



Estudio de operación y posibles limitaciones de la digestión en continuo de algas.

Fecha: Enero 2022

Contenido

1. Introducción	3
1.1. Claves de la digestión anaerobia	4
1.1.1. Parámetros ambientales y operacionales	4
1.1.2. Reactores para la digestión anaerobia	6
2. Objetivo	7
3. Evaluación de la operación con Ulva	8
3.1. Montaje experimental	8
3.2. Inóculo	8
3.3. Acondicionamiento del sustrato previo a la producción de biogás	8
3.4. Determinación de parámetros operacionales	9
3.5. Operación del reactor	9
4. Limitaciones de la digestión anaerobia	14
5. Evaluación de la operación en codigestión	16
5.1. Montaje experimental	16
5.2. Inóculo	17
5.3. Acondicionamiento del sustrato previo a la producción de biogás	17
5.4. Determinación de parámetros operacionales	18
5.5. Operación del reactor	18
6. Conclusiones	22
7. Anexo 1: Metodología	24
7.1. Caracterización fisicoquímica	24
8. Bibliografía	25

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.

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en productos gaseosos o "biogás" (CH₄, CO₂, H₂, H₂S, etc.), y en digestato, que es una mezcla de productos minerales (N, P, K, Ca, etc.) y compuestos de difícil degradación.

El biogás contiene un alto porcentaje en metano, CH₄ (entre 50-70%), por lo que es susceptible de un aprovechamiento energético mediante su combustión en motores, en turbinas o en calderas, bien sólo o mezclado con otro combustible. El proceso controlado de digestión anaerobia es uno de los más idóneos para la reducción de emisiones de efecto invernadero, el aprovechamiento energético de los residuos orgánicos y el mantenimiento y mejora del valor fertilizante de los productos tratados.

Debido a su alto contenido en metano, el biogás tiene un poder calorífico algo mayor que la mitad del poder calorífico del gas natural. Un biogás con un contenido en metano del 60 % tiene un poder calorífico de unas 5.500 kcal/Nm³ (6,4 kWh/Nm³). Es decir, salvo por el contenido en H₂S, es un combustible ideal, con unas equivalencias que se muestran en la **Figura 1**.

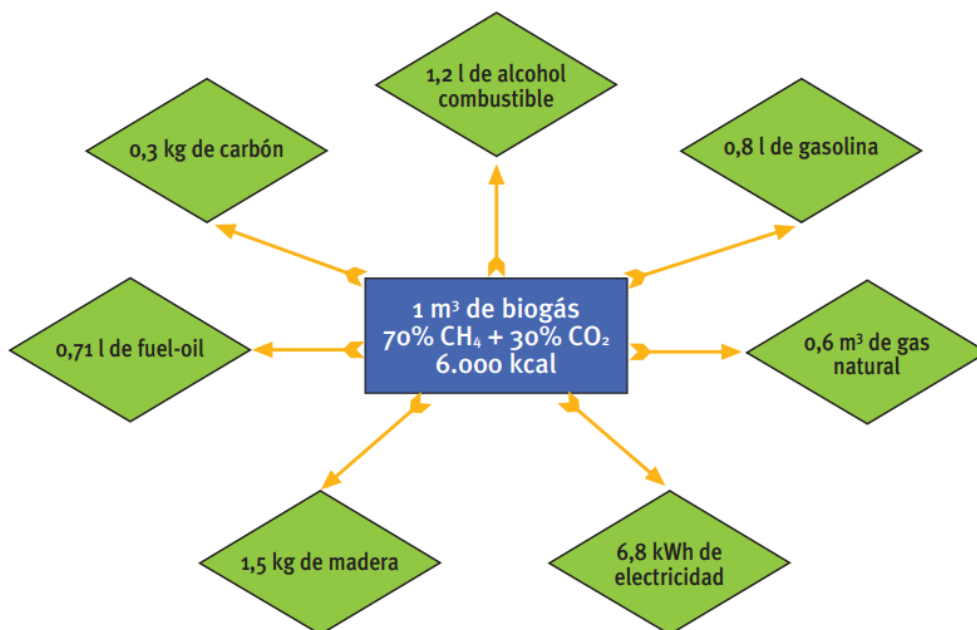


Figura 1. Equivalencia de biogás con otras fuentes de energía¹

El biogás producido en procesos de digestión anaerobia puede tener diferentes usos:

- En una caldera para generación de calor o electricidad.
- En motores o turbinas para generar electricidad.
- En pilas de combustible, previa realización de una limpieza de H₂S y otros contaminantes de las membranas.
- Purificarlo y añadir los aditivos necesarios para introducirlo en una red de transporte de gas natural.
- Uso como material base para la síntesis de productos de elevado valor añadido como es el metanol o el gas natural licuado.
- Combustible de automoción.

El biogás, además de metano tiene otra serie de compuestos que se comportan como impurezas: agua, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles como hidrocarburos halogenados, siloxanos, etc. Por tanto, es necesaria la limpieza del combustible, dependiendo del uso final. Una aplicación tipo de la digestión anaerobia es en las granjas de ganado bovino y porcino de gran tamaño o como planta comarcal de gestión de residuos en zonas de alta concentración de ganado estabulado, por el gran problema que generan los purines. En este caso se puede proponer y proyectar una planta de digestión anaerobia de producción de biogás como auto abastecimiento energético según las necesidades.

1.1. Claves de la digestión anaerobia

1.1.1. Parámetros ambientales y operacionales

Los parámetros ambientales que hay que controlar hacen referencia a condiciones que deben mantenerse o asegurarse para el desarrollo del proceso. Estos son:

- pH, que debe mantenerse cercano a la neutralidad.
- Alcalinidad, para asegurar la capacidad tampón y evitar la acidificación. Es recomendable una alcalinidad superior a 1,5 g/l CaCO₃.
- Potencial redox, con valores recomendables inferiores a -350 mV.
- Nutrientes, con valores que aseguren el crecimiento de los microorganismos.
- Tóxicos e inhibidores, cuya concentración ha de ser la mínima posible.

Los parámetros operacionales hacen referencia a las condiciones de trabajo de los reactores:

- Temperatura. Podrá operarse en los rangos psicrófilico (temperatura ambiente), mesófilico (temperaturas en torno a los 35 °C) o termófilico (temperaturas en torno a los 55 °C). Las tasas de crecimiento y reacción aumentan conforme lo hace el rango de temperatura, pero también la sensibilidad a algunos inhibidores, como el amoníaco. En el rango termófilico se aseguran tasas superiores de destrucción de patógenos pero la operación del sistema puede ser más inestable.
- Agitación. En función de la tipología de reactor debe transferirse al sistema el nivel de energía necesario para favorecer la transferencia de sustrato a cada población o agregados de bacterias, así como homogeneizar para mantener concentraciones medias bajas de inhibidores.

- Tiempo de retención. Es el cociente entre el volumen y el caudal de tratamiento, es decir, el tiempo medio de permanencia del influente en el reactor, sometido a la acción de los microorganismos. En la **Figura 2** se indica la tendencia general de los índices de eliminación de materia orgánica (expresada en forma de sólidos volátiles, SV) y de producción específica de gas (Pv), por unidad de volumen de reactor, en función del tiempo de retención. Notar que existe un tiempo mínimo por debajo del cual el reactor no presenta actividad, que la eliminación de materia orgánica sigue una tendencia asintótica, con una eliminación completa a tiempo infinito, y una producción de gas por unidad de volumen de reactor con un máximo para un tiempo de retención correspondiente a una eliminación de sustrato entre el 40 y el 60%.

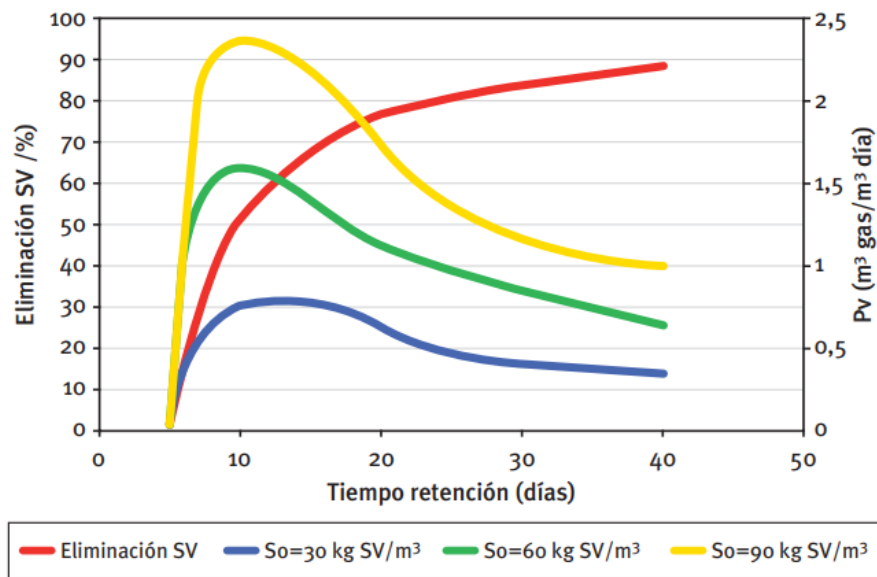


Figura 2. Eliminación de sólidos volátiles, SV (%) y producción volumétrica de gas Pv (m³ biogás/m³·d) para un reactor anaerobio continuo de mezcla completa, en función del tiempo de retención hidráulico²

- Velocidad de carga orgánica, OLR en inglés. Es la cantidad de materia orgánica introducida por unidad de volumen del reactor y tiempo. Valores bajos implican baja concentración en el influente y/o elevado tiempo de retención. El incremento en la OLR implica una reducción en la producción de gas por unidad de materia orgánica introducida (**Figura 3**), debiendo encontrar un valor óptimo técnico/económico para cada instalación y residuo a tratar.

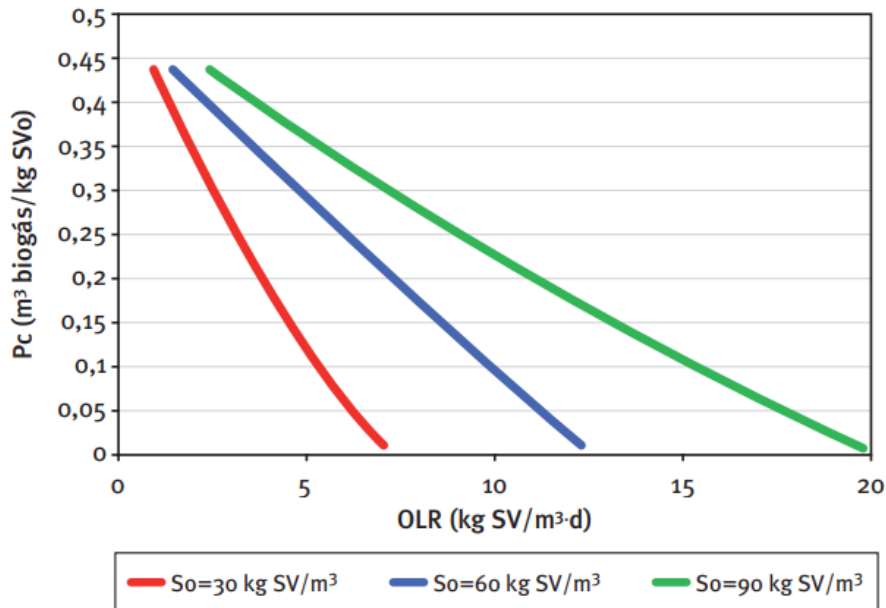


Figura 3. Producción de gas por unidad de carga en función de la velocidad de carga orgánica (OLR), para los datos de la Figura 2².

La producción de metano o biogás que se obtendrá de un residuo determinado depende de su potencial (producción máxima), del tiempo de retención, de la velocidad de carga orgánica, de la temperatura de operación y de la presencia de inhibidores.

1.1.2. Reactores para la digestión anaerobia

Los diseños utilizados para digestión anaerobia pueden clasificarse en función de su capacidad para mantener altas concentraciones de microorganismos en el reactor, siguiendo diferentes métodos. El reactor más simple es el de mezcla completa (CSTR en inglés), y es el más utilizado para residuos de carácter sólido aunque existen otras configuraciones, como la de lecho expandido, lecho fluidizado o membranas.

El reactor de mezcla completa, generalmente sin recirculación, consiste en un reactor en el que se mantiene una distribución uniforme de concentraciones, tanto de sustrato como de microorganismos. Esto se consigue mediante un sistema de agitación. Ésta puede ser mecánica (agitador de hélice o palas, de eje vertical u horizontal) o neumática (recirculación de biogás a presión), y nunca violenta.

Esta tipología de reactor no ofrece problemas de diseño y es el más utilizado para residuos. Comparativamente a otros reactores, el tiempo de retención necesario es alto, debido a que la concentración de cualquier especie, que se mantiene en el reactor en régimen estacionario, es la misma que la que se pretende en el efluente. Si la velocidad de reacción depende de la concentración, como es el caso de los procesos biológicos, la velocidad será baja, y la forma de compensarla es aumentando el tiempo de reacción.

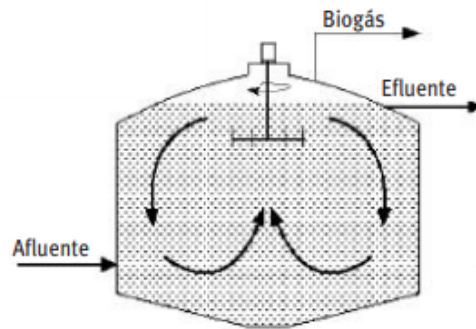


Figura 4. Esquema de un reactor de mezcla completa²

El reactor de lecho expandido (RLE) corresponde a una estructura cilíndrica, empaquetada hasta un 10% del volumen del reactor con un soporte inerte de pequeño tamaño lo que permite la acumulación de elevadas concentraciones de biomasa que forman películas alrededor de dichas partículas. Estos soportes pueden ser de arena, carbón activado granular u otros medios plásticos sintéticos, en los cuales ocurre la degradación de la materia orgánica. La expansión del lecho tiene lugar gracias al flujo vertical generado por un elevado grado de recirculación. La velocidad ascensional es tal que el lecho se expande hasta un punto en el que la fuerza gravitacional de descenso es igual a la de fricción por arrastre. En un RLE, se mantiene una velocidad de flujo ascendente tal que permita la expansión del lecho en 15 – 30%.

El reactor de lecho fluidizado (RLF) tiene una configuración similar al RLE. Sin embargo, el RLF es un reactor de película fija, puesto que la biomasa suspendida tiende a lavarse del sistema debido a la alta velocidad del flujo ascendente. La expansión del lecho es del orden de 25 – 30% del volumen del lecho sedimentado en el RLF. Este requiere una velocidad de flujo ascendente mucho mayor de 10-25 m/h. Los soportes se sostienen completamente por la velocidad del flujo ascendente y por ende pueden moverse libremente en el lecho. El RLF no presenta problemas de obstrucción y proporciona una mejor difusión del sustrato dentro de la biopelícula.

El biorreactor de membrana anaeróbica (BMA) integra una unidad de membrana dentro de un reactor o en un circuito externo para facilitar la separación sólido-líquido. Un BMA es capaz de retener biomasa y por ende puede operar a TRS extremadamente largos, independiente del TRH, lo cual es un prerrequisito para una operación de proceso anaeróbico exitoso. En la actualidad, las membranas presentan un gran potencial en la biotecnología anaeróbica para la obtención de energías renovables. Esto es particularmente importante para corrientes de alimentación con alto contenido de materia particulada.

2. Objetivo

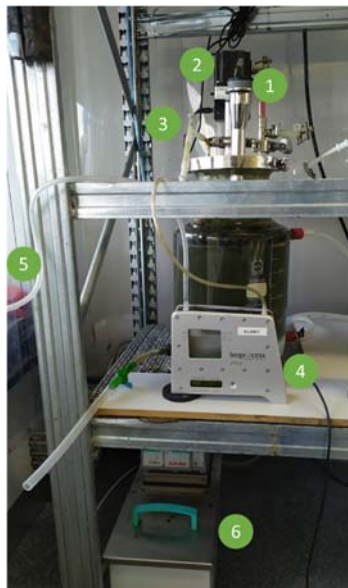
El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de un digestor anaerobio CSTR, operado en continuo, y alimentado algas de arribazón (*Ulva lactuca*) recogidas en las playas seleccionadas en etapas previas del proyecto, y establecer posibles limitaciones en cuanto a su operativa.

3. Evaluación de la operación con Ulva

3.1. Montaje experimental

Se ha empleado un reactor CSTR (continuous stirred tank reactor) con un volumen de trabajo de 5L, equipado con una camisa de agua conectada a un baño termostático para mantener la temperatura en rango mesófilo (36 °C) y con un sistema de agitación continua.

El montaje se completa con un sistema de alimentación, un puerto de muestreo de gas, un caudalímetro de medida de biogás generado y conducción hacia la bolsa de recogida y almacenamiento de gas (**Figura 5**).



1. Sistema de inyección de alimentación
2. Agitador mecánico
3. Puerto de muestreo de gas
4. Caudalímetro de biogás
5. Almacenamiento de biogás
6. Sistema de calentamiento

Figura 5. Montaje experimental

3.2. Inóculo

El inóculo empleado para el arranque del digestor procedía del digestato del reactor anaerobio de lodos de la EDAR de Bens (A Coruña).

El digestato se tamizó empleando una malla de 2,0 mm para retirar las partículas de mayor tamaño.

La concentración inicial del inóculo fue de 35 gSV/L.

3.3. Acondicionamiento del sustrato previo a la producción de biogás

La finalidad de esta operación es introducir el residuo lo más homogéneo posible, con las condiciones físicoquímicas adecuadas al proceso al que va a ser sometido, y sin elementos que puedan dañar el digestor. La forma de acondicionar los residuos de entrada puede ser por pretratamientos, reducción del tamaño de partícula, espesamiento, calentamiento, control de pH, eliminación de metales y eliminación de gérmenes patógenos.

En este caso, se optó por hacer el lavado de las algas con agua dulce y someterlas a un proceso de trituración empleando un procesador alimentario (Thermomix TM21) que está equipado con cuchillas para picar y triturar, y que permite generar una pasta homogénea más fácil de introducir en el reactor (**Figura 6**).



Figura 6. *Ulva lactuca* pretratada

3.4. Determinación de parámetros operacionales

Los parámetros operacionales hacen referencia a las condiciones de trabajo del reactor. En este caso, se contemplaron los siguientes:

- Temperatura: rango mesofílico, con temperatura fijada a 36 °C
- Agitación: continua
- Concentración de sólidos: vía húmeda
- Tiempo de retención: es el cociente entre el volumen y el caudal de tratamiento, es decir, el tiempo medio de permanencia del influente en el reactor, sometido a la acción de los microorganismos. Se estableció que el reactor trabajaría con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 30 días, lo que supone que cada día se alimentarían 150 g de *U. lactuca* triturada.
- Velocidad de carga. Es la cantidad de materia orgánica introducida por unidad de volumen y tiempo. Valores bajos implican baja concentración en el influente y/o elevado tiempo de retención.

Teniendo en cuenta el valor promedio (DQO, ST y SV) de las algas se establecieron los valores de trabajo de la velocidad de carga orgánica (VCO) y de la velocidad de carga de sólidos (VCS). De manera general, los valores de operación en digestores anaerobios con tratamiento por vía húmeda³ no suelen ser superiores a 3,5 – 4 kgSV/m³·d, por lo que en este sistema se establecieron valores en torno a 3,0 kgSV/m³·d, que podrán variar en función de las características de la alimentación.

3.5. Operación del reactor

El seguimiento de la operación del reactor se estableció en función de valores operacionales como la cantidad y composición del biogás generado y la degradación de

sólidos alcanzada en el interior del digestor, así como su estabilidad en cuanto a valores de pH y alcalinidad.

Teniendo en cuenta el TRH de 30 días, se considera que entre los 60 y 90 días de operación las condiciones alcanzadas en el reactor serían las propias de un estado estacionario. Sin embargo, como podrá comprobarse a continuación, la operación del reactor duró 50 días.

La producción y composición de biogás presenta una fase inicial en la que se registraron bajos valores bajos, debida fundamentalmente a la puesta en marcha y adaptación del inóculo a las nuevas condiciones de operación.

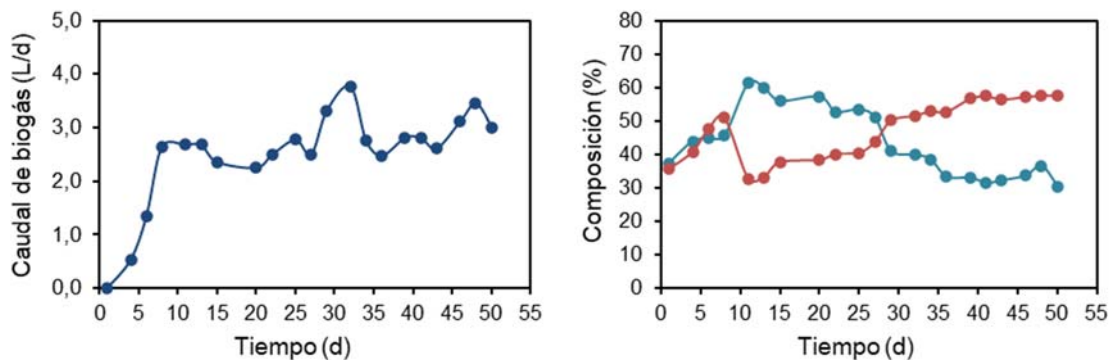


Figura 7. Caudal de biogás (●) y composición en términos de CO₂ (●) y CH₄ (●)

En la **Figura 7** puede observarse que a partir del día 10 de operación el caudal de biogás se mantuvo en torno a 2,6 L/d, con una composición de 63 % de CH₄ y 38 % de CO₂. Sin embargo, a partir del día 25 de operación se observa, que aunque se mantuvo la producción de biogás, la composición sufrió un cambio importante, de forma que el contenido en CH₄ disminuyó hasta valores del 32 % y el contenido en CO₂ aumentó hasta el 57 %.

La masa de alimentación al reactor (*Ulva lactuca*), expresada en términos de sólidos volátiles y totales (SV, ST), presentó variaciones, debidas principalmente al contenido en agua tras el acondicionamiento y a las distintas épocas de recogida.

Aunque se mantuvo la misma masa alimentada (entrada) durante toda la operación del reactor, sus características variaron, y tal como se muestra en la **Figura 8**, el contenido de SV de la alimentación varió entre 5,4 y 8,9 %. Durante el proceso de digestión se produjo la degradación de los sólidos volátiles, disminuyendo su contenido. Así, los valores de SV obtenidos a la salida se variaron entre 3,4 hasta 4,2 %, lo que supone una degradación promedio en torno al 48 % durante la fase de operación.

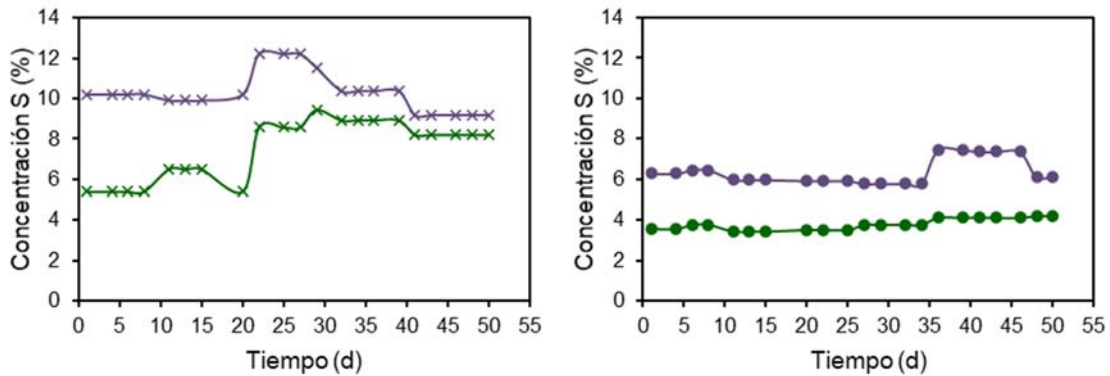


Figura 8. Concentración de ST (x) y SV (x) a la entrada y ST (●) y SV (●) a la salida

En la **Figura 8** también se puede apreciar el contenido de SV frente a los ST de la entrada, que da lugar al ratio SV/ST, que se mantuvo en torno a 0,5 al inicio de la operación y en 0,9 al final, lo que indica que el proceso de lavado puede afectar en gran medida al ratio SV/ST. En el caso de la salida, los valores se mantuvieron más estables, variando entre 0,57 y 0,69. Debe tenerse en cuenta la posible acumulación de inertes en el digestor, causados principalmente por los materiales impropios e inorgánicos (arenas, conchas...) presentes en la mezcla de alimentación, que pueden causar zonas muertas y disminuir el volumen útil de operación. En este caso, se prestó especial atención en mantener una mezcla homogénea en el interior del reactor, y de retirar el digestato en las mismas condiciones para evitar la acumulación de inertes. Por este motivo, el ratio SV/ST se mantuvo con pequeñas variaciones en el valor entre 0,57 y 0,69 durante la operación del reactor.

La eliminación de sólidos se determinó en función de la concentración de SV presente en la entrada y la medida a la salida (digestato). En términos de SV, la eficacia de eliminación de sólidos varió entre el 30 y el 60 % (**Figura 9**).

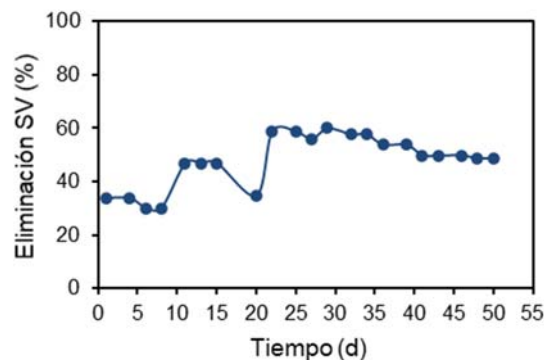


Figura 9. Eficacia de eliminación de SV

La cantidad de biogás y de metano producidos en función de la masa alimentada permite establecer el potencial de producción de la alimentación. La base de referencia se ha establecido en función de:

- contenido de materia orgánica expresado como sólidos volátiles (SV) presentes en la mezcla de alimentación.
- masa de algas en la alimentación del reactor.

- contenido de materia orgánica expresado en términos de demanda química de oxígeno (DQO).

En la **Figura 10** se presentan las gráficas de producción de potencial de biogás, en las que se puede observar la fase inicial de aclimatación del inóculo y luego una fase más estable, a partir del día 10, en la que los valores de potencial de biogás fluctuaron entre 165 y 295 m³biogas/tSV. Si se tiene en cuenta la masa total de algas alimentada, los valores obtenidos fluctuaron entre 13 y 26 m³biogas/t.

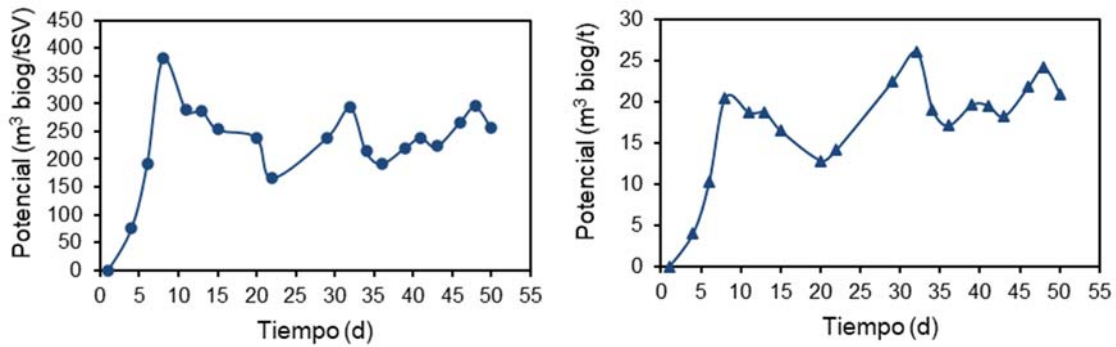


Figura 10. Potencial de producción de biogás

El potencial en base al metano es el valor que se emplea generalmente de referencia, ya que es el gas con valor energético. En la **Figura 11** se muestran los valores expresados en términos de sólidos volátiles y masa total. En este caso se observa una disminución del potencial en la última fase de operación, debido principalmente a la disminución del contenido en metano del biogás. Los valores obtenidos variaron en la horquilla entre 64 y 177 m³ CH₄/tSV y entre 5 y 12 m³ CH₄/t.

Los valores obtenidos de potencial metanogénico son inferiores a los obtenidos durante el ensayo batch inicial, donde se alcanzó un valor de 300 m³ CH₄/tSV y entre 23,5 m³ CH₄/t. Esto muestra que el valor obtenido en una operación en continuo puede ser diferente al obtenido en un ensayo en discontinuo.

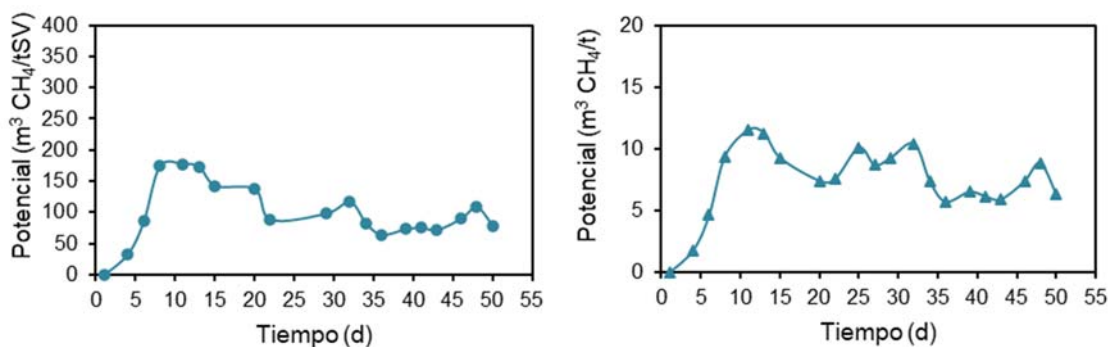


Figura 11. Potencial de producción de metano

Cuando los valores de producción de metano se expresan en términos de DQO se puede establecer la biodegradabilidad del sustrato, pues se considera que el valor máximo alcanzable es de 0,35 m³ CH₄/kgDQO_{eliminada}. Durante la operación del reactor se alcanzaron valores que variaron entre el 45 y 55 % de biodegradabilidad al inicio de la operación hasta el 20 – 35 % en la etapa final.

Así, de manera general, se observa que debido a las variaciones observadas en las características de las mezclas de alimentación y en la producción de biogás, el potencial de producción también presenta fluctuaciones.

La estabilidad de los reactores, asociada a las condiciones de operación, se evaluó en función del pH, la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) y la capacidad tampón en la fase líquida.

Los tres parámetros están relacionados entre sí, ya que la capacidad tampón del reactor, debida principalmente al bicarbonato, representa la posibilidad de resistir a los cambios de pH. Si la tasa de producción de AGV durante las fases iniciales de la digestión anaerobia es mayor que la tasa de consumo por las bacterias metanogénicas ocurre una acumulación de AGV en el reactor que provocaría su acidificación si no hay capacidad tampón, y causar la inestabilidad del proceso. Por este motivo, la ratio AGV/bicarbonato (ratio de alcalinidad) se suele emplear como un indicador de estabilidad. Como regla general, se establece un valor límite máximo⁴ de 0,3.

En la **Figura 12** se observa la variación de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) durante la fase de operación, donde se observa una acumulación importante de ácidos en el medio líquido, llegando a sobrepasar los 12.000 mg CH₃COOH/L. Esto implica una acumulación importante de ácidos, lo que supone materia orgánica sin degradar.

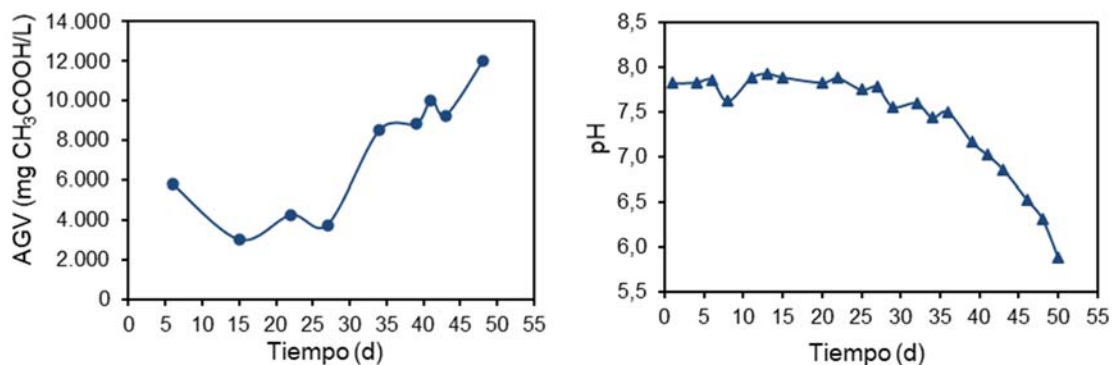


Figura 12. Concentración de AGV (●) y pH (▲) en el digestato

De forma análoga al aumento de AGV se produjo la disminución del valor de pH en el medio líquido, tal como se muestra en la **Figura 12**, de forma que se produjo una caída desde valores de 7,8 al inicio hasta 5,8 al final de la operación.

En cuanto a la ratio de alcalinidad (**Figura 13**) se observó que se sobrepasó el valor límite de 0,3 a partir del día 30 de operación, coincidiendo con el incremento brusco de AGV, el inicio del descenso del pH y la disminución de concentración de CH₄ en el biogás.

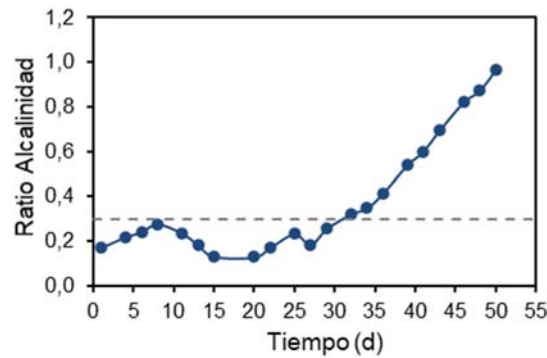


Figura 13. Ratio de alcalinidad en el digestato

La inhibición del proceso de metanogénesis, que da lugar a la acumulación de AGV y la inestabilidad del proceso, puede ser debida a diversos factores. Uno de los principales suele ser la acumulación de amonio en el medio líquido, en su forma de amonio libre. Por este motivo, el contenido en amonio también ha sido medido en el digestato (Figura 14).

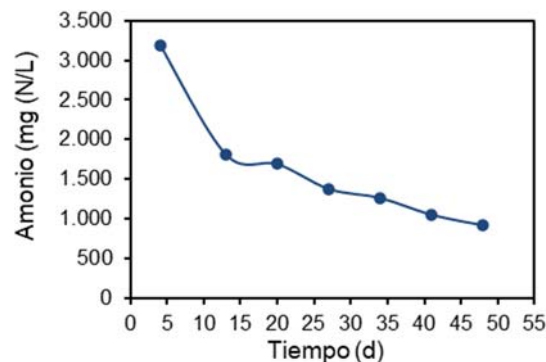


Figura 14. Concentración de amonio en el digestato

Puede observarse la evolución de la concentración de amonio durante el periodo de operación, en la que se observa una disminución gradual, desde un valor inicial de 3.200 mgN-NH₄⁺/L, debido al inóculo inicial, hasta valores de 900 mgN-NH₄⁺/L al final de la operación.

En este caso, los valores registrados durante la mayor parte de la operación resultan lejanos a los valores máximos recomendables durante la operación de digestores anaerobios, en torno a 3 - 5 g N-NH₄⁺/L, por lo tanto, el amonio liberado durante la digestión de *Ulva lactuca* no supondría una limitación⁵.

4. Limitaciones de la digestión anaerobia

Como se pudo observar en el apartado anterior, la digestión anaerobia de la macroalga *Ulva lactuca* para producir biogás rico en metano no resultó ser un proceso viable a largo plazo bajo las condiciones estudiadas, aunque sí ofreció resultados prometedores en un corto plazo (ensayos en discontinuo).

La explicación a este fenómeno no está clara, y en los últimos años se han llevado a cabo distintos estudios para intentar establecer unas bases.

De manera general, las causas potenciales de que la digestión anaerobia de macroalgas como monosustrato puedan presentar limitaciones se resumirían en⁶:

- Relación C:N no adecuada
- Presencia elevada de compuestos de azufre
- Presencia de metales pesados
- Estructura y pared celular compleja que no resulta fácilmente biodegradable
- Liberación de polisacáridos que no son fácilmente hidrolizados
- Presencia de polifenoles
- Presencia de toxinas

15

Los factores más importantes que pueden afectar a la digestión anaerobia de *Ulva lactuca* corresponden a los dos primeros puntos de la lista.

La relación C:N establece una relación óptima del contenido en C y en N del sustrato para que se produzca el crecimiento de los microorganismos, de forma que ratios demasiado bajos pueden indicar un contenido elevado en N, que podría dar lugar a inhibición por amonio, y ratios demasiado elevados, indicarían la falta de N como nutriente.

De manera general, para la digestión anaerobia se considera un ratio C:N de 20:1 a 30:1 como óptimo⁷. El ratio establecido para la *Ulva* varía ampliamente en función de las condiciones de crecimiento, lo que afecta al contenido en proteína, y proporciona valores C:N entre 8 y 25⁸. Por lo tanto, si se produjesen variaciones en la composición molecular de las macroalgas, podrían producirse limitaciones en la digestión anaerobia.

De manera similar al nitrógeno, los microorganismos responsables de la digestión anaerobia necesitan una fuente de azufre para su crecimiento. Sin embargo, una concentración elevada de azufre, presente sobre todo en la forma de sulfatos, da lugar a la producción de H₂S, que no sólo puede resultar tóxico en concentraciones elevadas, sino que además es el producto de una reacción competitiva entre los organismos metanogénicos y los sulfato reductores por la materia orgánica⁸. El contenido en S de la *Ulva* puede variar entre el 2,8 y el 4,4 %⁹ por lo que la concentración de sulfuros en el medio líquido también puede ser variable, y se considera que con concentraciones por encima de 160 mg/L se produce la inhibición de los organismos metanogénicos¹⁰.

Durante la operación del reactor no se realizaron analíticas de sulfuros en medio líquido, pero se midió la composición de H₂S en el biogás y se obtuvieron valores por encima del 0,2 %, que es un valor que se suele alcanzar fácilmente al tratar compuestos con alto contenido en azufre.

Para solventar las limitaciones encontradas en los procesos de monodigestión anaerobia, se comenzó a realizar el tratamiento conjunto de varios residuos, denominado codigestión anaerobia. Al introducir varios residuos en el digestor, se puede corregir el desequilibrio de los nutrientes, aumentar la concentración de materia orgánica del digestor y diluir los posible inhibidores para mejorar la producción de biogás y la energía¹¹. De esta forma, se ha establecido que la codigestión de macroalgas con estiércol de ganado puede solucionar algunos de los problemas asociados a la monodigestión¹².

Existen estudios en los que se realizó la codigestión de *U. lactuca* tanto fresca como seca con la fracción líquida de estiércol de ganado en DA continua a largo plazo¹³. Tres reactores co-digerieron *U. lactuca* con purín, en mezclas del 25%, 50% y 75% de los SV en la materia prima. La mezcla óptima fue en la que se usó un 25% de *U. lactuca* fresca y un 75% de purín, alcanzando 170 m³CH₄/t SV de potencial de biometano trabajando a una velocidad de carga orgánica de 2,5 kg SV/m³·d. La mezcla que presentó un potencial más bajo fue la de 75% *U. lactuca* fresca y 25% purín.

5. Evaluación de la operación en codigestión

A partir de los resultados obtenidos, en los que no se pudo mantener la operación a largo plazo del digester anaerobio alimentando únicamente *U. lactuca*, se optó por la estrategia de la codigestión.

En este caso, se usó fango aerobio espesado procedente de la estación depuradora de aguas residuales de A Coruña, la EDAR de Bens.

La elección del fango espesado como co-sustrato se realizó en base a que existe gran cantidad de EDAR localizadas en las zonas costeras de las rías de Arousa, Pontevedra y Vigo (**Figura 15**), y que los fangos espesados que producen son un sustrato adecuado para la digestión anaerobia.

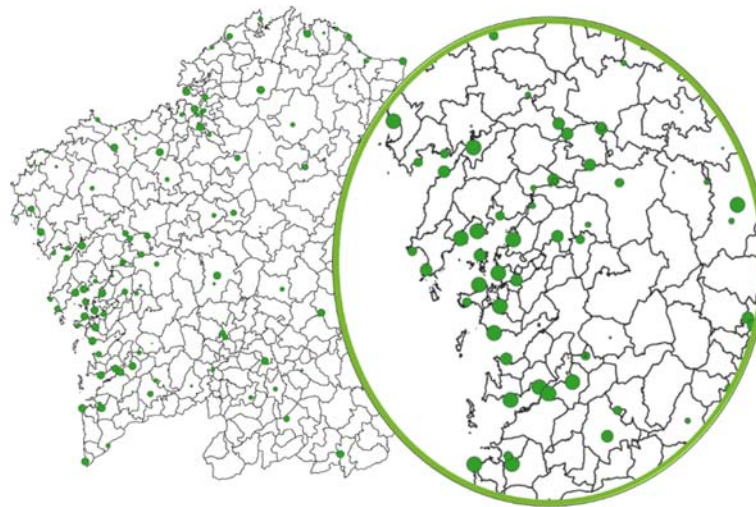
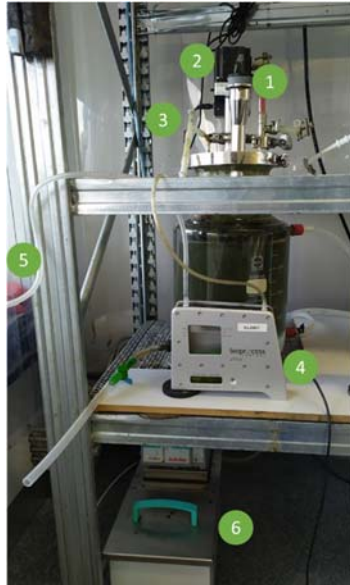


Figura 15. Localización de EDAR en la zona de las Rías de Arousa, Pontevedra y Vigo

5.1. Montaje experimental

Se ha empleado el mismo montaje que en el estudio en monodigestión. Se usó un reactor CSTR (continuous stirred tank reactor) con un volumen de trabajo de 5L, equipado con una camisa de agua conectada a un baño termostático para mantener la temperatura en rango mesófilo (36 °C) y con un sistema de agitación continua.

El montaje se completa con un sistema de alimentación, un puerto de muestreo de gas, un caudalímetro de medida de biogás generado y conducción hacia la bolsa de recogida y almacenamiento de gas (**Figura 16**).



1. Sistema de inyección de alimentación
2. Agitador mecánico
3. Puerto de muestreo de gas
4. Caudalímetro de biogás
5. Almacenamiento de biogás
6. Sistema de calentamiento

Figura 16. Montaje experimental

5.2. Inóculo

El inóculo empleado para el arranque del digestor procedía del digestato del reactor anaerobio de lodos de la EDAR de Bens (A Coruña).

El digestato se tamizó empleando una malla de 2,0 mm para retirar las partículas de mayor tamaño, y la concentración inicial del inóculo fue de 30 gSV/L.

5.3. Acondicionamiento del sustrato previo a la producción de biogás

La finalidad de esta operación es introducir el residuo lo más homogéneo posible, con las condiciones físicoquímicas adecuadas al proceso al que va a ser sometido, y sin elementos que puedan dañar el digestor.

En este caso, se optó por hacer el lavado de las algas con agua dulce y someterlas junto con el fango aerobio espesado a un proceso de trituración empleando un procesador alimentario (Thermomix TM21) que está equipado con cuchillas para picar y triturar, y que permite generar una pasta homogénea más fácil de introducir en el reactor (**Figura 17**).

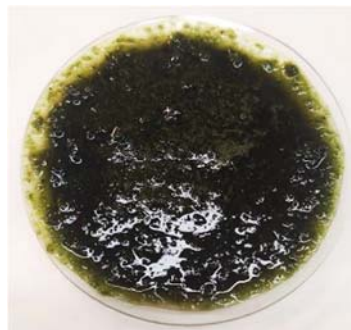


Figura 17. *Ulva lactuca* + fango aerobio espesado

5.4. Determinación de parámetros operacionales

Los parámetros operacionales hacen referencia a las condiciones de trabajo del reactor. En este caso, se contemplaron los siguientes:

- Temperatura: rango mesófilo, con temperatura fijada a 36 °C
- Agitación: continua
- Concentración de sólidos: vía húmeda
- Tiempo de retención: es el cociente entre el volumen y el caudal de tratamiento, es decir, el tiempo medio de permanencia del influente en el reactor, sometido a la acción de los microorganismos. Se estableció que el reactor trabajaría con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 30 días, lo que supone que cada día se alimentarían 150 g de mezcla de alimentación.
- Velocidad de carga. Es la cantidad de materia orgánica introducida por unidad de volumen y tiempo. Valores bajos implican baja concentración en el influente y/o elevado tiempo de retención.

18

En este caso, para operar en condiciones similares a las del ensayo anterior, se mantuvo el TRH de operación. La mezcla de entrada, al presentar un menor contenido en sólidos, propició que la velocidad de carga de trabajo se situase en valores en torno a 1,5-2,0 kgSV/m³·d

5.5. Operación del reactor

El seguimiento de la operación del reactor se estableció en función de valores operacionales como la cantidad y composición del biogás generado y la degradación de sólidos alcanzada en el interior del digestor, así como su estabilidad en cuanto a valores de pH y alcalinidad.

Teniendo en cuenta el TRH de 30 días, se considera que entre los 60 y 90 días de operación las condiciones alcanzadas en el reactor serían las propias de un estado estacionario. Sin embargo, como podrá comprobarse a continuación, la operación del reactor duró 50 días.

La producción y composición de biogás presenta una fase inicial en la que se registraron bajos valores, debida fundamentalmente a la puesta en marcha y adaptación del inóculo a las nuevas condiciones de operación.

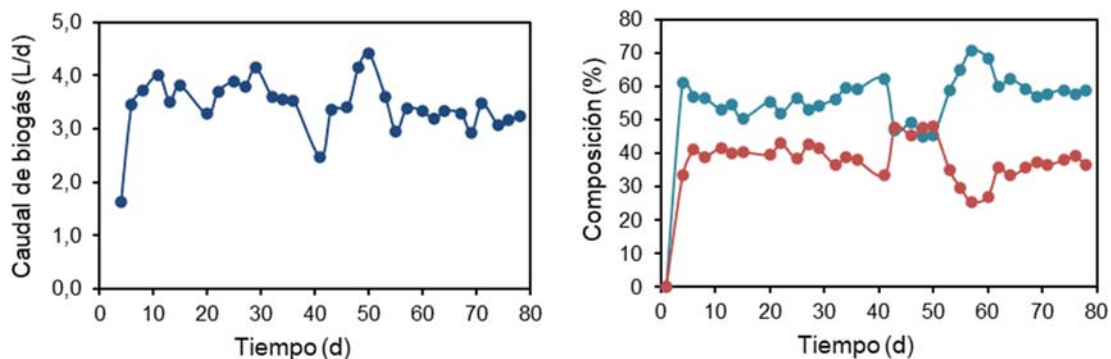


Figura 18. Caudal de biogás (●) y composición en términos de CO₂ (●) y CH₄ (●)

En la **Figura 18** puede observarse que a partir del día 5 de operación el caudal de biogás se mantuvo en valores entre 3,1 y 4,5 L/d. La composición del biogás se fluctuó en torno

a valores de 52-61 % de CH₄ y 39-42 % de CO₂ hasta el día 40 de operación. A partir de esa fecha se produjo un comportamiento similar al observado en la operación con sólo *Ulva lactuca*, y se obtuvo una composición de biogás con 50 % CH₄ y 50 % CO₂. Tras 10 días de operación, sin modificar parámetros operacionales, el sistema volvió a recuperar valores de operación similares, con una producción de biogás en torno a 3,5 L/d y una composición media de 61 % CH₄ y 36 % de CO₂.

La mezcla de alimentación al reactor, expresada en términos de sólidos volátiles y totales (SV, ST), presentó variaciones de concentración inferiores a las observada en la etapa previa. Tal como se muestra en la **Figura 19**, el contenido de SV de la alimentación varió entre se mantuvo la mayor parte de la operación en torno a 6 % de ST y 4,6 % de SV. Durante el proceso de digestión se produjo la degradación de los sólidos volátiles, disminuyendo su contenido. Así, los valores de SV obtenidos a la salida se mantuvieron en torno a 1,8 %.

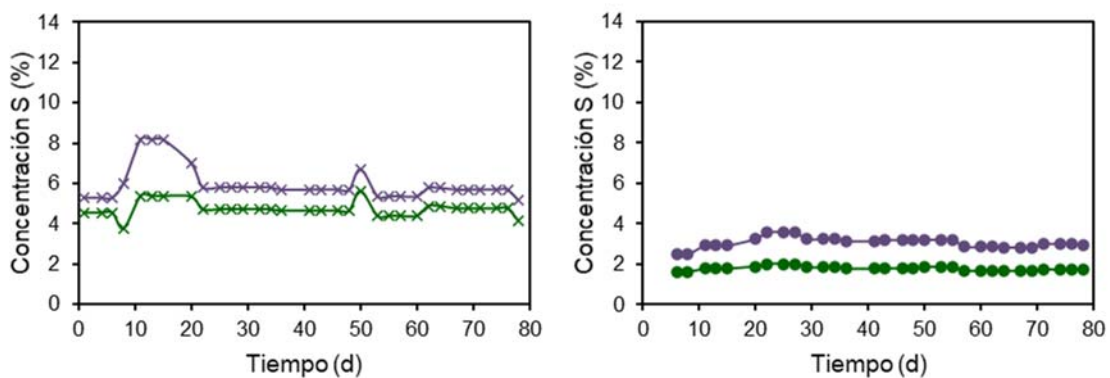


Figura 19. Concentración de ST (x) y SV (x) a la entrada y ST (●) y SV (●) a la salida

En la **Figura 19** también se puede apreciar el contenido de SV frente a los ST de la entrada, que da lugar al ratio SV/ST, que se mantuvo en torno a 0,81 g/g en la entrada y 0,61 g/g a la salida (**Figura 20**).

La eliminación de sólidos se determinó en función de la concentración de SV presente en la entrada y la medida a la salida (digestato). En términos de SV, la eficacia de eliminación de sólidos se mantuvo en torno al 60 %.

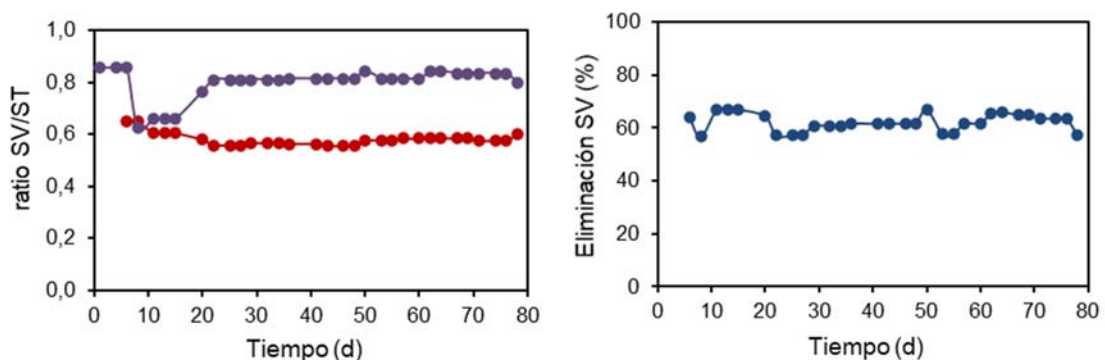


Figura 20. Ratio SV/ST a la entrada (●) y la salida (●) y eficacia de eliminación de SV.

La cantidad de biogás y de metano producidos en función de la masa alimentada permite establecer el potencial de producción de la alimentación. La base de referencia se ha establecido en función de:

- contenido de materia orgánica expresado como sólidos volátiles (SV) presentes en la mezcla de alimentación.
- masa de algas en la alimentación del reactor.

En la **Figura 21** se presentan las gráficas de producción de potencial de biogás, en las que se puede observar la fase inicial de aclimatación del inóculo y luego una fase más estable, en la que los valores de potencial de biogás fluctuaron entre 235 y 435 m³biogas/tSV. Si se tiene en cuenta la masa total de algas alimentada, los valores obtenidos fluctuaron entre 20 y 33 m³biogas/t, con un valor medio de 25 m³biogas/t.

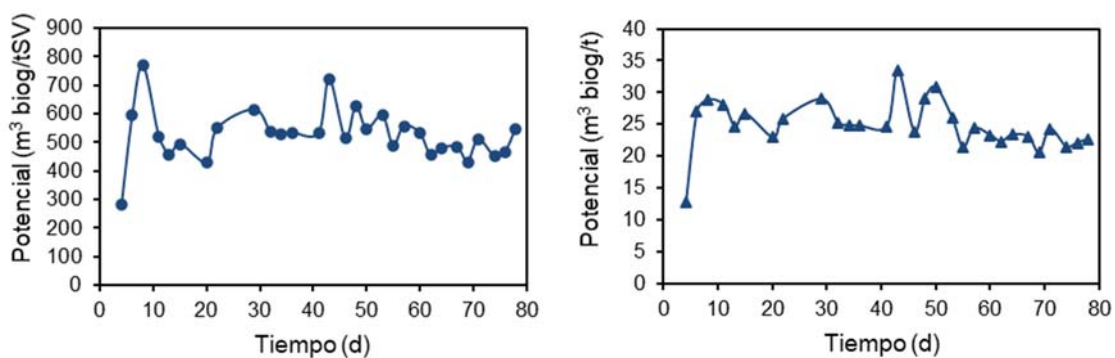


Figura 21. Potencial de producción de biogás

El potencial en base al metano es el valor que se emplea generalmente de referencia, ya que es el gas con valor energético. En la **Figura 22** se muestran los valores expresados en términos de sólidos volátiles y masa total. Los valores obtenidos variaron en la horquilla entre 235 y 435 m³ CH₄/tSV y entre 12 y 18 m³ CH₄/t.

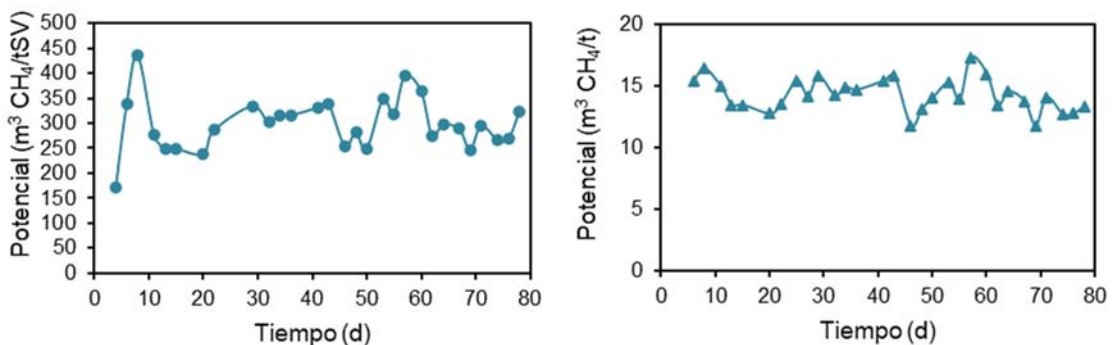


Figura 22. Potencial de producción de metano

Cuando los valores de producción de metano se expresan en términos de DQO se puede establecer la biodegradabilidad del sustrato, pues se considera que el valor máximo alcanzable es de 0,35 m³ CH₄/kgDQO_{eliminada}. Durante la operación del reactor los valores de biodegradabilidad se mantuvieron en el rango del 45 al 65%.

Así, de manera general, se observa que debido a las variaciones observadas en las características de las mezclas de alimentación y en la producción de biogás, el potencial de producción también presenta fluctuaciones.

La estabilidad de los reactores, asociada a las condiciones de operación, se evaluó en función del pH, la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) y la capacidad tampón en la fase líquida.

Los tres parámetros están relacionados entre sí, ya que la capacidad tampón del reactor, debida principalmente al bicarbonato, representa la posibilidad de resistir a los cambios de pH. Si la tasa de producción de AGV durante las fases iniciales de la digestión anaerobia es mayor que la tasa de consumo por las bacterias metanogénicas ocurre una acumulación de AGV en el reactor que provocaría su acidificación si no hay capacidad tampón, y causar la inestabilidad del proceso. Por este motivo, la ratio AGV/bicarbonato (ratio de alcalinidad) se suele emplear como un indicador de estabilidad. Como regla general, se establece un valor límite máximo¹⁴ de 0,3.

En la **Figura 23** se observa la variación de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) durante la fase de operación, donde se observa que la concentración se mantuvo más baja que la registrada en la operación con solamente *Ulva lactuca*. Se observa la acumulación de 6.000 mg CH₃COOH/L en el periodo en que se observó la disminución de concentración de CH₄.

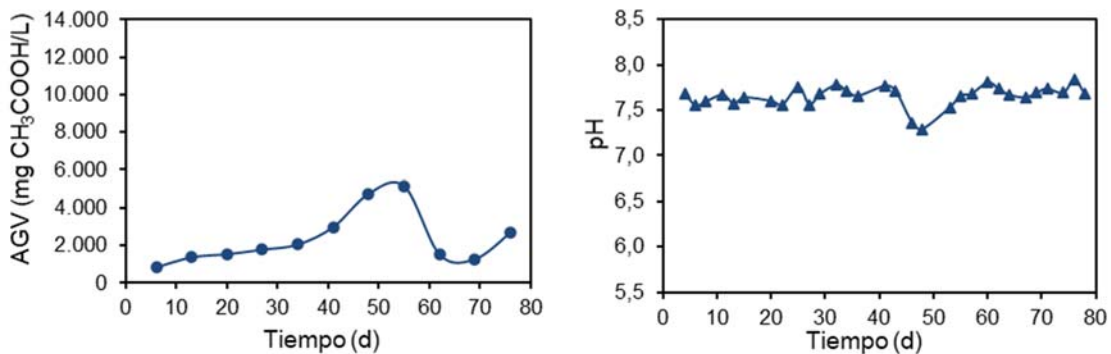


Figura 23. Concentración de AGV (●) y pH (▲) en el digestato

De forma análoga al aumento de AGV se produjo la disminución del valor de pH en el medio líquido, tal como se muestra en la **Figura 23**, pero de manera general, el valor se mantuvo entre 7,5 y 8,0 durante toda la operación.

En cuanto a la ratio de alcalinidad (**Figura 24**) se observó que se sobrepasó el valor límite de 0,3 a partir del día 30 de operación, coincidiendo con el incremento brusco de AGV, el inicio del descenso del pH y la disminución de concentración de CH₄ en el biogás.

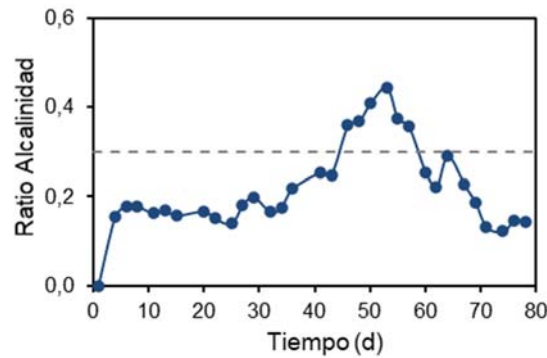


Figura 24. Ratio de alcalinidad en el digestato

La inhibición del proceso de metanogénesis, que da lugar a la acumulación de AGV y la inestabilidad del proceso, puede ser debida a diversos factores. Uno de los principales suele ser la acumulación de amonio en el medio líquido, en su forma de amonio libre. Por este motivo, el contenido en amonio también ha sido medido en el digestato (Figura 25).

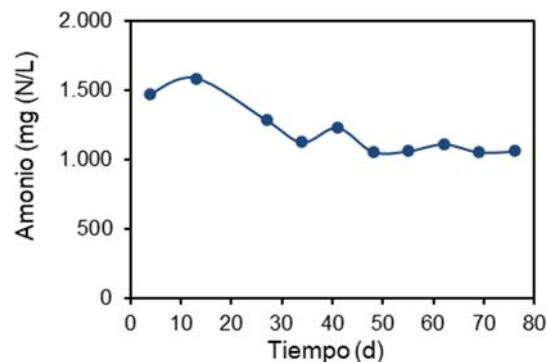


Figura 25. Concentración de amonio en el digestato

Puede observarse la evolución de la concentración de amonio durante el periodo de operación, en la que se observa una pequeña disminución, desde un valor inicial de 1.500 mgN-NH₄⁺/L hasta mantenerse en valores de 1.050 mgN-NH₄⁺/L al final de la operación.

En este caso, los valores registrados durante la mayor parte de la operación resultan lejanos a los valores máximos recomendables durante la operación de digestores anaerobios, en torno a 3,0 – 5,0 g N-NH₄⁺/L, por lo tanto, el amonio liberado durante la digestión de *Ulva lactuca* no supondría una limitación¹⁵ en la operación.

6. Conclusiones

La digestión anaerobia en continuo, empleando únicamente *Ulva lactuca* como sustrato originó problemas de inestabilidad en el digestor aunque se pudieron conseguir los siguientes resultados.

- Producción de biogás entre 165 y 295 m³biogás/tSV y entre 13 y 26 m³biogás/t.

- Composición de biogás del 63 % de CH₄ y 38 % de CO₂. Sin embargo, a partir del día 25 de operación se observa que el CH₄ disminuyó hasta valores del 32 % y el contenido en CO₂ aumentó hasta el 57 %.
- En términos de SV, la eficacia de eliminación de sólidos varió entre el 30 y el 60 %.

La digestión anaerobia en continuo, empleando el fango espesado de EDAR como cosustrato condujo a una operación del digestor más estable desde el punto de vista operacional.

Ha sido posible trabajar con un TRH de 30 d y una velocidad de carga orgánica en torno a 1,5-2,0 kgSV/m³·d. Los resultados obtenidos fueron:

- Producción de biogás entre 235 y 435 m³biogas/tSV y entre 20 y 33 m³biogas/t, con un valor medio de 25 m³biogas/t.
- Composición de 61 % CH₄ y 36 % de CO₂.
- En términos de SV, la eficacia de eliminación de sólidos se mantuvo en torno al 60 %.

7. Anexo 1: Metodología

7.1. 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.

- 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*”
 - 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
- AGV. Se determinó por espectrofotometría, empleando el sistema de cubetas test LCK365.
- Amonio (NH₄⁺). Se determinó por espectrofotometría, empleando el sistema de cubetas test LCK502 (HACH), basado en el método del azul indofenol.
- Nitrógeno Total Kjeldhal (NTK). Se define como la suma de amonio libre y compuestos orgánicos nitrogenados, se determinó mediante digestión de la muestra en medio ácido y en presencia de un catalizador. Realizado según la metodología del “*Standard methods for the examination of water and waste water*”
 - 4500-Norg NITROGEN (ORGANIC)
- pH. Medida mediante sonda HACH 5014 T
- Alcalinidad. Usando un método de valoración para determinar la alcalinidad intermedia y parcial (AI/AP) según el “*Standard methods for the examination of water and wastewater*”
 - 2320 Alkalinity

8. Bibliografía

- ¹ Martin, C. (1990). *La biomasa como fuente de energía y productos para la agricultura y la industria*. CIEMAT.
- ² Besel, S. A. (2007). *Biomasa: digestores anaerobios*. Editorial Idea, Madrid, España.
- ³ Flotats, X., & Fernández, B. (2008). Tratamiento anaerobio de residuos de la industria alimentaria.
- ⁴ Ripley, L. E., Boyle, W. C., & Converse, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 406-411.
- ⁵ Campos Pozuelo, E. (2001). Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria.
- ⁶ Milledge, J. J., Nielsen, B. V., Maneein, S., & Harvey, P. J. (2019). A brief review of anaerobic digestion of algae for bioenergy. *Energies*, 12(6), 1166.
- ⁷ Hills, D. J. (1979). Effects of carbon: nitrogen ratio on anaerobic digestion of dairy manure. *Agricultural wastes*, 1(4), 267-278.
- ⁸ Bruhn, A., Dahl, J., Nielsen, H. B., Nikolaisen, L., Rasmussen, M. B., Markager, S., ... & Jensen, P. D. (2011). Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: biomass yield, methane production and combustion. *Bioresource technology*, 102(3), 2595-2604.
- ⁹ Briand, X., & Morand, P. (1997). Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 1. Relationship between *Ulva* composition and methanisation. *Journal of applied phycology*, 9(6), 511-524.
- ¹⁰ Visser, A., Pol, L. H., & Lettinga, G. (1996). Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Water Science and Technology*, 33(3), 99-110.
- ¹¹ Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and sustainable energy reviews*, 36, 412-427.
- ¹² Sarker, S., Bruhn, A., Ward, A. J., Møller, H. B., Rivža, P., & Rivža, S. (2012). Bio-fuel from anaerobic co-digestion of the macro-algae *Ulva lactuca* and *Laminaria digitata*. *Renewable Energy and Energy Efficiency, Biogas and biofuel production technologies*. Retrieved from <http://www.yumpu.com/en/biofuel>.
- ¹³ Allen, E., Wall, D. M., Herrmann, C., & Murphy, J. D. (2014). Investigation of the optimal percentage of green seaweed that may be co-digested with dairy slurry to produce gaseous biofuel. *Bioresource technology*, 170, 436-444.
- ¹⁴ Ripley, L. E., Boyle, W. C., & Converse, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 406-411.
- ¹⁵ Campos Pozuelo, E. (2001). Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria.

 VALORALGAE



valoralgae.es