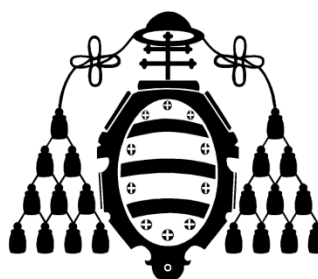




Universidad
Politécnica
de Cartagena



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

“Recuperación y aprovechamiento energético de metano en sistema de co-digestión de purines para la reducción de emisiones de gases efecto invernadero”

Máster: *Ing. Ambiental y de Procesos
Químicos y Biotecnológicos*

Especialidad: *Profesional*

Alumno/a: *Yanely M^a Falcon Zapata*

Director/a/s: *Dra. Leonor Castrillón Peláez
Dra. Stella Moreno Grau*

Cartagena, 16 de Abril de 2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios por una oportunidad más de alcanzar una meta, su fortaleza y camino, me han permitido llegar donde estoy.

Al Ministerio de Educación Superior Ciencia y Tecnología de la República Dominicana por darme la oportunidad y los medios para realizar los estudios de máster.

A la Universidad Politécnica de Cartagena y Universidad de Oviedo.

A mis directoras de proyecto Dr. Leonor Castrillón Peláez y Dr. Stella Moreno Grau, mil gracias por darme la oportunidad de trabajar con ustedes y permitirme aprender de su conocimiento y experiencia, gracias por su dirección, ayuda, y dedicación.

A mis padres, por estar conmigo a pesar de la distancia, por apoyarme en todo momento, por escuchar mis dudas y creer en mí. Gracias por todo el cariño y la ayuda que he necesitado en cada momento durante toda mi vida. De una forma muy especial a mi madre, por estar siempre pendiente de cualquier cosa que pudiera necesitar, incluso antes de pedirla.

A mis hermanos, por creer en mí y apoyarme incondicionalmente.

A todo el Departamento de Tecnología de Medio Ambiente, mis compañeros de trabajo durante estos 6 meses. Gracias a todos aquellos que me ayudaron en todo momento, en especial a Gerardo gracias por la paciencia y por tu tiempo para enseñarme.

Carlos, por el apoyo y la motivación día a día, y hacer que esta experiencia sea diferente e inolvidable.

Otoniel y Napoli, que a pesar de la distancia, han aportados su granito de arena a este proyecto, gracias por su apoyo y ayuda desinteresada.

A las amigas ganadas, Alba y Marielena gracias por escucharme y ser compañeras.

A mis amigos y compañeros de la Residencia Alberto Colao, Eliana Tavares, Wilfredo Jiménez, Francisco Ramírez, Jaruselsky Pérez, Danna Ramírez, Annabelle Román, Franklyn Rafael, Karla Gómez, Susan Santana, Víctor Vásquez, Vladimir García, Josué Dolores y Juan Faxas, gracias por ser como una segunda familia y por todos los buenos momentos vividos.

RESUMEN

En España, el Plan Nacional de Asignación de derechos de emisión para gases de efecto invernadero 2008-2012 (Real Decreto 1370, de 24 de noviembre) establece que las emisiones globales de GEI en España no superen en más de 37% las del año base en promedio anual en ese periodo.

Por otra parte, el real decreto 100/2011, de 28 e enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminantes de la atmosfera y se establece las disposiciones básicas para su aplicación, califica como actividad potencialmente contaminante de la atmosfera, estando incluidas en el grupo B, las actividades ganaderas siguientes:

- Vacuno de leche. Instalaciones con capacidad ≥ 500 cabezas
- Porcino. Instalaciones con capacidad ≥ 2500 cerdos
- Cerdas. Instalaciones con capacidad ≥ 750 plazas de cerdas
- Gallinas ponedoras. Instalaciones con capacidad ≥ 40000 gallinas

En estas actividades los residuos ganaderos, una vez generados se almacena en balsas o fosas, generalmente bastantes profundas, y debido a la presencia de altos contenidos en materia orgánica biodegradable, tiene un proceso de digestión anaerobia, no controlado, produciéndose emisiones al ambiente de gases tales como metano, dióxido de carbono, amonio, oxido nítrico, sulfuro de hidrógeno.

La digestión anaerobia es un proceso idóneo para llevar a cabo el tratamiento de estos residuos, que permite el aprovechamiento energético de metano (gas con potencial de calentamiento global 25 veces mayor que el CO₂), lo que supone una doble ventaja ambiental, por un lado reduce las emisiones de CO₂ equivalente a la atmósfera y por otro, permite la obtención de energía a partir de una fuente de origen renovable.

Cuando se digiere un residuo ganadero (purín) la producción de metano es baja, alejándose bastante del valor teórico. Para aumentar la producción de biogás se puede añadir al purín otros residuos/subproductos de naturaleza orgánica, tales como fracción orgánica de los residuos domésticos, glicerina, lodos de depuradora, restos o excedente de cosechas, etc. La principal ventaja de la co-digestión radica en el aprovechamiento de la sinergia de la mezcla, compensando las carencias de cada uno de los substratos por separado.

El objetivo principal del proyecto, es reducir las emisiones totales de CO₂equivalente procedentes de los purines de ganado vacuno, mediante la optimización de un sistema de tratamiento anaerobio de mezclas de estos residuos con la fracción orgánica de de residuos urbanos y/o lodos de depuradora y su posterior aprovechamiento energético en forma de calor y/o electricidad.

Fases del proyecto

1. Caracterización de las muestras y de la mezclas a co-digerir (residuos de ganado vacuno (purines) y residuos de comida). Los parámetros a determinar son: pH, humedad, Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), DQO total, Nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺), N-Total, P-PO₄³⁻, relación C/N.
2. Realización de ensayos en laboratorio, en semi-continuo, utilizando reactores CSTR. La cantidad mínima de purines a mezclar es de un 70%. La temperatura utilizada oscila en valores entre 35-37 °C (rango mesofílico).

Se pretende determinar la mezcla idónea así como la velocidad de la carga orgánica (VCO), y el Tiempo Hidráulico de Retención (THR) para obtener la máxima producción de metano. Los reactores empleados contarán con monitorización en tiempo real mediante empleo de un sistema de medición en continuo de la cantidad de biogás generado en el digestor. Para la determinación de la composición del biogás se utilizará un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica y para el seguimiento de los ácidos grasos volátiles se utilizara un cromatógrafo de gases, pero en este caso el detector es de ionización de llama. También se determinará el contenido d sólidos totales y volátiles, la DQO total, a la entrada y la salida del reactor, y cada cierto tiempo el contenido de Nitrógeno total, N-amoniacal y Fósforo.

Se caracterizará el digestato con el fin de analizar posibles métodos de post-tratamiento del residuo de la digestión, como el compostaje (proceso de maduración) o para su uso como fertilizante.

Índice de Contenido

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN.....	iii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Motivación	8
1.2. Objetivos	9
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE	11
2.1 Residuos ganaderos (purines)	11
2.1.1 La cabaña ganadera en Europa y España	12
2.1.2 La cabaña ganadera en Asturias	14
2.2 Composición de los residuos ganaderos	14
2.3 Problemáticas de los purines	15
2.3.1 Materia Orgánica.....	16
2.3.2 Efecto de la aplicación del nitrógeno al suelo.....	16
2.3.3 Fósforo	19
2.3.4 Otros minerales	19
2.3.5 Olores	20
2.4 Normativas residuos ganaderos en España.....	20
2.4.1 Normativa del Principado de Asturias.....	23
2.4.2 Código de Buenas Prácticas Agrarias	24
2.4.3 Normativa General	25
2.5 Métodos de tratamiento de purines	26
2.5.1 Pre-tratamientos	26
2.5.1.1 Centrifugación.....	26
2.5.1.2 Tamizado.....	27
2.5.1.3 Sonicación	28
2.5.2 Tratamientos biológicos	29

	Índices
2.5.3	Eliminación de la materia orgánica.....29
2.5.4	Eliminación biológica de nutrientes.....30
2.6	Residuos domésticos: características físicas.....30
2.6.1	Composición física de los residuos domésticos en España.....31
2.6.2	Composición física de los residuos domésticos en Asturias (bolsa negra).....32
2.6.3	Gestión de residuos domésticos en España:.....32
2.6.3.1	Legislación.....32
2.6.4	Efectos contaminantes de los residuos domésticos.....33
2.6.5	Métodos de tratamientos.....34
2.7	Digestión Anaeróbica.....36
2.7.1	Codigestión Anaeróbica. Fundamentos.....38
2.8	Reactores.....39
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y EQUIPOS.....43	
3.1.	Materiales y Equipos.....43
3.1.1.	Residuo ganadero (Purín).....43
3.1.2.	Equipos.....43
3.2.	Parte Experimental.....45
3.2.1.	Preparación de la alimentación.....45
3.2.2.	Puesta a punto.....46
3.2.3.	Metodología de trabajo.....46
3.3.	Métodos analíticos.....47
3.3.1.	pH.....48
3.3.2.	Alcalinidad Total y Acidez Volátiles.....48
3.3.3.	Determinación de los Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV).....49
3.3.4.	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....50
3.3.5.	Ácidos Grasos Volátiles (AGV) por cromatografía de gases.....51
3.3.6.	Nitrógeno (N) total y Fósforo (P) total.....51
3.3.7.	Amonio (NH ₄ ⁺).....53

3.3.8.	Metales pesados por absorción atómica	53
3.3.9.	Medición volumen del biogás generado.....	53
3.3.10.	Determinación de la Composición del Biogás.	54
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....		57
4.1	Caracterización inicial de los sustratos	57
4.2	Caracterización del influente.....	58
4.3	Caracterización del digestato	59
4.4	Producción de metano	60
4.4.1	Purín diluido (RC1)	60
4.4.2	Ensayo de mezclas	62
4.5	Comparación de resultados	65
CAPÍTULO 5: ONCLUSIONES		68
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....		71
ANEXOS		79

Índice de Tablas

Tabla 1. Censo bovino español 2009, por Comunidad Autónoma, INE-2011..... 13

Tabla 2. Cabeza de Ganado Bovino, miles. 14

Tabla 3. Unidades de Cabeza de Ganado Bovinos en algunos ayuntamientos de Asturias. Censo 2009 (INE-2011)..... 14

Tabla 4. Composición media del purín de vacuno. 15

Tabla 5. Composición físico-química de la fracción líquida y sólida del purín de vacuno..... 27

Tabla 6. Composición de la fracción líquida del purín de vacuno 28

Tabla 7. Composición media de la fracción resto en Asturias 32

Tabla 8. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado (% en volumen)..... 37

Tabla 9. Producción de biogás digestión anaeróbica de residuos orgánicos. 38

Tabla 10. Tasas relativa de producción de biogás y el rendimiento de metano a partir de la co-digestión de residuos sólidos orgánicos..... 39

Tabla 11. Diferentes tipos de reactores, usados para la digestión anaeróbica..... 41

Tabla 12. Características de Operación de los Reactores..... 47

Tabla 13. Resultados de la caracterización físico-química del purín de vacuno 57

Tabla 14. Resultados de la caracterización físico-química de los restos de comida 57

Tabla 15. Características del influente para cada THR 58

Tabla 16. Características del digestato para cada THR..... 59

Tabla 17. Características del digestato (AGV y metales) 60

Tabla 18. Biogás y metano generado 66

Índice de Figuras

Figura 1. Evolución del índice de emisiones GEI sobre el año base PK.....	11
Figura 2. Sala de ordeño en una granja de ganado bovino.....	12
Figura 3. Ciclo del nitrógeno; fijación del N ₂ , asimilación, mineralización, nitrificación, valorización y desnitrificación.....	17
Figura 4. Centrifuga cilíndrica-cónica de transportador helicoidal.....	27
Figura 5. Proporción de los residuos domésticos en España.....	31
Figura 6. Esquema de la digestión anaerobia.....	36
Figura 7. Equipo empleado en el pre-tratamiento de los restos de comida, trituradora STR 200.	43
Figura 8. Sonificador Bandelin Sonoplus.....	44
Figura 9. Puesta en marcha RC1: 1. Antes de la puesta en marcha. 2. Una vez puesto en marcha.....	45
Figura 10. Medición del pH.....	48
Figura 11. Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 300.....	50
Figura 12. Cromatógrafo Agilent Tech, utilizado en la medición de los AGV y determinación de la composición del biogás.....	51
Figura 13. Microondas Ethos para la digestión de muestra.....	52
Figura 14. Determinación de aniones (Cromatógrafo Metrohm Advanced Compact IC).....	52
Figura 15. Equipo empleado para la determinación de metales (Perkin Elmer modelo 3110).....	53
Figura 16. Sistema medición Biogás.....	54
Figura 17. Sistema medición Biogás Check.....	55
Figura 18. Producción L _{CH4} /día, para cada THR, ensayo RC1.....	61
Figura 19. Producción L _{CH4} /L _{Reactor} ·día y L _{CH4} /Kg SV _{alim} para cada THR, ensayo RC1.....	61
Figura 20. Producción L _{CH4} /día, para cada THR, ensayo RC2.....	62
Figura 21. Tendencia del % de CH ₄ y CO ₂ por día, según cambio de THR, ensayo RC2.....	62
Figura 22. Producción L _{CH4} /L _{Reactor} ·día y L _{CH4} /Kg SV _{alim} , para cada TH, ensayo RC2.....	63
Figura 23. Producción L _{CH4} /día, para cada THR, ensayo RC3.....	64
Figura 24. Tendencia del % de CH ₄ y CO ₂ por día, según cambio de THR, ensayo RC3.....	64
Figura 25. Producción L _{CH4} /L _{Reactor} ·día y L _{CH4} /Kg SV _{alim} para cada THR, ensayo RC3.....	65

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

El cambio climático es uno de los mayores desafíos al que deberá responder la humanidad en los próximos años, el incremento de las temperaturas está asociado al deshielo de los glaciares, multiplicación de la sequía en determinadas zonas y las inundaciones ^[1]. Hoy en día, debido a las variaciones climáticas se están dando casos sin precedentes, por ejemplo en Rumanía la temporada de frío del 2012, ha dejado temperaturas en torno a los -36°C , en Indonesia la inundación del país a finales del 2011 dejó a 240.000 familias sin casa, en gran parte de África se está dando la mayor sequía desde los años 50 provocando la mayor hambruna de todos los tiempos ^[2], en República Dominicana (RD), es de mencionar las incontables inundaciones y desborde de ríos por las incesantes lluvias y la erosión del litoral, por el aumento del nivel del mar. Muchos países están haciendo esfuerzos para disminuir las emisiones de gases efecto invernadero ^[3].

Algunas de las soluciones que se proponen presentan beneficios superiores a los costes, como pueden ser la mejora de la eficiencia energética, la promoción de la energía renovable, la aplicación de políticas de calidad del aire y la recuperación del metano. Con todo esto se pretende alcanzar los objetivos de reducir en un 20% las emisiones de los GEI, con miras al 2020, derivado del compromiso adoptado en el protocolo de Kyoto, donde se cita al Dióxido de Carbono (CO_2), Metano (CH_4), Oxido nitroso (N_2O), Hidrofluorcarbonos (HFC), Perfluorcarbonos (PFC), Hexafluoruro de azufre (SF_6), como los gases responsable del efecto invernadero ^[4,5].

En este contexto muchos son los esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías que permitan capturar el CO_2 y el CH_4 , que se emite en los procesos de degradación de la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, además el uso de tecnologías convencionales empleada para separar y tratar los residuos domésticos, de este modo reducir volumen y genera subproductos valiosos tales como biogás y compost (Zhu y col., 2008). Este gas se designa usualmente como biogás y, si es liberado a la atmósfera, cada molécula de metano tiene un impacto equivalente a 25 moléculas de CO_2 , en términos de efecto invernadero. Sin embargo, el poder calorífico inferior del biogás es del orden de 5.500 kcal/m^3 (Jain, 2004), por lo que se puede utilizar como combustible renovable, ayudando a disminuir las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero.

En los vertederos se genera un gran volumen de emisiones de gases procedentes de la digestión anaeróbica de dicha materia orgánica, al igual que en las fosas de almacenamiento de los residuos ganaderos. Ambos residuos pueden ser digeridos anaeróbicamente y el biogás recogido utilizado como combustible.

La generación media de residuos domésticos es de 0.77 kg/persona/día, tasa media de 23 países en desarrollo (Troschinetzy Mihelcic, 2009). En la actualidad, la generación de residuos domésticos es de aproximadamente dos mil millones de toneladas por año, que se prevé que aumentará a 3 millones de toneladas en 2025 (Chales y col., 2009). En España el nivel de generación de desechos orgánicos oscila en torno a los 23 millones de toneladas/año. Si bien nuevas tendencias se circunscriben al manejo y gestión de los residuos en todo el mundo, por el potencial energético presente en los mismos.

El presente proyecto desarrolla el proceso de la producción de biogás, mediante la digestión anaeróbica de mezclas de residuos ganaderos (purín) y de residuos de comida, para su posterior aplicación como fuente de energía renovable, con aplicación de técnicas de pre-tratamiento que faciliten dicho proceso y buscando el tiempo hidráulico de residencia (THR) que permita obtener la producción óptima de metano.

1.2. Objetivos

Los objetivos enmarcados en el presente proyecto son:

1. Estudiar el efecto que tiene la adición de residuos de comida a los residuos ganaderos de vacuno en la producción de metano.
2. Optimizar el proceso anaeróbico a escala de laboratorio (proporciones de mezclas y velocidad de carga orgánica,...) utilizando reactores CSTR, en continuo, en rango mesofílico ($36\pm 1^{\circ}\text{C}$).
3. Estudiar el efecto que tiene la sonicación como pre-tratamiento en la degradación anaeróbica de residuos ganaderos y mezcla de residuo ganadero con residuo de comida.

¹. Wissenschaftlicher Beirat Globale Umweltveränderungen, 2009. Climate change: Why 2°C? Berlin. ISBN 3-936191-33-6.

². Sede de la FAO, 2011. Reunión Ministerial de Emergencia sobre el Cuerno de África. Roma.

³. IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001. Orientación del IPCC sobre las buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios de gases de efecto invernadero.

⁴. Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático, 1997. Protocolo de Kyoto, (unfccc).

⁵. European Union, 2011. A strategy for competitive, sustainable and secure energy. Luxembourg.

CAPÍTULO 2

ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

2.1 Residuos ganaderos (purines)

Las emisiones de gases de efecto invernadero (emisiones GEI) en España, medidas en términos de CO₂-equivalente, se situaron en valores absolutos, en el año 2010 en 353,9 millones de toneladas frente a los 367,5 millones inventariados del año 2009. Así, el índice de referencia para el Protocolo de Kioto, se sitúa en el 122,1% (ver figura 1), tomando como referencia el 100% los 289.8 millones de toneladas del año base del 1990, lo que con relación al objetivo del 115% de Kioto, supone un progreso muy importante respecto a los logros ya acumulados en años anteriores ^[6].

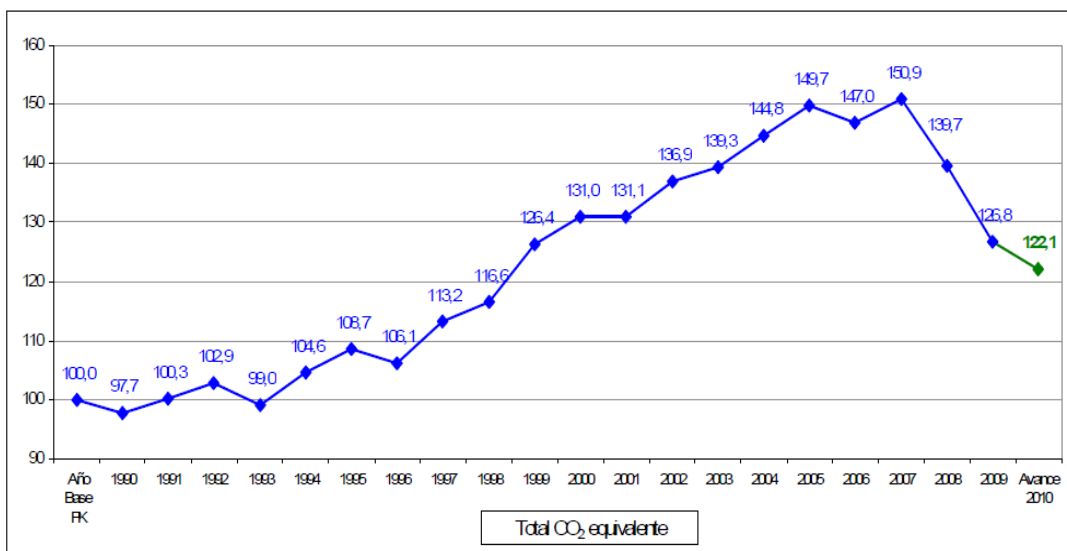


Figura 1. Evolución del índice de emisiones GEI sobre el año base PK.

Sin embargo en el sector agrario se experimentó un aumento en las emisiones de los GEI. Los procesos dominantes en las emisiones son: fermentación entérica (CH₄), gestión de estiércoles (CH₄ y N₂O) y suelos agrícolas (N₂O). En 2010 se estimó un incremento de las emisiones con relación al año anterior de 2,2 millones de toneladas de CO₂-eq, que en términos relativos representa una subida del 5,7%, quedando el sector con una representación de 16.2% en el inventario de las emisiones GEI ^[6].

El 70% de las emisiones de metano en el sector agrícola es mayoritariamente de los purines líquidos durante su almacenamiento, el cual es, por otro lado, obligatorio para poder ajustar su producción a las necesidades de los cultivos como fertilizantes.

⁶ Inventario de GEI, Avance realizado con datos cerrados al 26 de abril de 2011. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. GEI 2010. Unidad de Información Ambiental.

La digestión anaerobia de los purines tan pronto como se han generado, y el aprovechamiento energético del biogás producido, presenta un doble efecto sobre las emisiones GEI: reduce las emisiones de metano que de forma natural se emitirían a la atmosfera y se reduce las emisiones de CO2 equivalentes a la energía fósil ahorrada (Chen y col., 2007). Este doble efecto confiere al proceso de digestión anaerobia una gran importancia estratégica para cualquier país, y concretamente en España, el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino está preparando un ambicioso plan de biodigestión de purines.



Figura 2. Sala de ordeño en una granja de ganado bovino.

2.1.1 La cabaña ganadera en Europa y España

La ganadería tiene en el conjunto de la UE mayor peso relativo que en España, aportando algo más del 50% de la producción final agraria. España aporta como media el 9.5% de la producción ganadera mientras que la producción agrícola se sitúa en el 13.1%. A través de estos indicadores, se pone de manifiesto, la caracterización más agrícola que ganadera de la actividad española, en relación con el conjunto de los estados miembros de la UE.

La actividad ganadera en España, aporta el 40% de la producción final agraria. El desarrollo de la actividad ganadera, ha tenido en el pasado cierto carácter dual, impuesto por las condiciones climáticas y la evolución de la demanda. En efecto, el régimen de precipitaciones (escaso y con marcado carácter estacional) limita notablemente la cantidad y calidad de los recursos pastables, constituyendo un freno natural a la expansión de la especie rumiantes, fundamentalmente del bovino; mientras que la presión de la demanda, consecuencia de la elevación del nivel de vida, determinó un notable desarrollo de la ganadería no ligada a la tierra, fundamentalmente porcino y aves. En los últimos años se observa un cambio en la tendencia en aquella orientación dual, como consecuencia de una mayor atención al

aprovechamiento de los recursos pastables y de los problemas sanitarios y medioambientales que en ocasiones, plantea la explotación ganadera intensiva (INE, 2011).

Las características del sector ganadero español son las siguientes:

- El número de explotaciones agrarias se ha reducido en un 23,2% entre los años 1999 y 2009.
- La superficie agrícola útil media por explotación registra un incremento del 18,5% en esos 10 años.
- En Ganadería, el número de explotaciones de cada especie de ganado disminuye, pero aumenta el número medio de cabezas por explotación.
- Todas las comunidades autónomas aumentan el tamaño medio por explotación. Los mayores incrementos se producen en Galicia (45,9%), La Rioja (32,6%) y Cantabria (30,2%).
- Castilla y León tiene el mayor número de bovinos y ovinos, mientras que Cataluña cuenta con el mayor número de cabezas de porcino y aves.

Tabla 1. Censo bovino español 2009, por Comunidad Autónoma, INE-2011.

CC.AA.	Vacas	Otros bovinos de dos años o más	Bovinos de entre uno y dos años	Bovinos de menos de un año	Total
Andalucía	275.385	85.880	82.302	95.342	538.909
Aragón	56.490	17.229	73.261	183.535	330.515
Asturias, Principado de	220.182	48.981	48.811	71.415	389.389
Baleares, Islas	15.914	2.628	4.503	9.850	32.895
Canarias	7.508	1.798	3.479	2.743	15.528
Cantabria	156.409	41.353	40.467	40.227	278.456
Castilla y León	580.456	131.502	186.491	322.182	1.220.631
Castilla - La Mancha	116.385	32.363	113.498	93.225	355.471
Cataluña	148.282	26.572	64.261	305.020	544.135
Comunitat Valenciana	18.128	5.910	12.987	13.976	51.001
Extremadura	379.722	90.224	71.255	134.436	675.637
Galicia	590.020	75.001	112.672	193.847	971.540
Madrid, Comunidad de	42.672	12.217	17.018	20.645	92.552
Navarra, Comunidad Foral de	52.031	13.306	16.842	25.886	108.065
País Vasco	77.144	11.362	17.386	30.354	136.246
Rioja, La	20.351	6.073	8.287	7.776	42.487
Melilla	3	1		1	5
Murcia	8.001	2.516	28.332	18.490	57.339

El sector bobino en su doble aptitud, cárnica y lechera, ha constituido históricamente uno de los pilares de la ganadería nacional, estando íntimamente ligado al medio rural. La tendencia vivida, ha supuesto un decidido impulso al sector, tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, con la profesionalización de los ganaderos. Todo ello ha llevado a España a alcanzar los 6 millones de cabezas de ganado, a la cabeza de la Unión Europea.

Tabla 2. Cabeza de Ganado Bovino, miles.

<i>Bovino</i>	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Miles	6.248	6.548	6.653	6.463	6.184	6.585	6.020	6.082

2.1.2 La cabaña ganadera en Asturias

La actividad ganadera en Asturias es una de las más importantes a nivel nacional. Dentro de ella, el sector bovino con unas 389.389 cabezas, destaca claramente sobre el resto; ovino 38.882, caprino 25.446, equinos 19.138 y porcino 25.403 (según datos del censo agrario del año 2009, INE 2011) y es una de las regiones de tradicional producción láctea gracias a su climatología con pastos verdes durante todo el año.

Tabla 3. Unidades de Cabeza de Ganado Bovinos en algunos ayuntamientos de Asturias. Censo 2009 (INE-2011).

<i>Ayuntamientos de Asturias</i>	1999	2009
Vegadeo	14.298	18.244
Luarca	62.196	59.259
Gijón	47.020	45.256
Llanes	33.656	38.607
Navia	7.945	7.517
El Franco	6.487	5.515
Tapia	6.688	6.587
Tineo	24.925	36.671

La década del 1999 al 2009, ha experimentado un crecimiento notable en Vegadeo y Tineo, de la producción ganadera bovina, según los datos de los censos realizados, mientras que para los demás ayuntamientos no funcionó así, con un ligero descenso en las unidades de cabeza del ganado bovino.

2.2 Composición de los residuos ganaderos

El purín es una mezcla heterogénea formada por las deyecciones sólidas y líquidas de los animales, unido a restos de materiales utilizados en su alimentación y, dependiendo de situaciones particulares, agua procedente de los abrevaderos, aguas pluviales, aguas de limpieza, efluentes de ensilados, etc. (Urdániz, 2006).

Se caracteriza por un alto contenido en materia orgánica y en nitrógeno, además de fósforo y otros minerales (Sánchez y col., 2008). A grandes rasgos, la composición media de estos residuos es la indicada en la tabla 4.

Tabla 4. Composición media del purín de vacuno.
(Fundación General de la Universidad de Salamanca, 2006)

<i>Composición</i>	<i>Proporción</i>
Materia Orgánica	55 – 66%
Nitrógeno total	4 - 6%
Potasio (K ₂ O)	2,5 - 6,5%
Calcio (CaO)	2,5 - 6,5
Fosfato (P ₂ O ₅)	3,5 - 6%
Magnesio (como MgO)	0,5 - 2%

2.3 Problemáticas de los purines

A grande rasgos la problemática de los residuos ganaderos se debe a sus altos contenidos en materia orgánica, N y P así como a las presencia de metales como Cu y Zn.

- La problemática del nitrógeno es doble, pues puede producirse contaminación atmosférica por la volatilización del amoniaco y también puede contaminar las aguas por lixiviación de los nitratos (Fountoulakis y col., 2008).
- El fósforo, junto con el nitrógeno, puede causar la eutrofización de las aguas, al aumentar el contenido en nutrientes de estas.
- Otros minerales como el cobre o el zinc, provenientes de los piensos en su mayor parte, tiene efectos tóxicos sobre los vegetales siendo aditivos, además de producir la contaminación de las aguas subterráneas por lixiviación.
- Contaminación microbiana, especialmente si la contaminación llega a fuentes de agua potable o de abastecimiento.

La cantidad de nitrógeno y otros minerales excretada en el purín, viene determinada por la alimentación del animal y las características y condiciones de este, ya que depende del metabolismo de las proteínas. En particular la excreción es función de:

- La digestibilidad del nutriente: los alimentos con menor digestibilidad contribuirán en mayor grado a la excreción.
- El equilibrio entre nutrientes: la retención de fósforo depende del nivel de calcio. Si este es deficitario, el fósforo no se retiene en los huesos y aumenta la cantidad eliminada en los purines.

- Los requerimientos nutricionales del animal. Si algún nutriente se aporta en exceso no podrá ser absorbido y se eliminará.

Los efectos negativos del purín sobre el medio ambiente se manifiestan en:

- El suelo, al ocasionar un exceso de aporte de minerales y metales pesados, una acidificación del terreno favorecida por la presencia de amonio y una mayor facilidad en la transmisión de enfermedades.
- En las aguas, tanto superficiales como subterráneas, ya que los purines originan eutrofización a causa del aporte de nitrógeno (Tamminga, 1992) y fósforo, aumentando la toxicidad por aporte de iones amonio y nitrato, aumentando la DBO y al igual que en el caso anterior, favorecen la transmisión de enfermedades (Gallert y col, 1998).
- En la atmosfera, al emitir gases de efecto invernadero (CH_4 , CO_2 , N_2O) y malos olores (COV) (Rodríguez, 2002), así como NH_3 .

2.3.1 Materia Orgánica

El exceso de materia orgánica, puede dar lugar a contaminación de las aguas subterráneas y si el contenido de materia orgánica es demasiado elevado en determinados puntos del suelo, puede producir la desoxigenación del agua.

2.3.2 Efecto de la aplicación del nitrógeno al suelo

Debido a su composición, el estiércol y el purín se han empleado desde siempre como fertilizante, ya que contienen nitrógeno, fósforo y potasio, componentes esenciales para el crecimiento de las plantas y que por tanto, forman parte de los fertilizantes sintéticos.

El nitrógeno es un nutriente esencial para el crecimiento de los vegetales, ya que es constituyente de todas las proteínas. Es absorbido por las raíces, generalmente bajo las formas de NO_3^- y NH_4^+ . Los vegetales asimilan de forma diferente estos iones, así el ion nitrato se asimila más fácilmente ya que se encuentra disuelto en la solución del suelo, mientras que el ion amonio suele estar adsorbido sobre la superficie de las arcillas.

El contenido de nitrógeno en la capa de suelo arable suele estar comprendida entre el 0.2 y el 0.7%. Estos porcentajes tienden a disminuir acusadamente con la profundidad. La concentración de nitrógeno tiende a incrementarse al disminuir la temperatura de los suelos y al aumentar las precipitaciones atmosféricas.

El nitrógeno sufre una serie de transformaciones en lo que se denomina ciclo del nitrógeno (que se puede ver en la Fig. 3).

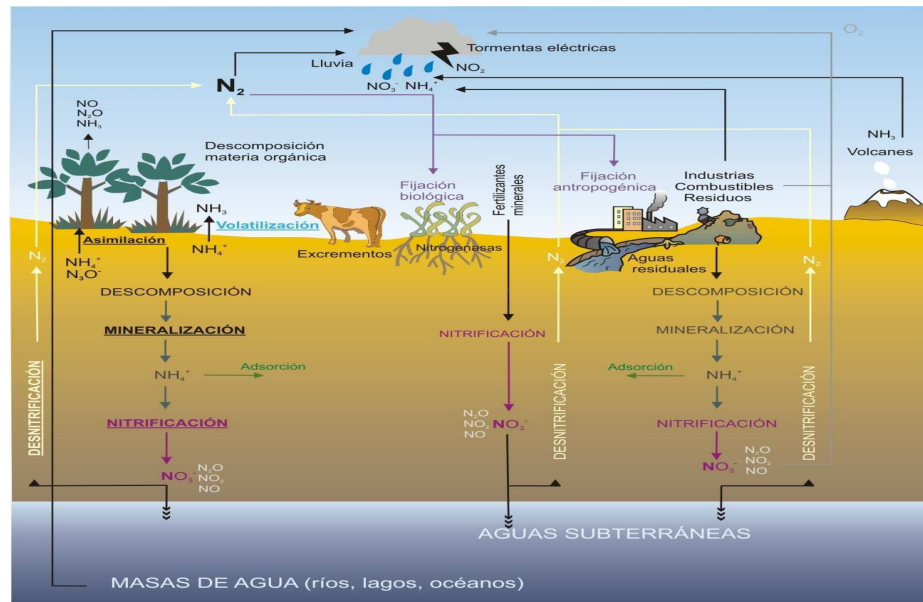


Figura 3. Ciclo del nitrógeno; fijación del N_2 , asimilación, mineralización, nitrificación, valorización y desnitrificación.

- Nitrificación. Consiste en la transformación del ion amonio a nitrato. Tiene lugar en dos fases. La primera etapa, el ion amonio es oxidado a nitrato por acción de las bacterias Nitrosomonas entre otras. En la segunda fase es oxidado a nitrito por acción de las bacterias Nitrobacter entre otras.
- Desnitrificación. Es otro proceso del ciclo natural del nitrógeno que tiene lugar en suelos saturados de agua, en los que se produce un empobrecimiento en oxígeno. Algunos organismos son capaces de obtener energía para sus procesos vitales en ausencia de oxígeno disuelto utilizando para ello el que se encuentra presente en las moléculas de nitrato. En este proceso se libera nitrógeno gas. El proceso tiene lugar en dos fases, reduciendo en la primera el nitrato a nitrito y finalmente a nitrógeno molecular.

De la misma forma, el nitrógeno atmosférico puede ser utilizado por los organismos del suelo y ser transformado en nitrógeno orgánico en las plantas. Este proceso se denomina inmovilización biológica y puede realizarse bajo dos vías diferentes.

- Fijación biológica simbiótica. De forma natural, en el suelo se fija el nitrógeno atmosférico por acción de ciertos microorganismos que actúan de forma simbiótica con las plantas. El mecanismo es muy complejo, pero se puede simplificar diciendo que el N_2 se transforma en NO_3^- por acción de

determinadas bacterias que lo incorporan en forma de aminoácidos. En ausencia de fertilizantes, este es el mecanismo natural de crecimiento de las plantas que hospedan a estos microorganismos.

- Fijación biológica asimbiótica. Ciertos microorganismos pueden fijar el nitrógeno sin recurrir a comportamientos simbióticos. Se trata de microorganismos heterótrofos que toman el nitrógeno de azúcares, almidón, celulosas, etc.

El nitrógeno puede estar en forma de amonio (NH_3), procedente de la descomposición de la urea, que da lugar a contaminación atmosférica y de las aguas si se transforma en nitratos (Andersson, 1995). Por otra parte, los nitratos y nitritos, son iones muy solubles en el agua, siendo una fuente importante de contaminación de cauces fluviales y aguas subterráneas al ser arrastrados por el agua de lluvia. Los nitritos son particularmente nocivos al ser capaces de reaccionar con aminas tanto en el organismo como en el suelo al entrar en contacto con el purín, produciendo nitrosaminas, que son sustancias altamente cancerígenas.

Los nitratos tienen una gran capacidad contaminante debido a que sus sales son muy solubles, lo que favorece la propagación de la contaminación por la lixiviación del anión debido a que este al igual que la mayoría de las moléculas del suelo forman partículas coloidales tanto orgánicas como inorgánicas con carga negativa, que dificulta su adsorción por el suelo, favoreciendo de este modo la lixiviación del anión.

Esta capacidad de lixiviación del ion nitrato, es la principal causa de contaminación de las aguas por nitratos, ya que si la aplicación de nitratos al suelo se realiza de forma inadecuada sin tener en cuenta las necesidades de nutrientes del mismo, los nitratos se acumulan en el subsuelo, pudiendo lixivarse por efecto del agua de lluvia y ser arrastrados hacia los cauces superficiales o a las aguas subterráneas.

El arrastre de los nitratos a las aguas, propaga la contaminación por nitrógeno, ya que favorece, de forma conjunta con el fósforo aunque en menor medida, la eutrofización de las aguas. La presencia de estos dos nutrientes favorece el crecimiento de microorganismos y la vegetación de los cauces, embalses, etc., lo que reduce el oxígeno disuelto en el agua, y además limita la acción de la luz solar. Esto acaba produciendo la muerte de la fauna por ausencia de oxígeno y de la flora por ausencia de la luz solar, reduciendo la capacidad auto depuradora de las aguas.

Por otra parte, los nitratos presentes en acuíferos como consecuencia de la lixiviación, pueden producir problemas de salud si el agua de dichos acuíferos es ingerida, ya que los nitratos son transformados en el organismo en nitritos, que a su vez se transforman en nitrosaminas, compuestos cancerígenos con efectos nocivos sobre el hígado y el estómago.

Como consecuencia de los efectos que la aplicación incontrolada del nitrógeno al suelo puede tener sobre el medio ambiente, en 1991 la Unión Europea redactó la Directiva 91/676/CE para limitar la aplicación del purín como abono.

2.3.3 Fósforo

El fósforo es, después del nitrógeno, el segundo elemento en importancia para el crecimiento de las plantas. Forma parte del purín y si se aplica en exceso, es otra de las fuentes de contaminación del suelo y de las aguas.

El fósforo ingerido por los animales que no es asimilado va a parar a los purines y por ultimo al suelo y a las aguas, al ser empleados como abono. Esta es una fuente de contaminación frecuente de las aguas, siendo el fósforo el principal causante de la eutrofización de las mismas.

El fósforo puede encontrarse como:

- Fósforo inorgánico
- Fósforo orgánico
- Fósforo adsorbido
- Fósforo asimilable

La disponibilidad del fósforo está determinada por el pH del suelo y la presencia de otros minerales que contenga; hierro, aluminio, magnesio, manganeso y calcio, etc.

Generalmente los fosfatos forman compuestos insolubles con iones hierro (III) y aluminio (III) en medio ácido y con calcio en medios alcalinos (Bernier y Botolameolli, 2000). Tan solo existe un rango de pH, alrededor de 6.5, en el que el fosfato se mantiene soluble, que es la situación en la que puede presentar cierto riesgo de lixiviación.

2.3.4 Otros minerales

Dentro de otros minerales se engloban los metales pesados, cuyos efectos son visibles a largo plazo y el potasio, que puede dificultar la asimilación de magnesio por las plantas.

Otras sustancias como el azufre, tienen efectos nocivos sobre los vegetales, ya que en contacto con el agua favorecen la acidificación del suelo al liberarse el aluminio (III) (Mackie y col., 1998).

El cobre, zinc, magnesio, son necesarios para el crecimiento de los vegetales, pero en grandes concentraciones tiene efectos nocivos. Si se aporta en exceso pueden provocar la mineralización del suelo (Río y col., 2011; Walter y col 2006;)

2.3.5 Olores

La degradación anaerobia del purín, en las fosas genera metano, H₂S, etc. que al ser aplicado al suelo da problemas de olores por evaporación. El metano existente en los purines proviene de la degradación microbiana de los lípidos solubles, carbohidratos, ácidos orgánicos y proteínas. Junto con el metano, es importante considerar el efecto del óxido nítrico, que se genera como consecuencia de los procesos microbianos que tienen lugar en el purín. Al igual que el metano el dióxido nítrico contribuye al efecto invernadero con un potencial de calentamiento global 298 veces superior al CO₂ (IPCC, 2007).

Por otro parte, en el año 2000 el 91.2% del amoníaco emitido de forma natural provenía de las ganaderías¹⁷. Aunque en el purín sólido la concentración de nitrógeno amoniacal es relativamente baja, la aireación durante su manejo puede favorecer procesos microbianos que conllevan la emisión de amoníaco. (Mount y col., 2002; Rumburg y col 2004))

2.4 Normativas residuos ganaderos en España

Antes de la entrada en vigor de la primera Ley de Aguas (2 de Agosto de 1985), las aguas subterráneas no se consideraban de dominio público y, en consecuencia, no eran objeto de protección que si les otorga a dicha Ley, al darles el mismo tratamiento que a las aguas superficiales. Como consecuencia de esta laguna legal, los vertidos de purines realizados sobre el terreno, balsas sin impermeabilización, etc., que frecuentemente ocasionaban la contaminación puntual de las aguas subterráneas, no constituían infracción administrativa y en consecuencia quedaban impunes.

La potestad sancionadora de la Administración (ejercida por las Comisarias de Aguas) se dirigía únicamente contra los vertidos de purines directamente a cauce, lagos o embalses. La legislación de referencia y fundamental en materia de contaminación por actividad agrícola-ganadera es la Directiva 91/676/CE (Directiva del 12 de Diciembre de 1992), relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en agricultura. Esta Directiva surge motivada por la preocupación por el aumento de los niveles de nitratos en las aguas dulces, provocado por fuentes difusas de contaminación, entre ellas la actividad agrícola-ganadera.

¹⁷ Resolución de 11 de sept. 2003, de la Secretaría General de Medio Ambiente (ya derogada).

Con esta Directiva se pretendió en primer lugar, realizar un estudio sobre la situación de cada uno de los Estados miembros y en segundo lugar, la identificación de las zonas vulnerables, considerando estas como las zonas especialmente expuestas a la contaminación por compuestos nitrogenados, o que fueron susceptibles de estas en el futuro.

En España estas zonas son:

1. Las porciones de terreno que drenan a las aguas superficiales o subterráneas destinadas a la extracción de agua potable, y cuyo contenido no supere en ningún caso los 50 mg/L de nitratos.
2. Embalses, lagos naturales, charcas, estuarios y aguas litorales que se encuentren en estado de eutrofización o puedan estarlo en el futuro próximo.

Las zonas vulnerables deberían haber sido designadas en un plazo que expiró en diciembre de 1993. En un plazo de dos años a partir de dicha fecha, es decir, hasta 1995, los Estados miembros debían establecer programas de acción respecto a las zonas vulnerables, las cuales se pondrían en marcha como fecha más tardía en 1999, y recogerían dos mecanismos:

- Código de Buenas Prácticas Agrarias, y que se aplicaría a partir de 1995. Además se deberían establecer programas para fomento de la puesta en práctica de estos códigos.

Estos códigos son elaborados por las Comunidades Autónomas, y deberían contemplar los siguientes aspectos mínimos.

- Los periodos en que no es conveniente la aplicación de fertilizantes al terreno.
- La aplicación de fertilizantes en terrenos inclinados y escarpados.
- La aplicación de fertilizantes en terrenos hidromorfos, inundados, helados o cubiertos de nieve.
- Las condiciones de aplicación de fertilizantes a tierras cercanas a cursos de aguas. No se pueden depositar estiércol a distancias inferiores a 2-10 metros de cursos de agua, ni menos de 35-50 metros de una fuente o pozo que suministre agua para consumo humano o para salas de ordeño.
- Proporcionar orientaciones sobre capacidad y diseño de tanques y fosas de almacenamiento con el fin de eliminar contaminación por infiltración o lixiviación al terreno.

Medidas obligatorias a cumplir por los Estados miembros: periodos de no aplicación de residuos ganaderos a los suelos, capacidad de los depósitos de almacenamiento de residuos ganaderos, limitación en la aplicación de fertilizantes al suelo, teniendo en cuenta las condiciones del suelo, clima y prácticas agrarias.

Se propuso una primera limitación del número máximo de animales por hectárea en zonas vulnerables, cuando los residuos de estos animales se utilicen como fertilizantes.

La Directiva fija un valor de 210 kg de nitrógeno por hectárea y año para la cantidad de residuo ganadero aplicado al terreno. En el futuro, esa cifra disminuiría a un valor de 170 kg/hectárea año (la Directiva proponía en un principio el año 2002 para el nuevo valor) en zonas vulnerables. Sin embargo, en el anexo III de la Directiva, se expresa la posibilidad de establecer unos límites menos estrictos siempre que se respeten los fines de proteger el medio ambiente frente a la contaminación por nitratos de fuentes agrarias.

En la legislación española, dicha Directiva se incorpora a través del Real Decreto 261/1996, sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrícolas.

Otro Real Decreto a tener en cuenta es el 324/2000, por el que se establecen normas básicas de ordenación de las explotaciones porcinas. Aunque en términos generales se refiere a instalaciones porcinas, hace referencia a la gestión de los estiércoles e indica las cargas máximas de estiércol, procedente o no de porcino, aplicables a los terrenos.

La Resolución 11 de septiembre de 2003 (ya derogada), de la Secretaria General de Medio Ambiente, aprueba el inicio del Programa Nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de dióxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco.

Siguiendo en esta línea, se aprobó una nueva Resolución de la Secretaria General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático, en la que se publica el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones, conforme a la Directiva 2001/81/CE, sobre techos nacionales de emisión, concretamente de los contaminantes atmosféricos, siendo las emisiones máxima permitidas a partir del 2010 de: 746 kT de SO₂, 847 kT de NO_x, 662 kT de COV, y 353 kT de NH₃, con el cumplimiento de estos objetivos se espera reducir la eutrofización del suelo hasta alcanzar un nivel en que la superficie comunitaria en la que se precipite nitrógeno, nutriente en cantidades superiores a las cargas críticas se redujera cerca de un 30 % en comparación con la situación de 1990.

Las principales fuentes de emisión en la agricultura se resumen en:

- Las volatilizaciones procedentes de los estiércoles líquidos o sólidos en los alojamientos ganaderos y de un almacenaje o una aplicación al campo inadecuadas.

- El abuso de la fertilización nitrogenada y la aplicación de fertilizantes sin medidas que reduzcan la volatilización de sustancias nitrogenadas.

En esta normativa destacan las siguientes medidas específicas para la reducción de las emisiones de este contaminante procedentes de la agricultura:

- La aplicación de medidas contempladas en los Códigos de Buenas Prácticas Agrarias para la racionalización del empleo de fertilizantes, evitando que un uso inapropiado incremente el riesgo de liberación de emisiones de amoníaco a la atmósfera.
- El fenómeno de la minimización de las emisiones procedentes de la aplicación de estiércoles líquidos y sólidos y otros residuos orgánicos, mediante la utilización de maquinaria adecuada para su enterramiento.
- En las medidas especificadas para la reducción de emisiones de amoníaco procedentes de la ganadería destaca: la adaptación de los piensos de los animales para la disminución de la urea en orina y heces.
- La adecuación de los sistemas de alojamiento de los animales en las explotaciones ganaderas.
- El manejo adecuado de los estiércoles líquidos y sólidos en el establo.
- El adecuado compostaje de los residuos.
- La cobertura de balsas de almacenamiento y la recuperación de los gases emitidos para utilizarlos como combustible.
- La promoción de la implantación de instalaciones de tratamiento de los excedentes de deyecciones ganaderas

La Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación (IPPC), establece un procedimiento de autorización y determina los requisitos mínimos que deben incluirse en todo permiso, en particular respecto a los vertidos de sustancias contaminantes. El objetivo consiste en evitar o minimizar las emisiones contaminantes a la atmósfera, las aguas y los suelos, así como los residuos procedentes de instalaciones industriales y agrarias para alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente. La Directiva 2008/1/CE queda sustituida por la Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales. No obstante, sus disposiciones siguen siendo de aplicación hasta el 6 de enero de 2014.

2.4.1 Normativa del Principado de Asturias

La Comunidad Autónoma de Asturias, ante la problemática planteada por la generación de purines, estableció en 1995 unos criterios generales a seguir para el almacenamiento del purín y el estiércol, así como normas para su utilización y eliminación.

Los criterios generales de utilización, permiten el riego con purines en suelo no urbanizable (con limitaciones relativas a carga/superficie, protección de fuentes, cauces y aguas superficiales), pero lo prohíben dentro del núcleo rural (medio y denso) y en sus zonas de influencia. En los núcleos rurales dispersos, se recomienda sustituir el riego por aspersión por sistemas de ducha realizados a escasos centímetros del suelo. Además se exige disponer de una extensión de terreno, que garantice la total absorción del estiércol fijándose una cantidad de fertilizante máxima anual (20 m³/hectárea en terreno de pradera, y 40 m³/hectárea en terreno forrajero), que puede sobrepasarse, si se justifica por medio del estudio de cultivos y terrenos.

Como criterios generales, se aceptan dos tipos de almacenamiento: el estercolero de superficie para explotaciones familiares o vinculadas a la agricultura y las fosa de purín, para explotaciones de carácter intensivo.

La instalación del estiércol seco debe de estar separada de la pared ajena o medianera, y siempre a una distancia de 25 metros como mínimo de edificios o viviendas colindantes que no estén vinculados a la explotación ganadera. Además, se establecerá sobre una superficie impermeable, rodeada con un murete y con algo de pendiente, de tal manera que, mediante canales, se recoja y dirija el lixiviado hacia un pozo estanco. Las dimensiones del estercolero y el pozo estanco, deben ser suficientes para almacenar los residuos generados durante 90 días. Tanto el estercolero como el foso debe de estar cubierto.

En cuanto al purín se deben de cumplir las mismas condiciones en cuanto a distancias. En cuanto al foso, debe ser totalmente estanco, cubierto mediante forjado, evitando así la emisión de olores que se produce mediante el manejo del purín. Su capacidad al igual que la del estercolero, debe ser suficiente para almacenar los residuos generados durante al menos 90 días.

2.4.2 Código de Buenas Prácticas Agrarias

Como aplicación del Real Decreto 261/1996 del 16 de Febrero, anteriormente mencionado y relativo a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias, la Consejería de Agricultura, Mediante la Resolución del 26 de Mayo de 1997, aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias. En Asturias, este código tiene carácter voluntario, ya que en esta región no existen aguas afectadas por este tipo de contaminación, siendo una recopilación de prácticas agrarias concretas y de utilización recomendable para ganaderos y agricultores. Su finalidad es que puedan desarrollar su actividad con métodos compatibles con las exigencias de protección del medio ambiente y conservación del ecosistema.

En este código se establecen una serie de recomendaciones generales sobre la aplicación de fertilizantes, tanto orgánicos como químicos, siendo en el caso de los orgánicos, las más importantes las siguientes:

- Para estiércoles:
 - Se cuidará especialmente la calidad de la cama las condiciones higiénicas y su alimentación
 - Se utilizarán preferentemente estiércoles maduros o compostados.
 - La aplicación se realizará a ser posible en épocas de crecimiento activo de la vegetación, realizando una labor somera para evitar lavado y escorrentías.
 - La distribución se hará en sentido perpendicular a la pendiente
 - No se debe realizar aplicaciones junto a lagunas o cursos de agua, recomendándose la adopción de franjas o bordes de protección.

- Para los purines:
 - Los graves problemas ambientales y para la salud que pueden originar el vertido de purines y deyecciones líquidas y el coste económico de su depuración, hace que estos productos debe de ser aplicados tras un proceso de estabilización.
 - Se aplicaran todas las medidas descritas anteriormente orientadas a evitar pérdidas por lavado y lixiviación.

2.4.3 Normativa General

Otra normativa general que aparece en el derecho español y que afecta a las explotaciones ganaderas en cuanto a que son instalaciones generadoras de residuos y posibles causantes de un impacto ambiental:

- Ley 34/2007, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- Real Decreto 100/2011, por el que se autoriza el catálogo de actividades potencialmente contaminantes de la atmosfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Real Decreto Legislativo 1/2008, de 11 de enero, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Evaluación de Impacto Ambiental de proyectos.
- Ley 6/2010, de 24 de marzo, de modificación del texto de EIA del RD 1/2008.
- Decreto Legislativo 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- Real Decreto 606/2003, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico.

2.5 Métodos de tratamiento de purines

El purín, es un excelente fertilizante de suelo, pero cuando se aplica en exceso, los nutrientes no asimilados provocan una contaminación que puede llegar a las aguas de consumo y al medio ambiente en general. Es por esto que los excedentes deben ser sometidos a un tratamiento previo a su empleo como abono.

Aunque son diversos los métodos de tratamiento del purín, la tendencia actual es a tratar este residuo mediante tratamiento biológico con o sin pre-tratamientos previos, ya que de este modo se consigue reducir la carga contaminante del purín mejorando las propiedades fertilizantes.

2.5.1 Pre-tratamientos

En primer lugar, es necesario mencionar que ya se produce un primer tratamiento del purín en las fosas existentes en la ganaderías, ya que el purín es almacenado en ellas cierto tiempo antes de ser empleado como abono, lo que favorece la sedimentación de parte de los sólidos y la flotación de otra fracción ligera formando una costra superficial. En la parte media se produce el proceso de digestión anaerobia.

Otros tratamientos previos que pueden utilizarse antes de someter al purín al tratamiento biológico son: centrifugación, tamizado y filtración. Estos tratamientos van encaminados a reducir el contenido de sólidos del purín, pajas, restos de comida, etc. favoreciendo el proceso biológico posterior.

2.5.1.1 Centrifugación

La centrifugación es un método de separación sólido-líquido, en el que se emplea la fuerza centrífuga para aumentar la velocidad de separación. Existen distintos tipos de centrifugas: tubular, de disco, etc. Para el caso del purín, el tipo de centrifuga más adecuada es la centrifuga cilindro-cónica de transportador helicoidal (Ver figura 4). El diseño cilindro-cónico es el más generalizado, consta de una unidad giratoria en la que se incluye un tornillo de Arquímedes, también giratorio en el mismo sentido, pero con velocidades diferente, regulada por un sistema de plato-polea, en conexión con el motor principal. El proceso de centrifugación se basa en la creación de una gravedad artificial para acelerar el proceso de separación sólido-líquido por diferencia de densidades. Existen tres diseños de centrifuga: cónica, cilíndrica y cilindro-cónica. (Marañón y col., 1998)

La fracción sólida y líquida salen del recipiente por diferentes partes de la carcasa a través de unas aberturas.

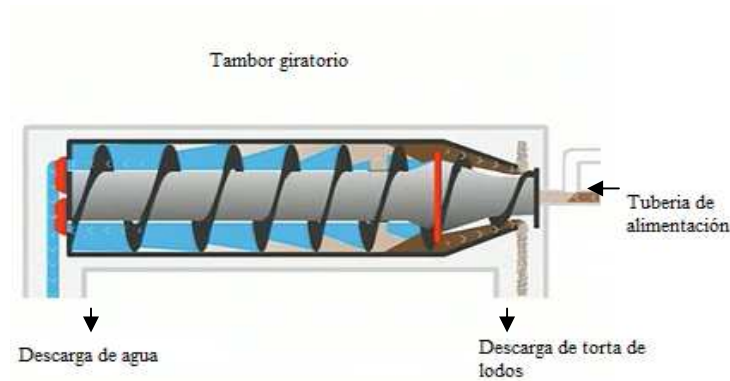


Figura 4. Centrifuga cilíndrica-cónica de transportador helicoidal.

A continuación se muestra en la tabla 5 la composición físico-química de la fracción líquida y la fracción sólida del purín de vacuno, tras someterlo a un proceso de centrifugado en la propia ganadería, utilizando un tambor con un tamiz de poros de 0.5 mm. (Marañón y col., 2006).

Tabla 5. Composición físico-química de la fracción líquida y sólida del purín de vacuno.

Composición de la fracción líquida del purín		Composición de la fracción sólida del purín	
pH	7.4	pH	8.8
Sólidos totales (g/L)	57.8	Humedad (%)	77.8
Sólidos volátiles (g/L)	36.7	Materia orgánica (% d.m.)	82.4
Total DQO (g O ₂ /L)	60.7	N-Total (% d.m.)	1.5
N-NH ₄ ⁺ (g/L)	2.2	% P-total (g PO ₄ ³⁻ /100g.d.m.)	0.5
P-total (mg PO ₄ ³⁻ /L)	810	COT (% materia seca)	49.4
		Relación C/N	33.6
Zn (mg/L)	34.75	Zn (mg/kg)	101.5
Fe (mg/L)	123.50	Fe (mg/kg)	685.8
Cu (mg/L)	2.92	Cu (mg/kg)	23.1
Ni (mg/L)	0.26	Ni (mg/kg)	3.4
Pb (mg/L)	0.37	Pb (mg/kg)	4.5
Cd (mg/L)	<0.05	Cd (mg/kg)	0.5
Cr (mg/L)	0.15	Cr (mg/kg)	1.2
Mn (mg/L)	35.00	Mn (mg/kg)	133.5

2.5.1.2 Tamizado

El tamizado es un método de separación de partículas de varios tamaños. En este proceso, se hace pasar el líquido a través del tamiz, quedando los sólidos retenidos. Normalmente se dispone de varios tamices con diferentes luces de paso, colocados de mayor paso a menor, de forma que se van eliminando progresivamente los sólidos. La fabricación de los tamices industriales pueden ser de diversos materiales: metal, plástico, etc.

En la tabla 6 se muestra la composición físico-química de la fracción líquida y la fracción sólida del purín de vacuno, filtrado mediante el empleo de un tamiz de 1 mm., como proceso de pre-tratamiento. (Marañón y col., 2006).

Tabla 6. Composición de la fracción líquida del purín de vacuno

Composición de la fracción líquida del purín		Composición de la fracción sólida del purín	
pH	7.6	pH	7.93
Sólidos totales (g/L)	34.2	Humedad (%)	83.1
Sólidos volátiles (g/L)	21.7	Materia orgánica (% d.m.)	86.1
Total COD (g O ₂ /L)	37.8	N-Total (% d.m.)	2.7
N-NH ₄ ⁺ (g/L)	1.3	% P-total (gPO ₄ ³⁻ /100g.d.m.)	0.7
P-total (mg PO ₄ ³⁻ /L)	405	COT (% materia seca)	51.6
		Relación C/N	18.9
Zn (mg/L)	25.20	Zn (mg/kg)	249.9
Fe (mg/L)	82.80	Fe (mg/kg)	80.7
Cu (mg/L)	5.31	Cu (mg/kg)	60.7
Ni (mg/L)	0.21	Ni (mg/kg)	1.1
Pb (mg/L)	0.49	Pb (mg/kg)	1.3
Cd (mg/L)	0.10	Cd (mg/kg)	0.9
Cr (mg/L)	0.26	Cr (mg/kg)	0.4
Mn (mg/L)	-	Mn (mg/kg)	-

2.5.1.3 Sonicación

La sonicación es la aplicación de un homogeneizador de ultrasonidos (Luste y Luostarinen, 2011). La vibración produce una cavitación que favorece la hidrólisis del residuo, elevando su temperatura. Gracias a este tratamiento, se solubiliza parte de la materia orgánica, por la rotura de los flóculos y las paredes celulares de los microorganismos.

Este método es usado como pre-tratamiento en sistemas de digestión anaerobia teniendo amplia aplicación. Cesaro y col., (2012), demostró que un pre-tratamiento con ultrasonidos mejora la producción y calidad del biogás, obtenido mediante digestión anaeróbica de los residuos sólidos urbanos. Dhar y col., (2012), realizaron una evaluación económica del tratamiento con ultrasonidos solo o combinado con tratamiento térmico de lodos activos, previo a la digestión anaeróbica, encontrando que el tratamiento combinado de ultrasonidos (1000 kJ/kg TSS) y tratamiento térmico, reduce los costes de operación de 44-66 dólares/tonelada de residuos secos, si lo comparamos con la digestión anaeróbica sin pre-tratamiento. Castrillón y col., (2011), encontraron que aplicando sonicación a una mezcla de purines más 4% de glicerina (procedente de la producción de biodiesel) la producción de biogás aumento en 800% con respecto al purín sin ser sometido a pre-tratamiento. Elbeshbishy y col., (2011), evaluaron con residuos de

cerdos la eficiencia sobre la producción de biogás del pre-tratamiento con ultrasonidos, encontrando que era viable económicamente el proceso para energía específica de 500kJ/kg ST.

2.5.2 Tratamientos biológicos

Los principales procesos biológicos aplicables al tratamiento de los purines se clasifican en procesos aerobios, procesos anaerobios y procesos anóxicos.

Los principales procesos biológicos utilizados son:

- Eliminación de la materia orgánica carbonosa por vía anaerobia fundamentalmente, aunque los procesos anóxicos y aerobios necesitan de ella para desarrollarse, por lo que también se produce consumo de materia orgánica.
- Nitrificación para transformar el amonio de los purines en nitratos. Este es un proceso aerobio.
- Desnitrificación de los nitratos a nitrógeno gas. El proceso de desnitrificación tiene lugar en condiciones anóxicas y con consumo de materia orgánica.
- Eliminación de fósforo. La eliminación de fósforo en el fango necesita condiciones anaerobias y aerobias.

2.5.3 Eliminación de la materia orgánica

Los procesos de digestión de la materia orgánica pueden ser aerobios o anaerobios. Ambos tratamientos se suelen distinguir, según la localización de los microorganismos, cultivos fijos o cultivos en suspensión, aunque son más habituales estos últimos.

El método más utilizado en digestión aerobia es el llamado de fangos activados o fangos activos, en el que el residuo orgánico se introduce en un reactor donde se mantiene un cultivo bacteriano aerobio en suspensión por medio de una agitación mecánica o simplemente por la agitación que se produce al airear el residuo. Los microorganismos consumen la materia orgánica, los nutrientes y el oxígeno, para crear nuevas células, produciendo en el proceso CO_2 , H_2O y NH_3 .

El líquido del reactor se conduce a un tanque de sedimentación para separar las células del líquido tratado. Parte de las células sedimentadas son purgadas. Otra parte de los organismos sedimentados se recirculan al reactor, para mantener la concentración óptima en el mismo.

Los procesos de tratamiento anaerobio son adecuados para el tratamiento de fangos y residuos con gran contenido en materia orgánica biodegradable. Esta digestión se puede realizar utilizando diferentes tipos de reactores:

- Digestión anaerobia utilizando reactores CSTR.
- Proceso anaerobio de lecho de lodos (USAB). El reactor tiene su entrada por la parte inferior y el residuo va ascendiendo lentamente a través de un manto de fango constituido por gránulos o partículas biológicas. Los gases generados en el proceso anaerobio, provocan una cierta agitación de las partículas.
- Filtro anaerobio En un sistema de filtro anaerobio (también llamado sistema de película fija o de lecho fijo) la biomasa bacteriana se encuentra, en parte, inmovilizada en un material de soporte fijo en el reactor biológico, y en parte en suspensión entre los espacios vacíos que restan (la mayor proporción). La rugosidad del material de soporte, su grado de porosidad, así como el tamaño del poro, afecta a la tasa de colonización de la población microbiana. Los materiales utilizados pueden ser poliésteres, poliuretanos, materiales cerámicos, de vidrio, etc.

2.5.4 Eliminación biológica de nutrientes

Los métodos biológicos son muy eficaces en la eliminación de fósforo y nitrógeno.

- Nitrificación. Es el primer paso para la eliminación del nitrógeno. Las bacterias Nitrobacter y Nitrosomas, emplean carbono inorgánico (CO₂) para sintetizar nuevas células, oxidando el amoníaco a nitrito y a nitrato. Las necesidades de oxígeno son de unos 4,3 mg por cada mg de nitrógeno amoniacal oxidado (Metcalf & Eddy, 1991).
- Desnitrificación. Es la segunda etapa de la eliminación del nitrógeno. En condiciones de anoxia, se favorece la transformación del nitrato en nitrógeno gas, gracias a dos etapas. En la primera, el nitrato es reducido a nitrito y en la segunda, este nitrito se reduce a nitrógeno. El parámetro crítico en la desnitrificación es la presencia de oxígeno, pues este inhibe el sistema enzimático necesario, por lo que la concentración debe ser menor a 0.1mg/L.
- Eliminación de fósforo. El fósforo se usa principalmente para el transporte de energía por los microorganismos, pero si se introduce una etapa anaerobia antes de otra aerobia, se pueden favorecer condiciones que hacen que consuman más P del necesario, pasando el P al fango.

2.6 Residuos domésticos: características físicas

Residuos domésticos, son aquellos residuos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos los similares a los anteriores

generados en servicios e industrias, definidos en la nueva Ley de Residuos y Suelos Contaminados (Ley 22/2011, de 28 de julio).

Se incluyen también en esta categoría los residuos que se generan en los hogares de aparatos eléctricos y electrónicos, ropa, pilas, acumuladores, muebles y enseres así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria.

Tendrán la consideración de residuos domésticos los residuos procedentes de limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas, los animales domésticos muertos y los vehículos abandonados.

En esta línea cabe destacar que la deposición de los residuos domésticos contribuyó en un 68,1%, a las emisiones GEI, en el año 2009 (según el Inventario Nacional GEI del 2010).

2.6.1 Composición física de los residuos domésticos en España

La composición de los residuos doméstico varía en función de tres factores, que son el nivel de vida de la población, la actividad desarrollada por ésta y la climatología propia de la región. Dependiendo de estos factores, se consumirán y se emplearán determinados productos que a la postre producirán los correspondientes residuos. La producción media en España de los distintos componentes de los residuos domésticos se muestra en la figura (según datos del Ministerio de Medio Ambiente):

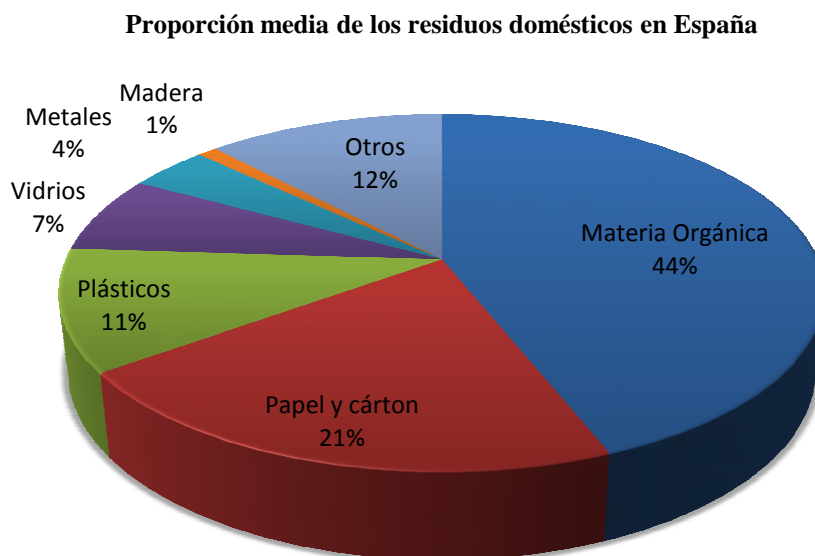


Figura 5. Proporción de los residuos domésticos en España.

2.6.2 Composición física de los residuos domésticos en Asturias (bolsa negra)

La composición media de la fracción resto de los residuos domésticos generados en Asturias se muestra en la siguiente tabla. Se observa que el principal componente de la fracción resto es la materia orgánica, con un 38.11%, siendo inferior a la media nacional (44%, según datos del Ministerio de Medio Ambiente). Le sigue en importancia la fracción papel-cartón, con un 20.57%, similar a la media nacional (21%). En cuanto a la fracción de plásticos, ésta supone el 10.83%, también con valores similares a la media nacional (10.6%). Cabe destacar el alto contenido en textiles, un 10.86%, prácticamente igual al contenido en plásticos (se desconoce el peso de esta fracción en la composición media de los residuos domésticos en España) (Marañón y col., 2009).

Tabla 7. Composición media de la fracción resto en Asturias

Categorías de residuos	Media	STD
Plásticos	10.83%	6.60%
Vidrio	5.58%	3.06%
Papel- cartón	20.57%	6.29%
Fracción orgánica	38.11%	9.79%
Otros residuos	10.49%	10.34%
Textiles	10.86%	5.22%
Metales	3.56%	3.61%

2.6.3 Gestión de residuos domésticos en España:

De acuerdo con la normativa vigente, la gestión de residuos domésticos comprende la recogida, almacenamiento, transporte, valorización y eliminación (o transformación) de los mismos, siendo también considerada como parte de la gestión la vigilancia de las actividades citadas, además de la vigilancia ejercida sobre los lugares de alojamiento de residuos tras su clausura. Además, esta se encuentra dividida en cuatro fases diferentes: La pre-recogida, la recogida, el transporte y el tratamiento o eliminación.

2.6.3.1 Legislación

Los residuos domésticos en España se encuentran regulados por:

1. La Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y Suelos Contaminados.
2. El Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008 - 2015.

El PNIR hace especial hincapié en lo que popularmente se conoce como las tres erres (reducir, reutilizar y reciclar), planteando los siguientes objetivos:

- Detener el crecimiento en la generación de residuos que se produce en la actualidad.
- Eliminar por completo el vertido ilegal.
- Reducir el vertido y fomentar la prevención, la reutilización, el reciclado de la fracción que pueda ser susceptible de ello y otros mecanismos de valorización de la fracción de residuos que no se pueda reciclar.
- Dotar al país de nuevas infraestructuras y mejorar las instalaciones ya existentes.
- Evitar que los residuos contribuyan al cambio climático.

La finalidad del plan es la de promover una política apropiada en la gestión de los residuos, disminuyendo su generación e impulsando un correcto tratamiento de los mismos. También pretende que las Administraciones públicas, los consumidores y usuarios se involucren de manera que cada una de las partes asuma sus respectivas cuotas de responsabilidad.

2.6.4 Efectos contaminantes de los residuos domésticos

Las características propias de los residuos domésticos hacen que causen una serie de problemas, que pueden revestir mayor o menor gravedad dependiendo de la situación, cuando no son tratados de la forma adecuada. A continuación se exponen los efectos más comunes que provocan:

- Contaminación atmosférica: la fermentación en ausencia de aire de la materia orgánica genera metano, siendo este gas el que constituye la mitad de las emisiones gaseosas producidas en los vertederos y el principal responsable de los incendios y explosiones que se producen en estos lugares. Además, cuando se produce un incendio en un recinto destinado a la deposición de residuos y arden compuestos clorados, se emiten a la atmósfera compuestos químicos altamente contaminantes como las dioxinas y ácido clorhídrico (Hernández y col., 2005).
- Contaminación edáfica: las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo se ven profundamente alteradas cuando sobre éste se depositan residuos no biodegradables. Uno de los problemas que más interés y preocupación ha generado en los últimos años, son los metales pesados y residuos sólidos inertes (García y Flores, 2003).
- Contaminación de las aguas superficiales o subterráneas: los lixiviados, que son los líquidos producidos cuando el agua se mueve por un medio poroso, arrastran las sustancias tóxicas que se generan en los vertederos, con alto nivel de toxicidad y patogenicidad.
- Proliferación de plagas y aparición de focos infecciosos: al acumularse de forma incontrolada los residuos domésticos favorece la proliferación de plagas de roedores, insectos o aves carroñeras, entre otros seres vivos, que pueden ser posibles portadores de enfermedades.

- Degradación del paisaje: la acumulación de residuos en lugares no apropiados o adecuados a menudo conlleva un impacto paisajístico negativo (además de accidentes y otros incidentes).

2.6.5 Métodos de tratamientos

Las administraciones competentes, en el desarrollo de las políticas y de la legislación en materia de prevención y gestión de residuos, aplicarán para conseguir el mejor resultado ambiental global, la jerarquía de residuos por el siguiente orden de prioridad:

- a) Prevención
- b) Preparación para la reutilización
- c) Reciclado
- d) Otro tipo de valorización, incluida la valorización energética
- e) Eliminación

a) Prevención-minimización

Se entiende por prevención y minimización el conjunto de medidas destinadas a conseguir la reducción en la producción de residuos domésticos así como de la cantidad de sustancias peligrosas y contaminantes presentes en ellos. Para ello es necesario actuar en las siguientes etapas del proceso:

- Fabricación: Diseñar el producto de manera que se facilite su reutilización y reciclaje, reducir su peligrosidad, volumen y peso.
- Transporte: Disminuyendo en lo posible envases y embalajes innecesarios.
- Consumo. Favoreciendo la reutilización, la menor generación de residuos a través de cambios en los hábitos de consumo y la facilidad de separación.

Para conseguir el objetivo de reducir la producción de residuos doméstico el ya mencionado Plan de Residuos, arbitra una serie de medidas que ejemplifican muy bien lo que se debe hacer en este campo:

- Acuerdos entre la Administración y los sectores productivos implicados.
- Fomento de la recuperación y reutilización en origen a través de planes empresariales de prevención.
- Normativas que prioricen la minimización de ciertos residuos peligrosos.
- Adopción de sistemas que graven el exceso en la producción de residuos y repercutan el coste de la correcta gestión de los residuos en las tasas de basuras.
- Fomento del I+D orientado a mejorar la reciclabilidad de los artículos y disminuir la peligrosidad de los residuos que se generan.
- Desarrollo de campañas educativas y formativas orientadas a fomentar la minimización.

b) Preparación para la reutilización

La operación de valorización consistente en la comprobación, limpieza o reparación, mediante la cual productos o componentes de productos que se hayan convertido en residuos se preparan para que puedan reutilizarse sin ninguna otra transformación previa.

c) Reciclado

Toda operación de valorización mediante la cual los materiales de residuos son transformados de nuevo en productos, materiales o sustancias, tanto si es con la finalidad original como con cualquier otra finalidad. Incluye la transformación del material orgánico, pero no la valorización energética ni la transformación en materiales que se vayan a usar como combustibles o para operaciones de relleno.

d) Otro tipo de valorización, incluida la valorización energética

Cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general. En el anexo II de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, se recoge una lista no exhaustiva de operaciones de valorización, para la regeneración, recuperación o valorización de los residuos con mira a minimizar aquellos residuos que van a los vertederos.

Se incluyen aquí las instalaciones de incineración destinadas al tratamiento de residuos domésticos sólo cuando su eficiencia energética resulte igual o superior a:

- 0,60 tratándose de instalaciones en funcionamiento y autorizadas conforme a la legislación comunitaria aplicable desde antes del 1 de enero de 2009.
- 0,65 tratándose de instalaciones autorizadas después del 31 de diciembre de 2008.

e) Eliminación

Eliminación cualquier operación que no sea la valorización, incluso cuando la operación tenga como consecuencia secundaria el aprovechamiento de sustancias o energía, esto abarca entre otros, los vertederos controlados y la incineración aunque sea con recuperación de energía, siempre que sea menor que la indicada anteriormente.

Las autoridades ambientales en su respectivo ámbito competencial se asegurarán de que, cuando no se lleve a cabo la valorización según lo dispuesto en el artículo 21.5 (Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados), los residuos se sometan a operaciones de eliminación seguras adoptando

las medidas que garanticen la protección de la salud humana y el medio ambiente. Los residuos deberán ser sometidos a tratamiento previo a su eliminación salvo que el tratamiento de los mismos no sea técnicamente viable o no quede justificado por razones de protección de la salud humana y del medio ambiente.

2.7 Digestión Anaeróbica

La digestión anaeróbica de los residuos orgánicos ha recibido atención en todo el mundo. La digestión anaeróbica consiste en la oxidación biológica de la materia orgánica mediante microorganismos específicos en ausencia de oxígeno (Karagiannidis y Perkoulidis, 2009). Como consecuencia de este proceso, la materia orgánica se transforma por un lado en productos estables e inertes, y por el otro, en biogás (principalmente metano y dióxido de carbono); el CH₄ tiene un valor energético considerable.

La degradación anaeróbica es un proceso complejo en el que intervienen diferentes grupos microbianos, de manera coordinada y secuencial, para transformar la materia orgánica presente hasta los productos finales del proceso. (Charles y col., 2009; Park y col, 2005). La figura 6 muestra las fases de la digestión anaerobia (Pavlostathis y Giraldo, 1991).

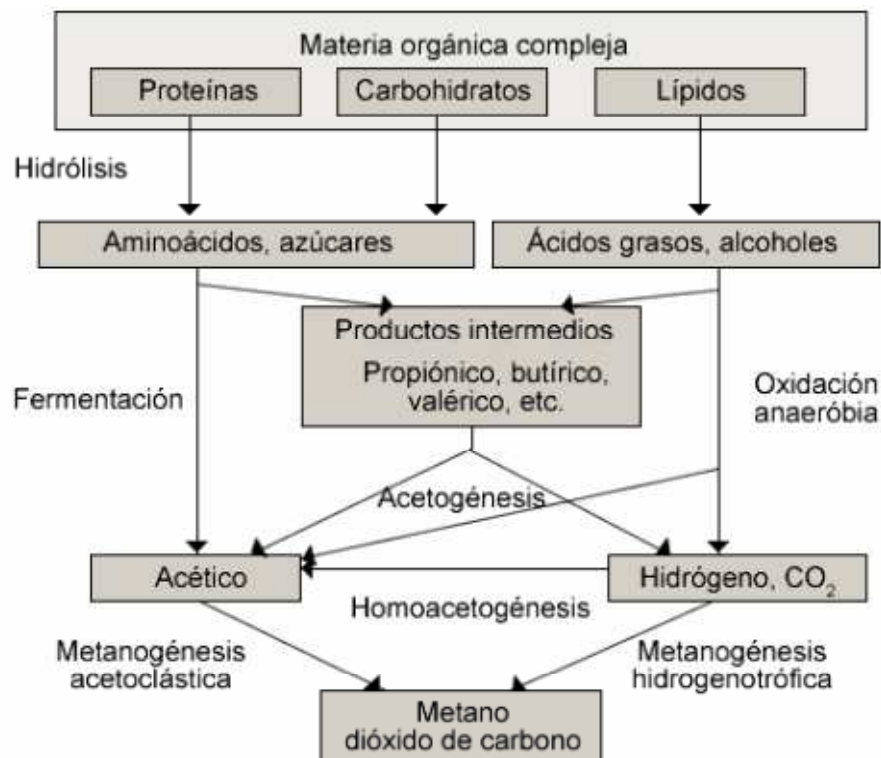


Figura 6. Esquema de la digestión anaerobia

Diversas poblaciones microbiana degradan la materia orgánica, lo cual resulta en la producción de biogás y otros compuestos orgánicos finales como fertilizantes (Lastella et al, 2002; Lata et al, 2002). La composición o riqueza del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. En la

tabla 8, se muestran valores medios de composición del biogás en función del sustrato utilizado (Coombs, 1990).

Tabla 8. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado (% en volumen)

Biogás	Residuos agrícolas	Lodos de depuradora	Gas de vertedero
CH ₄	50-80%	50-80%	45-65%
CO ₂	20-50%	30-50%	55%
H ₂ O	Saturado	Saturado	Saturado
H ₂	0-2%	0-5%	0-1%
H ₂ S	100-700 ppm	0-1%	0.5-100 ppm
NH ₃	Trazas	Trazas	Trazas
CO	0-1%	0-1%	Trazas
N ₂	0-1%	0-3%	0-20%
O ₂	0-1%	0-1%	0-5%
MO	Trazas	Trazas	5 ppm (terpenos, esteroides,...)

Las etapas que componen el proceso de digestión anaeróbica (Middlebrooks y col, 1982) son:

- **Hidrólisis:** este término indica la conversión de compuestos orgánicos complejos e insolubles (lípidos, proteínas y carbohidratos) en otros compuestos más sencillos y solubles en agua. Esta etapa es fundamental para suministrar los compuestos orgánicos necesarios para la estabilización anaeróbica en forma que pueden ser utilizados por las bacterias responsables de las dos etapas siguientes.
- **Acidogénesis:** los compuestos orgánicos sencillos generados en la etapa anterior son utilizados por las bacterias generadoras de ácidos. Como resultado se produce su conversión en ácidos orgánicos volátiles (acetato, propionato, butirato, etc.), alcoholes y otros subproductos importantes para etapas posteriores (hidrógeno y dióxido de carbono). Esta etapa la pueden llevar a cabo bacterias anaeróbicas o facultativas.
- **Acetogénesis:** las bacterias acetogénicas son microorganismos que viven en estrecha colaboración con las Archaeas metanogénicas. Estos microorganismos son capaces de transformar los ácidos grasos resultantes de la etapa anterior en los sustratos propios de la metanogénesis (acetato, dióxido de carbono e hidrógeno).
- **Metanogénesis:** A continuación dos nuevas categorías de bacterias entra en acción, aquellas que convierten el acetato en metano y dióxido de carbono (acetoclasticas) y aquellas que combinan el dióxido de carbono y el hidrógeno para producir metano y agua (hidrotrofos). Esta fase de la

digestión anaeróbica es fundamentalmente para conseguir la eliminación de materia orgánica, ya que los productos finales no contribuyen a la DBO ni a la DQO del medio.

La digestión anaeróbica es aplicable a una amplia gama de materiales incluidos los residuos municipales, agrícolas e industriales, en la tabla 9 se muestran la producción de biogás generado por digestión anaerobia de diferentes tipos de residuos.

Tabla 9. Producción de biogás digestión anaeróbica de residuos orgánicos.

<i>Substratos</i>	<i>Metano (l/kg SV)</i>	<i>Referencias</i>
Residuos sólidos municipales	360	Vogt et al. (2002)
Residuos de frutas y hortalizas	420	Bouallagui et al. (2005)
Residuos de frutas y hortalizas y residuos de matadero	850	Forster-Carneiro et al. (2007)
Purines de cerdo	337	Ahn et al. (2009)
Residuos sólidos municipales	200	Walker et al. (2009)
Lixiviados de restos de comida	294	Behera et al. (2010)
Paja de arroz	350	Lei et al. (2010)
Ensilado de maíz y paja	312	Mumme et al. (2010)
Residuos de semilla de aceite de palma	610	Fang et al. (2011)
Residuos de cocina	350	Ferrer et al. (2011)
Residuos orgánicos ricos en lignina	200	Jayasinghe et al. (2011)
Estiércol de cerdo y aguas residuales	348	Riano et al. (2011)
Restos de comida	396	Zhang et al. (2011)

SV; sólidos volátiles.

2.7.1 Codigestión Anaeróbica. Fundamentos

La Codigestión Anaeróbica es el tratamiento anaeróbico conjunto de residuos orgánicos de diferente origen y composición, con el objetivo de aprovechar la complementariedad de las composiciones (Agdag y Sponza, 2007), permitiendo mayores producciones de biogás. Como ventajas de este proceso, pueden enumerarse las siguientes (Matengaifa y Jingura, 2009; Cuetos y col., 2008; Castillo y col., 2006).

1. Mejora el balance de nutrientes del sustrato (C:N:P)
2. Genera una mayor producción de biogás.
3. Constituye una vía eficaz para conseguir materias primas o ingresos por concepto de gestión de residuos.

El alto contenido de agua, junto con una elevada fracción de pajas en el estiércol de ganado, es la razón de la baja producción de metano, típicamente genera entre 10 y 20 m³ de CH₄ por tonelada de estiércol tratado (Angelidaki y Ellegaard, 2003). Castrillón y col., 2002; Marañón y col., 2001 estudiaron la digestión anaeróbica de purines de vacuno en fango mesofílico y termofílico, utilizando reactores USAB, la producción específica de biogás osciló entre 0,2 y 0,25 m³ de biogás/kg SV alimentado. El contenido en CH₄ del biogás fue del 74%.

Sin embargo el purín de vacuno, es excelente para utilizar como sustrato junto a otros residuos (con elevado contenido en materia orgánica difíciles de tratar por separado) por los siguientes motivos: el alto contenido de agua de los purines, la alta capacidad buffer y la gran variedad de nutrientes, que tiene y que son necesarios para el crecimiento óptimo de las bacterias (Angelidaki y Ellegaard, 2003).

Existe un gran número de ejemplos donde se ha demostrado la efectividad de este proceso y donde la producción de biogás incluso se ha triplicado. La principal ventaja de la co-digestión está en aprovechar la sinergia de las mezclas y compensar las carencias de cada uno de los sustratos por separado. La tabla 10 muestra la producción de biogás, en co-digestión de residuos.

Tabla 10. Tasas relativa de producción de biogás y el rendimiento de metano a partir de la co-digestión de residuos sólidos orgánicos.

<i>Substrato</i>	<i>Co-substrato</i>	<i>Metano (l/kg VS)</i>	<i>Referencia</i>
Purines	Residuos de pescado y biodiesel	620	Álvarez y col., (2010)
Estiércol de ganado vacuno	Residuos agrícolas y cultivo energético	620	Cavinato y col., (2010)
Residuos de frutas y hortalizas	Aguas residuales de matadero	611	Bouallagui y col.,(2009)
Residuos sólidos municipales	Residuos de cenizas	222	Lo y col., (2010)
Residuos sólidos municipales	Grasas, aceites y grasas residuales de las plantas de tratamiento de aguas residuales.	350	Martin y col., (2010)
Residuos de patata	Residuos de azúcar de remolacha	680	Parawira y col., (2004)
Lodo primario de depuradora	Residuos de frutas y vegetales	600	Gómez y col., (2006)
Lodo de depuradora	Residuos domésticos	532	Sosnowski y col., (2003)
Residuos de mataderos	Residuos sólidos municipales	500	Cuetos y col., (2008)

2.8 Reactores

Diferentes tipos de reactores se han desarrollado en los últimos años (tabla11), para el tratamiento de los residuos (Bouallagui y col, 2003; Mumme y col., 2010). Un reactor anaeróbico debe ser diseñado de tal

manera que permite una velocidad de carga orgánica elevada y sostenible con un tiempo de retención hidráulico corto y la capacidad para producir el nivel máximo de metano (Ward y col., 2008).

Tabla 11. Diferentes tipos de reactores, usados para la digestión anaeróbica

<i>Biorreactor</i>	<i>Sustrato</i>	<i>Velocidad de carga orgánica (kg/m³/d)</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencias</i>
Discontinuo secuencial	Mezcla de residuos de vegetales, futas y de matadero	2.6	Se observó una disminución en la producción de biogás debido a la gran cantidad de amoníaco libre y la alta velocidad de carga orgánica.	Bouallagui y col., (2009)
CSTR	Residuos sólidos urbanos	15	El reactor mostró rendimiento progresivo hasta velocidades de 15 kg/m ³ .día de carga orgánica.	Angelidaki y cal., (2006)
Lecho fluidizado	Fango primario	43	La eficiencia y la actividad microbiana a alta velocidad de carga orgánica fue más alta que el convencional colchón biorreactor anaeróbico fluido.	Xing y col., (2010)
Filtros anaerobios (AF)	Residuos sólidos urbanos	15	El reactor se mostró estable utilizando mezcla de residuos a altas velocidades de carga orgánica.	Walker y col., (2009)
Reactor sumergido de membrana	Lodos, residuos de comida y residuos ganaderos	1.8	El reactor mostró un comportamiento inestable durante la etapa inicial, pero funcionó mejor después de la aclimatización.	Jeong y col., (2010)
Reactor en dos fases	Alpechines	14	Se observó un comportamiento adecuado en la producción de metano.	Fezzani y Cheikh (2010)
Biorreactor anaeróbico (estado sólido y flujo ascendente)	Mezcla de ensilado de maíz y paja	17	El reactor UASS mostró un rendimiento alto para la digestión de biomasa sólida.	Mumme y col., (2010)

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1. Materiales y Equipos

3.1.1. Residuo ganadero (Purín)

El purín es el principal sustrato a utilizar en la co-digestión anaerobia, se recoge en una ganadería de 120 vacas, ubicada en Albandi, Gijón, Asturias. La ganadería dispone de estabulación libre con arrobadera. La muestra que se recoge de la fosa de almacenaje del residuo ganadero (purín), una vez homogenizada, se traslada al laboratorio y se almacena en frigorífico a 4°C. Este residuo se tritura y una vez triturado se procede a su análisis físico-químico.

Residuos de Comida (RSC): este residuo se recoge en el comedor del Geriátrico Mixto, ubicado en la C/ San Nicolás en Gijón, Asturias. Una vez triturado, se caracteriza y almacena a -20°C durante 1.5 meses, se descongela la parte a utilizar por semana.

3.1.2. Equipos

Pre-tratamiento

En el pre-tratamiento se emplean diversos equipos para mejorar la eficiencia de la producción de Biogás.

Los residuos de comida son triturados en una máquina STR 200 modelo 281010, mejorando la operabilidad en la alimentación y la degradabilidad reduciendo el tamaño de los restos de comida.



Figura 7. Equipo empleado en el pre-tratamiento de los restos de comida, trituradora STR 200.

Para triturar el purín se utiliza una trituradora casera, con el fin de formar una mezcla más homogénea. Algunas de las muestras se sometieron a un pre-tratamiento con ultrasonidos, para ello se empleó un sonicador de ultrasonidos Bandelin Sonoplus HD 3200 con una sonda UW 3200 de 13 mm de diámetro (Figura 8).



Figura 8. Sonicador Bandelin Sonoplus.

Reactores utilizados

Los reactores que se emplearon en el desarrollo del experimento son reactores de mezcla completa (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) con una capacidad de 2.5 litros y un volumen útil de 2 litros. Cada reactor consta de los siguientes elementos:

- Reactor de cristal de 2.5 litros, cerrado herméticamente con un aro de acero inoxidable.
- Sistema de agitación compuesto por una varilla de acero inoxidable, con aspas perpendiculares al eje de agitación, adaptada a un motor, con una frecuencia de alrededor de 150 rpm., se acopla al reactor mediante cierres herméticos, asegurando condiciones anaeróbicas dentro del reactor.
- Manta térmica, para obtener la temperatura deseada ($36\pm 1^{\circ}\text{C}$).
- Una entrada (I) superior, por donde se introduce la alimentación.
- Dos salidas (O), una inferior para purgar el reactor, con la ayuda de una manguera conectada para facilitar esta operación y una superior para la salida del biogás generado, conectado a una válvula con desecador, para eliminar la humedad del gas.

Para la medida y almacenamiento del biogás producido se utilizaron botellas con sistemas de desplazamiento de volumen o bolsas Tedlar. En la figura 9 se muestra uno de estos reactores con un sistema de medida del biogás generado por desplazamiento de volumen.



Figura 9. Puesta en marcha RC1: 1. Antes de la puesta en marcha. 2. Una vez puesto en marcha

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Preparación de la alimentación

1. Se trituran los residuos de comida y el purín de vacuno.
2. Se caracterizan los residuos una vez triturados.
3. Se preparan mezclas que contienen un 80% en peso de purín y un 20% en peso de residuos de comida (previamente triturados).
4. Se determinan los ST de la mezcla.
5. Se diluye con agua la mezcla anterior hasta obtener un porcentaje de ST en torno al 4% en peso.

En aquellos ensayos en los que se analizó el efecto del pre-tratamiento con ultrasonidos, éste pre-tratamiento se llevó a cabo sólo sobre el purín (antes del apartado 3 anterior). Basándose en estudios anteriores, se empleó una energía específica de sonicación de 7500 kJ/kg ST alimentado.

La ecuación que permite determinar el tiempo de sonicación se muestra a continuación:

$$E = \frac{\text{Pot} * t}{(V * \text{ST})} \quad t = \frac{E * V * \text{ST}}{\text{Pot}}$$

Donde;

- Potencia (Pot) = 150 w
- Energía específica = 7500 kJ/kg ST
- Volumen: hasta un litro
- ST = 40 g/kg

3.2.2. Puesta a punto

Para la puesta en marcha de los reactores RC2 y RC3 (donde fueron tratadas mezclas), se llenaron hasta su capacidad útil, con purín de vacuno recién recogido y se dejaron sin alimentar hasta que se produjo biogás, con cantidades en metano superiores al 50% en volumen. Una vez superado este indicador se procedió a la alimentación con la mezcla y un THR de 22 días.

El RC1 fue inoculado con lodo de un reactor anaeróbico que estaba tratando una mezcla de residuo ganadero, residuo de comida y lodo de depuradora, a $36 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2.3. Metodología de trabajo

Finalizado la puesta a punto, los reactores se alimentaron una vez al día, todos los días de la semana con las mezclas que se indican a continuación

- RC1 con purín de vacuno triturado sonicado y sin sonicar (diluido hasta que el contenido en ST fue de aproximadamente el 4%).
- RC2 con un 20% de residuos de comida y un 80% residuos de purín sin sonicar (diluida la mezcla hasta contenido en ST del 4%).
- RC3 20% de residuos de comida y un 80% residuos de purín sonicado (diluida la mezcla hasta contenido en ST del 4%).

Se estudiaron los THR que se muestran en la tabla 12:

Tabla 12. Características de Operación de los Reactores.

<i>Reactor</i>	<i>Composición</i> (%Purín/%residuo de comida)	<i>Pre-tratamiento</i>	<i>THR (días)</i>
<i>RC1</i>	100/0	sin sonicar	22
<i>RC1</i>	100/0	sonicado	22 / 18
<i>RC2</i>	80/20	Purín sin sonicar	22 / 20 / 18 / 16
<i>RC3</i>	80/20	Purín Sonicado	22 / 20 / 18 / 16

La temperatura de trabajo de los reactores fue de 36 ± 1 °C.

El seguimiento del proceso se llevó a cabo mediante la determinación de los siguientes parámetros:

- pH
- Alcalinidad Total y Acidez Volátil
- Sólidos Totales y Volátiles (ST y SV)
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Ácidos Grasos Volátiles (AGV)
- Amonio (N-NH₄⁺)
- N-Total
- P -Total
- Metales en el digestato para cada THR

Además del volumen de biogás generado diariamente se determinó cada dos/tres días la composición del biogás generado: Oxígeno (O₂), Nitrógeno (N₂), Metano (CH₄), Dióxido de Carbono (CO₂) y Sulfhídrico (H₂S).

3.3. Métodos analíticos

La metodología analítica utilizada en el trabajo aparece descrita en el STANDARD METHODS, for Examination of Water And Wastewater 17th (APHA, 1989), y Degremont, "Manual Técnico del Agua", (1978).

3.3.1. pH

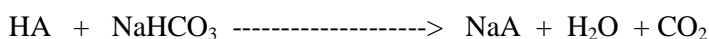
La determinación del pH se realizó con el empleo de un pH-metro (PH 25 modelo Crison 507), tanto para los sustratos utilizados (residuos de comida y purín), como el efluente e influente de los reactores, una vez calibrado el equipo (Figura 10).



Figura 10. Medición del pH.

3.3.2. Alcalinidad Total y Acidez Volátiles

Los ácidos grasos pueden acumularse y actuar como inhibidores del proceso anaerobio (Angelidaki y col., 2000). En un reactor estable es necesario que exista la suficiente capacidad tampón (alcalinidad suficiente), que neutralice la acidez. Valores superiores a 1000 mg CaCO₃/l suelen ser suficientes, aunque para tener mayor seguridad se suele trabajar en el rango 2000-5000 mg de CaCO₃/l. Si el poder tamponador no es suficiente, el pH del sistema empezaría a reducirse, inhibiendo progresivamente a las bacterias metanogénicas.



La determinación de la alcalinidad y la acidez volátil, se realizó mediante una técnica volumétrica de valoración, descrita en el Degremont, "Manual Técnico del Agua", (1978). Para ello se centrifugó un volumen conocido de muestra, tomando 25 ml del sobrenadante y llevando a cabo la determinación.

3.3.3. Determinación de los Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

Los ST se determinaron tanto para los sustratos (residuos ganaderos y restos de comida), como para la alimentación y el digestato. La determinación se realizó de acuerdo con el método normalizado 2540B de la SM APHA, por gravimetría utilizando una balanza Mettler Toledo con una precisión de 0,0001 gramo.

Los ST son el residuo sólido obtenido por evaporación de agua (103-105°C), hasta alcanzar un peso constante, partiendo de un volumen conocido de muestra. Los ST de las muestras se expresaron en g/L.

El término sólidos volátiles se refiere a la pérdida de peso de una muestra seca por la calcinación de dicha muestra a 550°C.

A partir de estos principios se establecen los procedimientos para calcular cada parámetro:

Se pesarán en crisoles cantidades conocidas de muestra (en torno a los 5g) y posteriormente se introducirán en estufa a 105°C durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, y enfriados a temperatura ambiente los crisoles, en el interior de un desecador para evitar la captación de humedad, por diferencia de pesada se obtienen el porcentaje de humedad y la cantidad de sólidos totales de la muestra.

$$ST \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{\text{Peso muestra estufa(g)} - \text{Peso crisol (g)}}{\text{Volumen Muestra (mL)}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad (\text{APHA, 20th ed., 1998})$$

El término “sólidos fijos”, tanto en lo referente a sólidos totales como a sólidos suspendidos, se refiere al residuo obtenido después de una calcinación a 550 °C. La pérdida de peso después de la calcinación es debida a los “sólidos volátiles”.

La cápsula, con el residuo procedente de la determinación de los ST, se lleva a un horno mufla Vulcan 3-50 NEY Eucoa-Erloss en donde se mantiene a una temperatura de 550° C durante una hora y media. Transcurrido este tiempo se deja enfriar en un desecador. La diferencia de peso entre el residuo calcinado y el peso del residuo desecado en estufa nos dará la cantidad de “sólidos volátiles” (en g/L) de la muestra.

$$SV \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{\text{Peso muestra estufa (g)} - \text{Peso muestra mufla (g)}}{\text{Volumen Muestra (mL)}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

La diferencia entre los ST y los SV nos permite obtener la concentración de los “sólidos fijos” de la muestra.

$$SF \left(\frac{g}{L} \right) = ST \left(\frac{g}{L} \right) - SV \left(\frac{g}{L} \right)$$

3.3.4. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra, bajo condiciones específicas de temperatura y tiempo. Es una medida cuantitativa que define la cantidad de oxígeno, expresada en mg/L, consumido por las materias oxidables contenidas en 1 Litro de agua.

La DQO se realizó con las muestras de sustrato (mezcla de entrada DQOe) y el digestato (DQOs) de cada reactor. Para la DQOe se tomaron 2.5 g de muestra, y para la DQOs 5g (aproximadamente), se diluyen con agua destilada en matraces de 250 ml. Una vez homogenizada la dilución se llevó a cabo las determinaciones por triplicado. Se introdujeron en viales de vidrio Hach con tapón de rosca 2.5 ml de muestra, sobre ellos 1,5mL de la disolución de digestión (I), que contiene 10.216g de $K_2Cr_2O_7$, 33.3g de $HgSO_4$ y 167mL de H_2SO_4 por cada litro de disolución, y 3.5mL de la disolución de digestión (II), que contiene 9.72g de $AgSO_4$ por cada litro de H_2SO_4 (APHA, 20th ed., 1998).

Una vez preparadas las muestras, se introducen los tubos de vidrio tapados en una placa calefactora a $150^{\circ}C$ durante 2 horas. Trascurrido este tiempo y enfriados los tubos de forma natural, se determina la DQO mediante un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo Lambda 300 (Ver fig. 11) previamente calibrado, a una longitud de onda de 600 nm.



Figura 11. Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 300.

3.3.5. Ácidos Grasos Volátiles (AGV) por cromatografía de gases

Para la determinación de los AGV, se centrifugaron 25 ml de muestra. Se tomó el sobrenadante y se filtró mediante un filtro fibra de vidrio de 0,45 μm ; se tomaron 0.75 ml (por duplicado) y se le adiciona 0.6 ml ácido fosfórico (H_3PO_4 al 15%) para acidificar la muestra y 0.15 ml de fenol.

Una vez preparada la dilución en viales de cromatografía, se llevan al cromatógrafo y con ayuda de una jeringuilla Hamilton se introducen 2 μL de la misma en el cromatógrafo, midiendo cuantitativamente las concentraciones de (AGV); ácido Acético, Propiónico, Isobutírico, Butírico, Isovalérico y Valérico.

El cromatógrafo utilizado (Ver figura 12) es de la casa comercial Agilent Technologies modelo 7890 A GC System, con un detector de ionización de llama (FID), columna capilar Nukol (polietilenglicol modificado nitrotereftálico) de 30 m de longitud, diámetro interno de 0,25 mm y grosor de película de 0,25 μm . El puerto de inyección se encuentra a 230 $^{\circ}\text{C}$. El gas portador es Helio, con un caudal de 0.75 ml/min. El equipo proporciona las áreas de los picos para los distintos ácidos.



Figura 12. Cromatógrafo Agilent Tech, utilizado en la medición de los AGV y determinación de la composición del biogás

3.3.6. Nitrógeno (N) total y Fósforo (P) total

Para determinar el N-P total, se realiza la digestión de la muestra en microondas (Ethos), en vaso cerrado con ácido fórmico y agua oxigenada.



Figura 13. Microondas Ethos para la digestión de muestra.

Posteriormente, y tras filtrar el producto de esta digestión se obtiene en la fase líquida los valores de los nutrientes fósforo y nitrógeno como fosfatos (PO_4^{3-}) y nitratos (NO_3^-), respectivamente, en un cromatógrafo de iones (Metrohm Advanced Compact IC).



Figura 14. Determinación de aniones (Cromatógrafo Metrohm Advanced Compact IC).

3.3.7. Amonio (NH_4^+)

Para determinar el Nitrógeno Amoniacal de las muestras tomadas, se utilizó un equipo de destilación automatizada Foss Tecator Kjeltec 2200 Auto Distillation System, donde se recoge el amoniaco sobre ácido bórico. Posteriormente mediante retrovaloración del destilado con ácido sulfúrico se calcula el nitrógeno amoniacal de la muestra en función del volumen de ácido consumido.

3.3.8. Metales pesados por absorción atómica

La determinación de metales por absorción atómica se realizó con el empleo de un equipo de la casa Perkin Elmer modelo 3110 (Ver fig. 15). Previamente es necesario digerir cada muestra, para ello, se utilizó el microondas (Ethos), tomando 0,5 g , agregándole 8 ml HNO_3 + 2 ml H_2O_2 en vasos cerrados.



Figura 15. Equipo empleado para la determinación de metales (Perkin Elmer modelo 3110).

3.3.9. Medición volumen del biogás generado.

La medición del volumen de biogás generado se realizó por diferentes métodos:

En el RC2 y RC3, se emplearon bolsas de muestreo Tedlar de 5 litros de capacidad. El volumen generado se cuantificó mediante un sistema calibrado (bomba, flujómetro y cronómetro). Cronometrando el tiempo de vaciado de las bolsas y conociendo el caudal que pasa por unidad de tiempo, se calcula el volumen generado. Una vez realizadas las mediciones correspondientes a la temperatura y presión del sistema, los resultados se expresan en mL de biogás producido en condiciones normales. (Ver Fig. 16).



Figura 16. Sistema medición Biogás.

La condiciones de este sistema:

- Bomba de succión de gases LABOPORT KNF, incorporada con un manómetro.
- Flujómetro ABB con un caudal de 60 NL/h, en condiciones de 10 KPA /20°C de presión y temperatura.

En el RC1 se empleó un sistema de biogás por desplazamiento de volumen, ya que para producciones de biogás bajas < 200 ml/día, no es recomendable el uso de bolsas Tedlar.

- Sistema de dos botellas unidas por conexión de tuberías de PVC, cuya funcionalidad permite medir el volumen del gas generado (biogás), mediante el desplazamiento del fluido líquido (agua destilada +cloruro sódico+ naranja de metilo + ácido sulfúrico).

3.3.10. Determinación de la Composición del Biogás.

La composición del biogás expresada como porcentaje de Oxígeno (O₂), Nitrógeno (N₂), Metano (CH₄) y Dióxido de Carbono (CO₂), se determinó por dos métodos:

- a) Cromatógrafo de Gases: Las bolsas Tedlar están dotadas de una conexión con válvula y un septum que permite la toma de muestra de gases del interior utilizando una jeringa para gases Hamilton 81381 de 1mL e inyectarla de manera directa al cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7890 A GC System, equipado con una columna capilar Porapacks N y un tamiz molecular y un detector de conductividad térmica (TCD), que había sido previamente calibrado.

- b) **Metanómetro portátil:** Permite determinar la composición del gas directamente. El equipo determina CH₄ y CO₂ mediante absorción de infrarrojos. El O₂ mediante una célula química y con células externa o interna mide las trazas de gases como H₂S (adicionales). Además de medir la presión del sistema (Figura 17).



Figura 17. Sistema medición Biogás Check.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en la etapa experimental del proyecto.

4.1 Caracterización inicial de los sustratos

Las tablas 13 y 14 muestran la composición físico-química de los residuos utilizados.

Tabla 13. Resultados de la caracterización físico-química del purín de vacuno

Parámetros	Purín	
<i>pH</i>	7,8	
<i>DQO (g/L)</i>	59,8 ± 6,3	
<i>Sólidos Totales(g/L)</i>	90,1 ± 24,0	
<i>Sólidos Volátiles (g/L)</i>	39,7 ± 5.6	
<i>C:N</i>	≈18	
<i>Alcalinidad (g/L)</i>	3,50 ± 0,14	
<i>Acidez Volátil (g/L)</i>	1,10 ± 0,15	
<i>N-Amoniacal (g/L)</i>	1,47 ± 3,0	
<i>N-Total (g/L)</i>	2,68 ± 0,09	
<i>P-Total (g/L)</i>	2,57 ± 0,15	
Metales (mg/kg)	Cd	1,4 ± 0,16
	Cu	22,7 ± 2,5
	Ni	no detectado
	Pb	no detectado
	Zn	29,4 ± 2,0
	Hg	no detectado
	Cr	no detectado
	K	3600 ± 316

Tabla 14. Resultados de la caracterización físico-química de los restos de comida

Parámetros	Comida
<i>pH</i>	6.1
<i>DQO (g/L)</i>	358.3 ± 21.0
<i>Sólidos Totales(g/L)</i>	315,7 ± 40
<i>Sólidos Volátiles (g/L)</i>	259,9 ± 37
<i>Carbono total (%) base seca</i>	48.98 ± 0.41
<i>C:N</i>	≈16

Como se puede ver los restos de comida presentan un mayor contenido en materia orgánica expresada como DQO y sólidos volátiles. La relación C:N es importante en la digestión anaerobia, Weiland (2006) establece que si la relación C:N oscila entre 20-30 el proceso transcurre adecuadamente. Bouallagui y col., (2009) sugiere, que un equilibrio entre 22 y 25 es la mejor combinación para el proceso de digestión de restos de frutas y vegetales, mientras Guermoud y col., (2009) y Lee y col (2009) indican que el óptimo podría oscilar entre 20-35 para la degradación de residuos orgánicos, sin embargo la relación C:N óptima varía con el tipo de residuo, por ejemplo Romano y Zhang (2008) encontraron que una relación C:N de 15 era óptima para la digestión anaerobia de zumo de cebolla y lodo. En el caso estudiado en este proyecto la relación C:N de la mezcla fue de 17,6.

4.2 Caracterización del influente

En la tabla 15 se muestra las características del influente de cada reactor para cada THR estudiado.

Los valores de pH oscilan entre 7.9 y 8,3. Lee y col., (2009), demostraron que un pH entre 6.5-8.2 es eficiente en la fase metanogénica para la digestión anaeróbica.

La velocidad de carga orgánica (VCO) para el purín varió entre 1,00 y 1.57 (purín sonicado) y entre 1,83 y 2,50 para la mezcla de purín y residuos de comida.

La DQO del influente (DQO_i) oscila entre 37 y 44.4 para las mezclas y entre 22.1 y 34.4 para el purín.

Tabla 15. Características del influente para cada THR

<i>Reactores</i>	THR (días)	pH	DQO_i (g/kg)	ST_i (g/kg)	SV_i (g/kg)	VCO ($Kg_{DQO}/m^3_{reacto} \cdot día$)
<i>RC1 NS</i>	22	8,05	22.10	35,68	20,65	1,00
<i>RC1 S</i>	22	8,11	34.40	45,65	18,22	1,57
<i>RC2 NS</i>	22	8,23	40.20	41,84	21,87	1,83
	20	7,98	39.70	41,84	24,69	1,98
	18	7,88	44.40	40,75	24,57	2,47
	16	7,96	40.00	37,54	20,54	2,50
<i>RC3 S</i>	22	8,24	42.20	42,80	24,49	1,92
	20	7,95	41.00	53,69	29,24	2,04
	18	8,18	41.70	42,97	24,14	2,32
	16	7,94	37.00	42,46	33,20	2,37

Los sólidos totales iniciales (ST_i) se fijaron para valores de aproximadamente 4% (40 g/kg), sin embargo presentaron oscilaciones debido a la complejidad de los sustratos utilizados.

4.3 Caracterización del digestato

La tabla 16 muestra las características de digestato para cada THR. Se puede comprobar que la relación entre la acidez volátil y la alcalinidad (AV: TAC), está por debajo de 0.3, indicando que el proceso de digestión se mantuvo estable.

Tabla 16. Características del digestato para cada THR

<i>Reactores</i>	THR	AV	TAC	ST _f	SV _f	DQO _f	η _{DQO}
	(días)	(g/L)	(g/L)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(%)
<i>RC1 NS</i>	22	0,25	3,25	30,67	10,16	17.50	21
<i>RC1 S</i>	22	0,24	3,63	37,45	13,11	21.80	39
	22	0,20	4,79	19,8	10,01	16.40	59
<i>RC2</i>	20	0,26	3,01	19,7	9,44	17.40	56
<i>(80/20) NS</i>	18	0,14	2,71	24,6	10,20	15.20	66
	16	0,14	2,23	26,3	11,88	18.10	56
	22	0,17	3,87	21,18	10,73	19.70	53
<i>RC3</i>	20	0,20	2,30	25,75	12,12	20.70	49
<i>(80/20) S</i>	18	0,17	2,45	39,20	11,95	16.30	61
	16	0,17	2,41	23,82	12,03	14.70	61

Con respecto a la sonicación, se puede indicar que en general y en estas condiciones de trabajo, este pre-tratamiento, no mejora la eliminación de materia orgánica ni de sólidos. Sin embargo, el grupo de investigación ha podido comprobar que cuando se lleva a cabo el tratamiento anaerobio del purín bruto y se le ha aplicado un pre-tratamiento con ultrasonidos la eliminación de DQO y SV son más elevadas (con energía de sonicación de 500 kJ/kg ST) (Castrillón y col., 2011).

La tabla 17 muestra las concentración de los ácidos grasos volátiles (AGV) y metales en el digestato para THR = 22 días. Como se puede comprobar el contenido en AGV es bajo, y con la excepción del RC2, el único AGV que fue generado es el ácido acético.

Tabla 17. Características del digestato (AGV y metales)

Parámetros		RC1	RC2	RC3
		22NS	22NS	22S
Ac. Acético (mg/L)		39,95	43	36,18
Ac. Propiónico (mg/L)		nd	72	nd
Ac. Butírico (mg/L)		nd	21	nd
Ac. Isobutírico (mg/L)		nd	25	nd
Ac. Valérico (mg/L)		nd	24	nd
Ac. Isovalérico (mg/L)		nd	38	nd
Metales (mg/kg)	Ni	nd	nd	nd
	Cr	nd	nd	nd
	Cu	4	4	3
	Cd	1	1	1
	Pb	nd	nd	nd
	Zn	8	9	8
	K	838	635	619
	Ca	657	924	817

*nd; no detectado

Los metales pesados mayoritariamente en el digestato son el Zn y Cu, esto se debe a que estos metales aparecen en el pienso con lo que se alimenta a estos animales.

4.4 Producción de metano

4.4.1 Purín diluido (RC1)

En las figuras 18 y 19 se muestra la producción de CH₄ (L_{CH4}/día; L_{CH4}/L_{reactor}·día; L_{CH4}/kg SV_{alimentado}) para el purín diluido, sonicado y sin sonicar; como se puede comprobar hay cierta variabilidad, sin embargo la producción de metano es muy baja, aunque ligeramente superior cuando el purín ha sido sonicado. En el caso de que el pre-tratamiento se llevara a cabo con purín bruto, la producción de biogás se duplicó (Castrillón y col., 2011).

RC1 (100% P)

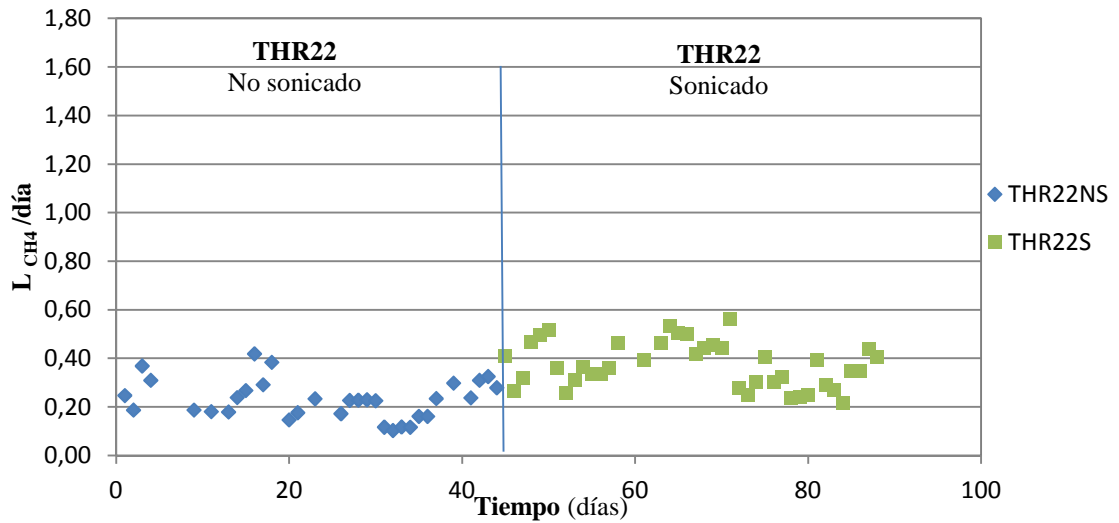


Figura 18. Producción L_{CH_4} /día, para cada THR, ensayo RC1.

La figura 19 muestra la producción específica y la volumétrica de CH_4 en comparación con los SV alimentado.

RC 1 (100P)

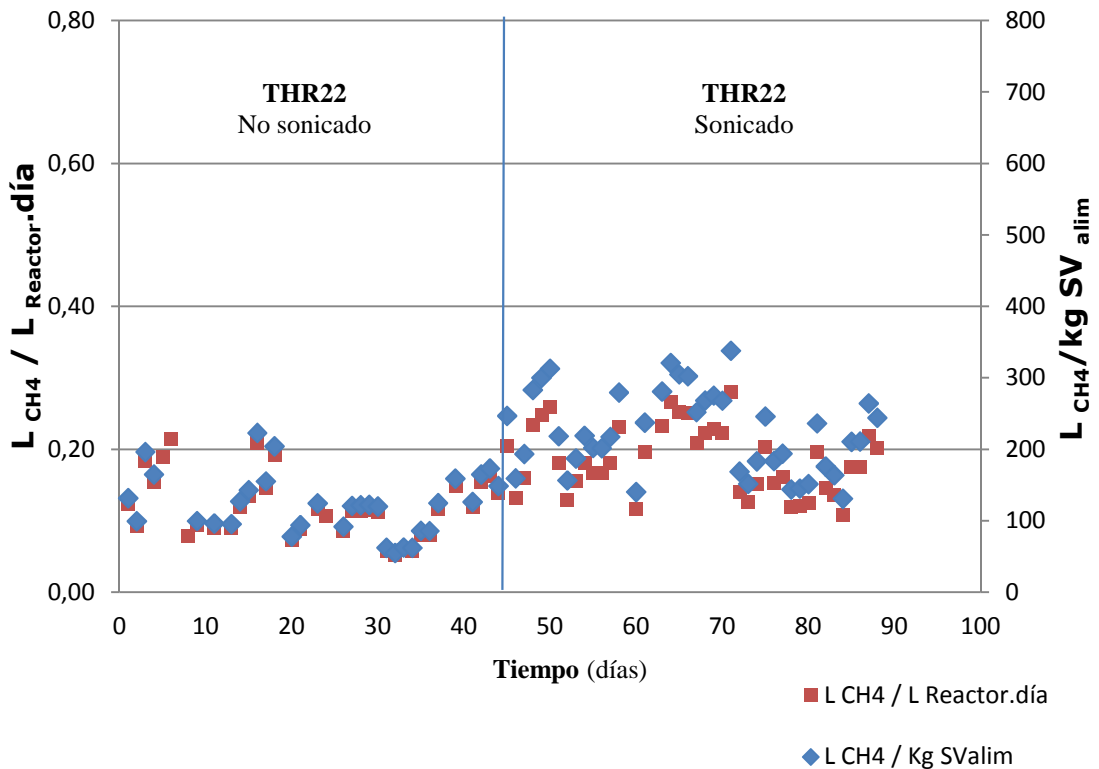


Figura 19. Producción $L_{CH_4}/L_{Reactor}\cdot día$ y $L_{CH_4}/Kg SV_{alim}$ para cada THR, ensayo RC1.

4.4.2 Ensayo de mezclas

Reactor RC2 (purín no sonificado)

Las figuras 20 y 21 muestran la cantidad de metano generado por día y el porcentaje de este (en % volumen) en el biogás. El porcentaje de metano disminuye a medida que disminuye el THR. Para un THR 16 días oscila en valores en torno al 60 % en volumen.

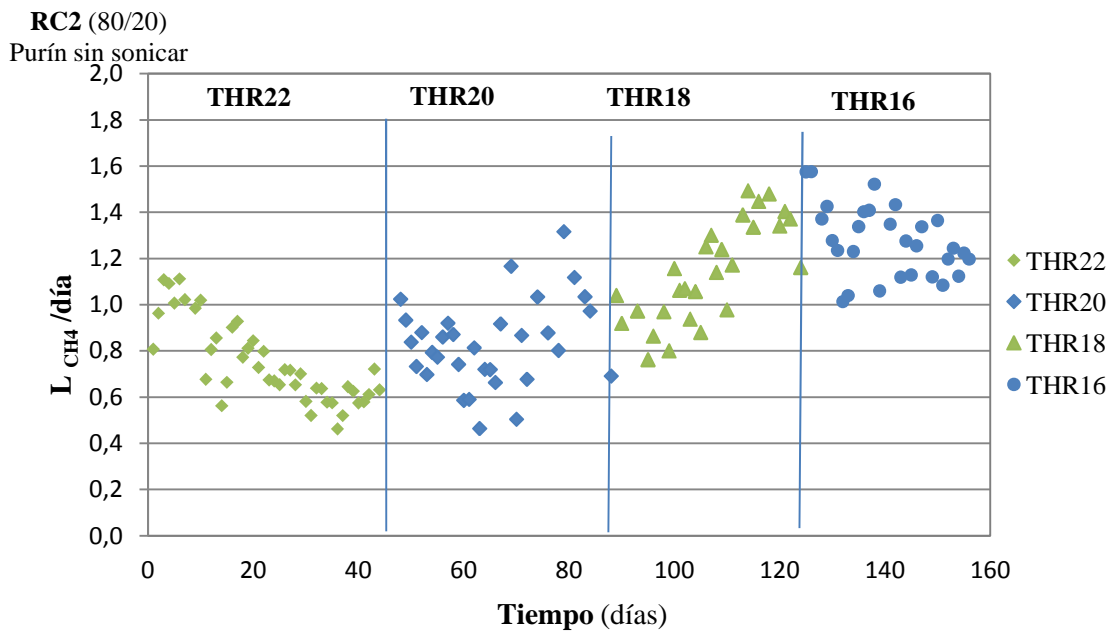


Figura 20. Producción $L_{CH_4}/\text{día}$, para cada THR, ensayo RC2.

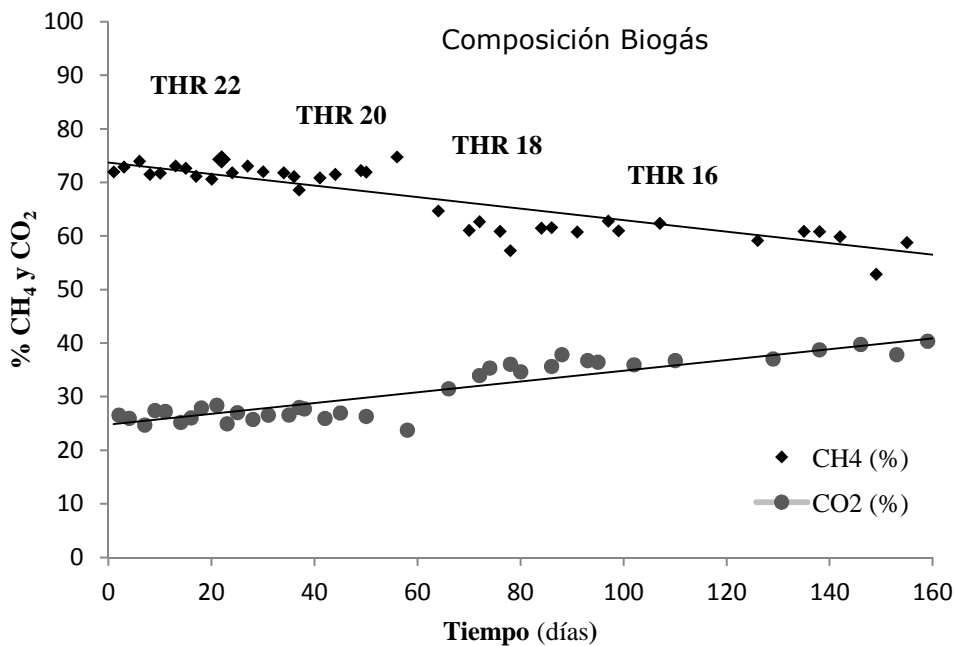


Figura 21. Tendencia del % de CH₄ y CO₂ por día, según cambio de THR, ensayo RC2.

La figura 22 muestra la producción específica de CH₄ por kg de SV alimentado, y la producción volumétrica. Con la introducción de residuos de comida se aumenta considerablemente la producción de metano (THR 22 días). Al disminuir el THR aumenta la producción específica y volumétrica del metano generado.

RC 2 (80/20)

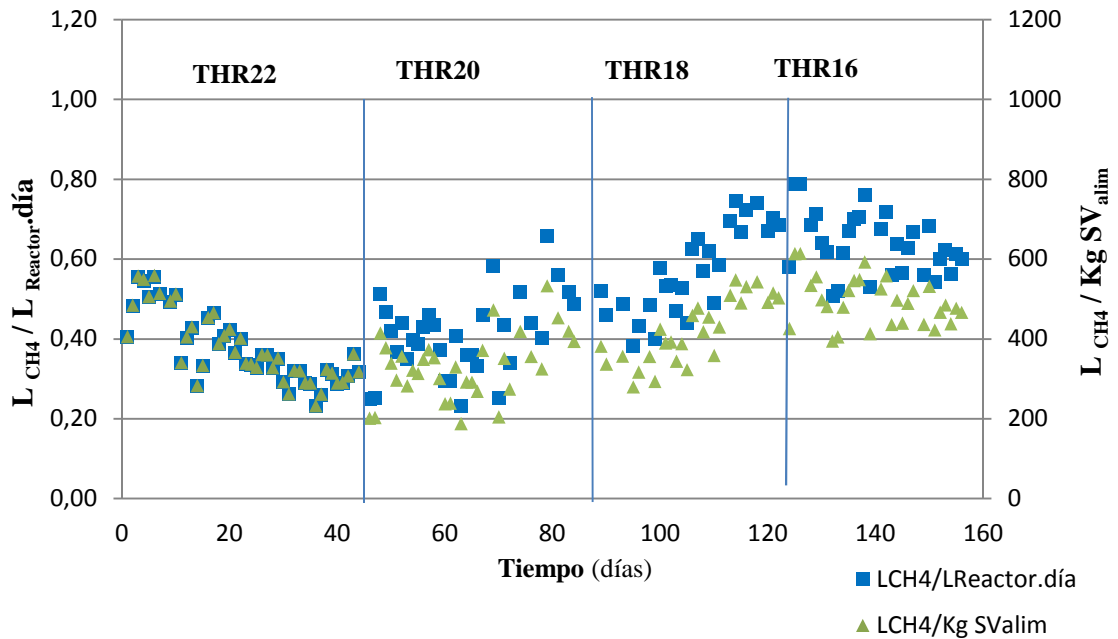


Figura 22. Producción $L_{CH_4}/L_{Reactor}\cdot día$ y $L_{CH_4}/Kg SV_{alim}$, para cada THR, ensayo RC2.

Reactor RC3 (purín sonicado)

Las figuras 23 y 24 muestran la cantidad de metano generado por día y el porcentaje de este (en % volumen) en el biogás. El porcentaje de metano disminuye a medida que disminuye el THR, siendo el valor medio de aproximadamente 60% en volumen, para un THR de 16 días. Sin embargo la producción volumétrica de CH₄ aumenta al disminuir el THR.

RC3 (80/20)
Purín sonicado

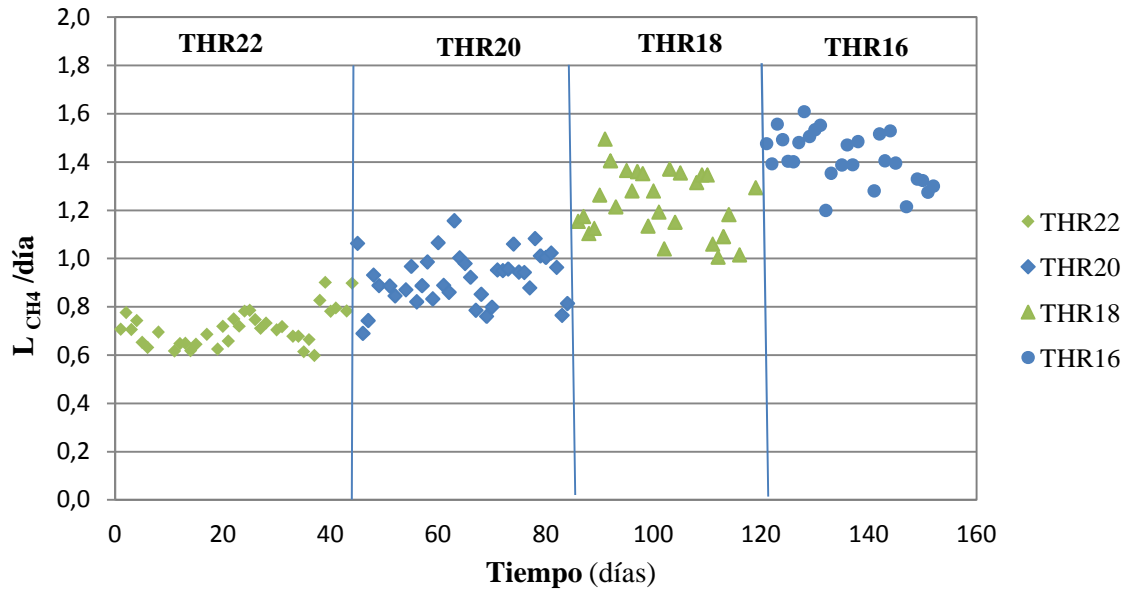


Figura 23. Producción $L_{CH_4}/día$, para cada THR, ensayo RC3

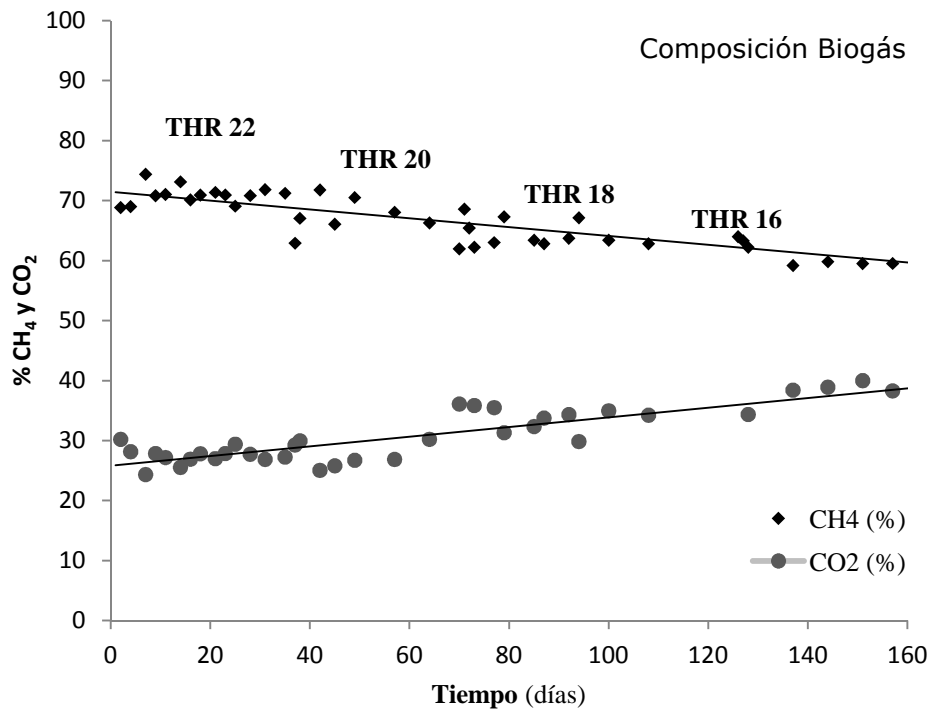


Figura 24. Tendencia del % de CH_4 y CO_2 por día, según cambio de THR, ensayo RC3.

En la figura 25 se representa la evolución de la producción específica y volumétrica de metano para cada THR estudiado.

RC 3 (80/20)

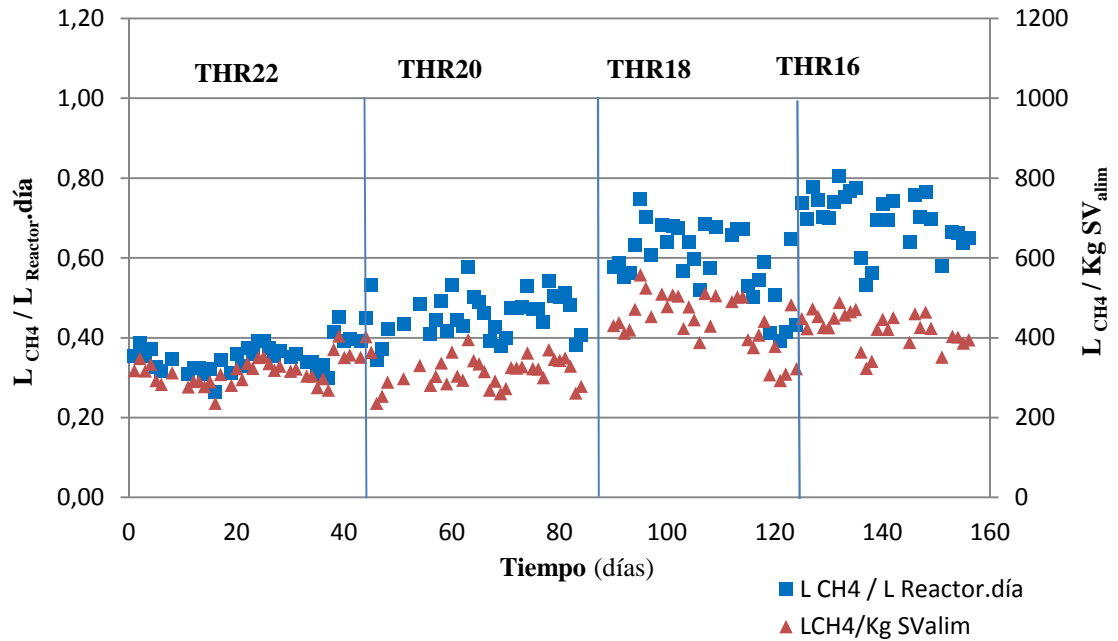


Figura 25. Producción $L_{CH_4}/L_{Reactor}\cdot día$ y $L_{CH_4}/Kg SV_{alim}$ para cada THR, ensayo RC3.

4.5 Comparación de resultados

La adición de residuos de comida representa un aumento de la producción específica de metano (PEM, $L_{CH_4}/kgSV_{alim}$), aumentando este parámetro con respecto a la muestra no sonicada en 67%.

La producción volumétrica de metano (PVM), para el caso anterior aumentó en 68%. Bouallagui y col., (2009), indica que la co-digestión de restos de comida con lixiviados de matadero, puede aumentar la producción de biogás hasta un 52%. Mientras que Hernández-Berriel y col (2008), estudió la producción de biogás de residuos domésticos con una producción volumétrica de un 70% en metano.

El tratamiento con ultrasonidos en las mezclas estudiadas y en esas condiciones de trabajo, en general no genera más metano.

Tabla 18. Biogás y metano generado

<i>Reactores</i>	THR (días)	PVM ($L_{CH_4}/L_{react} \cdot día$)	PEM ($L_{CH_4}/kgSV_{atm}$)
<i>RC1 NS</i>	22	0,12	123
<i>RC1 S</i>	22	0,19	223
	22	0,37	376
<i>RC2</i>	20	0,41	331
	18	0,57	419
	16	0,64	496
	22	0,35	318
<i>RC3</i>	20	0,46	314
	18	0,59	441
	16	0,70	424

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 5: ONCLUSIONES

1. La digestión anaerobia de los residuos ganaderos (contenido en sólidos totales en torno al 4%) generan producciones de biogás bajas. En la bibliografía el pre-tratamiento de residuos ganaderos con ultrasonidos llega a duplicar (incremento del 100%), la producción de biogás. En estos ensayos, solo se ha producido una mejora del 45%. Esto se debe a que la energía específica utilizada (7500 kJ/kg ST) es excesiva y se produce un efecto desfavorable.
2. La co-digestión de estos con residuos de comida en proporción 80/20 en peso y con el mismo contenido en sólidos (4%), mejora la producción específica en un 67% (sin pre-tratar).
3. El efecto del pre-tratamiento con ultrasonidos en la co-digestión de mezclas es prácticamente nulo. Además, supone un gasto que no es recuperado en otras formas de energía (metano)
4. La eficiencia de eliminación de la materia orgánica en co-digestión se mantuvo entre 50 y 66 %, mientras que para la digestión de los residuos ganaderos el rendimiento ha sido menor en torno a un 40%.
5. De todos los ensayos realizados, el reactor 2 (80/20 no sonicado) con el tiempo hidráulico de retención de 16 días, presentó la mayor producción de específica de metano, con un valor en torno a 500 $L_{CH_4}/kgSV_{alim}$.

Como sugerencias para futuros ensayos, se destacan las siguientes:

- Realizar nuevos ensayos usando las mismas mezclas utilizadas en el presente trabajo, con energía específica de sonicación menor, para buscar las condiciones óptimas de pre-tratamiento que produzcan una mayor biodegradabilidad.
- Realizar co-digestiones con diferente proporción de mezcla y sólidos totales finales y de esta manera valorar el óptimo de sinergia entre estos y otro residuos, mediante el uso de un reactor CSTR, en rango mesofílico.
- Continuar reduciendo el tiempo hidráulico de residencia (16 no tiene que ser el mejor).

- Realizar nuevos ensayos en rango termofílico repitiendo las mezclas, para poder hallar aquella que presenten mejor eficiencia y rendimiento, debido a que por naturaleza en este rango de temperatura, los volúmenes generados de biogás son mayores que en rango mesofílico.
- Ensayar la co-digestión con otros tipos de residuos (por ejemplo: residuos de poda, residuo de calla de azúcar, glicerina, entre otros).
- Realizar análisis estadísticos a cada grupo de datos obtenido, de manera de poder observar tendencias y diferencias significativas, aunque aparentemente no existan. En el presente trabajo, el tratamiento estadístico de los datos no fue posible por cuestiones de tiempo.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- Agdag, N., Sponza, T., 2007. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. *J. Hazard. Materials* 140, 75-85.
- Ahn, H., Smith, M., Kondrad, S., White, W., 2009. Valuation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass–animal manure mixtures *Appl. Biochem. Biotechnol* 160, 965-975.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B., 2000. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Bioresour. Technology* 63(3), 363-372.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B., 2003. Applications of the anaerobic digestion process. *Biochemical Eng. Bioresour. Technology* 82(3), 1-33.
- Angelidaki, I., Chen, X., Cui, J., Kaparaju, P., Ellegaard, L., 2006. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: start-up procedure for continuously stirred tank reactor. *Water* 40, 2621-2628.
- APHA, AWWA, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA
- Álvarez, J., Otero, L., Lema, J., 2010. A methodology for optimizing feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresour. Technology* 101, 1153-1158
- Andersson, M., 1995. Ammonia volatilization from cow and pig manure. Report 99. Dept. of Agricultural Biosystems and Technology, SLU Alnarp. 42.
- Behera, S., Park, J., Kim, K., Park H., 2010. Methane production from food waste leachate in laboratory-scale simulated landfill *Waste Manage* 30, 1502-1508.
- Bernier, R., Botolameolli, G., 2000. Diagnostico de la fertilidad del suelo. Centro Regional de Investigación REMEHUE, Instituto de Investigaciones Agropecuarias INIA. ISSN 0717-4810.
- Bouallagui, H., Cheikh, R., Marouani, L., Hamdi, M., 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in tubular digester. *Bioresour. Technology* 86, 85-89.

- Bouallagui, H., Rachdi, B., Gannoun, H., Hamdi, M., 2009. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. *Biodegradation* 20, 401-409.
- Castillo, M., Cristancho, E., Arellano, A., 2006. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes. *Waste Manage* 26, 546-556.
- Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., Pavan, P., 2010. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresour. Technology* 101, 545-550.
- Castrillón, L., Fernández, Y., Ormaechea, P., Marañón, E., 2011. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. *Bioresour. Technology* 102 (17), 7845–7849
- Cesaro, A., Naddeo, V., Amodio, V., Belgiorno, V., 2012. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (3), 596–600.
- Charles, W., Walker, L., Cord-Ruwisch, R., 2009. Effect of pre-aeration and inoculums on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresour. Technology* 100, 2329-2335.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. 2007. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Department of Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-7625, USA.
- Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (UNFCCC). Protocolo de Kyoto, 1997. 68. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>
- Coombs, J. 1990. The present and future of anaerobic digestion, en *Anaerobic digestion: a waste treatment technology*. Editado por Wheatley, A. *Critical reports on applied chemistry* 31, 93-138.
- Cuetos, J., Gómez, X., Otero, M., Moran, A., 2008. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochem. Eng. J.* 40, 99-106.
- Degremont, Manual Técnico del Agua, 1978.

- Dhar. BR., Nakla. G., Ray. MB., 2012. Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge. *Waste Management* 32, 542-549
- Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G., 2012. Viability of ultrasonication of food waste for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2960-2964.
- Elbeshbishy, E., Aldin, S., Hafez, H., Nakhla, G., 2011. Impact of ultrasonication of hog manure on anaerobic digestability. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 164-171
- European Union. 2011. A strategy for competitive, sustainable and secure energy. Luxembourg. http://ec.europa.eu/energy/publications/doc/2011_energy2020_en.pdf
- Fang, C., O-Thong, S., Boe, K., Angelidaki, I., 2011. Comparison of UASB and EGSB reactors performance, for treatment of raw and deoiled palm oil mill effluent (POME). *J. Hazard. Mat.* 189 (1-2), 229-234.
- Fernández, J., Pérez, M., Romero, L.I., 2008. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Bioresour. Technol.* 99, 6075-6080.
- Ferrer, I., Garfí, M., Uggetti, E., Ferrer-Martí, L., Calderon, A., Velo, E., 2011. Biogas production in low-cost household digesters at the Peruvian Andes. *Biomass Bioenergy* 35, 1668-1674.
- Fezzani, B., Cheikh, R.B., 2010. Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. *Bioresour. Technology* 101, 1628-1634.
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L., Sales D., 2007. Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: focusing on the inoculum sources *Bioresour. Technology* 98, 3195-3203
- Fountoulakis, M.S., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T., 2008. Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. *Biomass Bioenergy* 32, 155-161.
- Gallert, C., Bauer, S., Winter, J., 1998. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Appl. Microbiol. Biotechnol* 50, 495-501.

- García, A., Flores, L., 2003. Efecto de la contaminación edáfica. Comunicación presentada en el XV Congreso Español de Toxicología. Valencia. 22-25.
- Gómez, X., Cuetos, J., Cara, J., Moran, A., García, A., 2006. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate *Renew. Energy* 31, 2017-2024.
- Guermond, N., Ouaginia, F., Avdelmalek, F., Taleb, F., Addou, A., 2009. Municipal solid waste in Mostagnem city (Western Algeria). *Waste Manage.* 29, 896-902.
- Hernández-Berriel, M.C., Benavides, L.M., Perez, D.J.G., Delgado, O.B., 2008. The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (Mexico). *Waste Manage.* 28, 14–20.
- Hernández, M., González, A., Rojas, F., Asomoza, M., Solís, S., Lara, V., Salgado, M., Portillo, R., Petranovskii, V., 2005. Adsorción de hidrocarburos clorados en sustratos con microporos. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21,183-191.
- Huber, H., Thomm, M., Konig, H., Thies, G., Stetter, K.O., 1982. *Methanococeus thermolithotrophicus*, a novel thermophilic lithotrophic methanogen. *Arch. Microbiol.* 132, 47-50.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007. Agriculture. In: Metz, B., Davidson, O.R., Bosch, P.R. (Eds.), *Climate Change 2007: Mitigation, Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom/New York, USA.
- Jayasinghe, P., Hettiaratchi, J., Mehrotra, A., Kumar S., 2011. Effect of enzyme additions on methane production and lignin degradation of landfilled sample of municipal solid waste *Bioresour. Technology* 102, 4633-4637.
- Jeong, E., Kim, H., Nam, J., Shin, H., 2010. Enhancement of bioenergy production and effluent quality by integrating optimized acidification with submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresour. Technology* 101, 1873 - 2976.
- Jingura, M., Matengaifa, R., 2009. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. *Renew. Sust. Energy Rev.* 13, 1116 - 1120.
- J.P.Jain, 2004. *Comprehensive objective biology* 2a ed. New Dheli: Golden Bells, 1247.

- Karagiannidis, A., Perkoulidis, G., 2009. A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresour. Technology* 100, 2355-2360.
- Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F., Sharma, V.K., 2002. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Conserv. Manage* 43, 63-75.
- Lata, K., Rajeshwari, K.V., Pant, D.C., Kishore, V.V.N., 2002. Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of tea and vegetable market wastes. *W. J. Microbiol. Biotechnol* 18, 589-592.
- Lee, D.H., Behera, S.K., Kim, J., Park, H.S., 2009. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. *Waste Manage.* 29, 876-882.
- Lei, Z., Chen J., Zhang Z., Sugiura, N., 2010. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: effect of phosphate supplementation *Bioresour. Technology* 101, 4343-4348.
- Lo, M., Kurniawan, T., Sillanpaa, M., Pai, T., Chiang, C., Chao, K., Liu, M., Chuang, S., 2010. Modeling biogas production from organic fraction of MSW co-digested with MSWI ashes in anaerobic bioreactors *Bioresour. Technology* 101, 6329-6335.
- Luste, S., Luostarinen, S., 2011. Enhanced methane production from ultrasound pre-treated and hygienized dairy cattle slurry *Waste Management* 31, 2174-2179.
- Mackie, R., Stroot, P., Varel, V., 1998. Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste. *Journal of Animal Science* 76, 1331-1342.
- Marañón, E., Castrillón, L., Fernández, J., Fernández, Y., González, A., Rodríguez, J., 2009. Caracterización de la fracción resto de los residuos urbanos de Asturias y valoración de alternativas de gestión de los residuos. University de Oviedo, Gijón
- Marañón, E., Castrillón, L., Fernández, J., Fernández, Y., Peláez, A., Sánchez, J., 2006. Anaerobic Mesophilic Treatment of Cattle Manure in a UASB Reactor with Prior Pasteurisation. University de Oviedo, Gijón.
- Marañón, E., Castrillón, L., Vázquez, I, Sastre, H., 2001. The influence of Hydraulic Residence Time on the treatment of cattle manure in UASB reactors. *Waste Management & Research* 19, 436-441.

- Marañón, E., Sastre, H., Castrillón, L., González, J., Pertierra, J., Berrueta, J., 1998. Generación de residuos de ganadería vacuna (purines) en Asturias, Problemática y Tratamiento. Universidad de Oviedo, 56-59.
- Martín, L., Colturato, L., Font, X., Vicent T., 2010. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with FOG waste from a sewage treatment plant: recovering a wasted methane potential and enhancing the biogas yield *Waste Manage* 30, 1854-1859.
- Metcalf y Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment And Reuse*. McGraw-Hill. 4ta ed. EUA.
- Middlebrooks, J.; Middlebrooks, H.; Reynolds, H.; Watters, Z.; Reed, C., George, B., 1982. *Wastewater stabilization lagoon design, performance and upgrading*. Macmillan Pub. Co., Nueva York.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2011. Avance de la estimación de emisiones GEI 2010. Madrid, Unidad de Información Ambiental. <http://www.magrama.gob.es>
- Mount, G., Rumburg, B., Havig, J., Lamb, B., Westberg, H., Yonge, D., Johnson, K., Kincaid, R., 2002. Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet. *Atmospheric Environment* 36, 1799-1810.
- Mumme, J., Linke, B., Tölle R., 2010. Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor *Bioresour. Technology* 101, 592-599.
- Park, C., Lee, C., Kim, S., Chen, Y., Chase, H.A., 2005. Upgrading of anaerobic digestion by incorporating two different hydrolysis processes. *J. Biosci. Bioeng.* 100, 164-167.
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gómez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical reviews in environmental control* 21, 411-490.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B., 2004. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves *Renew. Energy* 29, 1811-1823.
- Riano, B., Molinuevo, B., Garcia-Gonzalez M., 2011. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater *Bioresour. Technology* 102, 41-4136.
- Río, M., Franco, A., Abad, E., Roca, E., 2011. A risk-based decision tool for the management of organic waste in agriculture and farming activities (FARMERS). *Journal of Hazardous Materials* 185, 792-800.

- Rodríguez, C., 2002. Residuos Ganaderos. Introducción a la Producción Animal. FAV, UNRC. http://www.produccion-animal.com.ar/sustentabilidad/05-residuos_ganaderos.pdf
- Romano, R.T., Zhang, R.H., 2008. Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor. *Bioresource Technology* 99, 631-637.
- Rumburg, B., Neger, M., Mount, G., Yonge, D., Filipy, J., Swain, J., Kincaid, R., Johnson, K., 2004. Liquid and atmospheric ammonia concentrations from a dairy lagoon during an aeration experiment. *Atmospheric Environment* 38, 1523-1533
- Sánchez, M., 2008. Assessment of the stability of livestock farm wastes treated by anaerobic digestion *International Biodeterioration & Biodegradation* 62, 421-426.
- Sede de la FAO, 2011. Reunión Ministerial de Emergencia sobre el Cuerno de Africa. Roma. <http://www.fao.org/crisis/horn-africa/emergency-meeting-aug-2011/es/>
- Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ledakowicz, S., 2003. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes *Adv. Environ. Res.* 7, 609-616.
- Tamminga, S., 1992. Nutrition management of dairy cows as a contribution to pollution control. *Journal of Dairy Science* 75, 345-357.
- Troschinetz, A.M., Mihelcic, J.R., 2009. Sustainable recycling of municipal solidwaste in developing countries. *Waste Manage*, 29, 915-923.
- Urdániz, J. M., 2006. Caracterización de purines producidos en explotaciones de vacuno leche. Navarra: I.T.G.
- Vogt, G., Liu, H. Kennedy K., Vogt, H., Holbein, B., 2002. Super blue box recycling (SUBBOR) enhanced two-stage anaerobic digestion process for recycling municipal solid waste: laboratory pilot studies *Bioresour. Technology* 85, 291-299.
- Walker, M., Banks, C., Heaven S., 2009. Two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste using a rotating drum mesh filter bioreactor and anaerobic filter *Bioresour. Technology* 100, 4121-4126.
- Walter, I ., Martínez, F., Cala, V., 2006. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environ. Pollut.* 139, 507-514.

- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technology* 99, 7928-7940.
- Weiland, P., 2006. State of the art of solid-state digestion—recent developments. In: Rohstoffe, F.N. (Ed.), *Solid-State Digestion—State of the Art and Further R&D Requirements*, *Gulzower Fachgespräche* 24, 22-38.
- Wissenschaftlicher Beirat Globale Umweltveränderungen. 2009. *Climate change: Why 2°C?* Berlin. ISBN 3-936191-33-6.
- Xing, W., Ngo, H.H., Guo, W., Wu, Z., Nguyen, T.T., Cullum, P., Listowski, A., Yang, N., 2010. Enhancement of the performance of anaerobic fluidized bed bioreactors (AFBBRs) by a new starch based flocculant. *Separat. Purif. Technology* 72, 140-146.
- Yang, S.T., Okos, M.R., 1987. Kinetic study and mathematical modeling of methanogenesis of acetate using pure cultures of methanogens. *Biotechnol. Bioeng.* 30, 661–667.
- Zhang, L., Lee, Y.W., Jahng, D., 2011. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. *Bioresour. Technol* 102, 5048-5059.
- Zhu, B., Gikas, P., Zhang, R., Lord, J., Jenkins, B., Li, X., 2009. Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor. *Bioresour. Technology* 100, 1122-1129.

ANEXOS

Anexo 1. Balance energético producción biogás.

		E. Producida kJ/kg ST	E. consumida kJ/kg ST	E. Neta kJ/kg ST	Beneficio Sonicación kJ/kg ST
R10	THR22 S	5036	11557	-6521	
100/0/0	THR22	4778	0	4778	-11299

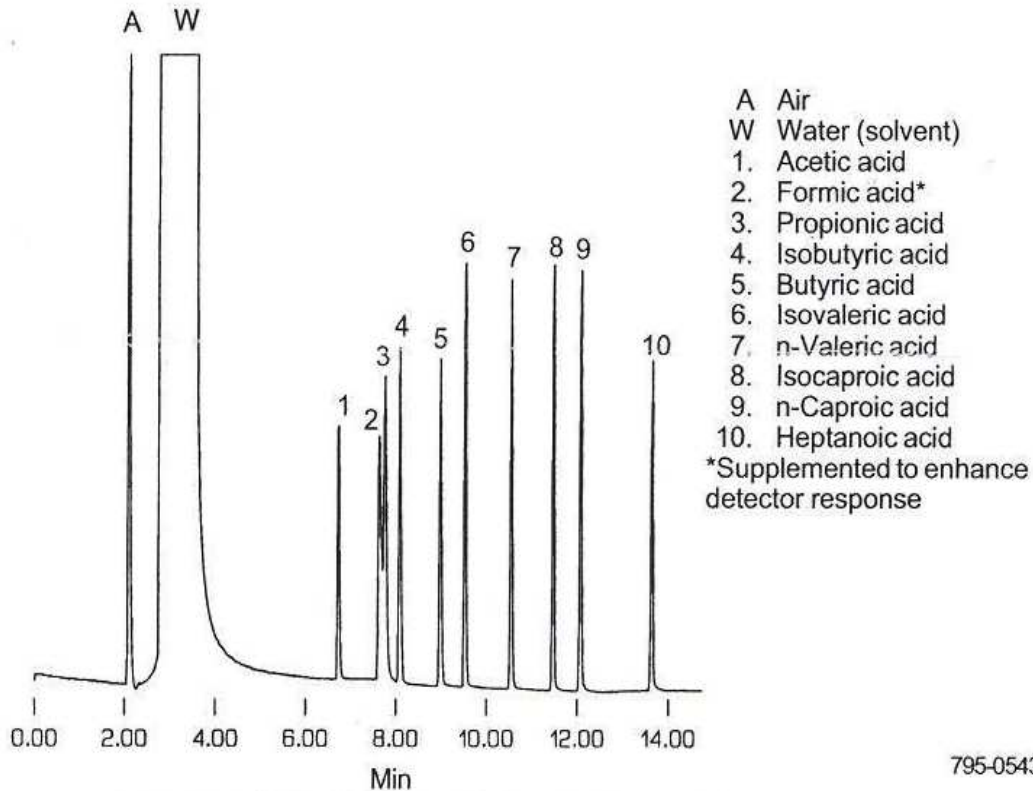
		E. Producida kJ/kg ST	E. consumida kJ/kg ST	E. Neta kJ/kg ST	Beneficio Sonicación kJ/kg ST
R6	THR22	6854		6854	
80/20	THR20	10268		10268	
	THR18	12752		12752	
R11	THR22	9099	6982	2117	-4738
80S/20	THR20	7207	5588	1619	-8648
	THR18	8180	6982	1198	-11554

Anexo 2. Cromatograma patrón guía AGV, empleado por el fabricante.

Volatile Acid Standard Mix

Catalog No. 46975-U

This mixture contains the following C1-C7 acids at 10mM each in deionized water:

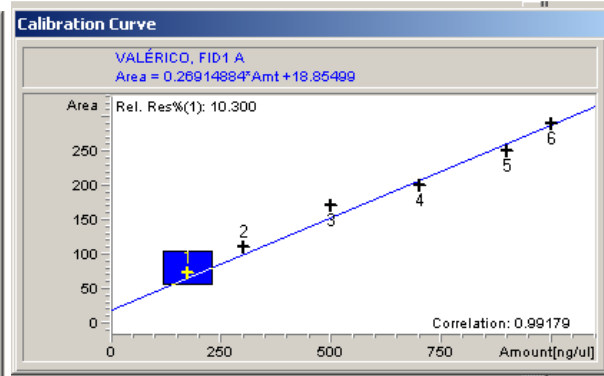
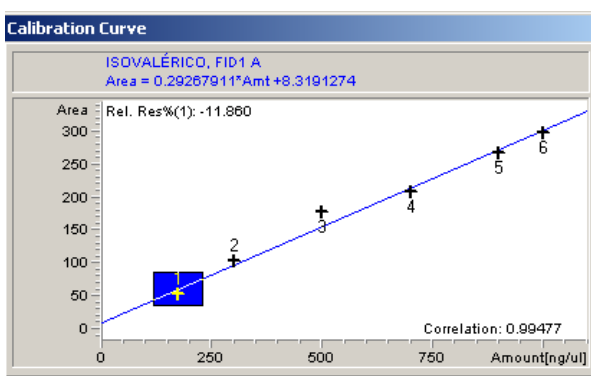
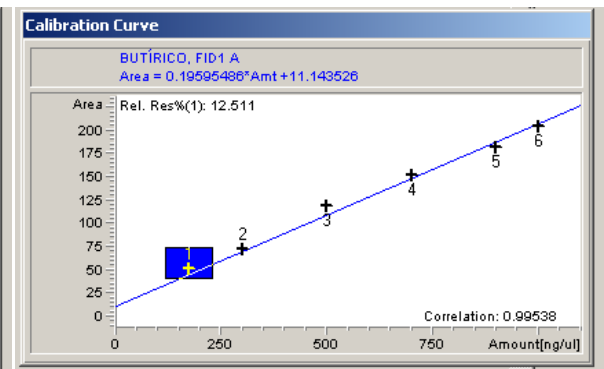
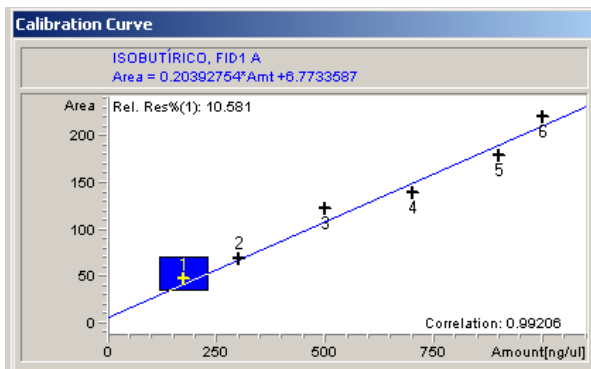
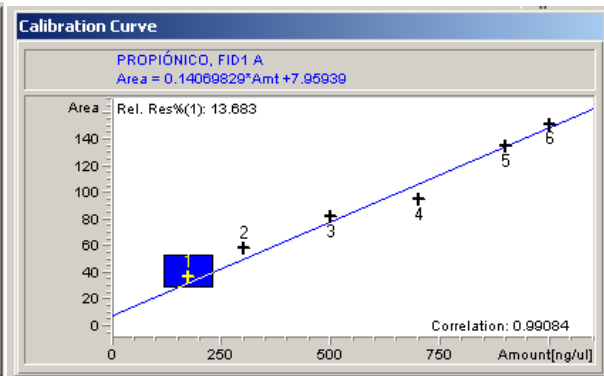
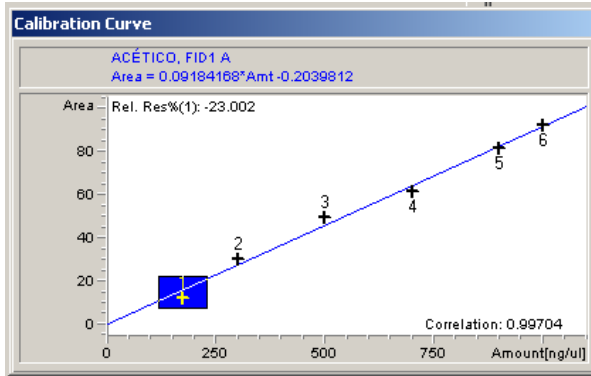


Column: **NUKOL™, 30m x 0.25mm ID, 0.25µm phase**
Cat. No.: **24107**
Oven: 100°C to 200°C at 8°C/min
Carrier: helium, 0.75mL/min
(7mL/min auxiliary gas, 15mL/min reference gas, both helium)
Det.: TCD, 230°C
Inj.: 4µL Cat. No. 4-6975 plus 0.4µL 1% formic acid, split (10:1), 230°C

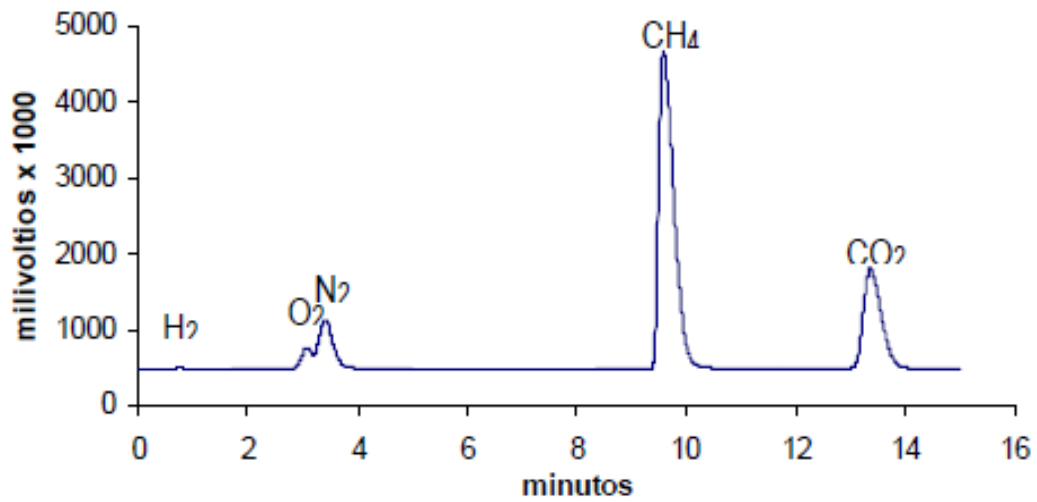
T795148A
©1997 Sigma-Aldrich Co.

SUPELCO
Bellefonte, PA

Anexo 3. Curva de calibrado AGV.



Anexo 4. Cromatograma composición biogás.



Anexo 5. Sistema de operación del Biogás Check

