

Título: PRODUCCIÓN DE BIOMETANO MEDIANTE CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA TERMOFÍLICA DE COSETAS AGOTADAS DE REMOLACHA AZUCARERA Y DEYECCIONES GANADERAS

Nombre: Gómez Quiroga, Xiomara

Universidad: Universidad de Cádiz

Departamento: Ingeniería química y tecnología de alimentos

Fecha de lectura: 21/01/2022

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Recursos Agroalimentarios por la Universidad de Cádiz

Dirección:

> **Director:** CARLOS JOSE ÁLVAREZ GALLEGO

> **Codirector:** LUIS ISIDORO ROMERO GARCIA

Tribunal:

> **presidente:** ANA MARIA BLANDINO GARRIDO

> **secretario:** JUANA FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

> **vocal:** M. ÁNGELES DE LA RUBIA ROMERO

Descriptores:

> INGENIERIA Y TECNOLOGIA DEL MEDIO AMBIENTE

> INGENIERIA DE PROCESOS

> TECNOLOGIA DE LA FERMENTACION

> INGENIERIA Y TECNOLOGIA QUIMICAS

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

> 610575_1407348.pdf

Localización: UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

Resumen: RESUMEN

Las prácticas medioambientalmente cuestionables que han venido desarrollándose, especialmente en la segunda mitad del siglo XX, han puesto de manifiesto la importancia de una adecuada y correcta gestión de los residuos, como medio imprescindible para asegurar un desarrollo sostenible para las generaciones presente y venideras.

Los residuos, más allá de constituir un problema, son también una oportunidad no completamente entendida y explotada. Así, hay numerosos procesos, en todos los sectores productivos, que admiten sistemas de tratamiento de residuos que, además de minimizar su impacto ambiental, ofrecen ventajas económicas derivadas de la valorización de los mismos como, por ejemplo, la obtención de energía.

En el presente trabajo doctoral, se ha abordado la aplicación de un sistema de tratamiento biológico (digestión anaerobia) para un subproducto de la industria azucarera. En concreto, el citado subproducto es la pulpa agotada de remolacha azucarera que se genera en grandes cantidades en España y más específicamente en la planta industrial ¿Azucarera Guadalete¿ del término municipal de Jerez de la Frontera.

La pulpa agotada de remolacha azucarera es un material que ha pasado por diversos procesos de extracción y purificación de los azúcares simples (fundamentalmente sacarosa) contenidos en la materia prima original, pero que aún conserva un contenido importante de materia orgánica en forma de fibras vegetales de celulosa, hemicelulosa y, en menor proporción, lignina. Por ello, este subproducto se puede clasificar dentro del grupo de las denominadas biomasa lignocelulósicas. Estos materiales lignocelulósicos aportan múltiples posibilidades al desarrollo de la economía circular y, por ello, se han empleado y se emplean cada vez más como fuente de carbono y energía debido a la necesidad de buscar una alternativa a la actual economía basada en combustibles y materiales fósiles.

El proceso de tratamiento biológico en el que se ha centrado este trabajo de Tesis Doctoral es la digestión anaerobia, que es el proceso de degradación de la materia orgánica que ocurre mediante la acción de un conjunto de microorganismos que crecen en condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno libre en el medio) originando dos productos principales:

- Un efluente líquido o sólido tratado, denominado digerido, que se encuentra estabilizado y suele tener una composición y características tales que permite su aprovechamiento como enmienda orgánica o incluso fertilizante
- Un efluente gaseoso, conocido como biogás, con un alto contenido en metano y susceptible de aprovechamiento energético.

Por este motivo, la digestión anaerobia es una tecnología de tratamiento aplicable a residuos y materiales ricos en materia orgánica, que abarca las dos posibilidades: reintroducir materiales en la cadena productiva (reciclaje del digerido) y generar un biocombustible que, cuando procede de residuos de biomasa, se acerca al paradigma de la neutralidad de carbono.

En el informe anual del año 2020 de la Asociación Europea del Biogás (EBA, 2021), se prevé que el sector del biogás y el biometano (biogás ya depurado) combinados pueden llegar a duplicar su producción en el 2030 y cuadruplicarse para el 2050. Esta asociación estima que el sector del biometano podrá alcanzar los 34.000 millones de metros cúbicos de biometano producidos de forma sostenible en 2030.

La degradación de la biomasa lignocelulósica en el proceso de digestión anaerobia es compleja y está limitada por la dificultad de romper las estructuras poliméricas de los carbohidratos vegetales y conseguir que el proceso microbiológico avance de forma progresiva y controlada. La tendencia natural de estos materiales en los procesos fermentativos anaerobios, es hacia la acidificación espontánea del proceso, lo que no permite el aprovechamiento completo de su potencial. En la raíz del problema, se encuentra que su composición es pobre en nutrientes (fundamentalmente deficitaria en nitrógeno) y que presenta una alcalinidad baja en relación con el contenido en materia orgánica, lo que produce el descenso del pH debido a que los ácidos grasos volátiles generados por los microorganismos en el proceso de digestión anaerobia no son neutralizados

convenientemente.

Una solución a estos problemas de la biomasa lignocelulósica es el uso de co-sustratos que se digieran conjuntamente con la biomasa lignocelulósica y que sean complementarios en sus características físico-químicas, con la finalidad de aportar nutrientes y alcalinidad al proceso de digestión anaerobia. En este grupo de posibles co-sustratos tienen especial interés las deyecciones ganaderas (estiércoles y purines). La utilización de estos co-sustratos ganaderos no solo tiene la potencialidad de mejorar la digestión de la pulpa agotada de remolacha azucarera, sino que ofrece también una alternativa de gestión para las propias deyecciones que, tradicionalmente, se han depositado directamente en las superficies agrarias, provocando conocidos problemas de contaminación de acuíferos subterráneos y de emisiones incontroladas de amoníaco y GEI a la atmósfera.

El presente trabajo de Tesis Doctoral, se enmarca dentro del proyecto nacional "CTM2013-43938-R" del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación, titulado "Digestión anaerobia de cosetas agotadas de remolacha y co-digestión con estiércoles ganaderos en distintos rangos de temperatura. Evaluación energética". Dicho proyecto fue financiado por el MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD (co-financiado con FONDOS FEDER) dentro del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación orientada a los Retos de la Sociedad.

El objetivo general de la Tesis Doctoral es ¿Evaluar el rendimiento y productividad energética de la digestión anaerobia de cosetas agotadas de remolacha azucarera y su co-digestión con estiércoles ganaderos en rango termofílico¿

Para alcanzar este objetivo, se diseñó un plan de trabajo, en el que se abordaron diversas etapas experimentales que incluyeron:

- La caracterización fisicoquímica de los sustratos utilizados: pulpa agotada de remolacha azucarera secada al sol (PARA-SS), estiércol de vaca (EV) y purín de cerdo (PC).
- La determinación de la proporción óptima para la co-digestión entre la pulpa agotada y cada uno de los sustratos ganaderos en reactores discontinuos.
- Un amplio estudio, operando en semicontinuo, que englobó tanto la digestión individual de PARA-SS como la co-digestión termofílica de la PARA-SS con cada uno de los co-sustratos ganaderos (PC y EV) en la proporción óptima obtenida del estudio anterior en reactores discontinuos.

En este último estudio, con reactores en semicontinuo, se determinaron los parámetros relacionados con el rendimiento del proceso, tales como el porcentaje de eliminación de sólidos volátiles y la productividad energética, analizada como la tasa diaria de producción de metano y la producción específica de metano, en función de la velocidad de carga orgánica (VCO) suministrada. Los resultados han permitido determinar los valores óptimo y crítico del tiempo hidráulico de retención (THR) para cada mezcla ensayada.

A lo largo del trabajo se procesaron diversos lotes de sustratos que fueron caracterizados conforme a los parámetros más habituales en el campo del tratamiento de residuos. Así, se pudo comprobar que la pulpa agotada de remolacha azucarera secada al sol tiene un déficit claro de nutrientes (ratio C/N en el entorno de 30-

40) y una alcalinidad baja (del orden 2 g CaCO₃/kg) pero con un alto contenido en materia orgánica (del orden de un 90 % en SV). Por otra parte, tanto el estiércol de vaca como el purín de cerdo tienen mayores contenidos en nitrógeno y alcalinidad, si bien su contenido orgánico es inferior. El análisis estadístico de varianza (ANOVA) ha permitido constatar que todos los lotes utilizados en el trabajo fueron equivalentes, garantizando la reproducibilidad de los resultados obtenidos en los estudios.

Como una primera parte del estudio de digestión anaerobia, se abordaron ensayos en discontinuo con diferentes proporciones de PARA-SS y cada uno de los dos co-sustratos ganaderos (EV y PC). Las proporciones ensayadas fueron 0:100, 10:90, 25:75, 50:50 y 100:00 (PARA-SS:co-sustrato) y, en términos generales, la presencia del co-sustrato ganadero siempre ofreció una mejora que se tradujo tanto en términos de producción de metano como en estabilidad del proceso. La proporción óptima encontrada fue, en ambos casos, 25:75 alcanzándose una producción específica de metano de 212 y 159 L CH₄/ kgSVañadido, respectivamente para las mezclas con PC y EV. La mejora en la producción específica de metano observada en las mezclas, respecto a su equivalente teórico calculado a partir de las productividades individuales de cada sustrato, estuvo sobre el 75-90 % en todas las mezclas, lo que denota un efecto sinérgico del proceso de co-digestión de ambos sustratos.

En todas las mezclas, al aumentar la proporción de PARA-SS, aumentó la tendencia a la acidificación del sistema con importantes acumulaciones de ácidos grasos volátiles en los días iniciales de ensayo. Mayoritariamente el ácido que se acumuló fue el ácido acético, que llegó a alcanzar valores de 9,1-11,7 g HAc/L en las mezclas 50:50 con PC y EV y de hasta 20 g HAc/L en los ensayos realizados sólo con la PARA-SS. Sin embargo, la presencia del co-sustrato permitió revertir la situación en todas las mezclas consumiéndose casi completamente los ácidos acumulados gracias, en parte, a la alcalinidad aportada por el EV y PC. La mayor alcalinidad del PC (2,6 veces mayor que la del EV) permitió un mejor control del pH.

En el caso de los ensayos de co-digestión en semicontinuo se trabajó con alimentaciones preparadas en la proporción óptima obtenida de los ensayos discontinuos (25:75) y se utilizó como variable principal del proceso el tiempo hidráulico de retención (THR) que, no obstante, también determina la velocidad de carga orgánica (VCO).

La digestión individual de PARA-SS sólo fue estable para THR de 25 y 30 días (2,81 y 2,51 gSV/Lreactor·d), produciéndose una acumulación de hasta 25 g HAc/L cuando se probó a trabajar a un THR de 20 días, con un descenso de la productividad específica del metano de un 38 % respecto a la productividad observada a un THR de 25 días. A un THR de 15 días se produjo un fallo aún más claro del proceso con un descenso de la producción de metano de hasta el 49 %. Además, el pH fue difícil de controlar, necesitándose importantes adiciones periódicas de álcali para compensar el desequilibrio entre la producción de ácidos y su consumo para generar metano. En la operación a 25 días se obtuvo una producción específica de metano de 117 L/kgSVañadidos y una eliminación de SV del 57,2 % lo que denota que la digestión individual de la PARA-SS fue incompleta y con graves carencias de estabilidad.

Todos estos problemas fueron resueltos cuando se utilizaron los co-sustratos ganaderos en los ensayos de co-digestión en semicontinuo. Se probaron en este caso los THR de 30, 20, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4 y 3 días para las co-digestiones de PARA-SS con ambos co-sustratos y, adicionalmente, también se probó un THR de 2 días, con alimentación única y con alimentación dividida en dos dosis diarias, para el caso de la mezcla con PC. En

todos los THR hasta 6 días en la mezcla de PARA-SS con EV y de 5 días en la mezcla de PARA-SS con PC, el proceso operó con estabilidad y efectividad, presentando unos niveles residuales de ácidos y eliminaciones de SV que llegaron hasta el entorno del 70-71 %. Las producciones de metano estuvieron muy por encima de las observadas para la digestión individual de la PARA-SS (251-315 y 226-309 L CH₄/kgSVañadidos para las mezclas de EV y PC, respectivamente). Las primeras distorsiones del proceso ocurrieron al operar a 5 días (12,47 gSV/Lreactor_d) para la mezcla PARA-SS:EV y a 4 días (16,80 gSV/Lreactor_d) para la mezcla PARA-SS:PC con aumentos de la ratio acidez/alcalinidad, que se sitúa por encima del valor de 0,4 lo que es indicativo de los primeros síntomas de inhibición. A pesar de ello, el estudio se prolongó utilizando THR más cortos, para ahondar en el origen de las distorsiones observadas. Así, se pudo constatar que la acumulación de ácido acético al bajar de estos THR y el descenso abrupto de la producción de metano, estaba directamente relacionado con problemas en la actividad metanogénica acetoclástica. Este aspecto se puso claramente de manifiesto en la operación a THR de 2 días para el caso de la mezcla con purín de cerdo, en el que la acumulación de ácido acético se relaciona con el lavado de la población correspondiente al grupo microbiano responsable del consumo del acetato.

Utilizando como criterio la máxima productividad específica de metano, el THR óptimo de operación corresponde a:

- 5 días para las mezclas con EV, en la que se alcanzó una PEM de 315 L CH₄/kgSVañadidos
- 10 días para las mezclas con PC con un valor máximo de la PEM de 309 L CH₄/kgSVañadidos.

Sin embargo, el descenso del valor de productividad específica de metano fue muy lento y se ha logrado operar a THR considerablemente más bajos, manteniendo valores de productividad no muy inferiores. Así, para las mezclas con EV el THR de 4 días supone sólo un 7 % menos de productividad específica de metano con el consiguiente aumento de un 25 % en la capacidad de tratamiento (estimada como VCO). El mismo análisis se podría hacer de las mezclas con PC donde el THR de 3 días sólo supuso un descenso del 17 % en productividad específica de metano con un aumento de hasta el 230 % en la capacidad de tratamiento (estimada como VCO).

El THR crítico para el que se produjo el fallo del sistema se situó en 3 días y 2 días para las mezclas con EV y PC, respectivamente.

Finalmente, cabe destacar que las mejoras obtenidas en la co-digestión de la pulpa agotada de remolacha azucarera con sustratos ganaderos, han sido mayores para estos estudios en rango termofílico que las equivalentes observadas para estudios anteriores desarrollados en el grupo de investigación para estos mismos sustratos pero operando en rango mesofílico (Aboudi et al., 2015a).

