estruvita (Huchzermeier and Tao, 2012). Un método sostenible para la recuperación del fósforo de las aguas residuales de ganado porcino consistió en tres pasos, el inicial para obtener una fracción líquida libre de materia en suspensión, un segundo para mediante la adición de magnesio obtener la precipitación de estruvita y por

último separar los cristales mediante filtración; trabajando con aguas residuales de porcino sintéticas se consiguió recuperar más del 90% de fósforo como estruvita se estudiaron las influencias de las relaciones molares entre Mg/Ca, N/P, velocidad de agitación y temperatura de operación en la eficiencia del proceso (Capdevielle et al., 2013). La influencia de diferentes parámetros eliminación del fósforo ureolítico mediante la precipitación de estruvita, parámetros como la concentración de fósforo, sólidos suspendidos, pH y la relación Mg^{2+}/PO_4^{3-} fueron investigados (Desmidt et al., 2013). Cristales de estruvita fueron utilizados para la formación de biomasa granulada en un reactor SBR aerobio tratando aguas residuales de la industria farmacéutica (Wang et al., 2013). Mediante análisis estadístico con metodología diseño superficie para la recuperación de nitrógeno y fósforo como estruvita de los efluentes de un reactor anaerobio industrial tratando las aguas residuales de una industria láctea; la interferencia de los iones Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y la eliminación de DQO durante la precipitación de estruvita fueron estudiados (Uysal and Kuru, 2013). La electrolisis microbiana puede ser empleada para convertir los compuestos orgánicos de las aguas residuales en hidrógeno y precipitar estruvita, para evitar la inactivación del cátodo por depósitos una célula electrolítica con dos cámaras de lecho fluidizado para producir partículas en suspensión e inhibir el depósito en la superficie del cátodo (Cusick et al., 2014). La integración del proceso de precipitación de estruvita en las plantas de digestión anaerobia de residuos ganaderos es considerada necesaria para la recuperación de nutrientes, la búsqueda de las condiciones óptimas de operación fueron establecidas por Cerillo et al. (2015). La formación de estruvita a partir de purín de vacuno como fuente de fósforo y nitrógeno amoniacal y salmuera como fuente de magnesio fueron mezcladas en diferentes proporciones en la búsqueda de las condiciones óptimas para la precipitación de estruvita (Prabhu and Mutnuri, 2014). El fósforo

recuperado de residuos laboratorio lechero y estiércol de ganado porcino mediante procesos biológicos y químicos, respectivamente, los primeros contenían fósforo como hidroxiapatita y los segundos como estruvita e hidroxiapatita; su disponibilidad para las plantas fue comparada con la de un triple superfosfato comercial (Achat et al., 2014). La recuperación del fósforo de estiércol de ganado vacuno lechero mediante pretratamiento térmico con microondas y un proceso de oxidación avanzada con H_2O_2 permitió aumentar el fósforo soluble en un 50% y mejorar la sedimentabilidad de los sólidos suspendidos, permitiendo obtener un 50% de sobrenadante libre de materia en suspensión; la adición de ácido oxálico al sobrenadante supuso la eliminación de aproximadamente el 90% del Ca^{2+} del sobrenadante y la retención del 90% del Mg^{2+} , el 95% del fósforo del sobrenadante fue recuperado como estruvita (Zhang et al., 2015).

7.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA FORMACION DE ESTRUVITA A PARTIR DE EFLUENTE CSTR

En este capítulo se estudió la precipitación de estruvita a pH 7,5 y 8,5 para distintas relaciones molares de $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$, a partir del efluente de la codigestión de la fracción líquida tamizada (FLT) de estiércol de vacuno lechero y suero de quesería en un reactor CSTR, del que se había eliminado el CO_2 mediante desorción para evitar la precipitación de carbonatos y a la vez subir el pH del efluente. Teniendo en cuenta la composición de la estruvita, vista en el punto anterior de este capítulo, la relación molar $\text{N-NH}_4^+/\text{P-PO}_4^{3-}$ es 1/1, lo que significa que la relación en masa necesaria será 14/31. La composición del efluente del reactor CSTR indica que la concentración del nitrógeno amoniacal es muy superior a la de fosfato, por tanto hay un déficit de fosfato para precipitar como estruvita todo el nitrógeno amoniacal presente siendo necesaria la adición de un reactivo que aporte fosfato. Esta necesidad de adición de un fosfato reactivo hace que este método no sea adecuado para recuperar el nitrógeno amoniacal presente, salvo que se pudiese recuperar fósforo como fosfato de algunas de las etapas del proceso global de tratamiento, opción que no fue investigada. La necesidad de que el estiércol aportase la alcalinidad necesaria para hacer estable el proceso de codigestión con el suero hizo que no se intentase la reducción del contenido en N-NH_4^+ de la FLT, con relación $\text{N-NH}_4^+/\text{P-PO}_4^{3-}$ superior a la necesaria para la precipitación de estruvita, antes del proceso de codigestión, También fue necesario aportar Mg^{2+} como reactivo. Las dosis de los reactivos que aportaban Mg^{2+} y PO_4^{3-} se hicieron hasta completar junto con el contenido en el efluente de codigestión las relaciones molares definidas en cada ensayo.

Se realizó una determinación del contenido en P-PO_4^{3-} en muestras de estiércol de vacuno lechero entero (EE) y de la fracción líquida tamizada

(FLT) extraíble por agua siguiendo los protocolos de Sharpley and Moyer (2000) y Self-Davids and Moore (2000), recogidos en el trabajo de Kleinman et al. (2002). Los resultados se muestran en la Tabla 7.2. Como se puede deducir por los datos obtenidos, el protocolo de Self-Davids and Moore (2000) permitió determinar valores de $P-PO_4^{3-}$ extraíble mediante agua superiores a los del protocolo de Sharpley and Moyer (2000), que si para la FLT fue de un 9,71%, para el EE el incremento fue del 71,2 %. El protocolo de Sharpley and Moyer (2000) realiza el ensayo con una operación de secado previa, y la extracción se hace sobre la muestra seca mientras que el protocolo de Self-Davids and Moore (2000) se realiza sobre la muestra fresca.

Tabla 7-2 Determinación $P-PO_4^{3-}$ extraíble con agua en estiércol de vacuno

<i>Protocolo</i>	<i>SharpleyandMoyer</i>	<i>Self-DavisandMoore</i>
Muestra	mg $P-PO_4^{3-}$ kg⁻¹	mg $P-PO_4^{3-}$ kg⁻¹
EE	205±20,3	351±31,1
FLT	175±9,79	192±15,5

En el purín producido en las explotaciones de ganado vacuno lechero de Cantabria el contenido en nitrógeno amoniacal encontrado tuvo valores medio, máximo y mínimo de 1,5, 2,0 y 1,0 g $N-NH_4^+$ kg⁻¹, respectivamente. El contenido en P_{total} del purín fue 0,74, 1,5 y 0,32 g P_{total} kg⁻¹ como valores medio, máximo y mínimo, respectivamente. De este fósforo se estima que sólo un 12±4% es P disuelto, en el que predominan formas de fósforo no reactivas como polifosfatos y fósforo orgánico. Para la recuperación del nitrógeno amoniacal medio presente en el purín como estruvita serían necesarias estequiométricamente concentraciones de 3,32 g $P-PO_4^{3-}$ kg⁻¹, valor cinco veces superior a los del P_{total} presente en el purín. El magnesio se encuentra en niveles de 0,43 g Mg kg⁻¹ de purín y por consideraciones

estequiométricas se necesitarían niveles $2,6 \text{ g Mg}^{2+}\text{kg}^{-1}$. En el purín hay un déficit de P-PO_4^{3-} y Mg^{2+} para recuperar el NH_4^+ como estruvita en purín sin digerir. Para el purín digerido este déficit aumentaría al disminuir las formas solubles reactivas de P-PO_4^{3-} y Mg^{2+} . Hay por tanto un déficit en origen de P-PO_4^{3-} y Mg^{2+} que exigiría la adición de estos dos reactivos y que harían al proceso no rentable económicamente.

Se determinó la composición del efluente del reactor CSTR, que se iba a emplear en la recuperación de los nutrientes en la precipitación de la estruvita, en la Tabla 7.3 se muestra la composición en los cationes que podrían ser competidores en la precipitación de fosfatos junto con las concentraciones de N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} .

Tabla 7-3 Caracterización del Efluente del reactor CSTR

	Ca^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	N-NH_4^+	P-PO_4^{3-}
mg L^{-1}	92,0	0,989	94,4	501	39,6

Se estudió la diferencia en la precipitación del sólido manteniendo el pH en el valor constante de 7,5 u 8,5 después de añadidos los reactivos mediante adición de NaOH. En ensayo paralelo se dejó que el pH evolucionase como resultado de la precipitación. Los datos de cada ensayo fueron introducidos en el programa Visual MINTEQ 3.1 para obtener los valores teóricos del proceso de precipitación y compararlos con los obtenidos experimentalmente.

Los reactivos empleados fueron: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4M; NaHPO_4 0,4M y NaOH 2N.

7.2.1 MATERIAL Y MÉTODOS

En este estudio se establecieron nueve relaciones molares entre las tres variables $\text{Mg}/\text{N-NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$, tomando como referencia el valor en concentración (mg L^{-1}) del N-NH_4^+ presente en el efluente del CSTR, después de reducir mediante desorción su contenido en nitrógeno amoniacal a $500 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$.

Para preparar la muestra en cada ensayo, se tomaron 50 ml de efluente el CSTR, se midió el pH y se corrigió éste con NaOH 2N hasta llevarlo a pH 7,5 u 8,5 según fuese el valor de pH fijado en el ensayo.

Con la muestra en moderada agitación, se añadió la cantidad necesaria de NaHPO_4 0,4M y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4M establecida por la relación molar fijada en el ensayo.

Después de la adición de reactivos se midió el pH de la muestra, se mantuvo la agitación durante 60 minutos. Se paró la agitación, se dejó sedimentar observándose la separación de dos fases bien diferenciadas. Finalmente, se retiró el sobrenadante, dejando secar durante varios días el precipitado obtenido en una estufa a 35°C .

Para ambos pH de 7,5 y 8,5 en una de las líneas del ensayo no se corrigió el descenso del pH producido por la adición de reactivos. En la otra línea este descenso fue corregido mediante la adición de NaOH durante los 60 minutos de reacción para mantener el valor del pH en 7,5 o 8,5 fijado.

Las condiciones generales y distribución de muestras para ambos pHs fueron las siguientes:

Tabla 7-4 Relaciones molares de las muestras

Muestra	relación molar		
	Mg	NH ₄ ⁺	P-PO ₄ ³⁻
A1	1	1	1
A2	1	1	2
A4	1	1	4
B1	2	1	1
B2	2	1	2
B4	2	1	4
C1	4	1	1
C2	4	1	2
C4	4	1	4

Las muestras siguen la siguiente nomenclatura:

A, es la relación molar Mg/N-NH₄⁺ = 1; B, es la relación molar 2 y C, es la relación molar 4. Los números de las muestras representan la relación molar de PO₄³⁻/ N-NH₄⁺.

7.3 CALCULOS Y RESULTADOS

7.3.1 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 7,5 SIN CORREGIR.

➤ Evolución del pH 7,5 sin corregir

En todas las muestras se midió el pH tras la adición de los reactivos y cada 5 minutos durante 1 hora, mientras la muestra se mantuvo en agitación. Los resultados que se recogen en el anexo 9-1, se muestran de forma gráfica en la Figura 7:2.

Como se observa en la Figura 7:2, a pesar de que el pH del efluente del CSTR se llevó a un valor del 7,5 con NaOH 2N, tras la adición de los dos reactivos, el pH descendió prácticamente 1 punto. Además con el paso del tiempo, en todas las muestras, siguió bajando aunque de forma poco acusada.

Esto fue debido sobre todo a la adición del $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La muestra A4 con mayor relación molar P/ Mg, relaciones molares $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{P-PO}_4^{3-}$ 1/1/4 tuvo un menor descenso de pH por la capacidad tampón del NaHPO_4 .

➤ Balance de masas y N-NH_4^+ a pH 7,5 sin corregir.

Resultados experimentales

Una vez acabado el tiempo de agitación tuvo lugar la sedimentación de la muestra, se obtuvieron dos fases que se denominaran sobrenadante (líquido) y fracción sólida húmeda (semi-sólida). Se procedió a separar el sobrenadante de la fracción sólida. La fracción sólida fue sometida a una operación de secado a 35°C.

Durante el secado se generó una nueva fase sobrenadante, que tras ser retirada, permitió el adecuado secado del sólido. El balance final de masa de los resultados experimentales se presenta en la Tabla 7:5. Las pérdidas

de masa durante el ensayo a pH 7,5 sin corregir fueron muy pequeñas ya que oscilaron entre un 0,09% y 0,81% para las muestras B1 y A2, respectivamente

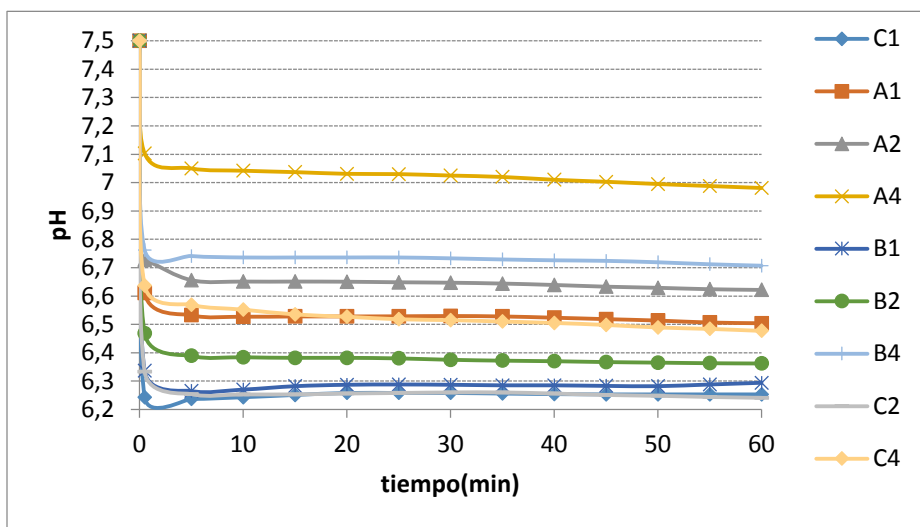


Figura 7:2 Evolución del pH en las muestras con pH 7,5 inicial

Tabla 7-5 Balance de masa de las muestras llevadas a pH 7,5 sin corregir

pH 7,5 sc		Efluente + Reactivos g	Sobrenadante g	Sólido Seco g
Muestra	A1	58,8	58,4	0,198
	A2	63,1	62,2	0,407
	A4	72,5	71,9	0,448
	B1	63,3	62,9	0,305
	B2	67,7	66,8	0,650
	B4	77,0	76,0	0,765
	C1	72,6	72,1	0,307
	C2	77,2	76,3	0,634
	C4	86,3	85,8	1,34

Una vez obtenidas las dos fases separadas, se estudió la concentración del N-NH_4^+ en ellas, para conocer el % de recuperación del N-NH_4^+ en la fase sólida.

En este ensayo las pérdidas de nitrógeno amoniacal por volatilización de NH_3 tuvieron que ser nulas ya que el pH después de la adición de los reactivos descendió a valores entre 6,7 y 6,2, siendo el descenso mayor cuando lo era la adición del reactivo de magnesio era mayor y menor si la de fosfato era mayor, por ese motivo la muestra A4 se mantuvo en un pH prácticamente de 7,0 durante todo el ensayo. Por lo anteriormente expuesto la transformación del NH_4^+ en NH_3 no se produciría y no habría pérdidas por volatilización del NH_3

Tabla 7-6 Balance de $N-NH_4^+$ en las muestras tratadas a pH 7,5 sin corregir

pH 7,5 sc		Ef CSTR			Sobrenadante		F. Sólida			
Muestra	Relación molar	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	N-NH ₄ ⁺ mg	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	M seca g	N-NH ₄ ⁺ mg g ⁻¹	N-NH ₄ ⁺ mg	N-NH ₄ ⁺ %
A1	1/1/1	50	501	25,1	58,4	261	0,198	47,4	9,37	37,4
A2	1/1/2	50	501	25,1	62,2	192	0,407	29,6	12,0	48,0
A4	1/1/4	50	501	25,1	71,9	77	0,448	42,9	19,2	76,7
B1	2/1/1	50	501	25,1	62,9	321	0,305	11,6	3,52	14,1
B2	2/1/2	50	501	25,1	66,8	159	0,650	21,1	13,7	54,8
B4	2/1/4	50	501	25,1	76,0	99	0,765	22,3	17,1	68,2
C1	4/1/1	50	501	25,1	72,1	270	0,307	15,3	4,7	18,8
C2	4/1/2	50	501	25,1	76,3	169	0,634	18,0	11,4	45,6
C4	4/1/4	50	501	25,1	84,8	92	1,342	12,7	17,0	67,9

Como se observa en la Tabla 7-6, el porcentaje de nitrógeno amoniacal recuperado en la fracción sólida para una misma relación molar Mg^{2+}/NH_4^+ aumentó para todas las relaciones estudiadas al hacerlo la relación PO_4^{3-}/NH_4^+ ; estos aumentos fueron más importantes cuando la relación Mg^{2+}/NH_4^+ fue 1/1. Para la relación molar Mg^{2+}/NH_4^+ 1/1 el cambio de las relaciones PO_4^{3-}/NH_4^+ de los valores 1/1 a 2/1 supuso un aumento en el porcentaje nueve puntos del N- NH_4^+ retenido en la fracción sólida; cuando la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ fue de 4/1 se produjo un aumento de casi 30 puntos. Al pasar en la relación de Mg^{2+}/NH_4^+ 1/1 a 2/1 se produjo un descenso en el porcentaje de NH_4^+ retenido en la fracción sólida importante en la muestra B1 y moderado en la B4, aunque la B2 aumento 2 puntos el porcentaje de NH_4^+ recuperado. El aumento de la relación Mg^{2+}/NH_4^+ de 4/1, supuso en todos los casos la obtención de porcentajes de NH_4^+ recuperados similares a los de la relación Mg^{2+}/NH_4^+ 2/1.

Resultados Teóricos Visual MINTEQ3.1

Los datos teóricos obtenidos mediante el programa Visual MINTEQ 3.1 considerando un valor de pH igual al medido después de la adición de los reactivos son los presentados en la Tabla 7.7, rendimientos que para la recuperación del N- NH_4^+ fueron muy inferiores a los obtenidos experimentalmente lo que permite deducir que la precipitación de la estruvita se producía de forma inmediata a la adición de los reactivos antes de que el pH descendiese, se supuso que la fuerza iónica era 10^{-3} y no se tuvieron más factores en cuenta. El mismo programa Visual MINTEQ 3.1 indicaba la concentración de los compuestos que se encontraban en la fracción sólida. En la Tabla 7-8 se presenta los compuestos y sus concentraciones calculados teóricamente por el programa en base a los equilibrios químicos.

Teóricamente en base a las condiciones de pH y concentración de los reactivos precipitan tres compuestos: hidroxiapatita, estruvita y el fosfato ácido de magnesio trihidratado, para tres de las muestras B1, C1 y C2 teóricamente no precipitaría estruvita si el ensayo se hubiese realizado al valor del pH al que queda en la muestra después de la adición de los reactivos, pero experimentalmente se comprueba que si se forma estruvita porque inicialmente el pH era 7,5 y el compuesto sólido formado contenía $N-NH_4^+$ habiendo además disminuido su concentración en el sobrenadante.

En la Figura 7:3 se comparan los % de NH_4^+ presentes en la fracción sólida determinados con los valores experimentales y los calculados por el programa Visual MINTEQ 3.1.

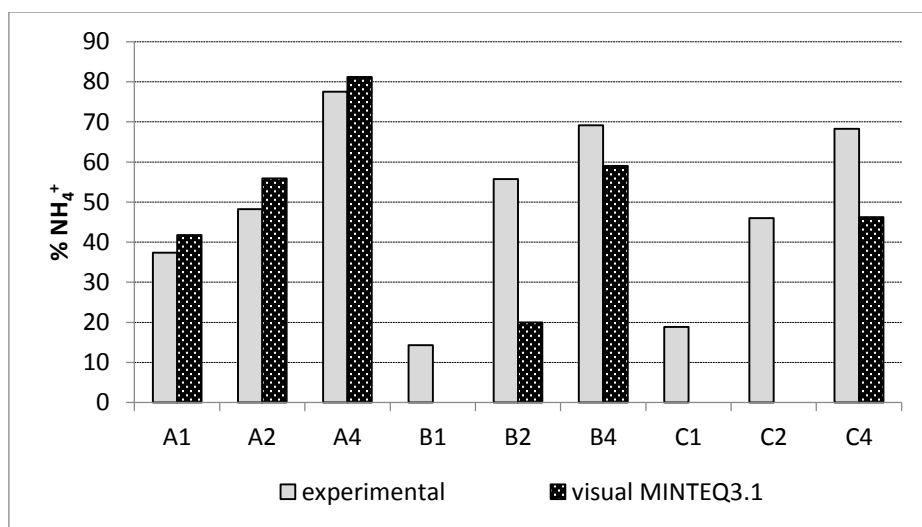


Figura 7:3 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 sin corregir

Tabla 7-7 Porcentaje teórico de un componente presente en el precipitado para pH 7,5 sin corregir

<i>pH 7,5 sc</i>		<i>Ca²⁺</i> %	<i>Mg²⁺</i> %	<i>N-NH₄</i> %	<i>P-PO₄³⁻</i> %
Muestra	A1	98,7	83,2	41,8	92,7
	A2	99,4	96,9	55,9	54,6
	A4	99,5	97,3	81,2	27,7
	B1	93,7	45,5	0	92,2
	B2	98,2	90,7	20,0	95,8
	B4	99,3	98,5	59,0	52,4
	C1	86,5	23,6	0	96,8
	C2	90,7	47,9	0	98,3
	C4	98,7	95,2	46,2	98,2

Tabla 7-8 Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 7,5 sin corregir

<i>pH 7,5 sc</i>		<i>Ca₅(PO₄)₃OH</i> <i>mol L⁻¹</i>	<i>MgNH₄PO₄·6H₂O</i> <i>mol L⁻¹</i>	<i>MgHPO₄·3H₂O</i> <i>mol L⁻¹</i>
Muestra	A1	4,539. 10 ⁻⁴	1,459.10 ⁻²	1.807.10 ⁻²
	A2	4,571. 10 ⁻⁴	2,000.10 ⁻²	1,842.10 ⁻²
	A4	4,577. 10 ⁻⁴	2,905.10 ⁻²	9,563.10 ⁻³
	B1	4,310. 10 ⁻⁴	0	3,437.10 ⁻²
	B2	4,518. 10 ⁻⁴	7.143.10 ⁻³	6,129.10 ⁻²
	B4	4,567. 10 ⁻⁴	2,113.10 ⁻²	5,321.10 ⁻²
	C1	3.978. 10 ⁻⁴	0	3,469.10 ⁻²
	C2	4,173. 10 ⁻⁴	0	7,037.10 ⁻²
	C4	4,542. 10 ⁻⁴	1.655.10 ⁻²	1,239.10 ⁻¹

Para la relación molar Mg^{2+}/NH_4^+ 1/1 los valores calculados por el modelo teórico respecto a la recuperación de $N-NH_4^+$ en la fracción sólida fueron superiores a los obtenidos experimentalmente, aunque los valores experimentales mantuvieron la misma tendencia en la variación del porcentaje de NH_4^+ retenido al aumentar la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ de 1/1 a 2/1 y 4/1. Para las relaciones molares Mg^{2+}/NH_4^+ 2/1 y 4/1 los valores del porcentaje de NH_4^+ retenidos en la fracción sólida medidos experimentalmente fueron siempre superiores a los teóricos, este hecho se

puede explicar porque se corresponden con las mayores dosis de adición de la disolución de MgCl_2 lo que supuso las mayores reducciones del pH.

7.3.2 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 7,5 CORREGIDO.

➤ pH 7,5

Una vez fue medido el pH y llevado a 7,5, se adicionaron los reactivos y de nuevo se corrigió el pH hasta 7,5 manteniendo este valor mientras la muestra se mantuvo en agitación.

A continuación, transcurridos 60 minutos se detuvo la agitación y dejó que tuviese lugar la sedimentación de la muestra, obteniéndose dos fases, una sobrenadante (líquido) y otra fracción sólida húmeda (semi-sólida). Durante el tiempo de secado se produjo la deshidratación del sólido, generándose una nueva fase sobrenadante, que tras ser retirada, permitió el adecuado secado del sólido.

➤ Balance de masas, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} a pH 7,5 corregido

Resultados experimentales

De los datos de la Tabla 7-9 se puede deducir que las pérdidas de masa fueron muy pequeñas. Estos valores oscilaron entre un 0,11% y 0,62% para las muestras B1 y C4, respectivamente.

Tabla 7-9 Balance de masas en las muestras llevadas a pH 7,5 corregido tras el secado de la fracción sólida

pH 7,5c		Efluente + reactivos g	Sobrenadante g	Sólido Seco g
Muestra	A1	62,13	61,5	0,416
	A2	65,15	64,5	0,422
	A4	73,77	73,2	0,420
	B1	64,3	63,8	0,432
	B2	69,16	68,3	0,709
	B4	78,42	77,4	0,757
	C1	76,25	75,1	0,856
	C2	77,25	76,3	0,671
	C4	89,69	87,8	1,34

En la Tabla 7-10 se presenta el balance del N-NH_4^+ de la precipitación de la estruvita para las muestras a pH 7,5 corregido. En la Tabla 7-11 se presenta el balance de P-PO_4^{3-} para el mismo ensayo.

En este ensayo las pérdidas de nitrógeno amoniacal por volatilización de NH_3 no tuvieron que ser grandes ya que el pH se mantuvo en un valor constante de 7,5. Según se observa en la Tabla 7-10 con los datos experimentales el porcentaje de nitrógeno amoniacal recuperado en la fracción sólida para una misma relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ aumentó para todas las relaciones estudiadas al hacerlo la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$. El cambio de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ en los valores 1/1, a 2/1 supuso un aumento en el porcentaje de N-NH_4^+ recuperado en la fracción sólida para cada una de las relaciones molares $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$; pero para el cambio a la relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ a 4/1 se produjo un descenso para las relaciones molares de $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ de 1/1 y 2/1 y un pequeño aumento para la muestra C4

Tabla 7-10 Balance de N-NH_4^+ en las muestras tratadas a pH 7,5 corregido.

pH 7,5c		EF CSTR			Sobrenadante		F. sólida			
Muestra	Relación Molar	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	N-NH ₄ ⁺ mg	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	M seca g	N-NH ₄ ⁺ mg g ⁻¹	N-NH ₄ ⁺ mg	N-NH ₄ ⁺ %
A1	1/1/1	50	473	23,7	61,5	45,2	0,416	49,7	20,7	87,3
A2	1/1/2	50	473	23,7	64,5	32,5	0,422	50,2	21,2	89,6
A4	1/1/4	50	473	23,7	73,2	24,5	0,420	51,6	21,7	91,5
B1	2/1/1	50	473	23,7	63,8	49,8	0,432	46,4	20,0	84,6
B2	2/1/2	50	473	23,7	68,3	23,7	0,709	24,4	21,6	91,4
B4	2/1/4	50	473	23,7	77,4	32,0	0,757	22,0	21,3	90,1
C1	4/1/1	50	473	23,7	75,1	52,7	0,857	45,5	19,1	80,6
C2	4/1/2	50	473	23,7	76,3	58,6	0,671	28,7	19,2	81,3
C4	4/1/4	50	473	23,7	87,8	30,7	1,338	15,5	20,8	87,7

Tabla 7-11 Balance de $P-PO_4^{3-}$ en las muestras tratadas a pH 7,5 corregido.

pH 7,5 c		EF. CSTR			Sobrenadante		F. Sólida			
Muestra	Relación Molar	Vol ml	P- PO_4^{3-} ppm	P- PO_4^{3-} mg	Vol ml	P- PO_4^{3-} ppm	M seca g	P- PO_4^{3-} mg g ⁻¹	P- PO_4^{3-} mg	P- PO_4^{3-} %
A1	1/1/1	50,1	1060	53	61,5	80	0,416	114	47,6	89,7
A2	1/1/2	50,0	2120	106	64,5	771	0,422	121	51,2	48,3
A4	1/1/4	50,0	4240	212	73,2	2305	0,420	108	45,4	21,4
B1	2/1/1	50,1	1060	53	63,8	57	0,432	119	51,3	96,6
B2	2/1/2	50,0	2120	106	68,3	36	0,709	117	103,3	97,4
B4	2/1/4	50,0	4240	212	77,4	1123	0,757	119	115,6	54,5
C1	4/1/1	50,0	1060	53	75,1	18	0,857	122	51,3	96,7
C2	4/1/2	50,0	2120	106	76,3	21	0,671	159	106,9	100,8
C4	4/1/4	50,1	4240	212	87,8	74	1,338	152	203,9	96,0

Resultados Teóricos Visual MINTEQ 3.1

Los datos teóricos obtenidos mediante el programa Visual MINTEQ 3.1 considerando un valor de pH constante de 7,5 durante los 60 minutos son los presentados en la Tabla 7-12, rendimientos que para la recuperación del $N-NH_4^+$ y $P-PO_4^{3-}$ no fueron muy diferentes a los obtenidos experimentalmente, se supuso que la fuerza iónica era 10^{-3} , la opción por defecto del programa, no se tuvieron en cuenta la posible formación de complejos. El programa Visual MINTEQ 3.1 también informó de la concentración de los compuestos que se encontraban en la fracción sólida. En la Tabla 7.13 se presenta los compuestos y sus concentraciones calculados teóricamente por el programa en base a los equilibrios químicos. Teóricamente en base a las condiciones de pH y concentración de los reactivos precipitan cuatro compuestos: hidroxiapatita, estruvita, fosfato magnésico y el fosfato ácido de magnesio trihidratado. Los dos primeros compuestos en todas las muestras de las series A, B y C. El fosfato magnésico precipita en las muestras B1, B2, C1 y C2; mientras que para las muestras B4 y C4 precipita el fosfato ácido de magnesio trihidratado.

Tabla 7-12 Porcentaje de los componentes presentes en el precipitado para pH 7,5 corregido, según Visual MINTEQ3.1

pH 7,5 c		Ca²⁺ %	Mg²⁺ %	N-NH₄⁺ %	P-PO₄³⁻ %
Muestra	A1	99,9	95,0	90,2	90,8
	A2	99,8	96,9	55,9	54,6
	A4	99,7	97,1	92,1	23,8
	B1	99,0	49,0	87,2	98,3
	B2	99,8	92,5	92,4	97,7
	B4	99,8	98,6	92,4	52,5
	C1	97,5	26,5	78,4	99,0
	C2	98,6	62,1	84,5	99,3
	C4	99,8	96,1	92,5	98,8

En la Figura 7:4 se puede observar que los valores teóricos de los porcentajes de N-NH_4^+ recuperados en la fracción sólida fueron siempre mayores que los determinados experimentalmente, excepto para la muestra C4 en los que los experimentales fueron ligeramente superiores a los teóricos, 92.9 y 92.5 %, respectivamente.

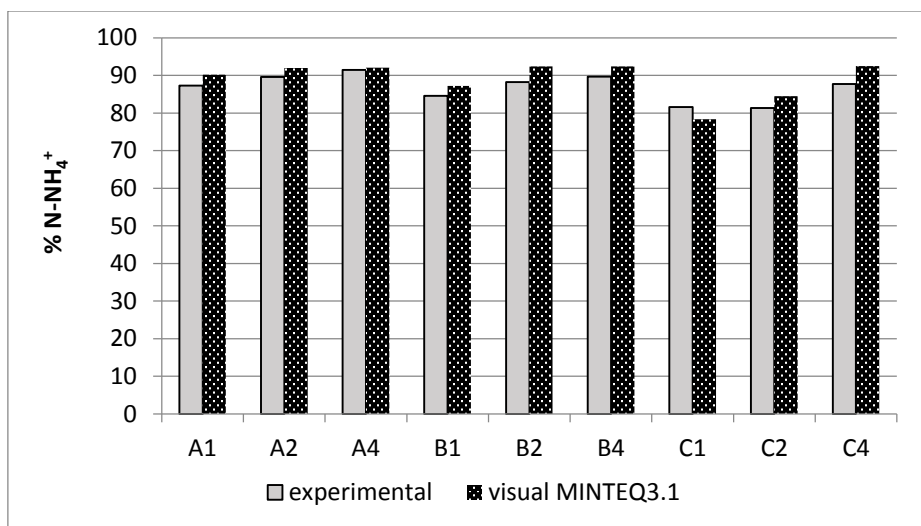


Figura 7:4 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de N-NH_4^+ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido.

La Tabla 7-11 presenta los datos experimentales relativos a la recuperación del P-PO_4^{3-} en la fracción sólida. Para una misma relación $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ el porcentaje recuperado de P-PO_4^{3-} disminuyó al aumentar la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$, este descenso fue más acusado cuanto menor era la relación

$\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$. El menor porcentaje recuperado de P-PO_4^{3-} lo fue para la muestra A4 y el mayor para la muestra B1.

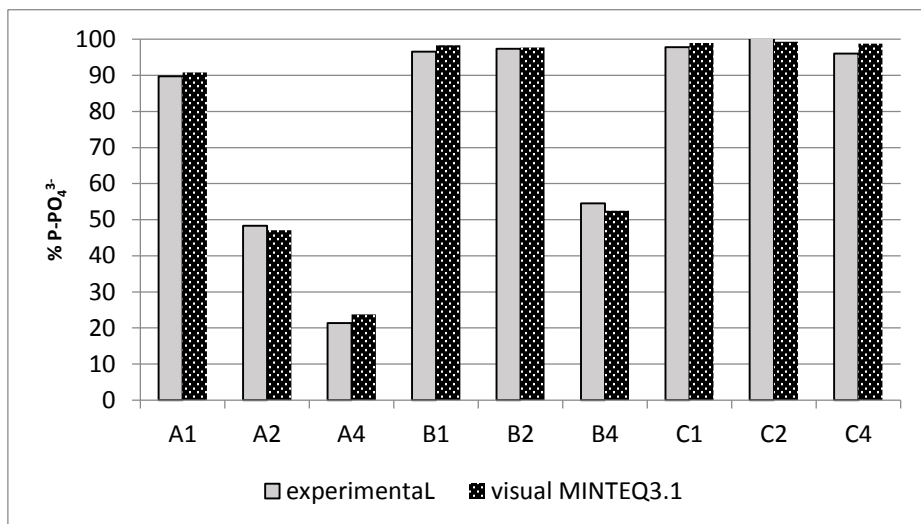


Figura 7:5 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de P-PO_4^{3-} retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido.

Tabla 7-13 Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 7,5 corregido según Visual MINTEQ 3.1

pH 7,5 c		$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ mol L^{-1}	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol L^{-1}	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mol L^{-1}	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mol L^{-1}
Muestra	A1	$4,593 \cdot 10^{-4}$	$3,228 \cdot 10^{-2}$	0	0
	A2	$4,591 \cdot 10^{-4}$	$3,293 \cdot 10^{-2}$	0	0
	A4	$4,587 \cdot 10^{-4}$	$3,297 \cdot 10^{-2}$	0	0
	B1	$4,555 \cdot 10^{-4}$	$3,121 \cdot 10^{-2}$	$1,924 \cdot 10^{-3}$	0
	B2	$4,589 \cdot 10^{-4}$	$3,307 \cdot 10^{-2}$		$3,672 \cdot 10^{-2}$
	B4	$4,5892 \cdot 10^{-4}$	$3,308 \cdot 10^{-2}$		$4,132 \cdot 10^{-2}$
	C1	$4,487 \cdot 10^{-4}$	$2,806 \cdot 10^{-2}$	$3,647 \cdot 10^{-3}$	0
	C2	$4,538 \cdot 10^{-4}$	$3,026 \cdot 10^{-2}$	$2,036 \cdot 10^{-2}$	0
	C4	$4,589 \cdot 10^{-4}$	$3,309 \cdot 10^{-2}$	0	$1,083 \cdot 10^{-1}$

En la Figura 7:5 se puede ver que para las relaciones $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ 1/1 y 3/1 el porcentaje de P-PO_4^{3-} recuperado en la fracción sólida teórico fue siempre superior al encontrado experimentalmente. Para todas las muestras B1 y B2 también el valor teórico fue superior al determinado experimentalmente. Para las muestras con relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ 2 y 4 los valores de los porcentajes de recuperación de fósforo en la fracción sólida encontrados experimentalmente fueron mayores que los teóricos encontrados con el programa Visual MINTEQ 3.1 .

En la Tabla 7.12 se presentan los porcentajes de los elementos presentes que precipitan y se encuentran en la fase sólida según el programa Visual MINTEQ 3.1. La Tabla 7-13 presenta las concentraciones teóricas (mol/litro) de los precipitados formados de cada compuesto para cada una de las muestras estudiadas. Las concentraciones de hidroxiapatita y estruvita en todas las muestras se mantuvieron en valores similares a la precipitación de los iones Ca^{2+} y NH_4^+ . Fue en el fosfato ácido de magnesio trihidratado en el que se notó la disponibilidad de los iones Mg^{2+} y PO_4^{3-} , no se formó en las muestras de la serie A, hubo mayor número de moles formados al pasar de la serie B a la C, y en cada una de estas dos series aumentaba la concentración al hacerlo la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1.

➤ **Comparación del % de recuperación de NH_4^+ y P-PO_4^{3-} en la fracción sólida en las muestras a pH 7,5 sin corregir y corregido.**

En la Figura 7:6 se presentan los resultados de los porcentajes de NH_4^+ recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1., se puede observar que existe una gran diferencia entre los valores recuperados teóricamente en las muestras según que el pH se hubiese mantenido en un valor constante de 7,5 o se hubiese dejado que su valor se viese modificado después de la adición de los reactivos. Cuando se

corrigió el pH a 7,5 después de la adición de los reactivos en cada una de las series A, B y C el % de NH_4^+ retenido en el precipitado aumentó al hacerlo la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$.

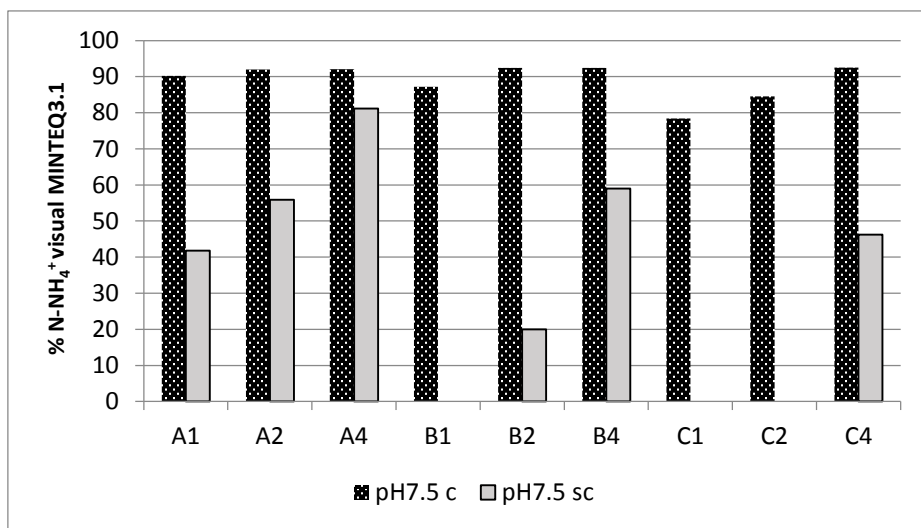


Figura 7:6 Porcentaje, según visual MINTEQ3.1, de N-NH_4^+ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido y sin corregir.

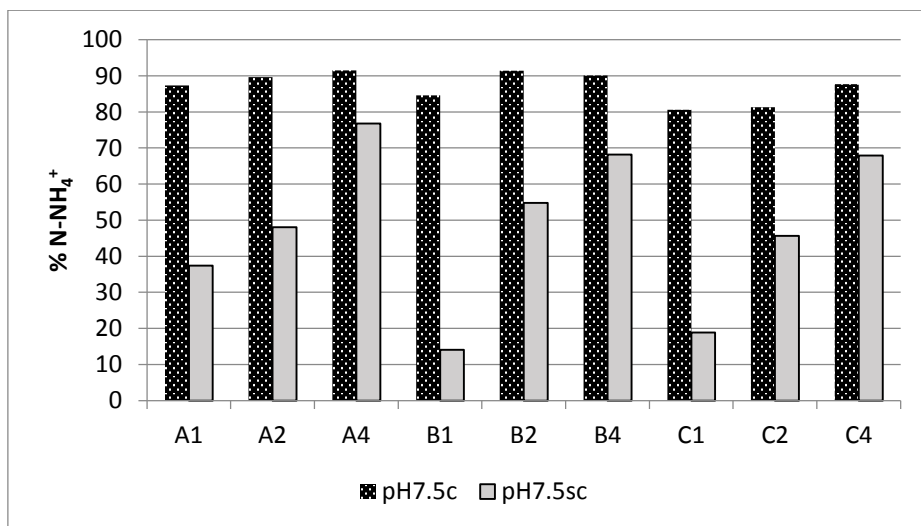


Figura 7:7 Porcentaje experimental de N-NH_4^+ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido y sin corregir.

En la Figura 7:7 se muestran los % de NH_4^+ recuperado como MAP en la fracción sólida a pH 7,5 corregido y sin corregir y determinado experimentalmente. Se puede observar que los porcentajes eliminados dentro de las series A, B y C fueron mayores al aumentar la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1, excepto para la muestra B4, para la que se mantuvo el mismo porcentaje que para la muestra B2. Los rendimientos en la recuperación del N- NH_4^+ fueron siempre mayores para las muestras en las que se mantuvo el pH en un valor fijo de 7,5 que en aquellas en las que el pH descendió a valores menores después de la adición de los reactivos que aportaban el Mg^{2+} y el PO_4^{3-} . Es por lo tanto necesario corregir el pH después de la adición de los reactivos mediante la adición de un álcali para mantenerle en un valor fijo de 7,5.

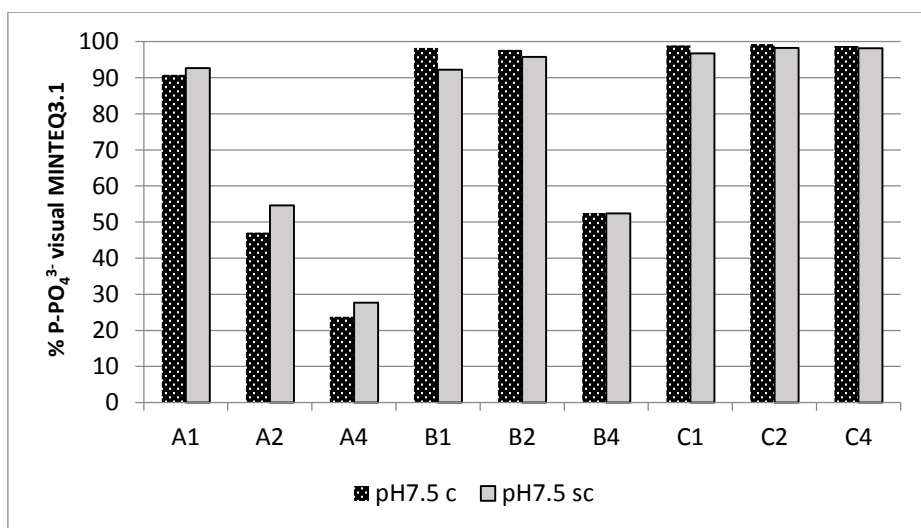


Figura 7:8 Porcentaje, según visual MINTEQ3.1, de P-PO_4^{3-} retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 corregido y sin corregir.

En la Figura 7.8 se presentan los resultados de los porcentajes de P-PO_4^{3-} recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1., se puede observar que a diferencia de lo sucedido para el

N-NH_4^+ no existe una gran diferencia entre los valores eliminados teóricamente en las muestras según que el pH se hubiese mantenido en un valor constante de 7,5 o se hubiese dejado que su valor se viese modificado después de la adición de los reactivos. Cuando no se corrigió el pH a 7,5 después de la adición de los reactivos el porcentaje retenido para la serie A fue mayor que en el caso de que si se corrigiese el pH para mantenerlo en un valor constante de 7,5. Para las series B y C el porcentaje recuperado en la fracción sólida fue mayor cuando el pH se corrigió para mantenerlo en un valor constante de 7,5. Esta diferencia con respecto a la recuperación de N-NH_4^+ se debe a que ahora el fósforo en vez de como estruvita precipita como $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cuando la disponibilidad de Mg^{2+} es la adecuada.

7.3.3 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 8,5 SIN CORREGIR

➤ Evolución del pH 8,5 sin corregir

El pH después de la adición de los reactivos se fue midiendo, en la misma forma que ha sido explicado para las muestras del ensayo a pH 7,5 sin corregir, mientras las muestras se mantuvieron en agitación. Los resultados se recogen en el Anexo XV.

Como se observa en la Figura 7:9, a pesar de que el pH del efluente del CSTR se había llevado a un valor del 8,5 con NaOH 2N, tras la adición de los dos reactivos, éste parámetro descendió prácticamente 2 puntos., Una diferencia del ensayo a pH 7,5 fue que con el trascurso del tiempo en algunas muestras el pH ascendió ligeramente.

De nuevo se observó que la muestra en la que menos descendió el pH fue la muestra A4 (1/1/4) con menor dosis de Mg^{2+} y mayor de PO_4^{3-} .

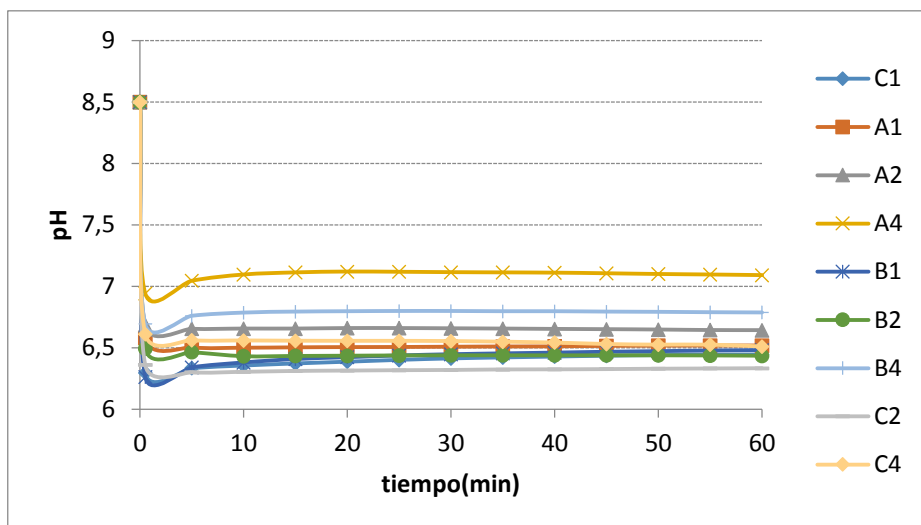


Figura 7:9 Evolución del pH en las muestras a pH 8,5 inicial

➤ **Balance de masas y N-NH_4^+ a pH 8,5 sin corregir.**

Resultados experimentales

Una vez acabado el tiempo de agitación tuvo lugar la sedimentación de la muestra, obteniéndose dos fases una de sobrenadante (líquido) y fracción sólida húmeda (semi-sólida). Se procedió a separar el sobrenadante de la fracción sólida. La fracción sólida fue sometida a un secado a 35°C.

Durante el tiempo de secado se generó una nueva fase sobrenadante, que una vez retirada, permitió el secado del sólido final. El balance de masa de los resultados experimentales se presenta en la Tabla 7-14. Las pérdidas de masa durante el ensayo a pH 8,5 sin corregir, que oscilaron entre un 0,08% y 1,06% para las muestras C2 y B1, respectivamente.

Tabla 7-14 Balance de masas de las muestras llevadas a pH 8,5 sin corregir.

pH 8,5 sc		Efluente+Reactivos	Sobrenadante	Sólido Seco
		g	g	g
Muestra	A1	60,9	59,9	0,352
	A2	65,4	64,4	0,428
	A4	75,9	75,1	0,393
	B1	65,6	64,0	1,184
	B2	68,5	66,9	1,171
	B4	78,1	77,0	0,760
	C1	72,9	71,6	0,953
	C2	77,5	76,8	0,639
	C4	86,2	84,4	1,352

Una vez obtenidas las dos fases separadas, se estudió la concentración del N-NH_4^+ en ellas, para conocer el % de recuperación del N-NH_4^+ en la fase sólida.

Tabla 7-15 Balance de N-NH_4^+ en las muestras tratadas a pH 8,5 sin corregir.

pH 8,5 sc		EF CSTR			Sobrenadante		F. Sólida			
Muestra	Relación molar	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	N-NH ₄ ⁺ mg	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	M seca g	N-NH ₄ ⁺ mg/g	N-NH ₄ ⁺ mg	N-NH ₄ ⁺ %
A1	1/1/1	50	482	24,1	59,9	261	0,352	25,5	8,98	37,3
A2	1/1/2	50	482	24,1	64,4	162	0,428	33,2	14,2	59,0
A4	1/1/4	50	482	24,1	75,1	50	0,393	51,9	20,4	84,7
B1	2/1/1	50	482	24,1	64,0	225	1,18	9,2	10,9	45,1
B2	2/1/2	50	482	24,1	66,9	140	1,17	12,5	14,7	60,9
B4	2/1/4	50	482	24,1	77,0	54	0,760	25,1	19,1	79,3
C1	4/1/1	50	482	24,1	71,6	208	0,953	9,3	8,85	36,7
C2	4/1/2	50	482	24,1	76,8	148	0,639	18,9	12,1	50,2
C4	4/1/4	50	482	24,1	84,4	123	1,35	10,4	14,1	58,5

En este ensayo también las pérdidas de nitrógeno amoniacal por volatilización de NH_3 tuvieron que ser prácticamente nulas ya que el pH después de la adición de los reactivos descendió a valores entre 7,1 y 6,3, siendo el descenso mayor cuando la adición del reactivo de magnesio era mayor y menor si la de fosfato era mayor, por ese motivo la muestra A4 se mantuvo en un pH prácticamente de 7,0 durante todo el ensayo.

El porcentaje de nitrógeno amoniacal recuperado en la fracción sólida para una misma relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ aumentó para todas las relaciones estudiadas al hacerlo la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$; estos aumentos fueron más importantes cuando la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ fue 1/1. Para la relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 1/1 el cambio de las relaciones $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ de los valores 1/1 a 2/1 supuso un aumento en el porcentaje veinte puntos de N-NH_4^+ retenido en la fracción sólida; cuando la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ fue de 4/1 se produjo un aumento de unos veinticinco puntos. Al pasar en la relación de $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 1/1 a 2/1 el aumento en el porcentaje de NH_4^+ retenido en la fracción sólida fue de ocho puntos en la muestra B1 y en la B2 se mantuvo sin cambios, respecto a los valores de las correspondientes muestras de la serie A; aunque la muestra B4 disminuyó cinco puntos el porcentaje de NH_4^+ recuperado en la A4. El aumento de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ de 4/1, supuso en todos los casos la obtención de porcentajes de NH_4^+ recuperados menores a los de las muestras correspondientes de la serie C. con relación a las correspondientes de la serie C con relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 2/1.

Resultados Teóricos Visual MINTEQ3.1

Los datos teóricos obtenidos mediante el programa Visual MINTEQ 3.1 considerando un valor de pH igual al medido después de la adición de los reactivos son los presentados en la Tabla 7-16, rendimientos que para la recuperación del N- NH_4^+ fueron también para este pH de 8,5 muy inferiores a los obtenidos experimentalmente lo que permitió confirmar que la precipitación de la estruvita se producía de forma inmediata a la adición de los reactivos antes de que el pH descendiese, de nuevo se supuso que la fuerza iónica era 10^{-3} , la opción por defecto facilitada por el programa, no se tuvieron en cuenta otros factores como la formación de complejos. El programa Visual MINTEQ 3.1 indicó también la concentración de los compuestos que se encontraban en la fracción sólida. En la Tabla 7:17 se presenta los compuestos y sus concentraciones calculados teóricamente por el programa en base a los equilibrios químicos.

Teóricamente en base a las condiciones de pH y concentración de los reactivos precipitaban tres compuestos: hidroxapatita, estruvita y el fosfato ácido de magnesio trihidratado, para la muestra C2 teóricamente no precipitaría estruvita si el ensayo se hubiese realizado al valor del pH al que quedó la muestra después de la adición de los reactivos, pero experimentalmente se comprobó que si se formó estruvita porque inicialmente el pH era 8,5 y el compuesto sólido formado contenía N- NH_4^+ habiendo además disminuido su concentración en el sobrenadante.

Tabla 7-16 Porcentaje teórico de un componente presente en el precipitado para pH 8,5 sin corregir

pH 8,5 sc		Ca^{2+} %	Mg^{2+} %	$N-NH_4^+$ %	$P-PO_4^{3-}$ %
Muestra	A1	98,4	82,6	28,1	92,1
	A2	99,3	96,8	46,1	54,6
	A4	99,5	96,9	80,8	23,7
	B1	95,1	45,6	21,8	96,5
	B2	98,1	90,5	13,3	95,6
	B4	99,3	98,5	61,5	52,4
	C1	90,6	23,6	15,4	97
	C2	90,8	47,9	0	98,3
	C4	98,4	95,3	27,5	97,9

En la Figura 7:10 se comparan los % de $N-NH_4^+$ presentes en la fracción sólida determinados experimentalmente y los calculados por el programa Visual MINTEQ 3.1.

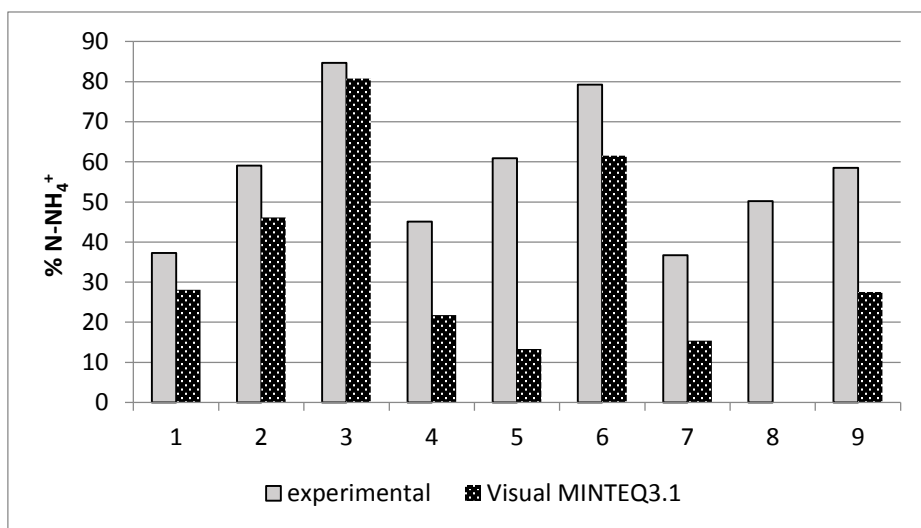


Figura 7:10 Porcentaje, experimental y según visual MINTEQ3.1, de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 sin corregir.

Tabla 7-17 Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 8,5 sin corregir

pH 8,5 sc		$Ca_5(PO_4)_3OH$ mol L ⁻¹	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ mol L ⁻¹	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ mol L ⁻¹
Muestra	A1	4,525. 10 ⁻⁴	1,004.10 ⁻²	2.274.10 ⁻²
	A2	4,566. 10 ⁻⁴	1.651.10 ⁻²	2.188.10 ⁻²
	A4	4,577. 10 ⁻⁴	2,8915.10 ⁻²	4.005.10 ⁻³
	B1	4,377. 10 ⁻⁴	7.808.10 ⁻³	2.664.10 ⁻²
	B2	4,511. 10 ⁻⁴	4.743.10 ⁻³	6,359.10 ⁻²
	B4	4,568. 10 ⁻⁴	2,201.10 ⁻²	5,233.10 ⁻²
	C1	4.166. 10 ⁻⁴	5.504.10 ⁻³	2.918.10 ⁻²
	C2	4,176. 10 ⁻⁴	0	7,038.10 ⁻²
	C4	4,524. 10 ⁻⁴	9.851.10 ⁻³	1,303.10 ⁻¹

Para la relación molar Mg^{2+}/NH_4^+ 1/1 los valores calculados por el modelo teórico respecto a la recuperación de $N-NH_4^+$ en la fracción sólida fueron inferiores a los obtenidos experimentalmente, aunque los valores experimentales mantuvieron la misma tendencia en la variación del porcentaje de NH_4^+ retenido al aumentar la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ de 1/1 a 2/1 y 4/1. Para las relaciones molares Mg^{2+}/NH_4^+ 2/1 y 4/1 los valores de los porcentajes de NH_4^+ retenidos en la fracción sólida medidos experimentalmente fueron siempre superiores a los teóricos, este hecho se puede explicar porque se corresponden con las mayores dosis de adición de la disolución de $MgCl_2$ lo que supuso las mayores reducciones del pH. En ambas series B y C, al pasar de la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ 1/1 a 1/2 el porcentaje de $N-NH_4^+$ recuperado disminuyó, siendo nulo para la muestra C2, pero al pasar a la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ 1/4 se alcanzaron los mayores porcentajes de recuperación de las series B y C.

7.3.4 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A PH 8,5 CORREGIDO

➤ pH 8,5

Con el pH llevado a 8,5, se adicionaron los reactivos y después se corrigió el pH hasta 8,5 manteniendo este valor mientras la muestra se mantuvo en agitación.

A continuación, transcurridos 60 minutos se detuvo la agitación y se permitió que tuviese lugar la sedimentación de la muestra, obteniéndose dos fases, una sobrenadante (líquida) y otra fracción sólida húmeda (semi-sólida). Durante el tiempo de secado se produjo la deshidratación del sólido, generándose una nueva fase sobrenadante, que tras ser retirada, permitió el adecuado secado del sólido.

➤ Balance de masas, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} a pH 8,5 corregido

Resultados experimentales

En la Tabla 7-18 se muestran los resultados obtenidos del balance de masas de las muestras llevadas a pH 8,5 corregido.

De los datos mostrados se puede deducir que las pérdidas de masa fueron muy pequeñas. Estos valores oscilaron entre un 0,10% y 1,2% para las muestras A2 y C4, respectivamente.

Tabla 7-18 Balance de masas de las muestras llevadas a pH 8,5 corregido

pH 8,5c		Efluente + Reactivos	Sobrenadante	Sólido seco
		g	g	g
Muestra	A1	60,2	59,5	0,455
	A2	64,6	64,0	0,587
	A4	73,9	73,9	0,434
	B1	63,7	63,7	0,439
	B2	67,5	67,5	0,623
	B4	81,1	81,1	0,807
	C1	74,4	74,4	0,429
	C2	78,8	78,8	0,662
	C4	89,5	89,5	1,153

En la Tabla 7-19 se presenta el balance del N-NH_4^+ de la precipitación de la fracción sólida para las muestras a pH 8,5 corregido. En la Tabla 7-20 se presenta el balance de P-PO_4^{3-} para el mismo ensayo.

En este ensayo las pérdidas de nitrógeno amoniacal por volatilización de NH_3 pudieron ser superiores a las de los ensayos anteriores ya que el pH se mantuvo en un valor constante de 8,5. Según se observa en la Tabla 7-18 con los datos experimentales el porcentaje de nitrógeno amoniacal recuperado en la fracción sólida para una misma relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ aumentó para todas las relaciones estudiadas al hacerlo la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ excepto para la muestra A4. El cambio de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ en los valores 1/1, a 2/1 supuso un descenso en el porcentaje de N-NH_4^+ recuperado en la fracción sólida para cada una de las relaciones molares $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ excepto para la relación 1/4 que aumentó en 5 puntos. Para el cambio a la relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ a 4/1 se produjo un descenso para las relaciones molares de $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ de 1/1 y 2/1 y un pequeño aumento para la muestra C4

Tabla 7-19 Balance de $N-NH_4^+$ en las muestras tratadas a pH 8,5 corregido

pH 8,5 c		EF CSTR			Sobrenadante		F. Sólida			
Muestra	Relación molar	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	N-NH ₄ ⁺ mg	Vol ml	N-NH ₄ ⁺ ppm	Mseca g	N-NH ₄ ⁺ mg g ⁻¹	N-NH ₄ ⁺ mg	N-NH ₄ ⁺ %
A1	1/1/1	50	484	24,2	59,5	54,3	0,455	43,8	19,9	82,3
A2	1/1/2	50	484	24,2	64,0	19,3	0,587	36,4	21,4	88,3
A4	1/1/4	50	484	24,2	73,9	33,7	0,443	47,9	21,2	87,7
B1	2/1/1	50	484	24,2	63,7	62,4	0,439	42,9	18,8	77,9
B2	2/1/2	50	484	24,2	67,5	44,5	0,623	33,1	20,6	85,2
B4	2/1/4	50	484	24,2	81,1	18,4	0,807	27,6	22,3	92,0
C1	4/1/1	50	484	24,2	74,4	73,2	0,429	41,2	17,7	73,0
C2	4/1/2	50	484	24,2	78,8	58,6	0,662	27,6	18,3	75,6
C4	4/1/4	50	484	24,2	89,5	16,9	1,153	19,2	22,1	91,3

Tabla 7-20 Balance de P-PO_4^{3-} en las muestras tratadas a pH 8,5 corregido.

<i>pH 8,5 c</i>		<i>EF.CSTR</i>		<i>Sobrenadante</i>		<i>F.Sólida</i>			
Muestra	Relación molar	Vol ml	P-PO_4^{3-} ppm	P-PO_4^{3-} mg	Vol ml	P-PO_4^{3-} ppm	M seca g	P-PO_4^{3-} mg g ⁻¹	P-PO_4^{3-} mg %
A1	1/1/1	50	1060	53	59,5	29	0,455	112	51,1
A2	1/1/2	50	2120	106	64,0	782	0,587	94,5	55,5
A4	1/1/4	50	4240	212	73,9	2149	0,443	119	52,6
B1	2/1/1	50	1060	53	63,7	31	0,439	117	51,3
B2	2/1/2	50	2120	106	67,5	193	0,623	149	92,6
B4	2/1/4	50	4240	212	81,1	1933	0,807	66,7	53,8
C1	4/1/1	50	1060	53	74,4	43	0,429	116	49,6
C2	4/1/2	50	2120	106	78,8	107	0,662	147	97,2
C4	4/1/4	50	4240	212	89,5	1014	1,153	104	120
									56,6

La Tabla 7-20 presenta los datos experimentales relativos a la recuperación del $P-PO_4^{3-}$ en la fracción sólida. Para una misma relación Mg^{2+}/NH_4^+ el porcentaje recuperado de $P-PO_4^{3-}$ disminuyó al aumentar la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ , este descenso fue más acusado cuanto menor era la relación Mg^{2+}/NH_4^+ . El menor porcentaje recuperado de $P-PO_4^{3-}$ lo fue para la muestra A4 y el mayor para la muestra B1.

Resultados Teóricos Visual MINTEQ 3.1

Los datos teóricos obtenidos mediante el programa Visual MINTEQ 3.1 considerando un valor de pH constante de 8,5 durante los 60 minutos son los presentados en la Tabla 7-21, rendimientos que para la recuperación del $N-NH_4^+$ y $P-PO_4^{3-}$ no fueron muy diferentes a los obtenidos experimentalmente, se supuso que la fuerza iónica era 10^{-3} , la opción por defecto del programa, no se tuvieron en cuenta la posible formación de complejos.

Tabla 7-21 Porcentaje de los componentes presentes en el precipitado para pH 8,5 corregido según Visual MINTEQ 3.1

pH 8,5c		Ca^{2+} %	Mg^{2+} %	$N-NH_4^+$ %	$P-PO_4^{3-}$ %
Muestra	A1	99,9	90,6	95,5	99,1
	A2	99,9	97,3	99,1	54,9
	A4	99,9	99,5	94,4	24,4
	B1	99,4	50,6	85,4	99,8
	B2	100	98,6	98,9	86,2
	B4	100	98,6	99,1	52,5
	C1	98,5	27,2	75,2	99,9
	C2	99,2	62,9	82,3	99,9
	C4	100	99,2	99,1	87,4

El programa Visual MINTEQ 3.1 también informó de la concentración de los compuestos que se encontraban en la fracción sólida. En la Tabla 7-22

se presenta los compuestos y sus concentraciones calculadas teóricamente por el programa Visual MINTEQ 3.1 en base a los equilibrios químicos.

Teóricamente en base a las condiciones de pH y concentración de los reactivos precipitan cuatro compuestos: hidroxiapatita, estruvita, fosfato magnésico y el fosfato ácido de magnesio trihidratado. Los dos primeros compuestos lo hicieron en todas las muestras de las series A, B y C. El fosfato magnésico precipitaba en todas las muestras excepto en A2, A4 y B4; mientras que para las muestras A2, B4 y C4 precipitaba también el fosfato ácido de magnesio trihidratado.

Tabla 7-22 Concentración teórica de los compuestos sólidos en el precipitado para pH 8,5 corregido según Visual MINTEQ 3.1

pH 8,5 c		$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ mol L ⁻¹	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol L ⁻¹	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mol L ⁻¹	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mol L ⁻¹
Muestra	A1	4,5965.10 ⁻⁴	3,4181.10 ⁻²	5,9315.10 ⁻⁴	
	A2	4,5976.10 ⁻⁴	3,5476.10 ⁻²		3,1067.10 ⁻³
	A4	4,5962.10 ⁻⁴	3,3803.10 ⁻²		
	B1	4,5725.10 ⁻⁴	3,0550.10 ⁻²	2,5409.10 ⁻³	
	B2	4,5984.10 ⁻⁴	3,5408.10 ⁻²	1,3006.10 ⁻²	
	B4	4,5968.10 ⁻⁴	3,5478.10 ⁻²		3,8926.10 ⁻²
	C1	4,5612.10 ⁻⁴	2,6908.10 ⁻²	4,3824.10 ⁻³	
	C2	4,5612.10 ⁻⁴	2,9446.10 ⁻²	2,0995.10 ⁻²	
	C4	4,5980.10 ⁻⁴	3,5479.10 ⁻²	2,0955.10 ⁻²	4,7538.10 ⁻²

En la Figura 7:11 se puede observar que los valores teóricos de los porcentajes de N-NH₄⁺ recuperados en la fracción sólida determinados por el programa Visual MINTEQ 3.1 fueron siempre superiores a los determinados experimentalmente, alcanzando el valor más alto en 99,1% en las muestras A2, B4 y C4.

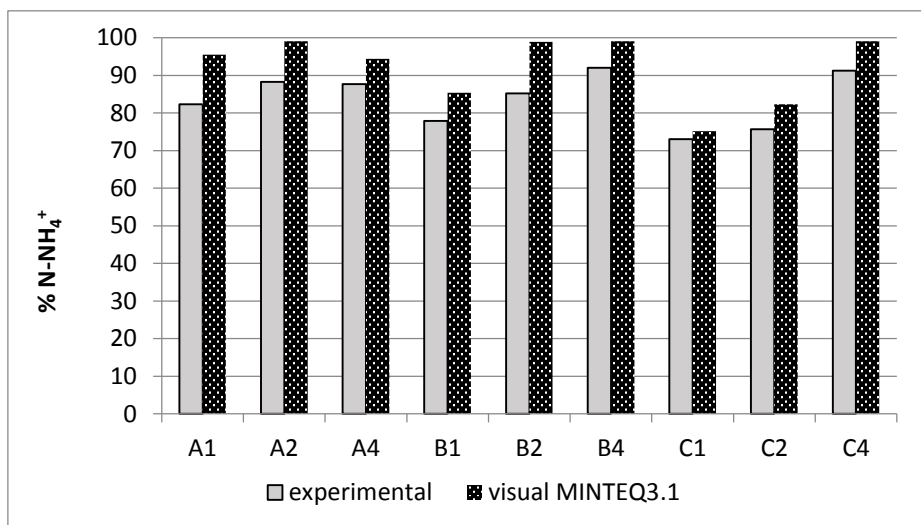


Figura 7:11 Porcentaje, experimental y según Visual MINTEQ3.1, de N-NH_4^+ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido

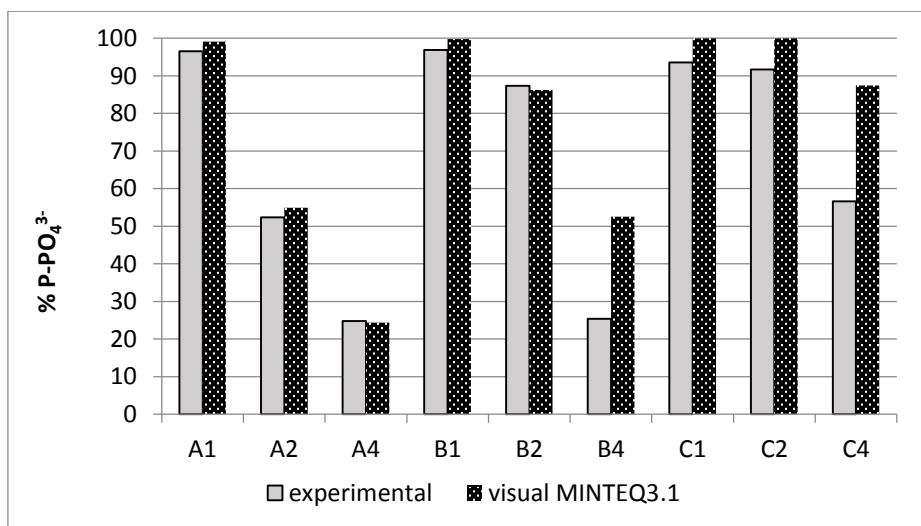


Figura 7:12 Porcentaje, experimental y según Visual MINTEQ3.1, de P-PO_4^{3-} retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido.

En la Figura 7-12 se puede ver que para i todas las relaciones $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ 1/1 y 2/1, excepto la muestra B2, el porcentaje de P-PO_4^{3-} recuperado en la fracción sólida según el visual MINTEQ3.1 fue siempre superior al encontrado experimentalmente. Para la muestra A4 con relación PO_4^{3-}

/NH₄⁺ 4/1 los valores de los porcentajes de recuperación de fósforo en la fracción sólida encontrados experimentalmente fueron mayores que los encontrados con el programa Visual MINTEQ 3.1 .

Las concentraciones de hidroxiapatita en todas las muestras se mantuvieron en valores similares. Las concentraciones de estruvita tuvieron valores semejantes en todas las muestras, excepto en aquellas en las que la relación molar Mg²⁺/ NH₄⁺ era 2/1 o 4/1 y la relación molar PO₄³⁻/NH₄⁺ era 1/1 y/o 2/1, debido a déficit de PO₄³⁻ por la precipitación de los iones Ca²⁺ y NH₄⁺. En el fosfato magnésico se notó la menor disponibilidad de los iones Mg²⁺, ya que no se formó en las muestras A2, A4 y B4 .El fosfato ácido magnésico se formó únicamente en tres muestras, A2 y B4 en las que no se formaba magnetita y en la muestra C4 en la que las relaciones molares Mg²⁺/ NH₄⁺ y PO₄³⁻/NH₄⁺ eran ambas 4/1.

➤ **Comparación del % de recuperación de NH₄⁺ y P-PO₄³⁻ en la fracción sólida en las muestras a pH 8,5 sin corregir y corregido.**

En la Figura 7:13 se presentan los resultados de los porcentajes de NH₄⁺ recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1. Se puede observar que existe una gran diferencia entre los valores recuperados teóricamente en las muestras según que el pH se hubiese mantenido en un valor constante de 8,5 o se hubiese dejado que su valor se viese modificado después de la adición de los reactivos. Tras corregir el pH a 8,5 después de la adición de los reactivos en cada una de las series A, B y C el % de NH₄⁺ retenido en el precipitado aumentó al hacerlo la relación PO₄³⁻/NH₄⁺ excepto para la condición A4, que descendió a un valor de 94,4%.

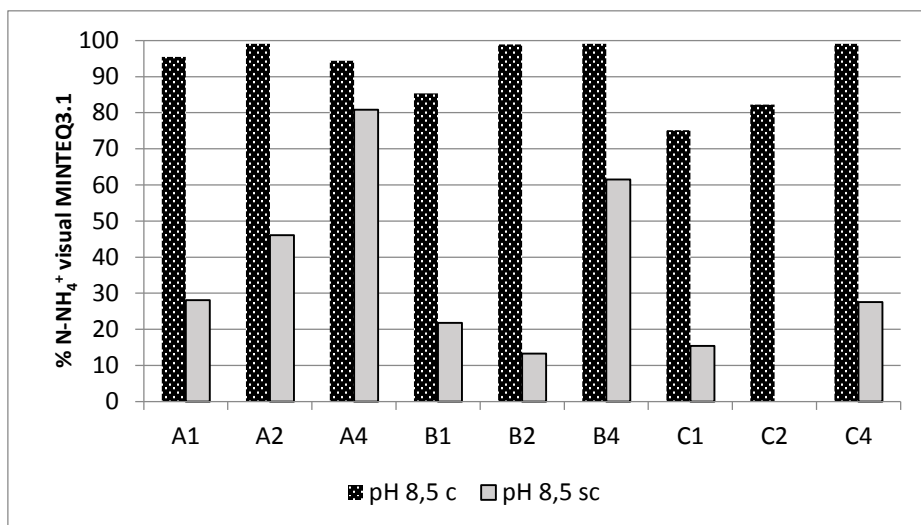


Figura 7:13 Porcentaje según visual MINTEQ3.1 de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido y sin corregir.

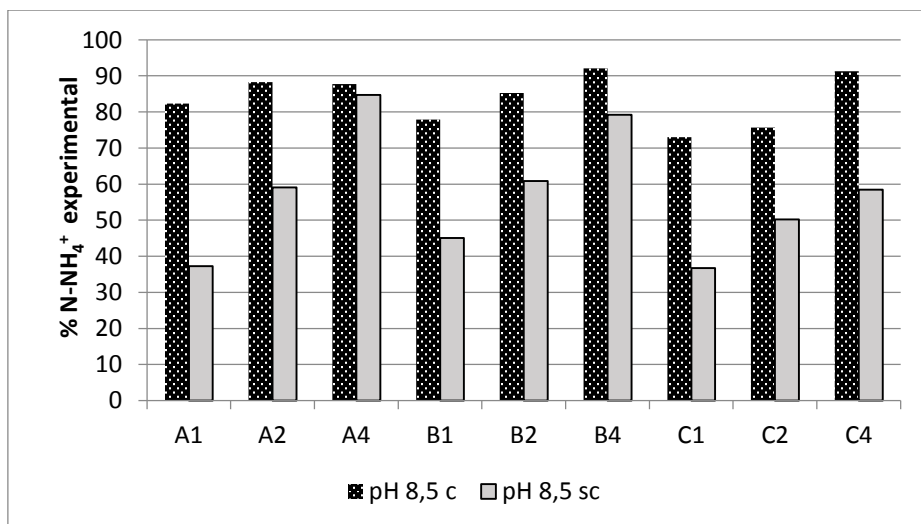


Figura 7:14 Porcentaje experimental de $N-NH_4^+$ retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido y sin corregir.

En la Figura 7:14 se muestran los % de NH_4^+ recuperado como MAP en la fracción sólida a pH 8,5 corregido y sin corregir determinado experimentalmente. Se puede observar que los porcentajes eliminados en ambos casos dentro de las series A, B y C fueron mayores al aumentar la

relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1, excepto para la muestra A4 a pH 8,5 corregido, para la que descendió ligeramente el porcentaje respecto a la muestra A2. Los rendimientos en la recuperación del N- NH_4^+ fueron siempre mayores para las muestras en las que se mantuvo el pH en un valor fijo de 8,5 que en aquellas en las que el pH descendió a valores menores después de la adición de los reactivos que aportaban el Mg^{2+} y el PO_4^{3-} . Como ya sucediera para el caso de pH 7,5, se hace necesario corregir el pH después de la adición de los reactivos mediante la adición de un álcali para mantenerle en un valor fijo de 8,5 y conseguir mayores rendimientos en la recuperación de NH_4^+ .

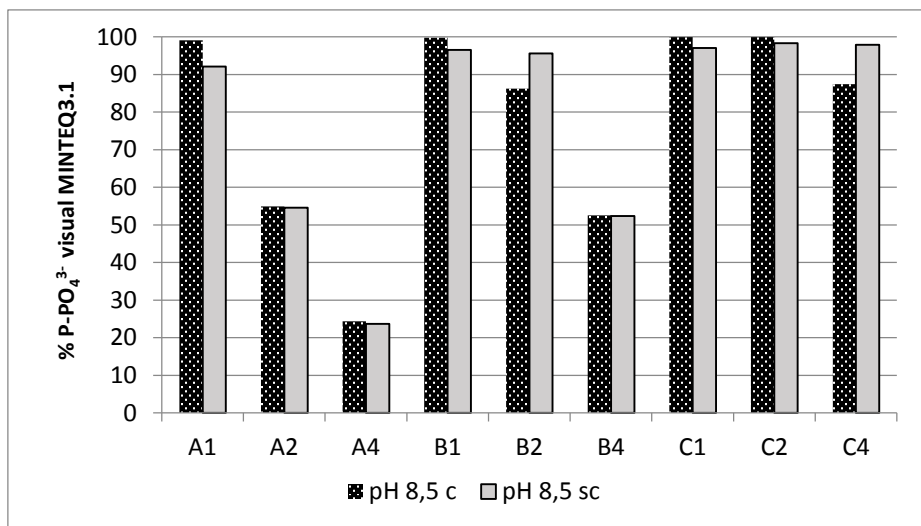


Figura 7:15 Porcentaje según visual MINTEQ3.1 de P-PO_4^{3-} retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 8,5 corregido y sin corregir.

En la Figura 7:15 se presentan los resultados de los porcentajes de P-PO_4^{3-} recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1. Según estos datos se puede observar que a diferencia de los sucedido para el N- NH_4^+ no existe una gran diferencia entre los valores eliminados teóricamente en las muestras según que el pH se hubiese

mantenido en un valor constante de 8,5 o se hubiese dejado que su valor se viese modificado después de la adición de los reactivos. Cuando no se corrigió el pH a 8,5 después de la adición de los reactivos el porcentaje retenido para las muestras B2 y C4 fue mayor que en el caso de que si se corrigiese el pH para mantenerlo en un valor constante de 8,5. Para el resto de muestras el porcentaje recuperado en la fracción sólida fue mayor cuando el pH se corrigió para mantenerlo en un valor constante de 8,5. Esta diferencia con respecto a la recuperación de N-NH_4^+ se debe a que ahora el fósforo precipita como $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y no como estruvita.

➤ **Comparación del % de recuperación de NH_4^+ y P-PO_4^{3-} en la fracción sólida en las muestras a pH 7,5 y 8,5.**

- **pH Sin corregir**

En la Figura 7:16 se presentan los resultados de los porcentajes de NH_4^+ recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1. Se puede observar que existen ciertas diferencias entre los valores recuperados teóricamente en las muestras en los que no se corrigió el pH a 7,5 y 8,5, respectivamente. A pH a 7,5, en las series A, B y C el % de NH_4^+ retenido en el precipitado aumentó al hacerlo la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$. En el caso de pH 8,5 esta tendencia sólo se mantuvo para la serie A.

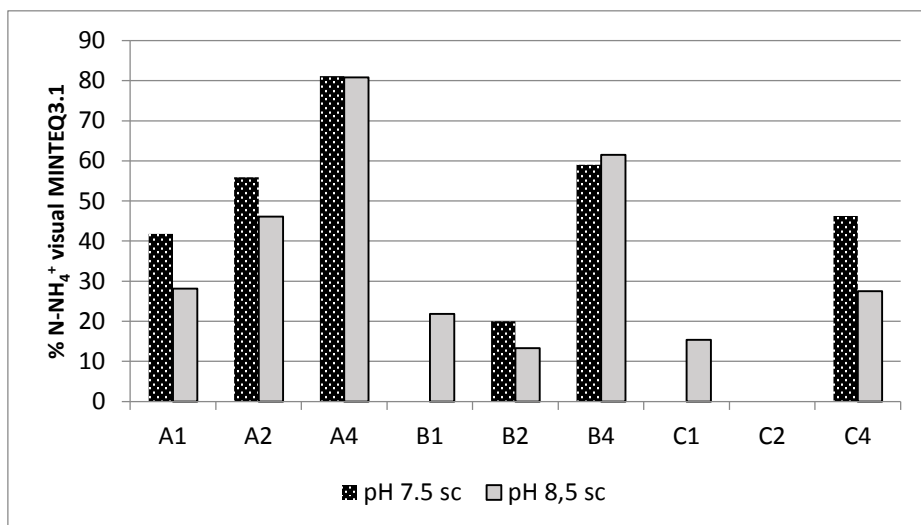


Figura 7:16 Porcentaje de $N-NH_4^+$ según visual MINTEQ3.1 retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 sin corregir

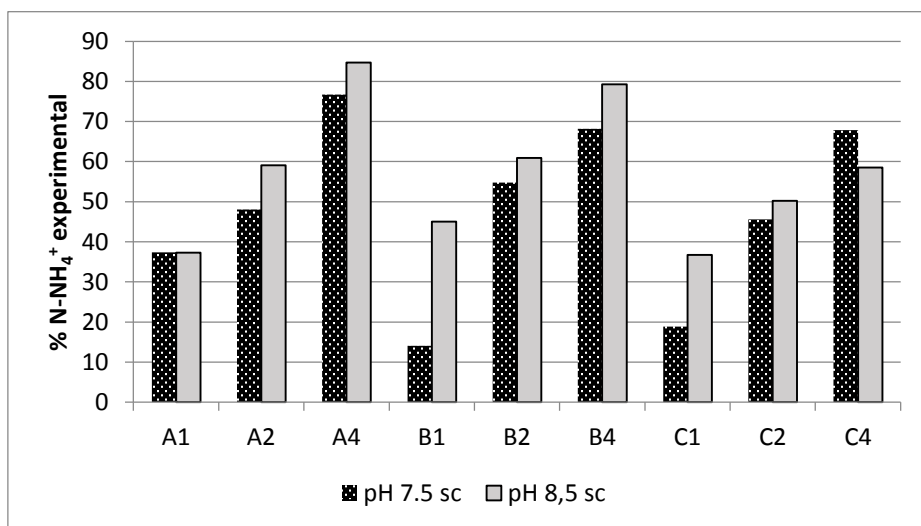


Figura 7:17 Porcentaje de $N-NH_4^+$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 sin corregir

En la Figura 7:17 se muestran los % de NH_4^+ recuperado como MAP en la fracción sólida a pH 7,5 y 8,5 sin corregir de forma experimental. Se puede observar que los porcentajes a ambos pHs dentro de las series A, B y C fueron mayores al aumentar la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ de 1/1 a 4/1 en

los dos casos. Los rendimientos en la recuperación del N-NH_4^+ fueron siempre mayores para las muestras a pH de 8,5 sin corregir que en las correspondientes a pH 7,5, excepto para la muestra C4, en la que el % N-NH_4^+ recuperado en la fracción sólida fue de 58,5 y 67,8 % en las muestras a pH 8,5 sc y 7,5 sc, respectivamente.

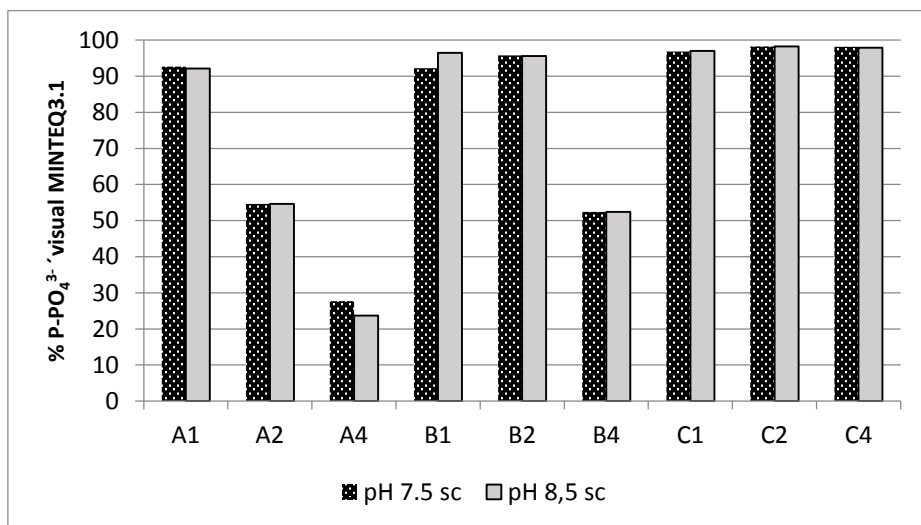


Figura 7:18 Porcentaje de P-PO_4^{3-} experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 sin corregir

En la Figura 7:18 se presentan los resultados de los porcentajes de P-PO_4^{3-} recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1. Como se observa en el gráfico a diferencia de lo sucedido para el N-NH_4^+ no existe una gran diferencia entre los valores recuperados según Visual MINTEQ 3.1 teóricamente en las muestras según que el pH inicialmente fuera de 7,5 o de 8,5 y se hubiese dejado que su valor se viese modificado después de la adición de los reactivos. Cuando no se corrigió el pH a 7,5 después de la adición de los reactivos el porcentaje retenido para las muestras A1 y A4 fue mayor que en el caso de que no se corrigiese el pH a 8,5. En el resto de muestras el porcentaje recuperado en la fracción

sólida fue mayor cuando el pH inicial fue 8,5. Según los resultados obtenidos mediante el programa Visual MINTEQ 3.1 se observa que no existen grandes diferencias en el porcentaje de recuperación de P-PO_4^{3-} en ambos valores de pH en los que se estudió.

• pH Corregido

Los resultados de los porcentajes de NH_4^+ recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1 se muestran en la Figura 7:19. Observando el gráfico, existen ligeras diferencias entre los valores recuperados teóricamente en las muestras cuando el pH se mantuvo constante a 7,5 y 8,5. Para la práctica totalidad de las muestras, el porcentaje de recuperación teórica de NH_4^+ fue mayor en la condición a pH 8,5 corregido, excepto en las muestras B1, C1 y C2, donde se obtuvieron valores menores a los correspondientes a pH 7,5. Tras corregir el pH a 8,5 después de la adición de los reactivos en cada una de las series A, B y C el % de NH_4^+ retenido en el precipitado aumentó al hacerlo la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{NH}_4^+$ excepto para la condición A4, que descendió a un valor de 94,4%.

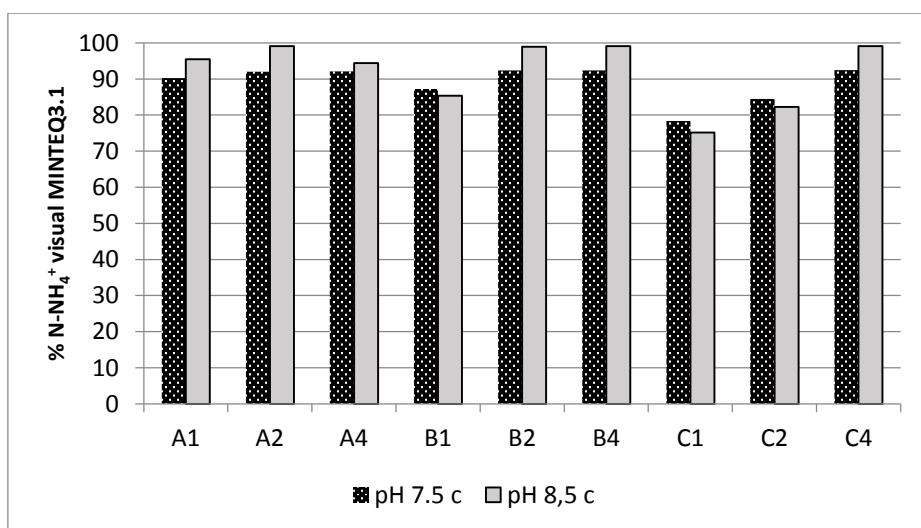


Figura 7:19 Porcentaje de N-NH_4^+ según visual MINTEQ3.1 retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido

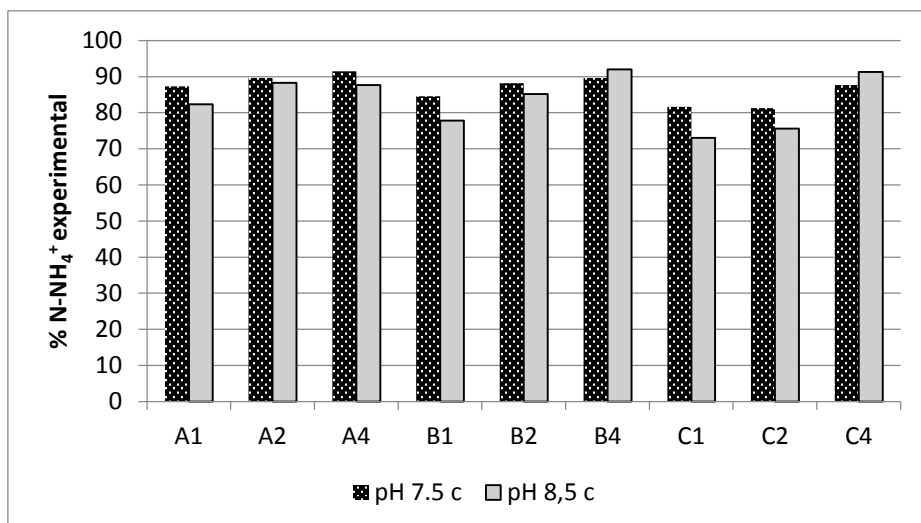


Figura 7:20 Porcentaje de $N-NH_4^+$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido

En la Figura 7:20 se muestran los % de NH_4^+ recuperado como MAP en la fracción sólida a pH 7,5 y 8,5 corregido de forma experimental. Se puede observar que los porcentajes eliminados a pH dentro de las series A, B y C fueron mayores al aumentar la relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ de 1/1 a 4/1 tanto para el pH a 7,5 como a 8,5, a excepción de la serie A en este último cuando se pasa de relación molar PO_4^{3-}/NH_4^+ de 2/1 a 4/1. Los rendimientos en la recuperación del $N-NH_4^+$ fueron siempre mayores para las muestras a pH de 7,5 corregido que en las correspondientes a pH 8,5 corregido, a excepción de las muestras B4 y C4. Esta tendencia no coincide con la obtenida mediante el programa Visual MINTEQ 3.1, de manera que pudiera deberse a la pérdida por volatilización de NH_3 .

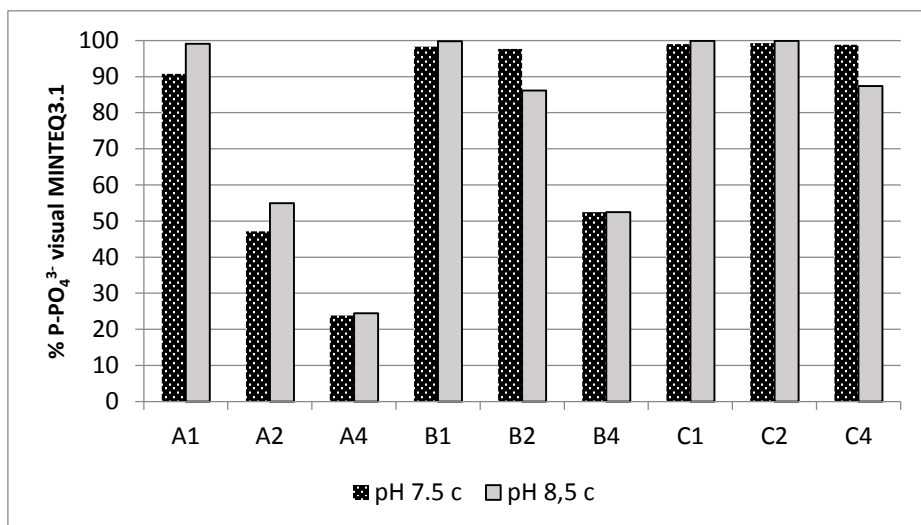


Figura 7:21 Porcentaje de $P-PO_4^{3-}$ según visual MINTEQ3.1 retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido

En la Figura 7:21 se presentan los resultados de los porcentajes de $P-PO_4^{3-}$ recuperados en las muestras sólidas según los cálculos del programa Visual MINTEQ 3.1. Como se observa en el gráfico a diferencia de lo sucedido para el $N-NH_4^+$ no existe una gran diferencia entre los valores recuperados según el programa Visual MINTEQ 3.1 en las muestras según que se realizase a pH de 7,5 u 8,5. Cuando se corrigió el pH a 7,5 después de la adición de los reactivos el porcentaje retenido para las muestras B2 y C4 fue mayor que en el caso de que se corrigiese el pH a 8,5. En el resto de muestras el porcentaje recuperado en la fracción sólida fue mayor cuando se trabajó a pH de 8,5. Según el programa Visual MINTEQ 3.1 se observa que no existen grandes diferencias en el porcentaje de recuperación de $P-PO_4^{3-}$ cuando se trabajó a pHs de 7,5 y 8,5 corregidos.

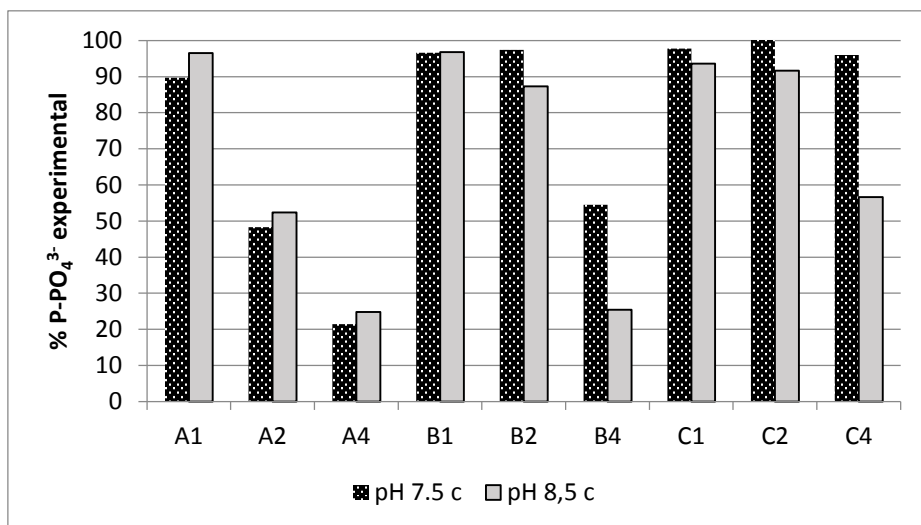


Figura 7:22 Porcentaje de $P-PO_4^{3-}$ experimental retenido en la fracción sólida de cada una de las muestras en el ensayo a pH 7,5 y 8,5 corregido

Finalmente, los resultados de los porcentajes de $P-PO_4^{3-}$ recuperados en las muestras sólidas de forma experimental se presentan en la Figura 7:22. Se observa que no existe una gran diferencia entre los valores eliminados experimentalmente en las muestras cuando se corrige el pH a 7,5 y 8,5, excepto en la muestra B4 donde el valor del % de $P-PO_4^{3-}$ recuperado a pH a 7,5 corregido fue el 54,5%, prácticamente el doble al obtenido a pH 8,5 corregido de 25,4 %. . Cuando se trabajó a pH a 7,5 después de la adición de los reactivos el porcentaje retenido para las muestras de las series B y C fue mayor que en el caso en que se trabajase a pH a 8,5. Por el contrario, en las muestras de la serie A el porcentaje recuperado en la fracción sólida experimentalmente fue mayor cuando el pH se corrigió a un valor de 8,5.

7.4 CONCLUSIONES

FORMACIÓN DE ESTRUVITA CON EFLUENTE DE CODIGESTIÓN DE LA FLT Y SUERO EN REACTOR CSTR.

- Una vez retirado el CO_2 y recuperado parcialmente el NH_4^+ del efluente de codigestión de la FLT y suero de quesería la relación molar en él, de $\text{Mg}^{2+}/\text{N-NH}_4^+/\text{P-PO}_4^{3-}$, fue 0,11/1,0/0,036 siendo necesaria la adición de Mg^{2+} y PO_4^{3-} reactivo para alcanzar la condición estequiométrica 1/1/1 y las restantes diseñadas.
- Operando a pH 7,5, los resultados experimentales obtenidos en el porcentaje de NH_4^+ recuperado manteniendo el valor del pH 7,5 constante (81,3-91,5%) para una misma muestra fue siempre superior al encontrado, si se dejaba que el pH descendiese después de la adición de reactivos (14,1-76,7%).
- Operando a pH 7,5 corregido el mayor porcentaje de recuperación se obtuvo para la muestra A4, relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{N-NH}_4^+/\text{P-PO}_4^{3-}$ de 1/1/4, con un 91,5 % de recuperación. La muestra A1, relación molar 1/1/1, fue en la que el rendimiento en base a la dosis de P-PO_4^{3-} en la recuperación de N-NH_4^+ 0,390 g N-NH_4^+ g⁻¹ P-PO_4^{3-} fue mayor; este rendimiento iba disminuyendo al aumentar la relación molar $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{N-NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1.
- El mayor rendimiento a pH 7,5 en la recuperación de N-NH_4^+ en base a la dosis de Mg^{2+} fue de la muestra A4 con 0,520 g N-NH_4^+ g⁻¹ Mg^{2+} ; este rendimiento disminuyó al pasar de la serie A a la C. Dentro de cada serie aumentó al hacerlo la relación molar $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{N-NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1.

- Para la operación a pH 8,5 el porcentaje de NH_4^+ recuperado experimentalmente manteniendo el valor del pH 8,5 constante. (77,9-92,0%) para una misma muestra fue siempre superior al encontrado si no se corregía el pH para mantenerlo constante. después de la adición de reactivos (36,7-84,7%).
- Operando manteniendo el pH en el valor fijo de 8,5 el mayor porcentaje de recuperación se obtuvo para la muestra B4 relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{N-NH}_4^+/\text{P-PO}_4^{3-}$ de 2/1/4 con un 92,0 % de recuperación. La muestra A1, relación molar 1/1/1, fue en la que el rendimiento en base a la dosis de P-PO_4^{3-} en la recuperación de N-NH_4^+ 0,376 g N-NH_4^+ g⁻¹ P-PO_4^{3-} fue mayor; este rendimiento fue disminuyendo al aumentar la relación molar $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{N-NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1.
- El mayor rendimiento en la recuperación de N-NH_4^+ en base a la dosis de Mg^{2+} fue de la muestra A2 con 0,514 g N-NH_4^+ g⁻¹ Mg^{2+} ; este rendimiento disminuyó al pasar de la serie A a la C. Dentro de cada serie aumentó al hacerlo la relación molar $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{N-NH}_4^+$ de 1/1 a 4/1.
- A ambos pHs 7,5 y 8,5 el exceso de los reactivos Mg^{2+} y P-PO_4^{3-} según el programa Visual MINTEQ 3.1 no suponían mayores rendimientos en la recuperación del N-NH_4^+ y se transformaban en los compuestos sólidos newberyte ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y magnetita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$).
- Existen ligeras diferencias entre los valores recuperados de N-NH_4^+ según Visual MINTEQ3.1 en las muestras cuando el pH se mantuvo constante a 7,5 y 8,5. Para la práctica totalidad de las

muestras, excepto en las muestras B1, C1 y C2, el porcentaje de recuperación de N-NH_4^+ fue mayor en la condición a pH 8,5 corregido.

- Los porcentajes de recuperación de N-NH_4^+ experimentales encontrados fueron similares para ambos pHs. Las diferencias respecto a los determinados mediante el programa Visual MINTEQ 3.1, fue que las muestras A1, A2, A4 y B2 tuvieron un porcentaje de recuperación mayor a pH 7,5 corregido.
- Para mejorar la caracterización de los sólidos obtenidos y contrastar los resultados teóricos mostrados por el Visual MINTEQ3.1, se recomienda utilizar otras técnicas avanzadas como la Microscopía Infrarroja (IR) o Raman.

7.5 BIBLIOGRAFÍA

- Abbona, F. and Boistelle, R., 1979. Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Crystal Growth*, Volumen 46, pp. 339-354.
- Achat, D. et al, 2014. Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques. *Geoderma*, Volumen 232-234, pp. 24-33.
- Battistoni, P. et al, 1997. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research*, 31(11), pp. 2925-2929.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M. and Cecchi, F., 2000. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, Volumen 34, pp. 3033-3041.
- Bolan, N., Wong, L. and Adriano, D., 2004. Nutrient removal from farm effluents. *Bioresource Technology*, Volumen 94, pp. 251-260.
- Booker, N., Priestley, A. and Fraser, I., 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery.. *Environmental Technology*, Volumen 20, pp. 777-782.
- Booram, C. S. R. H. T., 1975. Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors.. *Transactions of the ASAE*, Volumen 18, pp. 340-343.
- Borgerding, J., 1972. Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of the water pollution control federation*, Volumen 44, pp. 813-819.
- Buchanan, J. M. C. R. R., 1994. Thermodynamics of struvite formation.. *Transactions of the ASAE*, 37(2), pp. 617-621.
- Capdevielle, A. et al, 2013. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—Determination of

- the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 244-245, pp. 357-369.
- Cerillo, M. et al, 2015. Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant – removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 90(6), pp. 1135-1143.
- Cusick, R., Ullery, M., Dempsey, B. and Logan, B., 2014. Electrochemical struvite precipitation from digestate with a fluidized bed cathode microbial electrolysis cell. *Water Research*, Volumen 54, pp. 297-306.
- Demeestere, K., Smet, E., Van Laugenove, H. and Galbacs, Z., 2001. Optimisation of magnesium ammonium phosphate precipitation and its applicability to the removal of ammonium. *Environmental Technology*, 22(12), pp. 1419-1428.
- Desmidt, E. et al, 2013. Factors influencing urease driven struvite precipitation. *Separation and Purification Technology*, Volumen 110, pp. 150-157.
- Doyle, J., Oldring, K., Churchley, J. and Parsons, S., 2002. Struvite formation and the fouling propensity of different materials. *Water Research*, Volumen 36, pp. 3971-3978.
- Doyle, J. and Parsons, S., 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, Volumen 36, pp. 3925-3940.
- Doyle, J., Philip, R., Churchley, J. and Parsons, S., 2000. *Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors*. s.l.:TransIChemE.
- Güngör, K. and Karthikeyan, K., 2008. Phosphorus forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 425-426.

- Hauhoun, M. et al, 2011. Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 167, pp. 50-58.
- Huang, H., Xu, C. and Zhang, W., 2011. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresource Technology*, Volumen 102, pp. 2523-2528.
- Huchzermeier, M. and Tao, W., 2012. Overcoming Challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Environment Research*, 84(1), pp. 34-41.
- Jin, Y., Hu, Z. and Wen, Z., 2009. Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research*, Volumen 43, pp. 3493-6502.
- Kim, D., Kim, J., Ryu, H. and Lee, S., 2009. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater.. *Bioresource Technology*, Volumen 100, pp. 74-78.
- Kleinman, P. et al, 2002. Measuring water-extractable phosphorus in manure as an indicator of phosphorus in runoff.. *Soil Science Society American Journal*, Volumen 66, pp. 2009-2015.
- Le Corre, K., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S., 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4), pp. 514-522.
- Marti, N., Bouzas, A., Seco, A. and Ferrer, J., 2008. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 141, pp. 67-74.
- Momberg, G. and Oellerman, R., 1992. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallization in South Africa. *Water Science and Technology*, Volumen 26, pp. 987-996.

- Ohlinger, K. Y. T. S. E., 1998. Predicting struvite formation in digestion.. *Water Research*, Volumen 32, pp. 3607-3614.
- Pastor, L., 2008. *Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presentes en las aguas residuales en forma de estruvita (MgNH₄PO₄·6H₂O)*. s.l.:Universidad Politécnica de Valencia.
- Pastor, L., Mangin, D., Borat, R. and Seco, A., 2008b. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 6285-6291.
- Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J. and Seco, A., 2010. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, Volumen 101, pp. 118-125.
- Pastor, L., Martí, N., Bouzas, A. and Seco, A., 2008a. Sewage sludge management for phosphorous recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plant.. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 4817- 4824.
- Prabhu, M. and Mutnuri, S., 2014. Cow urine as a potential source for struvite production. *International Journal of Recycling of organic waste in agriculture*, 3(49).
- Rico, C., Garcia, H. and Rico, J., 2011. Physical-anaerobic -chemical process for treatment of dairy cattle manure. *Bioresource Technology*, Volumen 102, pp. 2143-2150.
- Rontelpad, M., Biebow, M., Malirer, M. and Gujer, W., 2003. Termodinámica de la precipitación de estruvita en orina proveniente de la separación de flujos. *2º Simposio Internacional sobre saneamiento Ecológico, Luebeck, Alemania*, 7-11 Abril.

- Rontelpad, M., Malirer, M. and Gujer, W., 2007. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research. Water Research*, Volumen 41, pp. 977-984.
- Saidou, H., Korchef, A., Ben Hassa, S. and Ben Amor, S., 2009. Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification thecnique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere*, Volumen 74, pp. 338-343.
- Self-Davids, M. and Moore, P., 2000. Determinig water soluble phosphorous in animal manure. En: *Methods of phosphorous analysis for soils, sediments, residuals and waters..* Raleigh, N.C. : North Carolina State University, pp. 74-76.
- Sharpley, A. and Moyer, B., 2000. Phosphorous forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *Journal Environmental Quality*, Volumen 29, pp. 1462-1469.
- Snoeyink, V. J. D., 1980. *Water chemistry*. New York: Wiley.
- Stratful, I., Scrimshaw, M. and Lester, J., 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research* , 35(17), pp. 4191-4199.
- Takiguchi, N. et al, 2004. A laboratory-scale test of anaerobic digestion and methane production after phosphorus recovery from waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* , 97(6), pp. 365-368.
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G. and Chen, S., 2005. Nutrient removal from farm effluents. *Process Biochemistry*, Volumen 40, pp. 3667-3674.
- Uysal, A. and Kuru, B., 2013. Examination of nutrient removal from anaerobic effluent of the dairy processing industry by struvite precipitation using the response surface methodology. *Fresenius Environmental Bulletin*, January.pp. 1380-1387.

- Uysal, A., Yilmazel, Y. and Demirer, G., 2010. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 181, pp. 248-254.
- Wang, G., Wang, D., Xu, X. and Yang, F., 2013. Partial nitrifying granule by struvite carrier in treating pharmaceutical wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volumen 97, pp. 8757-8765.
- Webb, K. and Ho, G., 1992. Struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solubility and its application to a piggery effluent problem. *Water Science Technology*, 26(9-11), pp. 2229-2232.
- Wild, D., Kisliakova, A. and Siegrist, H., 1996. P-fixation by Mg, Ca and Zeolite a during stabilization of excess sludge from enhanced biological P-removal. *Water Science and Technology*, 34(1-2), pp. 391-389.
- Wu, Q. and Bishop, P., 2004. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, Volumen 3, pp. 21-29.
- Zhang, H. et al, 2015. Recovery of phosphorus from dairy manure: a pilot-scale study. *Environmental Technology*, 36(11), pp. 1398-1404.
- Zhang, T., Bowers, K., Harrison, J. and Chen, S., 2010. Releasing phosphorus from calcium for struvite fertilizer production from anaerobically digested dairy effluent. *Water Environment Research*, 82(1), pp. 34-42.

CAPITULO 8

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Se presentan las publicaciones en revistas con JCR y comunicaciones a congresos resultantes hasta esta fecha de los trabajos de investigación llevados a cabo en relación con la presente tesis doctoral.

Revistas con JCR

Carlos Rico, Noelia Muñoz, Josefa Fernández y José Luis Rico. 2015.

High-load anaerobic co-digestion of cheese whey and liquid fraction of dairy manure in a one-stage UASB process: Limits in co-substrates ratio and organic loading rate. Chemical Engineering Journal, Vol 262, pp 794-802.

Este artículo recoge los resultados obtenidos en el capítulo 5 de la tesis doctoral.

Carlos Rico, Noelia Muñoz, José Luis Rico. 2015.

Anaerobic co-digestion of cheese whey and the screened liquid fraction of dairy manure in a single continuously stirred tank reactor process: Limits in co-substrate ratios and organic loading rate. Bioresource Technology, Vol 189, pp 327-333.

Este artículo presenta los resultados obtenidos en el capítulo 4 de la tesis doctoral

Carlos Rico, Jesús A. Montes, Noelia Muñoz, José Luis Rico. 2015.

Thermophilic anaerobic digestion of the screened solid fraction of dairy manure in a solid-phase percolating reactor system. Journal of Cleaner Production, Vol 102, pp 512-520.

En este artículo se presentan los resultados de los trabajos desarrollados en el capítulo 6 de la tesis doctoral.

Comunicaciones a Congresos

N. Muñoz Soler, C. Rico de la Hera, J. L. Rico Gutiérrez.

Codigestión Anaerobia de estiércol de vacuno y suero de quesería. Libro de Actas, pp 229-232, ISBN 978-84-616-9173-9. XI Reunión de la Mesa Española de tratamiento de Aguas. Alicante (España). 18-20 Junio 2014.

En esta comunicación se dio una visión global de los trabajos desarrollados y los resultados obtenidos durante la realización de la tesis doctoral.

N. Muñoz, C. Rico, J.L Rico.

Codigestion of Cheese Whey and liquid fraction of dairy manure using batch tests. Libro de Actas, 3rd International Conference. Waste: Solutions, Treatments and Opportunities. Viana do Castelo (Portugal) 14th -16th septiembre 2015.

En esta comunicación se presentaron los resultados obtenidos en los ensayos en batch, de la codigestión de la fracción líquida tamizada y suero de quesería centrando el interés en una de las tres variables dependientes estudiadas mediante diseño de experimentos.

N. Muñoz, C. Rico, J L. Rico.

Optimization of co-digestion of cheese whey and liquid fraction of dairy manure using batch tests. AD 14th World Congress on Anaerobic Digestion. 15th -18th. Noviembre 2015, Viña del Mar. Chile.

En la comunicación presente se presentan los resultados alcanzados en los ensayos en batch de la codigestión de fracción líquida tamizada y suero de quesería para otra de las tres variables dependientes estudiadas.

ANEXOS

I. Censo Bovino en la Comunidad de Cantabria

Anexo I Censo Bovino en la Comunidad de Cantabria en 2009

COD. MUNICIPIO	MUNICIPIO	FRISONA	C. MESTIZO	OTRAS	TOTALES
001	Alfoz de Lloredo	1785	598	547	2930
002	Ampuero	1277	861	636	2774
003	Anievas	108	701	353	1162
004	Arenas de Iguña	145	2036	1694	3875
005	Argonos	125	94	61	280
006	Arnuero	2104	379	162	2645
007	Arredondo	685	1763	197	2645
008	El Astillero	448	80	59	587
009	Barcena de Cicero	1719	245	286	2250
010	Barcena de Pie de Concha	103	586	236	925
011	Bareyo	3292	477	556	4325
012	Cabezón de la Sal	611	816	570	1997
013	Cabezón de Liebana	55	1059	621	1735
014	Valle de Cabuérniga	39	1375	1656	3070
015	Camaleno	54	1069	1649	2772
016	Camargo	1812	354	183	2349
017	Campoo de Yuso	606	2970	1250	4826
018	Cartes	227	360	303	890
019	Castaneda	630	129	126	885
020	Castro-Urdiales	175	1703	743	2621
021	Cieza	3	555	848	1406
022	Cillorigo	110	901	1592	2603
023	Colindres	177	62	7	246
024	Comillas	456	224	108	788
025	Los Corrales de Buelna	260	1772	1011	3043
026	Corvera de Toranzo	729	1587	1271	3587
027	Campoo de Enmedio	644	2755	1737	5136
028	Entrambasaguas	4110	1138	693	5941
029	Escalante	1270	186	22	1478
030	Guriezo	107	1208	2014	3329
031	Hazas de Cesto	1713	628	287	2628
032	Hermandad de Campoo de Suso	130	4938	3524	8592
033	Herrerías	700	808	331	1839
034	Lamason	11	721	1777	2509
035	Laredo	312	169	49	530

036	Liendo	199	273	181	653
037	Lierganes	2839	871	648	4358
COD. MUNICIPIO	MUNICIPIO	FRISONA	C. MESTIZO	OTRAS	TOTALES
038	Limpias	140	207	75	422
039	Luenta	692	1886	409	2987
040	Marina de Cudeyo	4431	569	195	5195
041	Mazcuerras	774	696	1240	2710
042	Medio Cudeyo	1595	743	467	2805
043	Meruelo	1208	118	133	1459
044	Miengo	831	675	371	1877
045	Miera	589	351	104	1044
046	Molledo	237	2412	1483	4132
047	Noja	7	33	23	63
048	Penagos	2528	424	181	3133
049	Peñarubia	0	591	199	790
050	Pesaguero	0	672	917	1589
051	Pesquera	0	169	118	287
052	Pielagos	4122	1457	718	6297
053	Polaciones	1	1246	392	1639
054	Polanco	912	245	132	1289
055	Potes	21	11	16	48
056	Puente Viesgo	1247	733	582	2562
057	Ramales de la Victoria	917	544	1093	2554
058	Rasines	1449	1058	325	2832
059	Reinosa	16	114	29	159
060	Reocin	1781	790	525	3096
061	Ribamontan al Mar	6254	675	274	7203
062	Ribamontan al Monte	4211	681	403	5295
063	Rionansa	2	1331	1046	2379
064	Riotuerto	2499	1012	307	3818
065	Rozas de Valdearrollo (Las)	0	512	243	755
066	Ruente	401	703	979	2083
067	Ruesga	2317	1666	325	4308
068	Ruiloba	489	113	175	777
069	San Felices de Buelna	395	774	812	1981
070	San Miguel de Aguayo	4	986	537	1527
071	San Pedro del Romeral	1000	1188	649	2837
072	San Roque de Riomiera	1125	290	21	1436
073	Santa Cruz de Bezana	997	253	94	1344
074	Santa Maria de Cayon	4968	740	365	6073
075	Santander	811	258	115	1184

076	Santillana del Mar	3256	1374	424	5054
077	Santiurde de Reinosa	8	1254	485	1747
COD. MUNICIPIO	MUNICIPIO	FRISONA	C. MESTIZO	OTRAS	TOTALES
078	Santiurde de Toranzo	1832	595	597	3024
079	Santona	191	102	7	300
080	San Vicente de la Barquera	2002	1119	710	3831
081	Saro	2180	362	34	2576
082	Selaya	3345	526	353	4224
083	Soba	7096	2407	891	10394
084	Solorzano	2771	696	311	3778
085	Suances	1493	822	355	2670
086	Los Tojos	1	1545	300	1846
087	Torrelavega	3171	1691	741	5603
088	Tresviso	6	37	35	78
089	Tudanca	0	919	57	976
090	Udias	189	249	166	604
091	Valdaliga	2201	2028	2076	6305
092	Valdeolea	175	1776	697	2648
093	Valdeprado del Rio	0	1034	623	1657
094	Valderredible	733	2890	800	4423
095	Val de San Vicente	2024	1055	933	4012
096	Vega de Liebana	81	1541	1872	3494
097	Vega de Pas	1373	1032	237	2642
098	Villacarriedo	6329	867	180	7376
099	Villaescusa	1250	518	301	2069
100	Villafufre	2268	458	423	3149
101	Valle de Villaverde	132	390	449	971
102	Voto	4402	1703	961	7066
TOTAL	MUNICIPIOS	127250	92367	59078	278695

II. Método analítico de la alcalinidad

Se toman 25 ml de muestra que se introducen en un vaso de precipitados de 100 ml con un imán y se colocan sobre el agitador. Una vez introducido el electrodo medidor de pH en el vaso se comienza a verter desde la bureta H_2SO_4 0,1 N. Se harán dos anotaciones, una a pH= 5,1 y otra a pH= 3,5. Ambas anotaciones serán los ml de H_2SO_4 gastados.

Para una muestra líquida de 25 ml, se requieren los siguientes datos:

U1 = Lectura inicial bureta

U2 = Lectura a pH 5,1

U3 = Lectura a pH 3,5

pH1 = pH inicial

V1 = $U2 - U1$

V2 = $U3 - U1 - 0,25$

H1 = $10e^{-\text{pH1}}$

H2 = $10e^{-5,1}$

H3 = $10e^{-3,5}$

K1= 0,0000007 (dato fijo de constante de equilibrio)

K2= 0,000026 (dato fijo de constante de equilibrio)

F1 = factor H_2SO_4 / N= 0,1.

X= mmol/l de AGV disociados.

Y= mmol/l de HCO_3^-

Z= mmol/l de AGV total.

Estos datos sirven para hallar varios parámetros que se obtienen a través de las complejas ecuaciones de equilibrio

$$A_2 = \frac{H_3 - H_2}{K_2 + H_3}$$

$$A_1 = \frac{H_2 - H_1}{K_2 + H_2}$$

$$B_2 = \frac{H_3 - H_1}{K_1 + H_3}$$

$$B_1 = \frac{H_2 - H_1}{K_1 + H_2}$$

$$C_2 = \frac{V_2 * 0,1 * F_1}{25}$$

$$C_1 = \frac{V_1 * 0,1 * F_1}{25}$$

Con estas variables se puede hallar a través de unas complejas ecuaciones, los mmoles de AGVs disociados y mmoles de HCO_3^- :

$$X = \frac{1000 * ((C_2 * A_2) - (C_1 * B_2))}{((B_1 * A_2) - (B_2 * A_1))}$$

$$Y = \frac{1000((C_1 * A_2) - (C_2 * A_1))}{((B_1 * A_2) - (B_2 * A_1))}$$

$$Z = \frac{X * (H_1 + K_2)}{K_2}$$

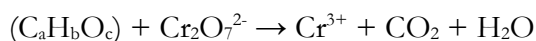
Finalmente se hallan los valores de alcalinidad volátil (AV) y alcalinidad debida al bicarbonato (AB):

$$\text{AV} \left(\text{mg} \frac{\text{AcH}}{\text{L}} \right) = X * 60$$

$$\text{AB} \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = Y * 100$$

III. Ecuaciones para el cálculo de la DQO

La reacción principal se representa por la siguiente reacción:



La fórmula utilizada para el cálculo de la DQO es la siguiente:

$$DQO = \frac{(A - B) \cdot N \cdot f \cdot 8000}{V} \left(\frac{mgO_2}{l} \right)$$

Dónde:

A: Volumen de FAS obtenido al valorar el blanco (ml)

B: Volumen de FAS obtenido al valorar la muestra (ml)

N: Normalidad del FAS

f: Factor del FAS

V: Volumen de muestra utilizado, en este caso 2,5 ml

IV. Ecuaciones para el cálculo de los ST y SV

Debido a la dificultad de tomar una medida de volumen exacta, se realiza una nueva pesada con la cápsula llena antes de ser introducida a la estufa.

$$ST = \frac{(P_{103^{\circ}C} - P_c)}{(P_{c+m} - P_c)} \left(\frac{g}{Kg} \right)$$

Dónde:

ST: Sólidos totales de la muestra (g/Kg)

P_c: Peso de la cápsula seca (g)

P_{c+m}: Peso de la cápsula con la muestra (g)

P_{103°C}: Peso de la cápsula con la muestra a la salida de la estufa (g)

$$SV = \frac{(P_{103^{\circ}C} - P_{550^{\circ}C})}{(P_{c+m} - P_c)} \left(\frac{g}{Kg} \right)$$

Dónde:

SV: Sólidos volátiles de la muestra (g/Kg)

P_{550°C}: Peso de la cápsula con la muestra calcinada (g)

V. Ecuaciones para el cálculo de los SST y SSV

La operación llevada a cabo es la siguiente:

$$SST = \frac{(P_{c+m+filtro\ 103^{\circ}C} - P_{c+m+filtro})}{V_m} * 1000 \text{ (g/Kg)}$$

$P_{c+m+filtro\ 103^{\circ}C}$ = Peso de la cápsula a la salida de la estufa (g).

$P_{c+filtro}$ = Peso de la cápsula seca (g).

V_m = Volumen de la muestra (ml).

$$SSV = \frac{(P_{c+m+filtro\ 103^{\circ}C} - P_{c+m+filtro\ 550^{\circ}C})}{V_m} * 1000 \text{ (g/Kg)}$$

$P_{c+m+filtro\ 103^{\circ}C}$ = Peso de la cápsula a la salida de la estufa (g)

$P_{c+m+filtro\ 550^{\circ}C}$ = Peso de la cápsula a la salida de la mufla (g)

V_m = Volumen de la muestra (ml)

VI. Ecuaciones para el cálculo del NH_4^+

A partir de una muestra diluida se toman 15 ml y se introducen en un tubo digestor junto con 25 ml de disolución Tampón de Borato y 10 ml de NaOH 2N. Dicho tubo se introduce en el Destilador ProNitro I junto con un erlenmeyer con 100 ml de Indicador Bórico. Cuando el erlenmeyer alcance los 250 ml y haya virado de morado a verde, se retira y se valora con ácido sulfúrico 0,01N hasta que de nuevo vira de verde a morado.

$$N - NH_4^+ = \frac{V * 14000 * f * N}{Vm} \text{ (mg/L)}$$

Donde:

V: Volumen de H₂SO₄ empleado al valorar la muestra (ml).

N: Normalidad del H₂SO₄.

f : Factor del H₂SO₄.

V_m: Volumen de H₂SO₄ de muestra empleado (ml).

VII. Ecuaciones para el cálculo del NKT

A partir de una muestra diluida se toman 15 ml y se introducen en un tubo digestor junto con 25 ml de disolución Tampón de Borato y 10 ml de NaOH 2N. Dicho tubo se introduce en el Destilador ProNitro I junto con un erlenmeyer con 100 ml de Indicador Bórico. Cuando el erlenmeyer alcance los 250 ml y haya virado de morado a verde, se retira y se valora con ácido sulfúrico 0,01N hasta que de nuevo vira de verde a morado.

$$N - NH_4^+ = \frac{V * 14000 * f * N}{V_m} (mg/L)$$

Donde:

V: Volumen de H₂SO₄ empleado al valorar la muestra (ml).

N: Normalidad del H₂SO₄.

f : Factor del H₂SO₄.

V_m: Volumen de H₂SO₄ de muestra empleado (ml).

VIII. Ecuaciones para el cálculo del Pt

Se pesan 0,1 gramos de SF de cada muestra en tantos vasos de precipitados de 100 ml como muestras haya y se agregan 10 ml de HCl 1:1 a cada una. Se agitan como mínimo durante 30 min junto con agua destilada y una vez se enfríe a temperatura ambiente, se filtra y se diluye en matraces hasta 100 ml.

En tubos de ensayo tipo Hach se toman 5 ml de muestra junto con 1,2 ml de vanadato-molibdato y se deja enfriar. Se harán muestras por duplicado. A continuación, los valores obtenidos se enfrentan a una curva de calibrado. Por otro lado si la muestra contiene muy pocos sólidos y no es posible obtener la suficiente cantidad de cenizas para aplicar este método, se realiza lo siguiente:

Se cogen 50 ml de la muestra original y se le añaden unos 250 mg de carbón activo para eliminar el color de ésta y no obtener un falso positivo.

Se deja agitando durante 30 minutos, aproximadamente. Tras la agitación, se centrifuga la muestra bajo las condiciones de 4000 r.p.m y 5 minutos, finalizando la preparación de la muestra sometiéndola a filtración a través de un filtro de poro nominal de 1 μ m.

IX. Ecuaciones para el cálculo de los AGVs

La concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) se determina mediante cromatografía de gases utilizando una columna de acero inoxidable e interior de vidrio de 2m x 1/8" relleno con AT 1000 sobre Chromosorb W.A.W 80/100 mallas.

El cromatógrafo utilizado fue un HP 6380 P con detector de ionización a la llama (FID).

Las condiciones de operación son:

Temperatura del inyector, 150°C

Temperatura de la columna, 120°C

Temperatura del detector, 250°C

La metodología a seguir es la siguiente:

Se toma una muestra original y se filtra con filtros de fibra de vidrio de un poro nominal de +/- 1 μ m. De la muestra filtrada, se recogen 1,9 ml y se colocan en un frasco de vidrio con tapón de goma junto con 0,4 ml de ácido fosfórico.

De esta manera, se toman 5µl en una jeringuilla y se pinchan en el inyector del cromatógrafo.

La concentración de los ácidos en la disolución madre es la siguiente:

Anexo IX 1 Concentración de AGVs

ÁCIDO GRASO VOLÁTIL (AGV)	CONCENTRACIÓN (g L⁻¹)
Ácido acético (HAc)	8,400
Ácido propiónico (HPr)	2,97
Ácido isobutírico (HiBu)	0,5643
Ácido butírico (HBu)	1,909
Ácido isovalérico (HiVa)	0,3655
Ácido valérico (HVa)	0,3722
Ácido hexanoico(HHx)	0,3683

X. Fórmulas medir presión

En la determinación del volumen de biogás producido para el primer día de ensayo se utiliza la siguiente fórmula:

1.
$$V = \frac{(P_{manométrica} - P_{vapor\ agua}) \times V_{fase\ gas} \times T_0}{P_0 \times T_1}$$
2.
$$V = \frac{(P_{manométrica} - 56,28) \times 183 \times 273}{1013 \times 308}$$

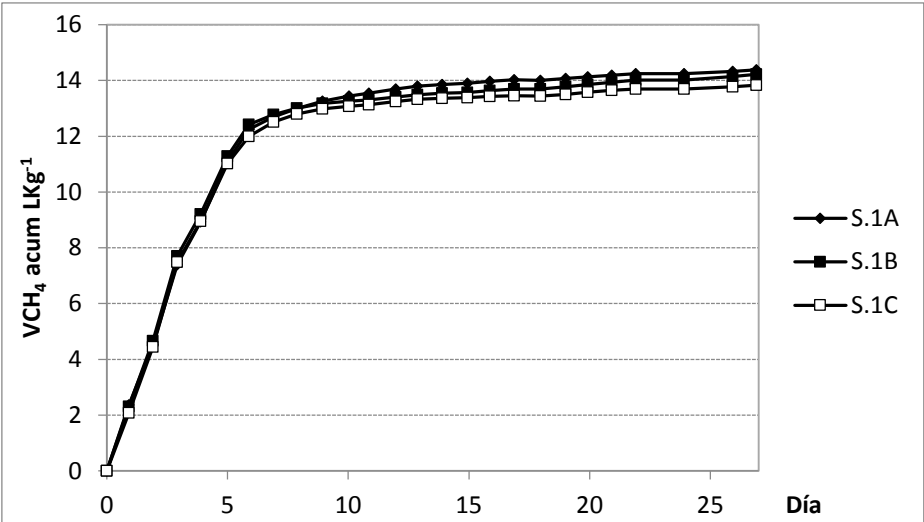
Cuando la producción de biogás es acumulada, la fórmula a emplear es la siguiente:

3.
$$V = \frac{(P_{final\ manométrica} - P_{inicial\ manométrica}) \times V_{fase\ gas} \times T_0}{P_0 \times T_1}$$

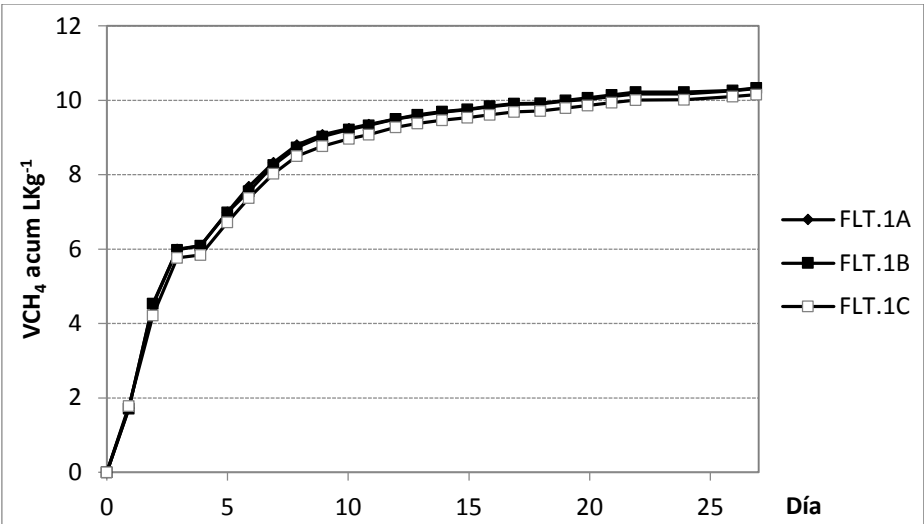
Después de haber extraído el biogás producido hasta presión manométrica cero el volumen del mismo se calcula de la siguiente manera:

4.
$$V = \frac{\left(P_{manométrica} - \left(P_{vapor\ agua} \times \frac{P_{manométrica}}{P_0 + P_{manométrica}} \right) \right) \times V_{fase\ gas} \times T_0}{P_0 \times T_1}$$
5.
$$V = \frac{\left(P_{manométrica} - \left(56,28 \times \left(\frac{P_{manométrica}}{1013 + P_{manométrica}} \right) \right) \right) \times 183 \times 273}{1013 \times 308}$$

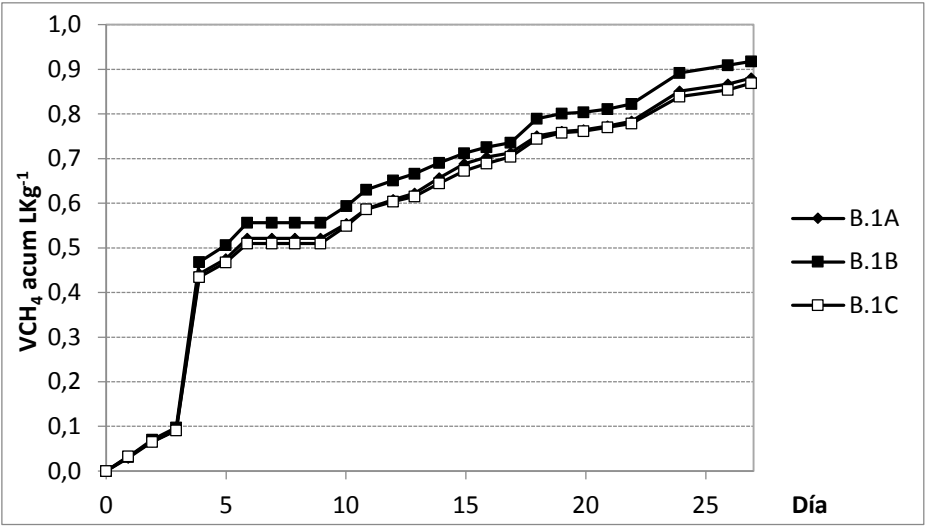
XI. Productividad metanogénica de los sustratos y de las distintas mezclas de codigestión suero-FLT (LCH_4 kg muestra $^{-1}$)



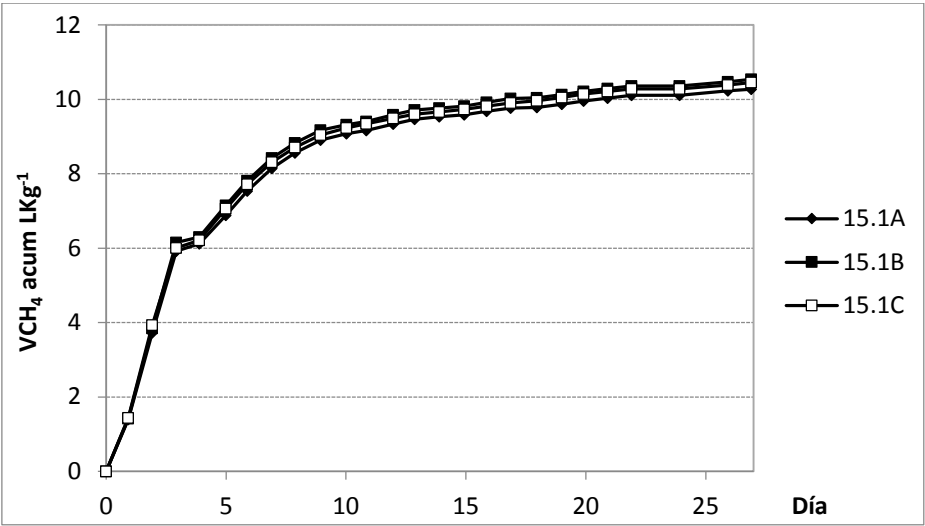
Anexo XI 1 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra^{-1}) del suero



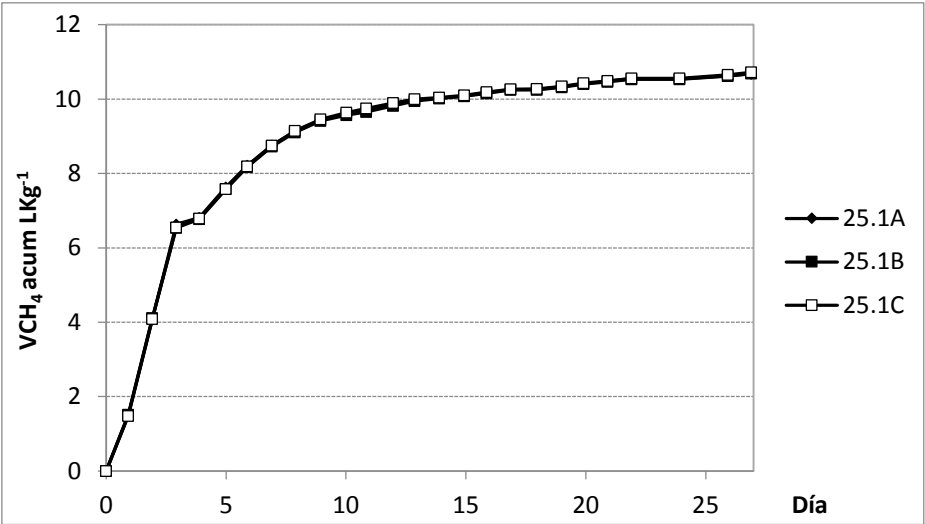
Anexo XI 2 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra^{-1}) del FLT



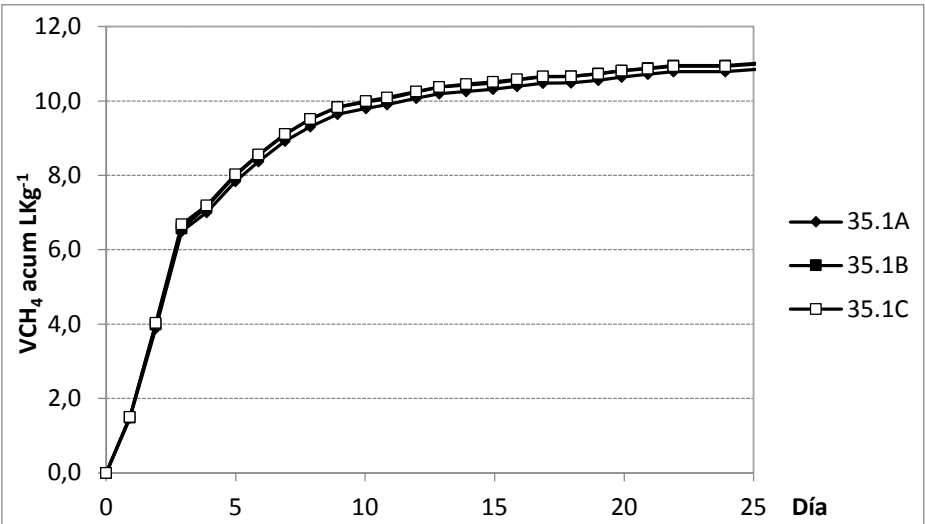
Anexo XI 3 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra $^{-1}$) del inóculo



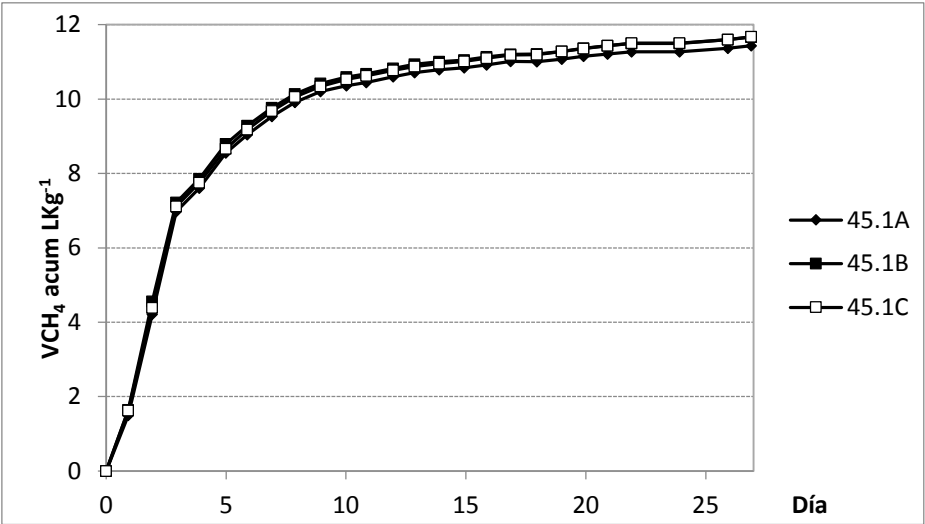
Anexo XI 4 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra $^{-1}$) de las mezclas con un 15% de suero



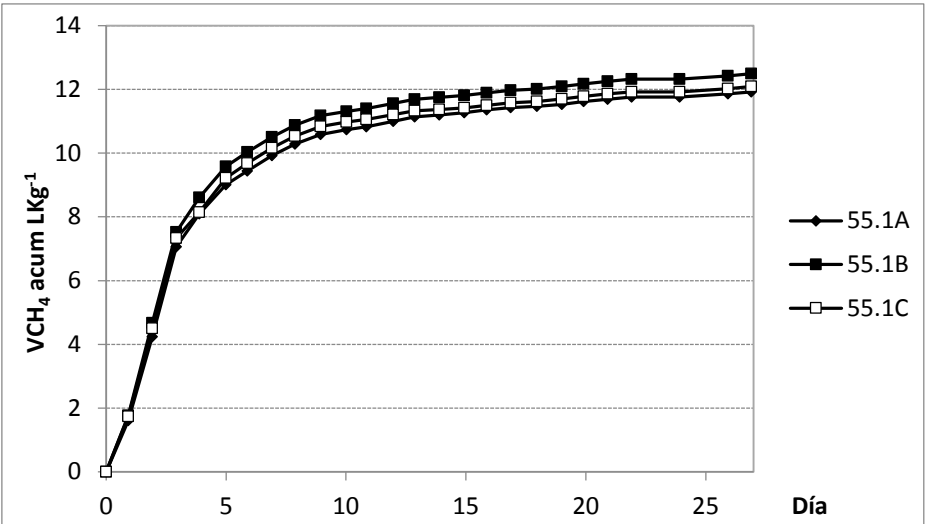
Anexo XI 5 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 25% de suero



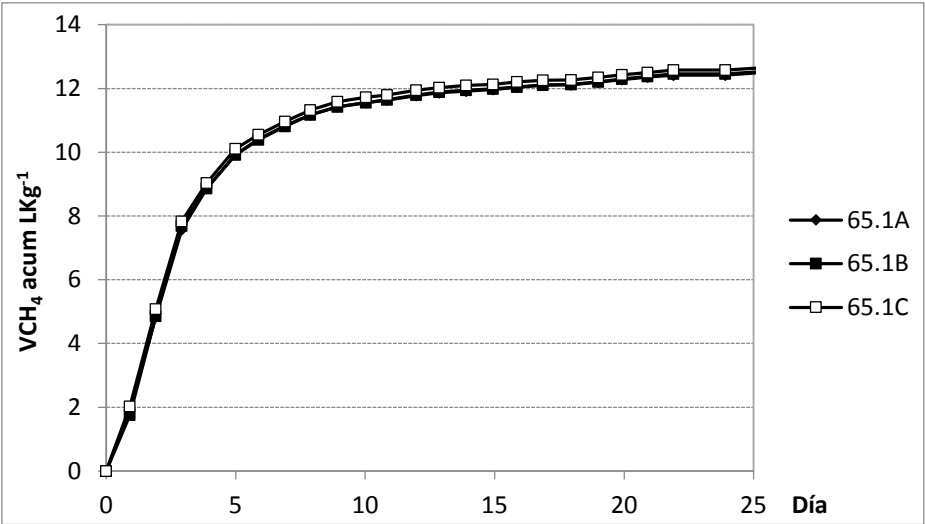
Anexo XI 6 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 35% de suero



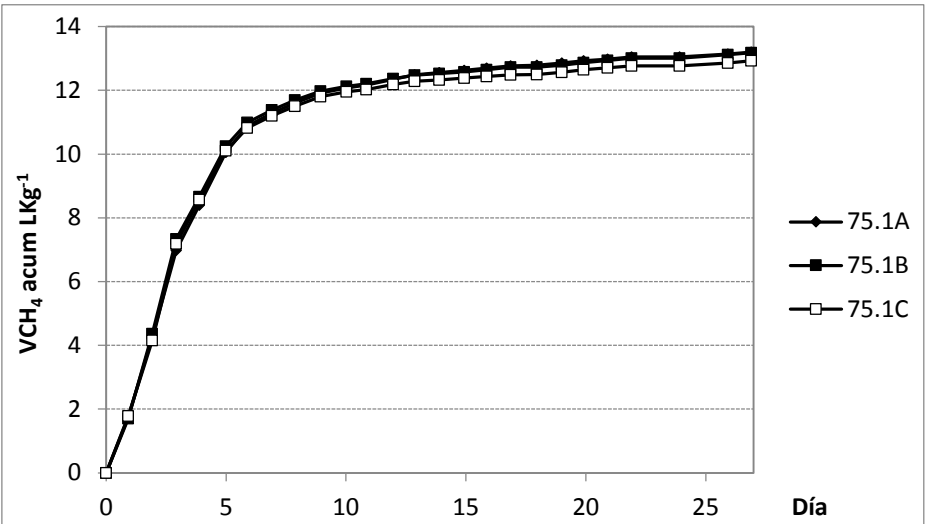
Anexo XI 7 Productividad metanogénica (LCH_4 acum $Kg\ muestra^{-1}$) de las mezclas con un 45% de suero



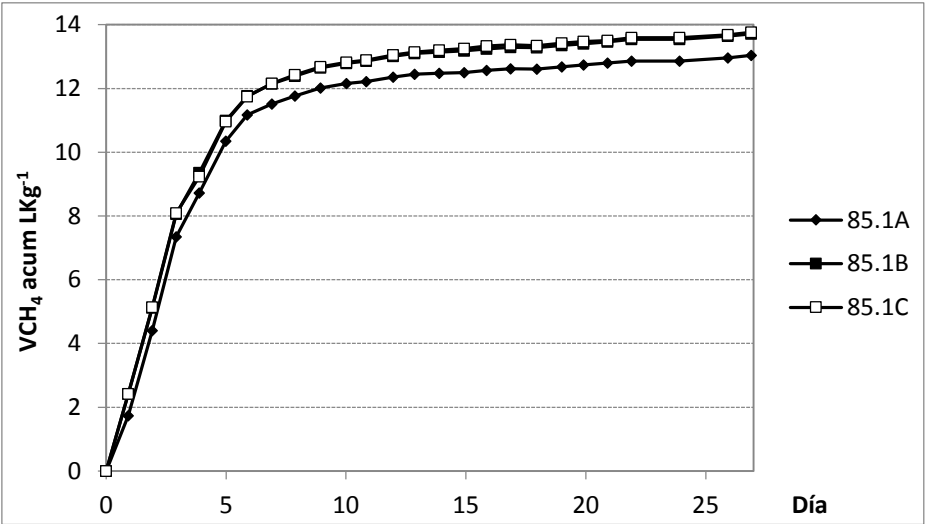
Anexo XI 8 Productividad metanogénica (LCH_4 acum $Kg\ muestra^{-1}$) de las mezclas con un 55% de suero



Anexo XI 9 Productividad metanogénica (LCH₄ acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 65% de suero

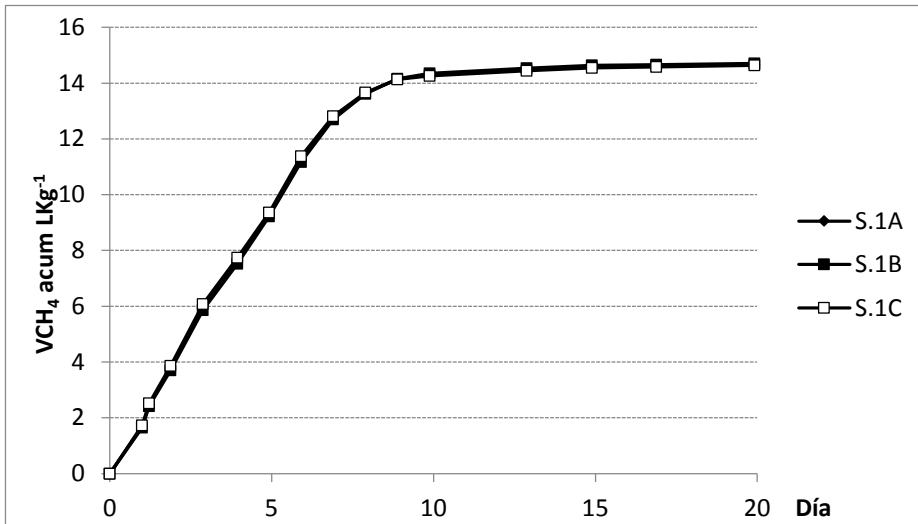


Anexo XI 10 Productividad metanogénica (LCH₄ acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 75% de suero

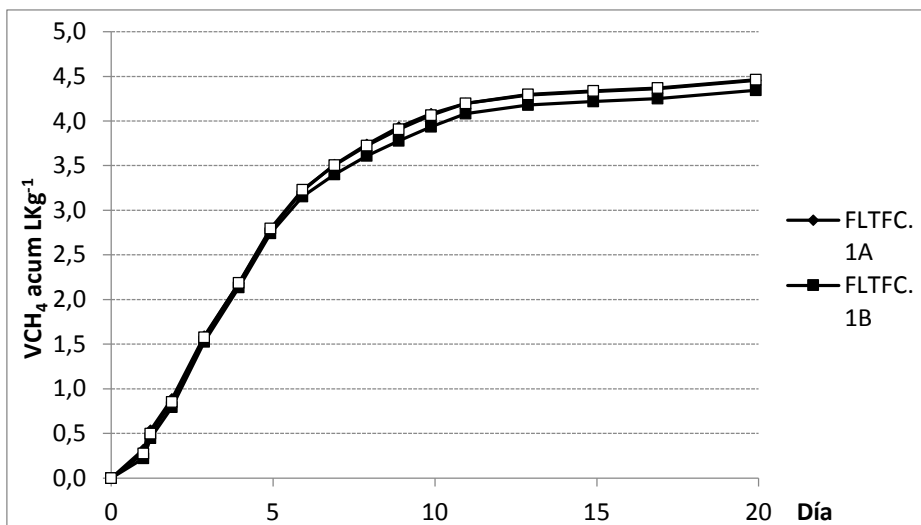


Anexo XI 11 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 85% de suero

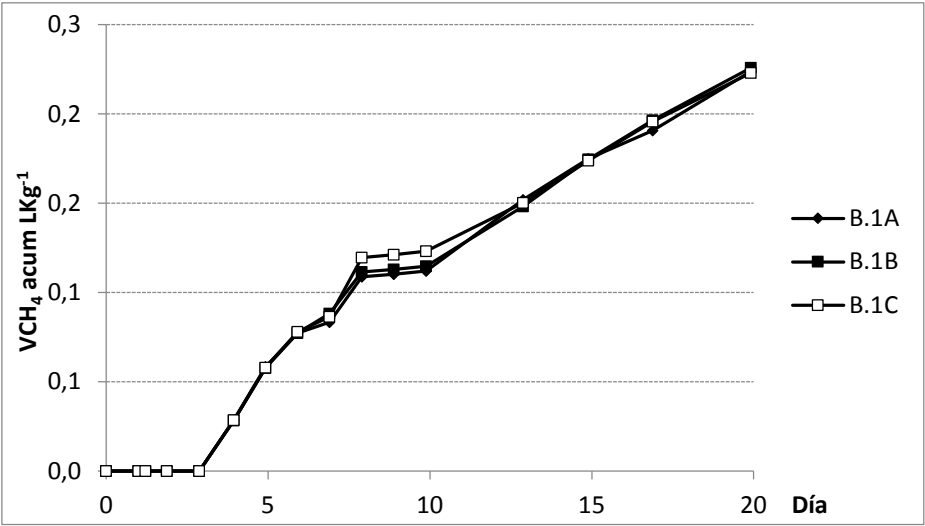
XII. Productividad metanogénica de los sustratos y de las distintas mezclas de codigestión suero-FLTFC($L\ CH_4\ kg\ muestra^{-1}$)



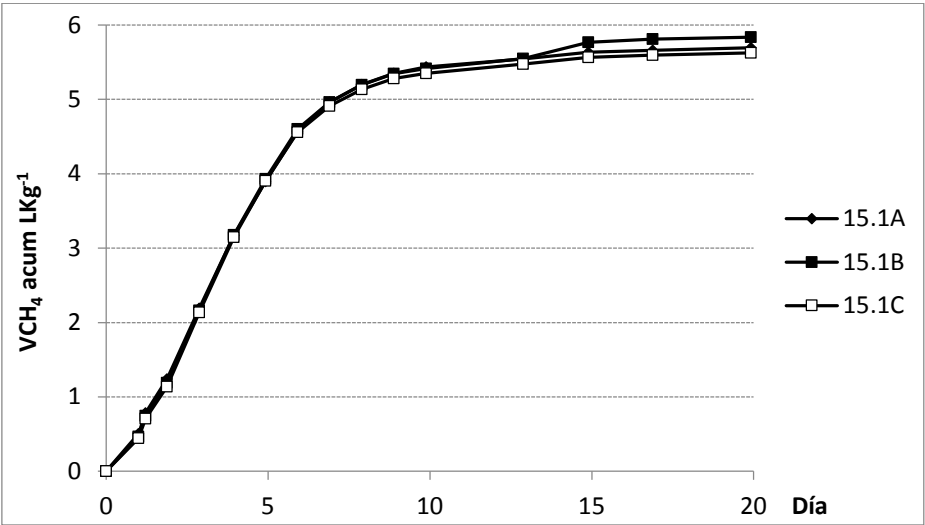
Anexo XII 1 Productividad metanogénica (LCH_4 acum $Kg\ muestra^{-1}$) del suero



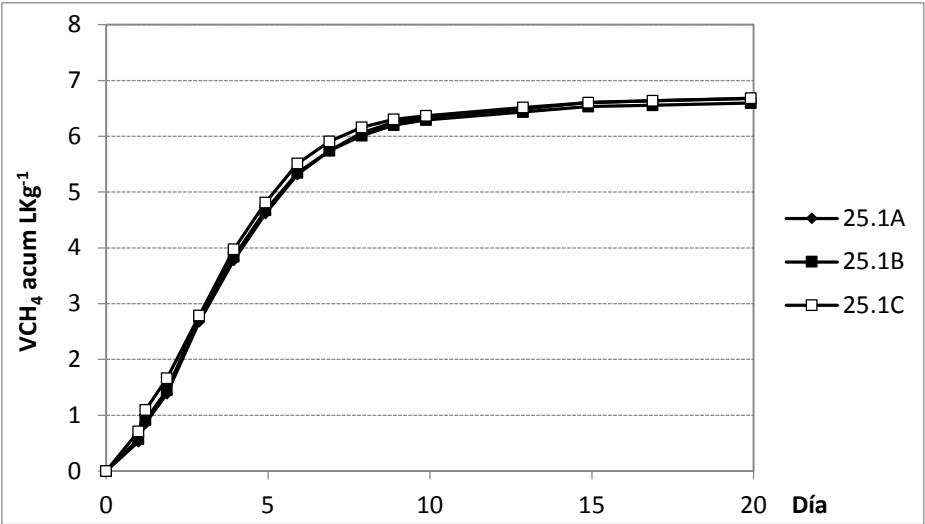
Anexo XII 2 Productividad metanogénica (LCH_4 acum $Kg\ muestra^{-1}$) del FLTFC



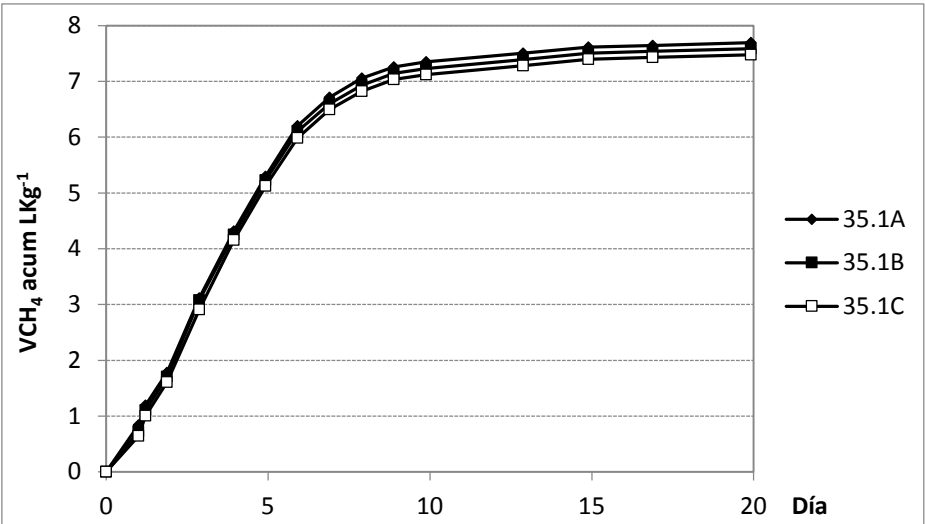
Anexo XII 3 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra $^{-1}$) del inóculo



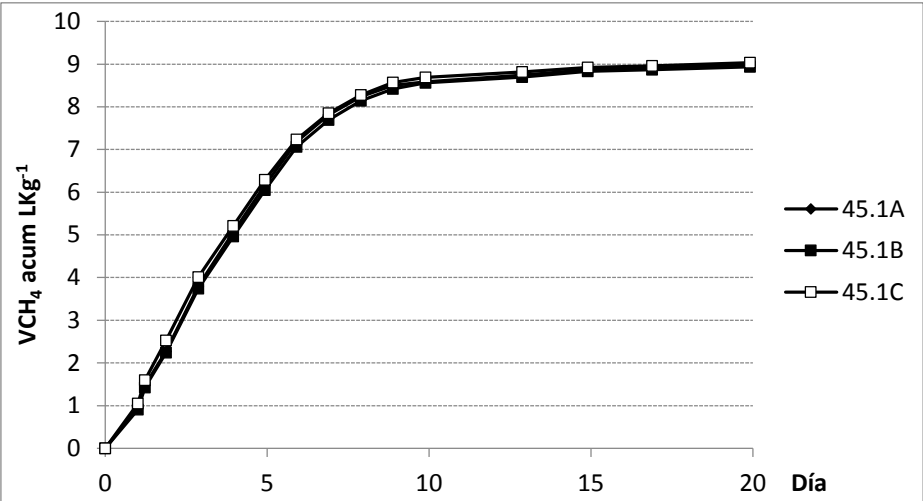
Anexo XII 4 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra $^{-1}$) de las mezclas con un 15% de suero



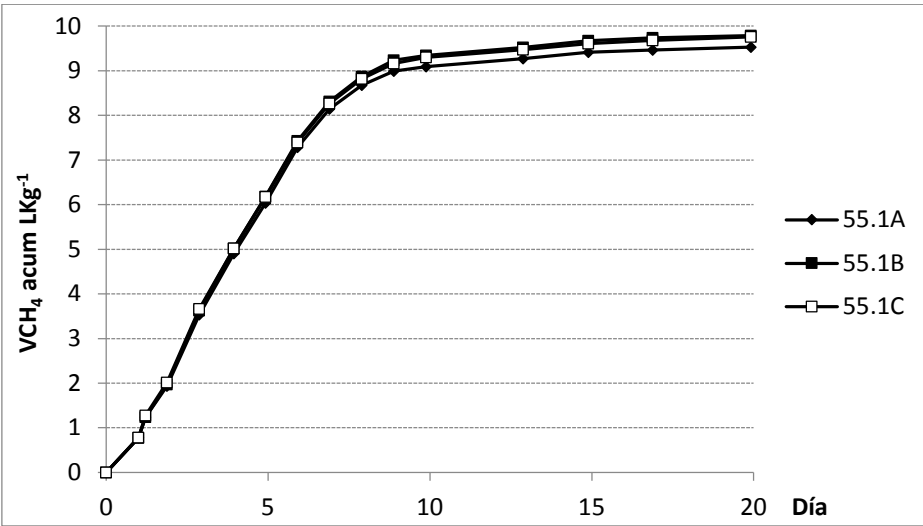
Anexo XII 5 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 25% de suero



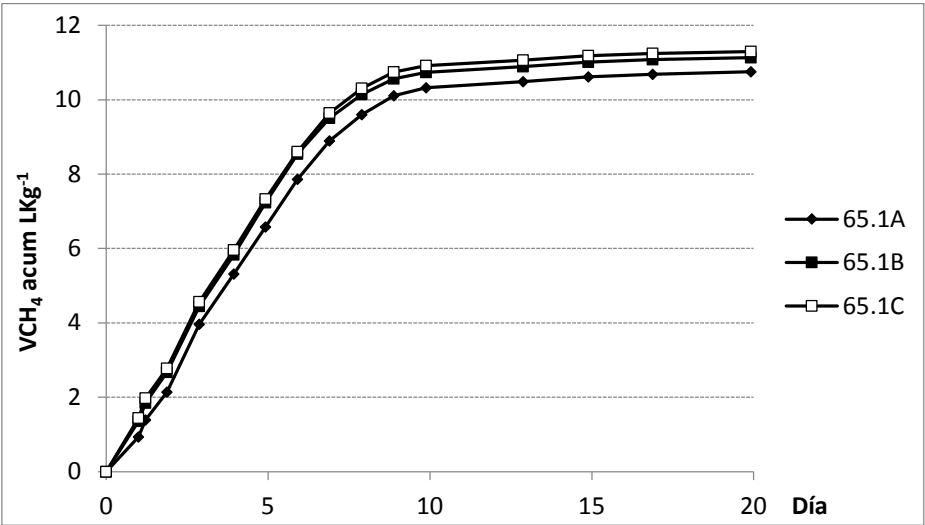
Anexo XII 6 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 35% de suero



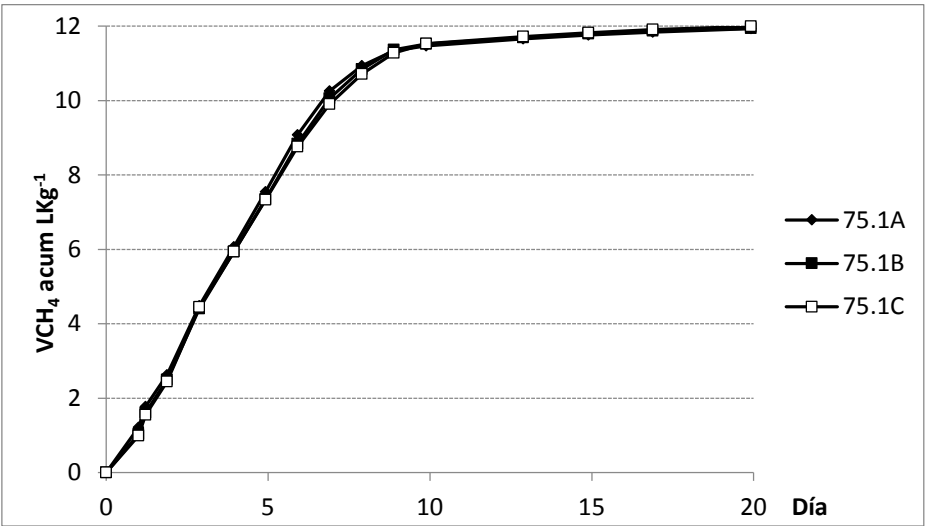
Anexo XII 7 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra $^{-1}$) de las mezclas con un 45% de suero



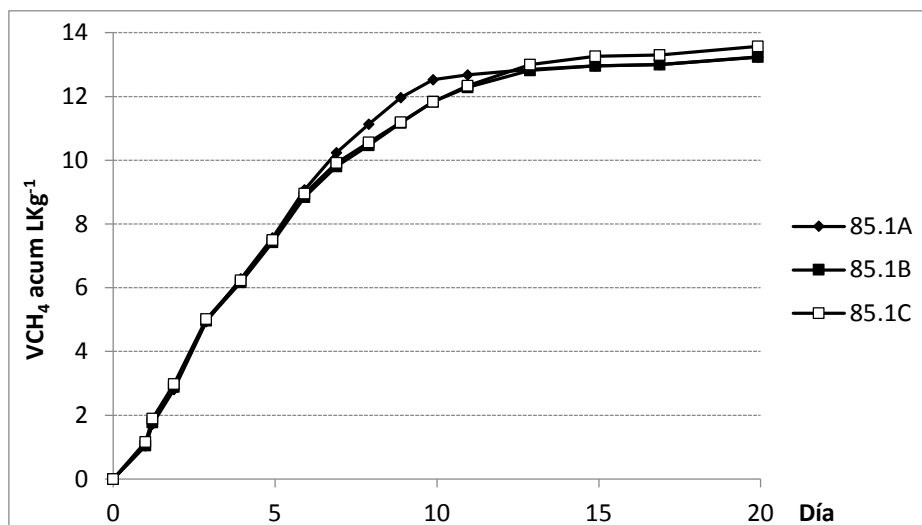
Anexo XII 8 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra $^{-1}$) de las mezclas con un 55% de suero



Anexo XII 9 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra-1) de las mezclas con un 65% de suero

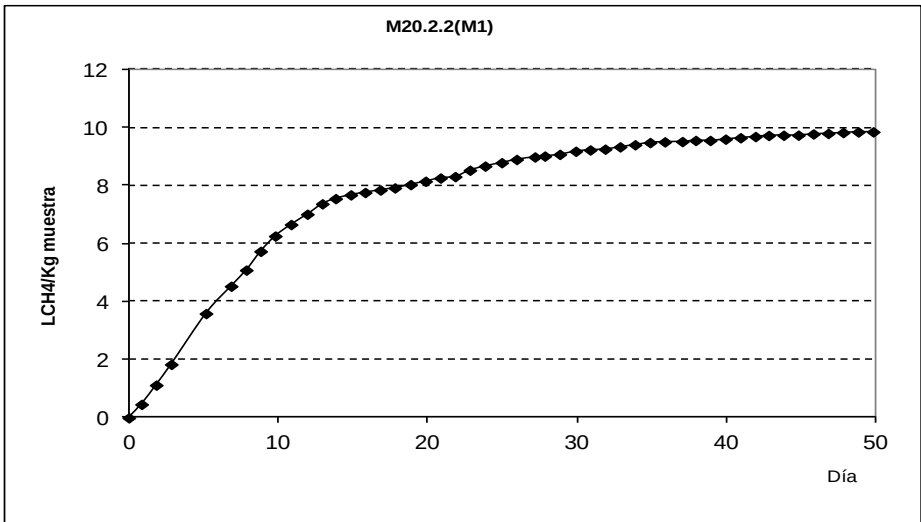


Anexo XII 10 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra-1) de las mezclas con un 65% de suero

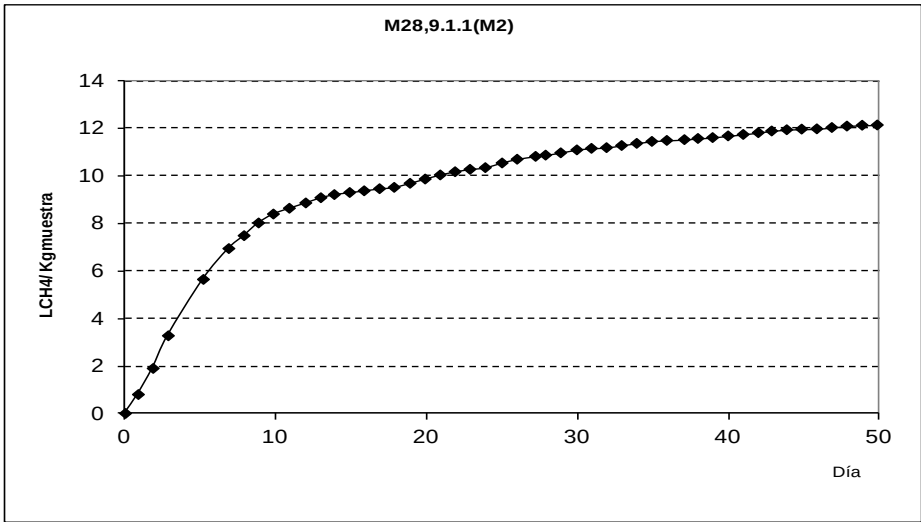


Anexo XII 11 Productividad metanogénica (LCH_4 acum Kg muestra⁻¹) de las mezclas con un 85% de suero

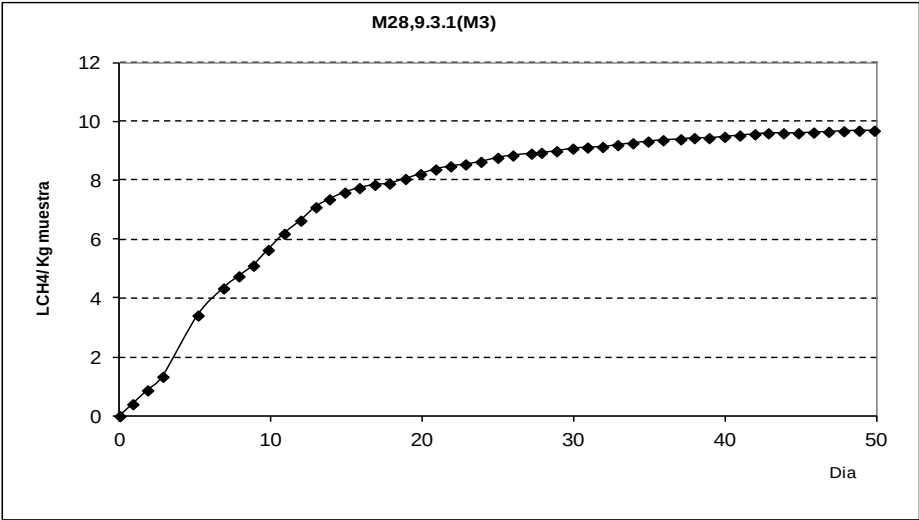
XIII. Productividad metanogénica acumulada de las muestras del ensayo de diseño de experimentos en LCH_4 kg muestra⁻¹



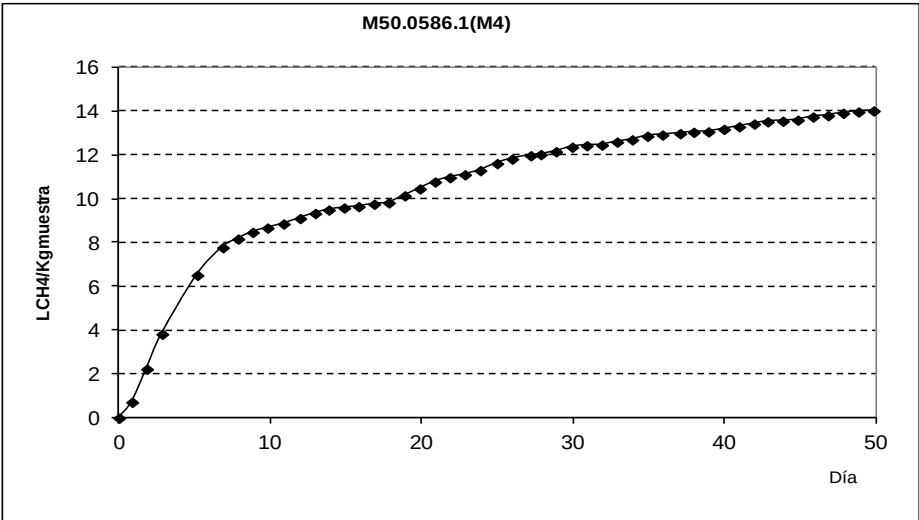
Anexo XIII 1 Productividad metanogénica acumulada media de M1 con un porcentaje en SV de suero de 20,2 y una relación g SV_{sust}/g SSV_{ino} de 2.



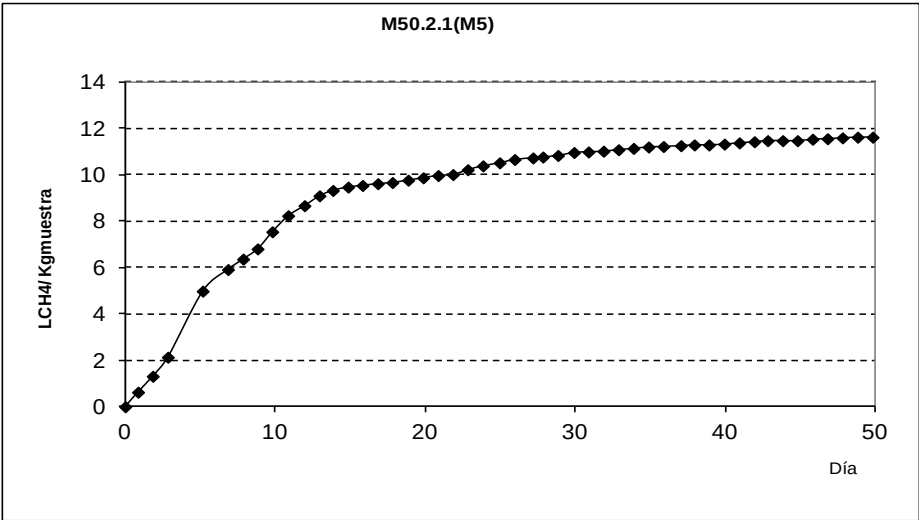
Anexo XIII 2 Productividad metanogénica acumulada media de M2 con un porcentaje en SV de suero de 28,9 y una relación g SV_{sust}/g SSV_{ino} de 1.



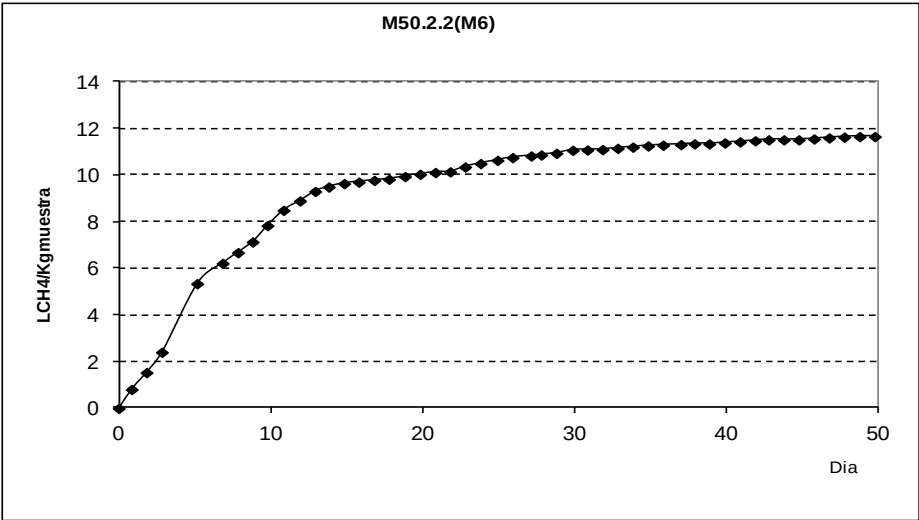
Anexo XIII 3 Productividad metanogénica acumulada media de M3 con un porcentaje en SV de suero de 28,9 y una relación $g\text{ }SV_{sust}/g\text{ }SSV_{ino}$ de 3.



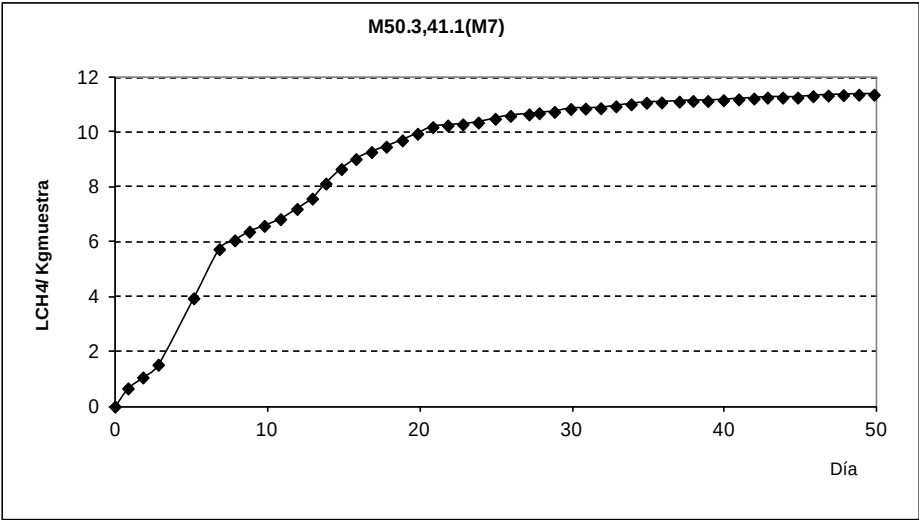
Anexo XIII 4 Productividad metanogénica acumulada media de M4 con un porcentaje en SV de suero de 50 y una relación $g\text{ }SV_{sust}/g\text{ }SSV_{ino}$ de 0,586.



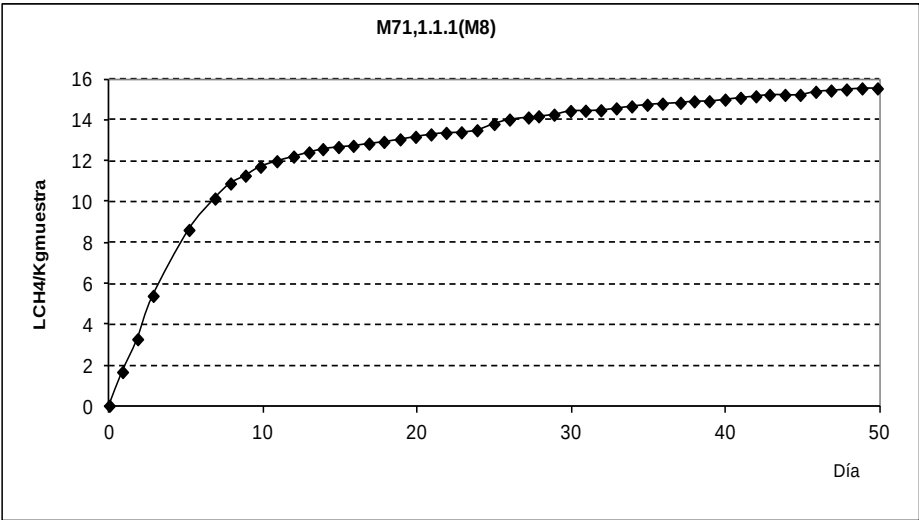
Anexo XIII 5 Productividad metanogénica acumulada media de M5 con un porcentaje en SV de suero de 50 y una relación g $SV_{sust}/g\ SSV_{ino}$ de 2.



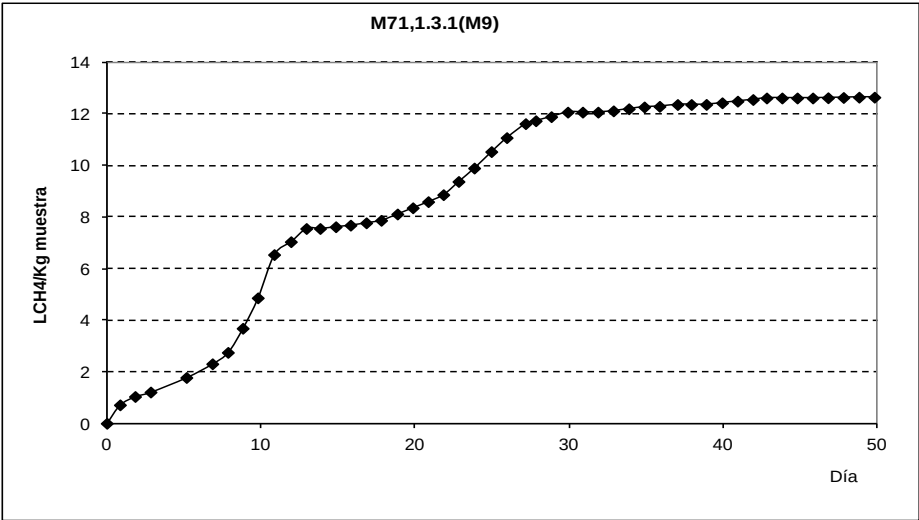
Anexo XIII 6 Productividad metanogénica acumulada media de M6 con un porcentaje en SV de suero de 50 y una relación g $SV_{sust}/g\ SSV_{ino}$ de 2.



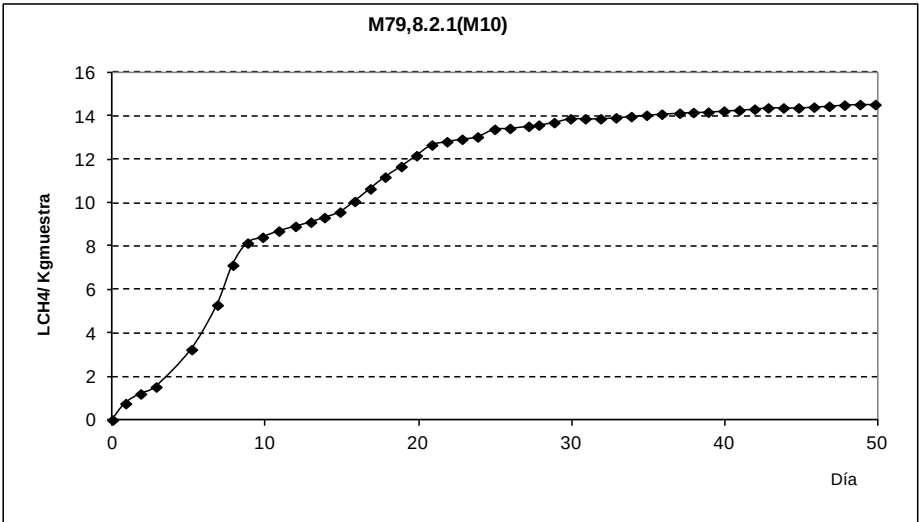
Anexo XIII 7 Productividad metanogénica acumulada media de M7 con un porcentaje en SV de suero de 50 y una relación $g\ SV_{sust}/g\ SSV_{ino}$ de 3,41.



Anexo XIII 8 Productividad metanogénica acumulada media de M8 con un porcentaje en SV de suero de 71,1 y una relación $g\ SV_{sust}/g\ SSV_{ino}$ de 1.



Anexo XIII 9 Productividad metanogénica acumulada media de M9 con un porcentaje en SV suero de 71,1 y una relación g SV_{sust}/g SSV_{ino} de 3.



Anexo XIII 10 Productividad metanogénica acumulada media de M10 con un porcentaje en SV de suero de 79,8 y una relación g SV_{sust}/g SSV_{ino} de 2.

XIV. Estimación energética

Para conocer la Energía total (kWh) y la potencia estimada a instalar P_E (Kw) se aplican las ecuaciones 1 y 2 que se muestran a continuación.

$$(Ec\ 1) \qquad ET_{total}(kWh) = Q_{CH_4} \times PC_{CH_4} \times \eta$$

Siendo E_{TOTAL} (kWh) = Energía eléctrica disponible por día

Q_{CH_4} ($m^3\ día^{-1}\ m^{-3}$) = Volumen de CH_4 ($m^3\ día^{-1}m^3$ de reactor) producido.

PC_{CH_4} = Poder calorífico del CH_4 (9,96 kWh m^{-3})

η = Eficiencia eléctrica (0,4)

$$(Ec\ 2) \qquad PE(kW) = \frac{ET_{total}}{24}$$

Siendo PE = Potencia a instalar (Kw)

XV. Evolución pH a 7,5 y 8,5 en la precipitación estruvita

Anexo XV 1 Evolución del pH en las muestras llevadas a pH 7,5

<i>minutos</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>	<i>25</i>	<i>30</i>	<i>35</i>	<i>40</i>	<i>45</i>	<i>50</i>	<i>55</i>	<i>60</i>
A7,5	6,61	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,52	6,52	6,51	6,51	6,50
B7,5	6,73	6,66	6,65	6,65	6,65	6,65	6,65	6,64	6,64	6,63	6,63	6,62	6,62
C7,5	7,10	7,05	7,04	7,04	7,03	7,03	7,03	7,02	7,01	7,00	7,00	6,99	6,98
D7,5	6,34	6,27	6,27	6,28	6,29	6,29	6,29	6,29	6,29	6,28	6,28	6,29	6,29
E7,5	6,47	6,39	6,38	6,38	6,38	6,38	6,38	6,37	6,37	6,37	6,37	6,36	6,36
F7,5	6,76	6,74	6,74	6,74	6,74	6,74	6,73	6,73	6,73	6,72	6,72	6,71	6,71
G7,5	6,24	6,24	6,24	6,25	6,26	6,26	6,26	6,26	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25
H7,5	6,33	6,25	6,25	6,25	6,26	6,26	6,26	6,26	6,26	6,25	6,25	6,24	6,24
I7,5	6,64	6,57	6,55	6,54	6,53	6,52	6,52	6,51	6,51	6,50	6,49	6,48	6,48

Anexo XV 2 Evolución del pH en las muestras llevadas a pH 8,5

<i>minutos</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>	<i>25</i>	<i>30</i>	<i>35</i>	<i>40</i>	<i>45</i>	<i>50</i>	<i>55</i>	<i>60</i>
A8,5	6,58	6,50	6,50	6,50	6,51	6,51	6,51	6,51	6,51	6,52	6,52	6,52	6,52
B8,5	6,68	6,65	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,65	6,65	6,65	6,64	6,64
C8,5	6,94	7,05	7,10	7,11	7,12	7,12	7,12	7,11	7,11	7,11	7,10	7,10	7,09
D8,5	6,26	6,34	6,38	6,41	6,42	6,44	6,45	6,45	6,46	6,47	6,47	6,48	6,48
E8,5	6,49	6,46	6,43	6,43	6,44	6,44	6,44	6,44	6,44	6,44	6,44	6,44	6,44
F8,5	6,69	6,76	6,79	6,79	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80	6,79	6,79	6,79	6,79
G8,5	6,30	6,33	6,36	6,37	6,39	6,40	6,41	6,42	6,43	6,44	6,44	6,44	6,45
H8,5	6,36	6,30	6,30	6,31	6,31	6,32	6,32	6,32	6,32	6,33	6,33	6,33	6,33
I8,5	6,61	6,56	6,56	6,56	6,56	6,56	6,55	6,55	6,54	6,53	6,53	6,53	6,51