



# **Informe de potencial de producción de biocombustible gaseoso mediante codigestión de algas con otros cosustratos del sector.**

**Fecha: Noviembre 2021**

## Contenido

1. Introducción .....	3
2. Objetivo .....	4
3. Selección y caracterización de los cosustratos .....	4
3.1. Identificación .....	4
3.2. Caracterización fisicoquímica.....	5
4. Ensayo de potencial metanogénico.....	6
5. Conclusiones .....	9
6. Anexo 1: Metodología.....	10
6.1. Caracterización fisicoquímica.....	10
6.2. Potencial metanogénico y biodegradabilidad.....	10
7. Bibliografía.....	12

## 1. Introducción

el proyecto "VALORALGAE: Cerrando la cadena de valor en la acuicultura marina a través de la valorización energética de las algas de arribazón" persigue promover la **sostenibilidad del sector acuícola marítimo** a través de la implantación de un proceso innovador de **valorización de algas de arribazón** mediante su transformación en biocombustibles que posibiliten la obtención de energía renovable. Las opciones de valorización seleccionadas son: transformación en un combustible renovable gaseoso (biogás) a través de digestión anaerobia, y el aprovechamiento de las algas como combustible sólido (pellets). Ambos combustibles permitirán la generación de energía renovable de emisiones neutras

El proceso de digestión anaerobia permite la obtención de biogás el cual puede ser usado como combustible. Sin embargo, en la digestión anaerobia de sustratos con bajo contenido de sólidos, o que presenten ciertas limitaciones de nutrientes en el proceso, a menudo se producen bajos volúmenes de biogás. El contenido de sólidos y el balance de nutrientes pueden ser mejorados a través de la codigestión con otras sustancias orgánicas tales como la fracción orgánica de residuos sólidos municipales, residuos de alimentos, residuos agrícolas y cultivos energéticos<sup>1</sup>.

El proceso de codigestión consiste en la digestión anaerobia simultánea de múltiples residuos orgánicos, con características complementarias. Algunos de los beneficios del proceso de codigestión son los siguientes<sup>2</sup>:

- aumento de la producción de biogás,
- dilución de compuestos potencialmente tóxicos,
- mejoramiento del equilibrio de nutrientes,
- efecto sinérgico de los microorganismos,
- incremento de la carga de materia orgánica biodegradable,
- niveles más favorables de humedad, de alcalinidad y de la relación carbono/nitrógeno en el alimento del digestor.

La selección de los cosustratos dependerá, entre otros factores, de las necesidades que se hayan identificado, como por ejemplo, adecuar el ratio C/N, y de su disponibilidad en las inmediaciones de la planta de digestión anaerobia.

En este caso, dentro del ámbito del sector pesquero, algunos de los cosustratos que podrían ser elegidos para llevar a cabo este estudio son los desperdicios de pescado, caracterizados como:

- Visceras de pescado: formado principalmente por agallas, huevos o hígado
- Descartes de pescado: formado por piezas dañadas o en mal estado. En este caso, se incluyó pescado azul y blanco, y cefalópodo.

Hay que tener en cuenta que los cosustratos seleccionados son representativos de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano (SANDACH) como vísceras, aletas, raspas, cabezas... Todos ellos conforman los residuos del pescado que se deben gestionar y regular para garantizar que no se generen riesgos para la salud humana, animal o el medioambiente.

Tradicionalmente, este tipo de residuos son utilizados para la elaboración de harinas y aceite de pescado. Sin embargo, en los últimos años y, cada vez con una mayor

intensidad, la obtención de productos derivados del pescado cobra una importancia nutricional.

## 2. Objetivo

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento del proceso de digestión anaerobia de algas de arribazón a través del proceso de codigestión. Se analizarán diversas mezclas de algas de arribazón (*Ulva lactuca*) recogidas en la playa de A Barra, con residuos como las vísceras y descartes de pescado.

4

## 3. Selección y caracterización de los cosustratos

### 3.1. Identificación

Los co-sustratos elegidos para llevar a cabo este estudio han sido los desperdicios de pescado, caracterizados como:

- Vísceras de pescado: formado principalmente por agallas, huevos o hígado
- Descartes de pescado: formado por piezas dañadas o en mal estado. En este caso, se incluyó pescado azul, pescado blanco, y cefalópodo.

En la **Figura 1** se muestran las imágenes de los cosustratos empleados.



**Figura 1.** Imágenes de los cosustratos empleados. Derecha: vísceras e izquierda: descartes

Estos cosustratos reflejan a materias primas que puedan ser empleados en el proceso de digestión anaerobia: Cualquier tipo de pescado, entero (mortandades o peces no destinados a consumo) o partes (restos de evisceración, pieles, espinas).

Teniendo en cuenta la normativa SANDACH para su uso como sustrato de la digestión anaerobia los residuos de pescado deben ser higienizados y triturados para reducir el tamaño de partícula (< 12 mm). Por este motivo, ambas muestras se sometieron a un

proceso térmico a 70 °C durante 1 h acompañado de una trituración, en un procesador alimentario (Thermomix TM21) que está equipado con cuchillas para picar y triturar.

### 3.2. Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los cosustratos se realizó de manera análoga a como se hizo la caracterización de las algas en el informe de “Potencial de producción de biocombustible”, evaluando el contenido en materia orgánica y sólidos.

La concentración de sólidos ha sido expresada en unidades de porcentaje de sólidos totales (ST) y volátiles (SV) en base húmeda, también se ha determinado el ratio SV/ST y la humedad.

**Tabla 1.** Resultados de los residuos de pescado y *Ulva lactuca*

Nombre	ST (%)	SV (%)	Ratio (SV/ST)	Humedad (%)
Vísceras	49,1 ± 0,5	45,8 ± 0,5	0,93	50,9 ± 0,5
Descartes	26,2 ± 0,2	22,9 ± 0,1	0,87	73,8 ± 0,2
<i>Ulva lactuca</i>	9,9 ± 0,2	6,5 ± 0	0,66	90,1 ± 0,2

Puede observarse que, en el caso de las vísceras, el contenido en sólidos volátiles es mayor que en el de los descartes, y en ambos casos, mayor que el de la *Ulva lactuca*.

El ratio SV/ST cercano a la unidad indica un contenido muy bajo en compuestos inorgánicos. Este ratio se emplea como una aproximación al contenido en materia orgánica de la muestra y, por lo tanto, a una posible mayor biodegradabilidad por unidad de masa. En este caso, se observa que los descartes de pescado presentan un ratio SV/ST ligeramente inferior a las vísceras, y ambos casos, mayor que el de *Ulva lactuca*.

La humedad es un reflejo del contenido en agua, obteniéndose el máximo valor en la muestra de *Ulva lactuca* y el más bajo en el de vísceras.

El contenido de materia orgánica se estableció a partir de la determinación de la demanda química de oxígeno, (DQO), que determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Los datos de DQO, se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Resultados de contenido en materia orgánica y nitrógeno.

Muestra	DQO total (gO <sub>2</sub> /kg)	Ratio DQO/SV
Vísceras	1.631,3 ± 29,2	3,56
Descartes	308,8 ± 5,7	1,35
<i>Ulva lactuca</i>	134,2 ± 36,4	1,71

Puede observarse en la Tabla 2 que los valores obtenidos con respecto al contenido de materia orgánica oxidable por unidad de masa son análogos a los de los sólidos volátiles

de la Tabla 1 de forma que un mayor contenido de SV da lugar a contenidos de DQO más elevado.

En cuanto al ratio DQO/SV, los valores son variables, ya que dependen de la naturaleza del sustrato, como es el caso de la materia grasa. Ésta es más abundante en las vísceras, lo que origina valores de DQO más elevados que los de un sustrato que contenga más hidratos de carbono o proteína, y da lugar a ratios DQO/SV más elevados.

#### 4. Ensayo de potencial metanogénico

La determinación del potencial metanogénico se realiza mediante una fermentación anaerobia de las muestras, trabajando en modo discontinuo.

El ensayo se llevó a cabo según las condiciones establecidas en el Anexo 6.2 y empleando inóculo procedente del digester anaerobio de lodos de la EDAR de Bens (A Coruña).

Las condiciones de los ensayos se establecieron con mezclas de alga *Ulva lactuca* y los residuos de pescado las proporciones que se indican en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Caracterización de las mezclas.

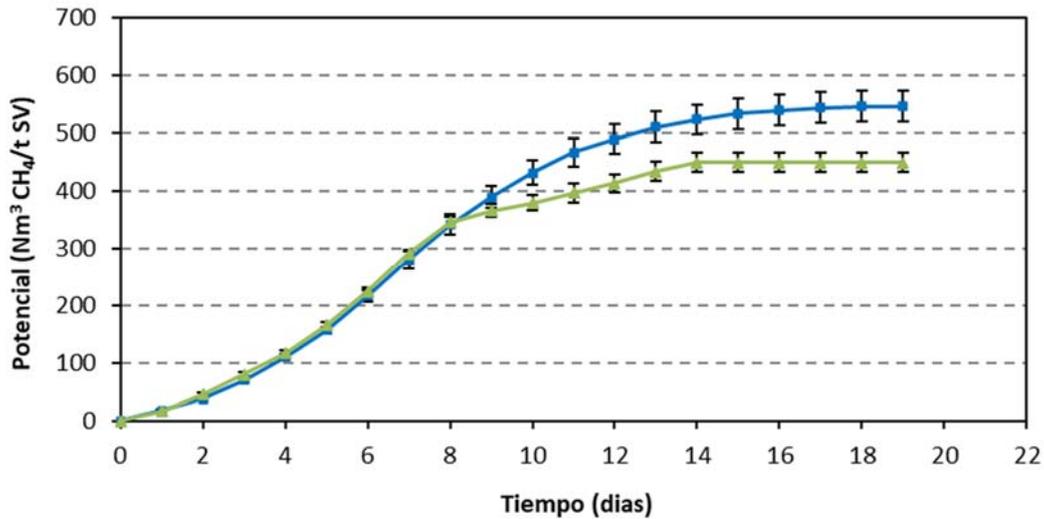
Denominación	Componentes (%)	ST (%)	SV (%)	DQO total (gO <sub>2</sub> /kg)
Mezcla 1	Ulva + vísceras 90:10	13,8 ± 0,3	10,4 ± 0,1	221,6 ± 9,2
Mezcla 2	Ulva + vísceras 85:15	15,8 ± 0,3	12,4 ± 0,1	300,0 ± 10,3
Mezcla 3	Ulva + descartes 90:10	11,5 ± 0,2	8,1 ± 0,1	89,4 ± 6,9
Mezcla 4	Ulva + descartes 85:15	12,4 ± 0,2	9 ± 0,1	101,6 ± 6,8

Se han considerado mezclas con un contenido relativamente bajo de vísceras o descartes ya que se considera que la abundancia relativa de este sustrato es menor que el de la *Ulva lactuca*, puesto que actualmente puede tener otros usos.

Al realizar la mezcla de algas con los residuos de pescado se ha incrementado tanto el contenido de sólidos volátiles como el de demanda química de oxígeno, tal como puede observarse en la Tabla 3.

En función de la caracterización físicoquímica de las muestras se establecieron las relaciones adecuadas de sustrato e inóculo para llevar a cabo el ensayo de determinación de potencial tal como se indica en el apartado 6. Anexo 1: Metodología.

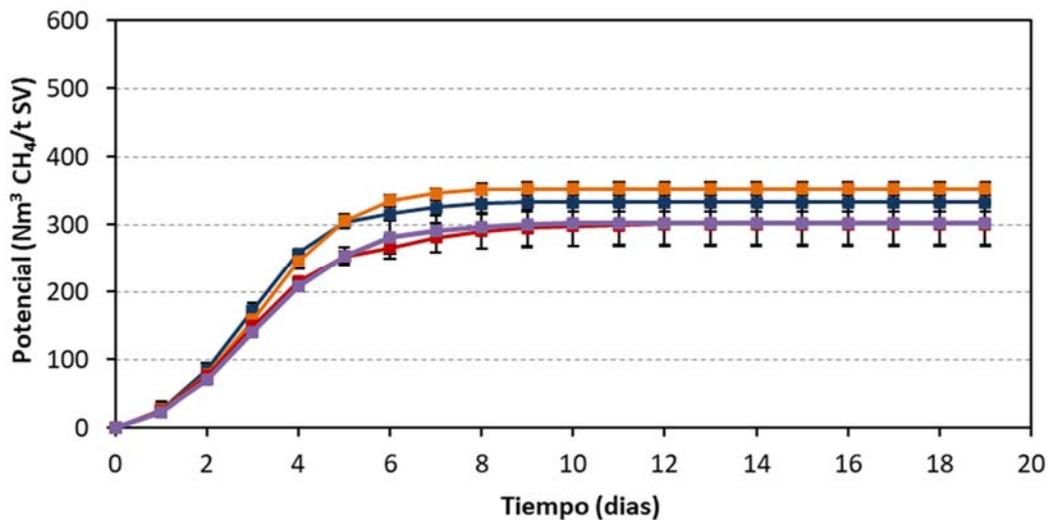
Los resultados obtenidos en el ensayo en discontinuo para las muestras, donde los valores se muestran en volumen de metano acumulado por unidad de masa volátil, se presentan en la **Figura 2** y en la **Figura 3**.



**Figura 2.** Producción de metano para las vísceras (●) y descartes (●)

La producción de metano en las muestras de víscera y descartes no presenta retardo, ya que se observa generación a partir del primer día de ensayo. También se puede observar en la **Figura 2** que la velocidad de producción comienza a disminuir, como indicativo de una degradación más lenta, a partir del día 13 del ensayo en el caso de las vísceras y a partir del día 9 en el caso de los descartes.

En el caso de las mezclas, presentadas en la Figura 3, puede observarse que el comportamiento en cuanto a la producción de metano es ligeramente diferente al de las vísceras y los descartes, si bien en ambos ensayos la producción de metano comenzó desde el principio del ensayo, cuando se emplearon las mezclas la producción de metano disminuyó a partir del día 6 del ensayo.



**Figura 3.** Producción de metano para Mezcla 2 (●); Mezcla 1 (●); Mezcla 4 (●); Mezcla 3 (●)

A continuación, en la Tabla 4 se presentan los valores obtenidos, y donde el potencial de producción se ha determinado teniendo en cuenta la masa de cada una de las algas empleadas como sustrato y su contenido en sólidos volátiles (SV).

**Tabla 4.** Potencial de producción de biometano.

Muestra	Potencial (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t SV)	Potencial (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t)	Biodegradabilidad (%)
Vísceras	546,4 ± 18,6	250,5 ± 8,5	43,9 ± 1,5
Descartes	450,1 ± 14,8	103,0 ± 3,4	79,4 ± 2,6
<i>Ulva lactuca</i>	300,1 ± 19,9	23,5 ± 1,6	50,1 ± 3,3
Mezcla 1	332,9 ± 13,3	34,8 ± 1,4	44,8 ± 1,8
Mezcla 2	353,1 ± 10,1	43,8 ± 1,3	41,7 ± 1,2
Mezcla 3	300,8 ± 30,8	24,5 ± 2,5	78,3 ± 8
Mezcla 4	302,0 ± 33,3	27,1 ± 3	76,1 ± 8,4

8

En la Tabla 4 se puede observar que la biodegradabilidad alcanzada con los descartes de pescado es mayor que la alcanzada al emplear las vísceras, de forma que las mezclas en las que se emplearon los descartes (mezcla 3 y mezcla 4) también presentan una biodegradabilidad mayor que la *Ulva lactuca*. En el caso de las vísceras de pescado, la biodegradabilidad alcanzada resultó menor que la de la *Ulva lactuca*.

En la Tabla 5 se presentan los valores de potencial de producción de biogás, teniendo en cuenta la composición de metano presente en el espacio de cabeza de los viales empleados en el ensayo. Puede observarse como el contenido en metano en las vísceras es de 78,3 % y de 75,7 % en los descartes, lo que supone un incremento frente al valor obtenido con la *Ulva lactuca*, que fue de 64,1 %.

**Tabla 5.** Potencial de producción de biogás.

Muestra	Contenido en CH <sub>4</sub> (%)	Potencial (Nm <sup>3</sup> biogás/t SV)	Potencial (Nm <sup>3</sup> biogás/t)
Vísceras	78,3 ± 1,3	697,7 ± 23,7	319,9 ± 10,9
Descartes	75,7 ± 2,0	594,6 ± 19,6	136,1 ± 4,5
<i>Ulva lactuca</i>	64,1 ± 1,3	468,0 ± 31,0	36,7 ± 2,4
Mezcla 1	67,8 ± 4,6	491,0 ± 19,6	51,3 ± 2
Mezcla 2	69,8 ± 4,6	505,8 ± 14,5	62,8 ± 1,8
Mezcla 3	67,5 ± 0,4	445,5 ± 45,6	36,3 ± 3,7
Mezcla 4	68,7 ± 5,9	439,5 ± 48,5	39,4 ± 4,3

En ambas tablas las mezclas parecen mejorar ligeramente los valores de producción de metano por unidad de masa obtenidos con respecto a emplear únicamente *Ulva lactuca*.

Para comprobar si en realidad se produce un efecto de sinergia con la codigestión de vísceras y descartes se realizó el cálculo del valor teórico a obtener teniendo en cuenta la proporción de mezcla de cada sustrato.

**Tabla 6.** Comparación de valores de potencial teóricos frente a los obtenidos.

Muestra	Valor teórico (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t SV)	Valor obtenido (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /t SV)	Diferencia teórico vs obtenido (%)
Mezcla 1	397,1	332,9	-16,1
Mezcla 2	425,2	353,1	-16,9
Mezcla 3	336,8	300,8	-10,6
Mezcla 4	351,1	302,0	-13,9

Puede observarse en la Tabla 6 que la diferencia entre el valor teórico y el obtenido varía entre el 10 y el 16 %, y en todas las mezclas el valor obtenido tras realizar los ensayos ha sido inferior al valor teórico. Esto es indicativo de un posible efecto negativo al realizar la mezcla de la *Ulva lactuca* con vísceras o descartes.

A pesar de esta disminución el valor, se puede determinar que la obtención de biogás en una mezcla *Ulva* + descartes o *Ulva* + vísceras es posible.

## 5. Conclusiones

Los descartes de pescado y las vísceras son residuos que se generan en el sector pesquero, pero una serie de factores limitantes hacen difícil su cuantificación para establecer si pueden estar disponibles para su valorización mediante digestión anaerobia, ya que una parte importante se eviscera en los comercios, los cuales se tendrían que contabilizar como SANDACH generados en el sector de establecimientos comerciales mayoristas y minoristas, y otra parte del producto del sector procede de importaciones, y en su mayor parte vienen ya procesados.

Por este motivo, se consideró realizar las mezclas de codigestión empleando vísceras de pescado y descartes, en una proporción del 10 y del 15 % con *Ulva lactuca*.

A partir de los resultados obtenidos tras la realización de la caracterización fisicoquímica de las mezclas (Tabla 3) y la determinación de los ensayos de potencial (Tabla 4 y Tabla 5) se puede extraer que la codigestión con residuos del sector es una forma de valorización de los residuos mediante su transformación en energía de origen renovable.

Al realizar una comparación entre los valores experimentales obtenidos y los valores teóricos se observado que, aunque éstos han sido inferiores a lo esperado (Tabla 6), la desviación no alcanza el 20 %.

## 6. Anexo 1: Metodología

### 6.1. Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los residuos, realizando triplicados para cada analítica, se llevó a cabo según la metodología que se expone a continuación.

Las medidas sobre la fase soluble de los residuos sólidos se realizaron sobre el lixiviado generado tras poner en contacto la fracción sólida con agua destilada (dilución 1:5) en agitación durante 30 min.

- Humedad y contenido en sólidos totales (ST) y volátiles (SV) y sólidos en suspensión totales (SST) y volátiles (SSV). Se realizó la determinación por triplicado, según la metodología del “*Standard methods for the examination of water and wastewater*”<sup>3</sup>
  - 2540 B Total Solids Dried at 103-105 °C
  - 2540 E Fixed and Volatile Solids Ignited at 550 °C
  - 2540 G Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid Samples
- Contenido en materia orgánica (DQO). Se realizó la determinación en reflujo cerrado, según la metodología del “*Standard methods for the examination of water and wastewater*”
  - 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

### 6.2. Potencial metanogénico y biodegradabilidad

La determinación del potencial metanogénico y de la biodegradabilidad anaerobia se basa en el seguimiento de la descomposición anaerobia de una muestra orgánica (substrato) con inóculo (microorganismos), en un medio suplementado con nutrientes y medio tampón, de forma que se evalúa la cantidad de metano producido. En este estudio se ha empleado inóculo procedente del digestor anaerobio de la EDAR de Bens (A Coruña).

El seguimiento experimental para la realización de los ensayos de biodegradabilidad se ha basado en protocolos existentes<sup>4</sup>, adaptando estos a las condiciones deseadas.

- El potencial metanogénico (BMP) evalúa la cantidad de metano que se puede producir durante el proceso de digestión anaerobia de un residuo. Se expresa principalmente en unidades de volumen de CH<sub>4</sub>, o biogás, por unidad de materia orgánica, L<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>DQO</sub>, pero también se puede convertir a unidades de L<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>SV</sub> o de m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t<sub>residuo</sub>.
- La biodegradabilidad anaerobia expresa el porcentaje de materia orgánica del residuo (medida en términos de DQO) que se ha degradado y convertido a CH<sub>4</sub> frente al total presente en la muestra. Si se considera un biogás formado exclusivamente por CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, y teniendo en cuenta que la DQO del CO<sub>2</sub> es nula, la DQO eliminada en el residuo se correspondería con la DQO obtenida en forma de metano, lo cual significa un valor teórico máximo de 350 L<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>DQO</sub>.

El seguimiento de la producción de biogás se realizó mediante el *Analizador Automático de Medición de Metano* (AMPTS II) de *Bioprocess Control* (Figura 4). Este equipo consta de un baño termostatizado donde se colocan los digestores, unas trampas de fijación

de CO<sub>2</sub> para medir únicamente el CH<sub>4</sub> producido, una unidad medidora del metano producido por cada digester y un software donde se registran la producción que se va obteniendo a lo largo del proceso. Cada digester tiene un cabezal con un dispositivo de agitación, para mantener las condiciones homogéneas. Una vez finalizado el ensayo se realizó una medición por cromatografía gaseosa de la composición del biogás presente en el espacio de cabeza de cada uno de los reactores.

En paralelo a las muestras, se realizaron dos ensayos adicionales. Un test de biodegradabilidad del inóculo (sin adicionar sustrato), denominado “blanco” para cuantificar la producción debida solamente al inóculo, para restar la producción en los ensayos realizados a los residuos. Un test de actividad del inóculo, denominado “control” en el que se utilizó una mezcla de ácidos grasos formada por ácido acético, ácido butírico y ácido propiónico.

11



Figura 4. Sistema AMTPS II

El ensayo se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

- realizando triplicados para cada una de las muestras
- en un rango de temperatura mesófila  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ .
- adición de macro y micronutrientes al lodo.
- se ha realizado ajuste de pH de la mezcla antes de iniciar el ensayo (valor de 7,8) y se ha añadido bicarbonato para mantener la alcalinidad del medio.
- se ha partido de un contenido en materia orgánica, proporcionado por el sustrato, en torno a 5,0 gO<sub>2</sub>/kg.
- se ha empleado una relación de inóculo/sustrato en torno a 1,8 gSSV/gSV para las muestras, y un valor de 1,0 gSSV/gDQO en la determinación de la actividad metanogénica del inóculo.

La composición de gas se midió en el espacio de cabeza de cada uno de los viales empleados, mediante el uso de un cromatógrafo de gases Clarus 580GC (Perkin Elmer).

## 7. Bibliografía

<sup>1</sup> Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 11(4), 325-341.

<sup>2</sup> Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., & Lu, X. (2017). Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1485-1496.

<sup>3</sup> Federation, W. E., & APH Association. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.

<sup>4</sup> Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... & Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59(5), 927-934.

**VALORALGAE**



[valoralgae.es](http://valoralgae.es)