Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

TREBALL FINAL DE GRAU

UTILITZACIÓ DE PILES MICROBIANES COM A EINA DE CONTROL D'UN PROCÉS DE DIGESTIÓ ANAERÒBIA

Treball realitzat per:
Maria Elisabeth Ramos Bret

Dirigit per:
Jaume Puigagut i Enrica Uggetti

Grau en:
Enginyeria civil

Barcelona, 17 Juny 2014

Departament d'enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental

AGRAÏMENTS

M’agradaria donar les gràcies a totes aquelles persones que d’una forma o altra m’han donat suport al llarg de l’elaboració d’aquest estudi:

En primer lloc a l’Enrica Uggetti qui ha estat al peu del canó dia rere dia. Han estat moltes jornades de treball al DEHMA sempre amb ganes de provar coses noves i seguir endavant amb el projecte. Hi ha hagut moments difícils en els que semblava que res sortia bé però, gràcies als seus ànims, les seves idees i els seus consells s’ha pogut aconseguir tot el que es recull en el present estudi.

Al Javi Carretero, per haver fet un lloc en la seva agenda i explicar-me la forma en que s’han de fer les coses al laboratori i al Sr. Eduardo Álvarez qui des d’un inici em va ajudar en el muntatge del sistema elèctric.

Voldria agrair també a totes les persones que formen part del DEHMA i que en major o menor mesura m’han ajudat al llarg d’aquests mesos preocupant-se sempre per si les piles funcionaven i aportant sempre els seus suggeriments.

M’agradaria també donar les gràcies a tots aquells companys i amics de l’escola, especialment a les Laures, l’Esther i les altres “gallines” que realment són qui ha vist com tot això anava, poc a poc, prenent forma i qui ha escoltat els meus monòlegs durant tot aquest temps. Moltes gràcies per aguantar-me!

Finalment, però no per això menys important, volia donar les gràcies als meus pares, al meu germà i als meus tiets que sempre, des de ben petita, han estat fent-me costat.

UTILITZACIÓ DE LES PILES MICROBIANES COM A EINA DE CONTROL D'UN PROCÉS DE DIGESTIÓ ANAERÒBIA

Autora: Maria Elisabeth Ramos Bret
Tutors: Jaume Puigagut i Enrica Uggetti

Paraules clau: piles de combustible microbianes, digestió anaeròbia, microalgues, fangs de depuradora, matèria orgànica, biogàs.

RESUM

En la recerca de nous mètodes per al control del procés de digestió anaeròbia, l'ús de biosensors està rebent cada vegada més atenció. Mitjançant les piles de combustible microbià és possible, a partir del procés d'oxidació de la matèria orgànica, obtenir senyals elèctrics que permeten determinar la quantitat de matèria orgànica que s'està degradant en cada moment.

En el present estudi, s'ha reproduït al laboratori un prototip amb un compartiment anaerobi, on té lloc el procés de digestió, i un d'aerobi, que simula a petita escala les llacunes d'alta càrrega per al cultiu de microalgues i el tractament d'aigua residual. Introduint l'ànode en el reactor anaerobi i el càtode al compartiment aerobi s'aconsegueix, tancant el circuit mitjançant un pont salí, detectar un senyal elèctric. Aquest s'obté gràcies als microorganismes que actuen com a biocatalitzadors en el procés d'oxidació de la matèria orgànica, transferint així els electrons a l'ànode (que circulen posteriorment pel circuit extern fins arribar al càtode) i els protons al compartiment aerobi (a través del pont salí).

S'han dut a terme dos assaigs, utilitzant en cada cas diferents substrats per a la digestió: fangs primaris i biomassa algal. En ambdós casos, la resistència externa del circuit ha estat de 1000Ω. La temperatura a la qual s'ha dut a terme la digestió ha estat de 25 i 30°C respectivament.

A partir dels resultats obtinguts, s'ha pogut veure com el potencial detectat per les piles augmenta (de 2,99 a 4,14 g SV en el cas fels fangs, i de 6,58 a 10,39 en el cas de les algues) quan s'alimenten els digestors. A més, en el cas de la digestió de fangs, s'han pogut observar unes grans fluctuacions en el potencial elèctric (des de valors casi nuls 0,1-1,5 a 30 mV) enregistrat per les piles. El fet que això no s'hagi pogut detectar en la digestió de biomassa algal, posa de manifest la major biodegradabilitat dels fangs enfront la biomassa algal com a substrat en el procés de digestió anaeròbia. Per tant, amb aquest estudi s'ha pogut comprovar com les piles microbianes es poden fer servir com a biosensors per monitoritzar la quantitat de matèria orgànica fàcilment biodegradable present en els processos de digestió anaeròbia.

USING MIICROBIAL FUEL CELLS AS A TOOL FOR CONTROL ANAEROBIC DIGESTION PROCESSES

Author: Maria Elisabeth Ramos Bret
Tutors: Jaume Puigagut and Enrica Uggetti

Key words: microbial fuel cells, anaerobic digestion, microalgae, sewage sludge, organic matter, biogas

ABSTRACT

In the quest for new methods to control anaerobic digestion processes, the use of biosensors is receiving increasing attention. With microbial fuel cells (MFC) it is possible, due to the process of oxidation of organic matter, to obtain electrical signals which can be used to determine the amount of organic matter which has been degradated during the period of study.

In the present study, a prototype has been reproduced in the laboratory. The digestion process takes place in the anaerobic compartment and in the aerobic compartment is simulated, at small-scale, a high rate algal pounds (HRAP). In this way, we can detect an electrical signal by introducing the anode in the reactor, the cathode in the aerobic compartment and closing the circuit using a salt bride. This signal is obtained by the biocatalys of microorganisms oxidating the organic matter. Electrons are transferred to the anode from where they can circulate to the cathode, while protons circulated to the anodic compartment through the salt bridge.

Two experiments were carried out, using two different substrates for the digestion: primary sludge and algal biomass. In both cases, a 1000Ω resistor was used as the load to the external electric circuit. The temperature of anaerobic compartment was 25 and 30°C, respectively.

The obtained results show how the potential increased when the digesters were fed (from 2,99 to 4,14 g SV in the case of sewage sludge, and from 6,58 to 10,39 in the case on the algae). In addition, in the case of the sludge digestion, it has been observed a large fluctuation of the electrical power, from 0,1-1,5 to 30 mV. The fact that it could not be detected in the digestion of microalgae is due to the higher biodegradability of the sludge. Therefore, the results suggest that the MFC signal can reflect the dynamic variation of the easily biodegradable organic matter and can be a valuable tool for monitoring a bioprocess.

ÍNDEX GENERAL

1. INTRODUCCIÓ 9
2. OBJECTIUS 10
3. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA 11
3.1. Digestió anaeròbia 11
3.1.1. Bioquímica i microbiologia 11
3.1.2. Paràmetres ambientals i operacionals 13
3.1.3. Tipus de substrat 15
3.1.4. Subproductes 19
3.2. Piles de combustible microbià (MFC) 21
3.2.1. Fonaments de les piles microbianes 21
3.2.2. Cel·les electroquímiques 22
3.2.3. Generació d'energia 24
3.3. MFC com a biosensors del procès de digestió anaeròbia 25
4. MATERIALS I MÈTODES 28
4.1. Prototip experimental 28
4.1.1. Elaboració de les MFC 28
4.1.2. Elaboració pont salí 29
4.1.3. Muntatge dels taps 31
4.1.4. Sistema final 32
4.2. Assaigs 33
4.2.1. Obtenció dels substrats i inòcul 33
4.2.2. Caracterització dels substrats i inòcul i proporcions òptimes 35
4.2.3. Digestió de fangs i algues 36
4.3. Mètodes analítics 37
4.3.1. Quantificació i anàlisi de la composició del biogàs 37
4.3.2. Sòlids volàtils (SV) i sòlids totals (ST) 42
4.3.3. Diferència de potencial elèctric de les MFC 43
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ 44
5.1. Comparació entre els voltatges assolits i els sòlids volàtils (SV) 44
5.2. Comparació del potencial obtingut segons el substrat de la digestió 47
5.3. Comparació entre els voltatges assolits i la quantitat de CH_4 produït 48
5.4. Producció elèctrica de les piles microbianes instal·lades 49
6. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS 51
6.1. Conclusions 51

6.2. Recomanacions 52
7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES 54
8. ANNEX 58
8.1. Assaig amb paper de filtre com a pont salí 58
8.2. Digestió de fangs 59
8.2.1. Sòlids 59
8.2.2. Pressió 61
8.2.3. Potencial 62
8.3. Digestió d'algues 63
8.3.1. Sòlids 63
8.3.2. Pressió 64
8.3.3. Composició del biogàs 65
8.3.4. Potencial 68

ÍNDEX DE FIGURES

3. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

Figura 3. 1. Fases de la digestió anaeròbia i poblacions bacterianes que hi intervenen (Pavlostatchis et al., 1991) 11

Figura 3. 2 Tendència general dels índexs d'eliminació de matèria orgànica, expressats en SV, i producció volumètrica de gas Pv (m3 biogàs/m3 dig•dia) per a un reactor anaerobi continu de mescla completa, en funció del temps de retenció hidràulic (IDAE, 2007) 15

Figura 3. 3 Diferents tipus de substrats per al procès de digestió 16

Figura 3. 4 Línia de fangs d'una EDAR. 17

Figura 3. 5 Components d'una MFC. L'ànode i el càtode estan separats per una membrana que permet l'intercanvi de protons. (Logan et al., 2008) 21

Figura 3. 6 de polarització i densitat de potència. (Logan, 2008) 25

Figura 3. 7 Dibuix esquemàtic del sistema (Revival of the Biological Sunlight-to-Biogas Energy Conversion System) 26

4. MATERILAS I MÈTODES

Figura 4. 1 Esquerra: grafit i malla d'acer inoxidable. Dreta: elèctrodes finals 29

Figura 4. 2 Connexions al circuit extern. 29

Figura 4. 3 Tub utilitzat per elaborar el pont salí. 30

Figura 4. 4 Solució d'agar-agar. 31

Figura 4. 5 Esquerra: agar-agar en pols. Dreta: KCl. 31

Figura 4. 6 Tap reactor anaerobi amb MFC, tubs per alimentar i extreure mostra i agulla per mesurar la pressió i la composició del biogàs. 32

Figura 4. 7 Prototip experimental. 32

Figura 4. 8 Làmpada de raigs ultraviolats. 33

Figura 4. 9 Placa agitadora. Figura 4. 10 Aparell assaig 1 33

Figura 4. 11 Llacunes d'alta càrrega. Figura 4. 12 Decantadors. 34

Figura 4. 13 Assaig 1 36

Figura 4. 14 Assaig 2 37

Figura 4. 15 Manòmetre digital 38

Figura 4. 16 Xeringa utilitzada per l'extracció i injecció dels gasos al cromatògraf 38

Figura 4. 17 Cromatògraf de gasos utilitzat. 39

Figura 4. 18 . Mostra del cromatograma que s'obté. Els pics d'esquerra a dreta: nitrogen, metà i diòxid de carboni. 39

Figura 4. 19 Recta patró CH_4. 40

Figura 4. 20 Recta patró CO_2. 41

Figura 4. 25 Descàrrega de dades al portàtil. 43

Figura 4. 21 Estufa de dessecació Figura 4. 22 Dessecador. 43

Figura 4. 23 Balança de precisió. Figura 4. 24 Mufla. 43

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Figura 5. 1 Senyal diària i SV digestor algues 2. 44

Figura 5. 2 Senyal pila digestor algues 1. SV digestor 1. 45

Figura 5. 3 Senyal pila digestor fangs 2. SV digestor 2. 46

Figura 5. 4 Voltatge (SV) 46

Figura 5. 5 Comparació biodegradabilitat dels fangs respecte biomassa algal. PF2 (difestor fangs 2). 48

Figura 5. 6 Voltatge (mols CH4) en digestor algues 1 (PA1). 49

8. ANNEX

Figura 8. 1 Dades de potencial en la digestió de fangs amb paper de filtre com a pont salí. 58

Figura 8. 2 Dades de potencial en la digestió d'algues amb paper de filtre com a pont salí. 58

Figura 8. 3 Potencials en la digestió de fangs. 62

Figura 8. 4 Potencials en la digestió d'algues 68

ÍNDEX DE TAULES

4. MATERIALS I MÈTODES

Taula 4. 1 Sòlids substrat i inòcul (26/03/2014) de la digestió de fangs. 35

Taula 4. 2 Sòlids substrat i inòcul (01/05/2014) de la digestió d'algues. 35

Taula 4. 3 Volums de substrat i inòcul inicials dels assaigs. 36

Taula 4. 4 Calibració recta patró. 41

Taula 4. 5 Exemple full de registre del cromatògraf. 41

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 5. 1 Sòlids volàtis abans i després d'alimentar els digestors. 45

Taula 5. 2 Producció elèctrica de les piles microbianes segons el substrat. 50

8. ANNEX

Taula 8. 1 Fulls de registre de les anàlisi de sòlids en la digestió de fangs. 59

Taula 8. 2 de pressió manòmetre digestió de fangs. 61

Taula 8. 3 Mols de gas presents en l'espai de capçalera durant la digestió de fangs. 61

Taula 8. 4 Fulls de registre de les anàlisi de sòlids en la digestió d'algues. 63

Taula 8. 5 Dades de pressió manòmetre digestió d'algues. 64

Taula 8. 6 Mols de gas presents en l'espai de capçalera durant la digestió d'algues. 65

Taula 8. 7 Fulls de registre cromatògraf en la digestió d'algues. 65

Taula 8. 8 Mols de CH_4 66

Taula 8. 9 Mols de CO_2 67

1. INTRODUCCIÓ

La digestió anaeròbia es un procés biològic en el qual els microorganismes descomponen material biodegradable en absència d'oxigen, obtenint com a producte final metà i diòxid de carboni, també anomenat biogàs (Schamphelaire et al., 2009). Actualment, aquest es considera una font d'energia renovable amb un gran potencial energètic.

Controlar els paràmetres que governen la digestió anaeròbia i mantenir així l'estabilitat d'aquesta permetria aconseguir una major conversió de la matèria orgànica en biogàs i per tant un millor rendiment de tot el procés. Per controlar aquests paràmetres és essencial poder monitoritzar-los i així poder-ne tenir un seguiment acurat. La manca de sistemes fiables per aconseguir aquesta fita n'és però, un dels problemes que avui en dia s'està intentant solventar. Un indicador ideal del procés n'hauria de reflectir l'estat actual a més de ser fàcilment mesurable. D'altra banda, la seva resposta als desequilibris del sistema hauria de ser significativa respecte a les fluctuacions que es produeixen en les condicions normals d'operació.

Les piles microbianes són un dispositiu en el qual els senyals elèctrics s'obtenen a partir de l'energia química resultant del procés d'oxidació de la matèria orgànica. A causa d'aquest nou mecanisme de transformació d'energia, les piles microbianes estan rebent molta atenció i s'estan posant en marxa moltes línies d'investigació basades en aquest nou sistema, sobretot en matèria de medi ambient i energia (Logan, 2008). Comparat amb altres biosensors, les piles microbianes tenen un temps de vida útil més elevat, garantint així un control estable del procés de la digestió anaeròbia durant més temps (Chang et al., 2004).

El present estudi pretén monitoritzar el procés de la digestió anaeròbia. Per tal d'aconseguir-ho s'ha elaborat un prototip a partir del qual, mitjançant les piles microbianes, s'intenta relacionar el potencial elèctric generat amb els altres paràmetres habituals que governen el procés de digestió. D'aquesta manera s'estudia la viabilitat de les piles microbianes com a biosensors del procés de digestió anaeròbia.

2. OBJECTIUS

El present estudi pretén obtenir informació sobre la possibilitat d'utilitzar piles microbianes com a biosensors per monitoritzar el procés de la digestió anaeròbia de diferents substrats (fang primari i algues). Per tal d'assolir aquest objectiu, ha estat necessari plantejar-se un seguit d'objectius més concrets:

- Estudiar la relació entre la quantitat de matèria orgànica degradada al llarg de la digestió anaeròbia enfront la diferència de potencial generada pel sistema.
- Estudiar la relació entre la diferència de potencial generada entre l'ànode i el càtode de les piles microbianes i el tipus de substrat que s'utilitza en la digestió anaeròbia.
- Analitzar la relació entre la producció de biogàs (metà i diòxid de carboni) durant el procés de digestió anaeròbia i la diferència de potencial generada entre l'ànode i el càtode de les piles microbianes.

A partir de les dades de potencial generades, es possible estimar la potència teòrica que es pot aconseguir implementant les piles microbianes en el procés de la digestió anaeròbia sota les condicions de disseny i operació considerades. Es planteja a partir d'això comparar, a més a més, aquesta potència generada per les piles microbianes amb la potència elèctrica que s'obté a partir de la transformació del biogàs i determinar si es viable o no l'ús de les piles microbianes com a font d'energia elèctrica.

3. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

3.1. Digestió anaeròbia

La digestió anaeròbia és un procés biològic en el que la matèria orgànica, en absència d'oxigen i mitjançant l'acció d'un grup de bacteris específics, es descompon en biogàs (CH_4, CO_2, H_2, etc) i en digestat (productes minerals i compostos de difícil degradació). El biogàs conté un alt percentatge de metà, entre 50-70% CH_4 (IDAE, 2007). És per això que mitjançant la seva combustió, pot ser aprofitat en motors, turbines o calderes, ja sigui sol o combinat amb un altre combustible.

El procés controlat de la digestió anaeròbia és un dels més idonis per l'aprofitament energètic dels residus orgànics i el manteniment i millora del valor fertilitzant dels productes tractats així com per a la reducció de les emissions de l'efecte hivernacle. La digestió anaeròbia pot aplicar-se a residus ramaders com purins i fems, a residus agrícoles o excedents de collites com també per al tractament d'aigües residuals d'alta càrrega orgànica (com per exemple les produïdes en industries alimentàries). Les úniques premisses que han de complir els residus per tal que es puguin inserir en el procés de digestió anaeròbia és que siguin líquids, continguin material fermentable i tinguin una composició i concentració relativament estable (IDAE, 2007).

Mitjançant aquest procés s'aconsegueix: la producció d'energia renovable si el biogàs s'utilitza energèticament i substitueix a una font d'energia fòssil, la reducció d'emissions de gasos de l'efecte hivernacle (emissions controlades de CH_4) i la mineralització de la matèria orgànica per tal de produir fertilitzants (transformació d'una substància orgànica en inorgànica).

3.1.1. Bioquímica i microbiologia

3.1.1.1. Fases de la digestió anaeròbia

La digestió anaeròbia es un procés complex degut al gran nombre de rutes que pot utilitzar una comunitat anaeròbia per la bioconversió de la matèria orgànica.

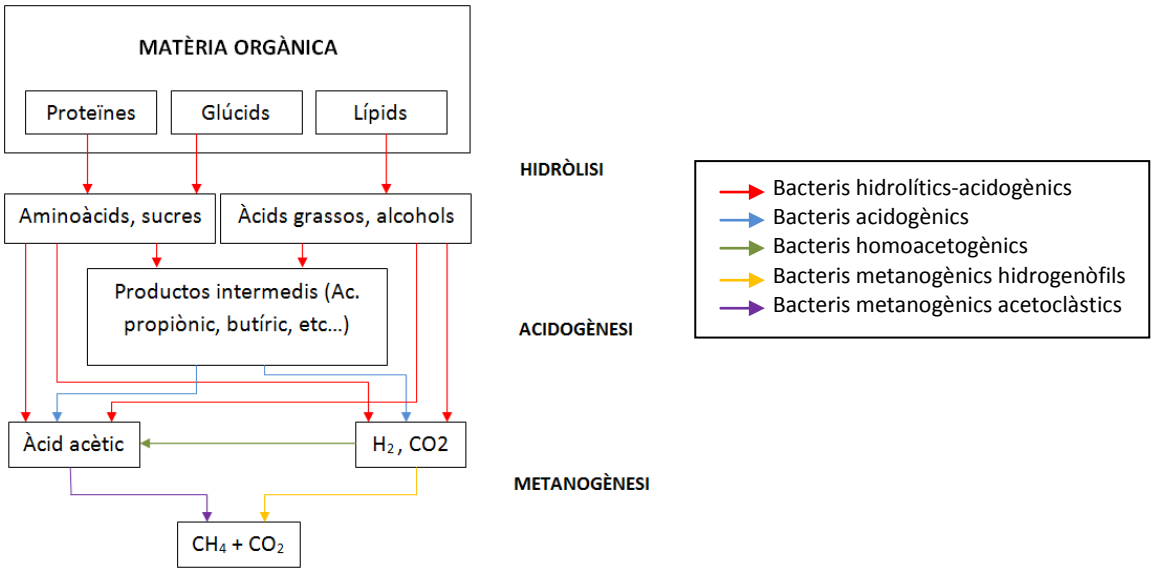


Figura 3. 1. Fases de la digestió anaeròbia i poblacions bacterianes que hi intervenen (Pavlostatchis et al., 1991)

Existeixen varies fases (figura 3.1.) diferenciades en la degradació de la matèria orgànica (MO) en les quals intervenen cinc grans poblacions de microorganismes amb diferents velocitats de creixement i diferent sensibilitat enfront els compostos intermedis com inhibidors. D'aquesta manera, cada etapa presenta diferents velocitats de reacció segons la composició del substrat i el desenvolupament estable del procés global requerirà d'un equilibri que eviti l'acumulació de compostos intermedis inhibidors o l'acumulació d'àcids grassos volàtils (AGV), que podrien produir una baixada del pH.

En general, la velocitat del procés està limitada per la velocitat de l'etapa més lenta, la qual depèn de la composició de cada residu. La dificultat de degradació de la matèria orgànica, a part de condicionar la velocitat del procés, també es tradueix en una pèrdua de potencial energètic, ja que el percentatge de matèria orgànica que no s'arriba a degradar no es transforma en biogàs.

- Hidròlisi

Per tal de degradar la matèria orgànica, les molècules orgàniques han d'entrar a l'interior dels microorganismes; és a dir, han de poder travessar la membrana cel·lular. És per això que són descompostes per l'acció d'un grup de bacteris hidrolítiques anaeròbiques. D'aquesta forma, es carbohidrats es transformen en sucres simples; els greixos en àcids grassos i glicerol; i les proteïnes en polipèptids i aminoàcids.

Aquesta etapa pot ser la fase limitant de la velocitat del procés global, sobretot si els residus tractats tenen un gran contingut de sòlids.

- Acidogènesi

Aquesta etapa té lloc gràcies a l'acció dels bacteris acidogènics que converteixen els productes solubles de l'etapa d'hidròlisi en àcids orgànics de cadena curta, CO_2 i H_2. Els sucres, els aminoàcids i els àcids grassos es transformen en àcids orgànics: àcid acètic, propiònic, valèric, butíric, etanol, etc.

- Acetogènesi

Els alcohols, àcids grassos i compostos aromàtics obtinguts en l'etapa anterior, es degraden produint àcid acètic, CO_2 i H_2, mitjançant un grup de bacteris que aporten, aproximadament, el 54% del hidrogen que s'utilitzarà per a la formació de metà.

- Metanogènesi

En aquesta etapa, estrictament anaeròbica, els bacteris metanogènics produeixen metà a partir dels productes orgànics obtinguts en etapes anteriors. La formació de metà pot

tenir lloc per dues vies diferents: el trencament de les molècules d'àcid acètic per generar CO_2 i CH_4, o la reducció del CO_2 amb H_2:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

3.1.2. Paràmetres ambientals i operacionals

3.1.2.1. Paràmetres ambientals

S'han de mantenir i assegurar per al correcte desenvolupament del procés:

- *pH*

Els diferents microorganismes presenten en cada fase una màxima activitat en un rang de pH diferenciat: hidrolítics entre 7,2 i 7,4; acetogènics entre 7 i 7,2 i metanogènics entre 6,5 i 7,5. Controlant el pH, al voltant de la neutralitat, es poden detectar possibles acidificacions que suposarien la inhibició de l'activitat dels microorganismes i per tant, la digestió anaeròbia.

En aigües residuals amb baix poder tampó pot ser necessari controlar exteriorment el pH, per tal d'evitar que disminueixi excessivament degut als àcids generats durant l'etapa acetogènica.

- *Alcalinitat*

L'alcalinitat és una mesura de la capacitat tampó del fermentador, la qual està relacionada amb la presència de bicarbonats. Es considera que alcalinitats entre 1,5 i 3g $CaCO_3$/L són suficients per a l'autorregulació del pH al reactor.

- *Potencial redox*

El potencial redox ha de ser suficientment baix per assegurar el desenvolupament de poblacions metanogèniques estrictres. Els bacteris metanogènics requereixen potencials d'oxidació-reducció inferiors a -300 mV.

- *Nutrients*

La relació entre nutrients en el medi a digerir ha de ser adequada per al desenvolupament de la flora bacteriana. La relació C/N ha d'estar compresa entre 15/1 i 45/1, amb un valor recomanable de 30/1. Valors molt inferiors disminueixen la velocitat de reacció. Pel que fa al fòsfor, la relació òptima és C/P=150/1. Valors inferiors no creen problemes d'inhibició. En general, els fangs de depuració d'aigües residuals no presenten problemes per falta de nutrients.

- *Toxicitat i inhibició*

L'estabilitat del procés depèn del manteniment de l'equilibri entre les poblacions de bacteris acidogènics i metanogènics. L'acumulació ràpida d'àcids grassos volàtils juntament amb un

decreixement de la producció de gas, així com un augment de la producció de diòxid de carboni, solen ser indicadors de problemes d'inestabilitat. Són inhibidors d'importància per als bacteris metanogènics les formes no ionitzades dels àcids grassos volàtils, l'amoníac lliure i l'àcid sulfúric; els quals presenten una inhibició de tipus reversible. Els metalls pesats, com també els antibiòtics i desinfectants, són inhibidors o tòxics en funció de la seva concentració.

A l'hora de definir les concentracions crítiques juguen un paper important factors com l'aclimatació de les poblacions bacterianes, l'efecte sinèrgic o antagònic que poden tenir determinades substàncies sobre l'activitat tòxica d'altres, i també les pròpies condicions del sistema (pH, temperatura,...).

3.1.2.2. Paràmetres operacionals

Fan referència a les condicions de treball dels reactors:

- *Temperatura*

La temperatura és un dels paràmetres més importants en la digestió anaeròbia, ja que determina la velocitat de degradació del procés anaeròbic, principalment de les etapes d'hidròlisi i metanogènesi. Existeixen tres intervals de temperatura en els que la digestió anaeròbia es pot portar a terme:

- Psicròfil: per sota de 25 ºC
- Mesòfil: entre 30 i 40 ºC
- Termòfil: entre 50 i 60 ºC

Com més elevat sigui el rang en el qual es produeix la digestió anaeròbia, augmenta la taxa d'hidròlisi, la velocitat de creixement i amb això, la velocitat de producció de biogàs (Elías et al., 2012). Tot i així, treballar en el rang termòfil requereix un major control i seguiment del procés, així com una elevada despesa energètica per tal de mantenir la temperatura, mentre que el funcionament en el rang mesofílic és més estable i requereix un menor consum d'energia (Fernández et al., 2008).

- *Agitació*

El fet de mantenir un cert grau d'agitació en el medi en digestió permet: mesclar i homogeneïtzar el substrat d'alimentació amb el substrat en digestió, distribuir de forma uniforme la calor per mantenir una isoterma suficientment correcta, evitar la formació d'espumes o la sedimentació i afavorir la transferència de gasos, que pot ser que quedin atrapats en forma de bombolles en el substrat. L'agitació pot ser mecànica o pneumàtica (bombolleig de gas re circulat a la pressió adequada) però en tot cas, mai ha de ser violenta, ja que de ser així destruiria els flocs de bacteris, necessaris per mantenir un procés estable.

La potència necessària per cobrir la demanda energètica de l'agitació varia en funció del volum i de la forma del digestor, així com de les característiques del residu.

- *Temps de retenció*

El temps de retenció hidràulic està directament relacionat amb el cabal a tractar (quocient entre el volum del digestor i el cabal de tractament), mentre que el temps de retenció cel·lular (temps que els microorganismes romanen dins del reactor) depèn del disseny o del tipus de reactor. Existeix un temps de retenció hidràulic mínim per sota del qual el reactor no presenta activitat així com un valor màxim de producció de biogàs per a un temps de retenció corresponent a una eliminació del substrat entre el 40 i 60% (figura 3.2.).

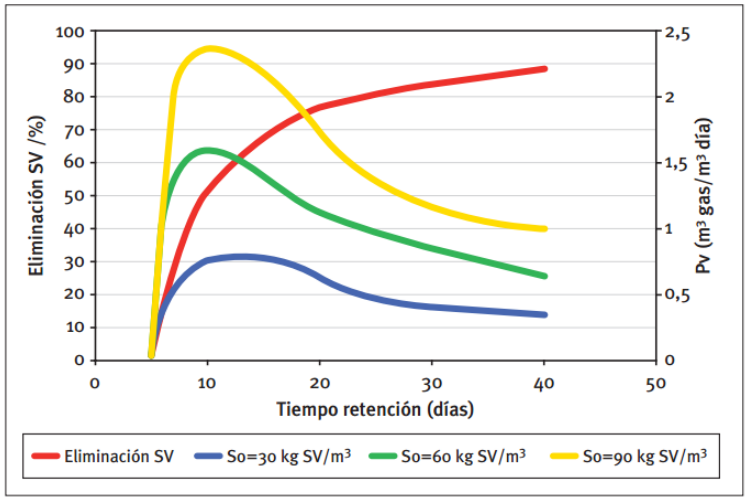


Figura 3. 2 Tendència general dels índexs d'eliminació de matèria orgànica, expressats en SV, i producció volumètrica de gas Pv (m3 biogàs/m3 dig•dia) per a un reactor anaerobi continu de mescla completa, en funció del temps de retenció hidràulic (IDAE, 2007)

- *Velocitat de càrrega orgànica*

És la quantitat de matèria orgànica introduïda per unitat de volum i temps. Valors baixos impliquen una baixa concentració entre l'afluent i/o elevat temps de retenció. L'increment en la velocitat de càrrega orgànica implica una reducció en la producció de gas per unitat de matèria orgànica produïda, havent de trobar un valor òptim tècnic/econòmic per a cada instal·lació i residu a tractar.

3.1.3. Tipus de substrat

La digestió anaeròbia es pot dur a terme amb un o més residus amb l'única condició que aquests siguin líquids, continguin material fermentable (matèria orgànica) i tinguin una composició i concentració relativament estables. L'objectiu principal de la digestió és l'obtenció de biogàs, per tant, els substrats amb una alta càrrega orgànica són els més adients. La matèria prima o substrat (figura 3.3.) inclou materials biodegradables com paper, restes d'aliments, aigües residuals, residus animals i diferents tipus de cultius energètics.

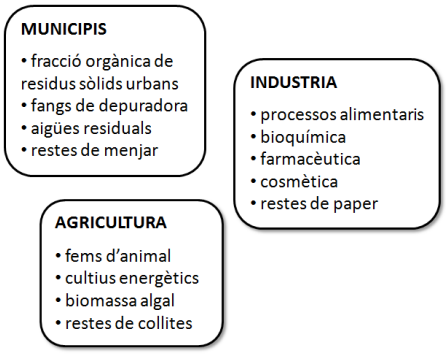


Figura 3. 3 Diferents tipus de substrats per al procès de digestió

Històricament, la digestió anaeròbia ha estat relacionada únicament amb el tractament de fems animals i dels fangs primaris procedents de les plantes de tractament d'aigües residuals. A la dècada dels 1970, l'augment de la consciència ambiental acompanyada de la demanda de noves estratègies de gestió de residus i de les energies renovables, va ampliar el camp de les aplicacions de la digestió anaeròbia (Steffen et al., 1998). Es van introduir així com a nous substrats els residus municipals i industrials.

3.1.3.1. Fangs

Hi ha tres categories principals de fangs (Carballa, 2005): fangs provinents del tractament d'aigües residuals urbanes, fangs originats del tractament d'aigües residuals industrials i fangs provinents dels processos de potabilització de l'aigua. Els fangs de les plantes de tractament convencionals es deriven dels processos primari, secundari i terciari de tractament:

- <u>Fang primari</u>

Provinent del tractament primari que consisteix en diferents processos físics i químics que eliminen la matèria en suspensió (sòlids, greix i escuma). Els processos més comuns del tractament primari són la sedimentació i la flotació, els quals eliminen un 50-70% dels sòlids en suspensió i un 25-40% de la demanda bioquímica d'oxigen (DBO). No obstant, els sòlids i la major part de la DBO soluble no poden ser eliminats, de manera que és necessari un tractament suplementari, el tractament secundari (APHA, 1998)

- <u>Fang secundari</u>

Durant el tractament secundari es tracta la matèria orgànica biodegradable no eliminada anteriorment mitjançant processos biològics classificats generalment en biomassa en suspensió (fangs o llots activats) i biomassa fixada (filtres percoladors, biodiscs, etc.). El procés es basa en mantenir una població mixta de microorganismes, que en condicions ambientals adequades (presència o absència d'oxigen, pH i temperatura òptims), consumeixen la matèria orgànica biodegradable dissolta a l'aigua amb l'objectiu de mantenir el seu cicle vital i produir nous microorganismes. La població de microorganismes no només ha d'assimilar la càrrega orgànica rebuda, sinó que també ha de ser capaç de formar flocs per tal de poder ser fàcilment separats de l'aigua depurada (Fiter, 2006). Els fangs que s'obtenen després d'aquests processos són els anomenats fangs secundaris.

- Fang terciari

Durant el tractament terciari s'eliminen els nutrients presents en l'aigua (nitrogen i fòsfor) mitjançant processos biològics o fisico-químics. Els fangs generats durant aquests processos s'anomenen fangs terciaris.

Tots aquests fangs resultants de la depuració de les aigües tenen una gran quantitat d'aigua (95-99%), per tant ocupen un volum important i són de difícil manipulació. El seu efecte contaminant rau en el fet que:

- Tenen una gran quantitat de matèria orgànica, és per això que entren fàcilment en descomposició, produint males olors.
- Contenen una gran quantitat i varietat de microorganismes patògens, causants de malalties, així com metalls pesants

Tot això fa que s'hagin de tractar acuradament per tal de reduir els problemes anteriors i minimitzar l'impacte d'aquests contaminants al medi receptor. Els mètodes d'estabilització utilitzats actualment varien en funció dels condicionants tècnics i econòmics. El tractament d'aquests fangs es duu a terme en les EDAR, en el que s'anomena línia de fangs. Aquesta línia de tractament consta principalment de les etapes següents:

Figura 3. 4 Línia de fangs d'una EDAR.

1. *Espessiment*

S'elimina part de la fracció líquida, incrementant així el contingut de sòlids del fang. La reducció de volum de fangs que s'aconsegueix pot suposar una cinquena part del volum original. Reduint el volum, es millora la gestió dels posteriors tractaments disminuint la capacitat necessària dels tancs, els requeriments químics pel condicionament i el volum de fang a manipular, entre altres. Els processos més utilitzats són la sedimentació, la flotació i la centrifugació, assolint concentracions de sòlids del 4-6% (Metcalf & Eddy, 1994)

2. *Estabilització*

Permet reduir, inhibir o eliminar el potencial de putrefacció que tenen els fangs degut a la presència de matèria orgànica. Alhora es redueixen els nivells de patògens i s'eliminen les olors desagradables. Aquests processos poden ser químics (calç i oxidació amb clor), tèrmica (tractament tèrmic i incineració) i biològics (digestió aeròbia, anaeròbia i compostatge). Els més usats són els biològics.

3. *Condicionament*

El seu objectiu és millorar les característiques del fang per a la seva deshidratació. L'addicció de productes químics i el tractament tèrmic són els mètodes més utilitzats. Mitjançant el condicionament químic s'aconsegueix la coagulació dels sòlids i l'alliberació de l'aigua absorbida pels fangs; en canvi, els tractaments tèrmics consisteixen en escalfar el fang durant curts períodes a una elevada pressió, donant com a resultat la coagulació dels sòlids, el trencament de l'estructura del gel i una reducció de l'afinitat del fan per l'aigua, facilitant així, la posterior deshidratació sense necessitat d'afegir productes químics (Sala, 2002).

4. Deshidratació

Es redueix el contingut d'humitat dels fangs facilitant la manipulació i el transport del fang disminuint el seu cost. El nivell de deshidratació a assolir dependrà del destí final que tinguin aquests fangs. Els tractaments més utilitzats són mètodes mecànics com la centrifugació i els mètodes naturals com les eres d'assecat.

Entre tots els processos de tractament de fangs existents que permetin l'aprofitament energètic, destaquen la digestió anaeròbia amb la producció de biogàs o la producció de biocombustibles. El compostatge permet la seva aplicació al sòl i per tant la seva reutilització. La resta d'alternatives només permeten l'estabilització dels fangs així com la seva reducció, sense cap tipus de revalorització.

3.1.3.2. Biomassa algal

Actualment, les microalgues estan generant un gran interès com a font de biomassa degut principalment al fet que presenten productivitats més elevades que els cultius terrestres tradicionals, gràcies a una eficiència fotosintètica més elevada (Williams and Laurens, 2010). Durant el seu creixement absorbeixen grans quantitats de CO_2, fixant-lo en forma de carboni orgànic i actuant com un embornal del CO_2 lliure a l'atmosfera. A més, es possible subministrar-li's aquest compost a partir dels gasos procedents dels motors de combustió o dels gasos procedents de les plantes de producció elèctrica, entre d'altres (Rodolfi et al., 2009), contribuint d'aquesta forma a reduir l'emissió dels gasos de l'efecte hivernacle.

En comparació amb els cultius terrestres tradicionals, les microalgues presenten avantatges addicionals pel seu ús amb finalitats bioenergètiques. Aquestes poden ser cultivades en terrenys marginals, per tant no competirien amb cultius destinats a la producció alimentària. Al no necessitar terres riques en nutrients, no amenaçarien l'existència de selves tropicals com actualment està passant amb els cultius utilitzats per a biocombustibles de primera generació (soja, palma, etc.) (Chisti, 2007). A més a més, al tractar-se d'un cultiu no alimentari, no influeix en el preu dels aliments (Singh and Gu, 2010). Poden ser cultivades utilitzant aigües residuals com a font d'aigua i nutrients, contribuint així a la seva depuració (Park et al., 2011).

Els tractaments d'aigües residuals naturals (no convencionals) es basen en la idea d'aprofitar la interacció sòl, aigua i aire per a dur a terme el tractament d'aigua residual. Es caracteritzen pel baix consum d'energia, un relatiu baix manteniment i poca producció de fangs, comparat amb els tractaments convencionals. Aquests tractaments es solen implementar en nuclis petits amb

un tractament previ que generalment consisteix amb un sistema de reixes seguit d'un decantador primari.

El llacunatge és una tecnologia de tractament biològic d'aigües residuals que es fonamenta en les complexes interaccions físiques, químiques i biològiques que es produeixen de forma natural en els ecosistemes aquàtics per eliminar o transformar microorganismes patògens, matèria orgànica, nutrients i sòlids en suspensió, entre altres. La depuració es produeix de manera natural principalment mitjançant l'activitat metabòlica de microorganismes i microalgues, a la velocitat imposada per les condicions ambientals.

Les llacunes són basses artificials on circula l'aigua residual i des de les quals, després d'un temps de retenció de dies (en comptes d'hores com en els processos de tractament convencionals), es vessa un efluent tractat de bona qualitat. Els sistemes de llacunatge estan formats per una sèrie de llacunes construïdes per excavació i compactació del terreny (o impermeabilització) capaces de funcionar també com a dipòsits d'emmagatzematge. El temps de retenció hidràulic en les llacunes és un paràmetre clau per a l'eficiència del sistema. La matèria orgànica de l'efluent final deixen de ser d'origen fecal i passen a ser d'origen natural (microalgues), i hi ha una important eliminació de microcontaminants orgànics a causa dels llargs temps de residència hidràulics.

La producció de microalgues produeix una gran quantitat de biomassa que pot ser aprofitada mitjançant la digestió anaeròbia generant energia en forma de metà i permetent la reutilització de nutrients per cultivar nova biomassa o com a fertilitzants.

Tot i això, la digestió anaeròbia d'aquesta biomassa pot presentar alguns inconvenients depenent de l'espècie de microalga estudiada degut a la baixa biodegradabilitat de les seves cèl·lules (Mussgnug et al., 2010) i l'elevat contingut de nitrògen, que implica una baixa relació C/N (Yen and Brune, 2007). La baixa biodegradabilitat de les cèl·lules de les microalgues es conseqüència de la composició de la seva paret cel·lular, fet que obliga a aplicar elevats temps de retenció hidràulics si es vol dur a terme la seva digestió amb un elevat grau de degradació. Existeixen diversos pretractaments per augmentar-ne la biodegradabilitat com per exemple els ultrasons (González-Fernández et al., 2012), exposar la biomassa a elevades temperatures durant un cert temps o la hidròlisi tèrmica (Alzate et al., 2011 i Passos et al 2014).

3.1.4. Subproductes

El fet que la digestió anaeròbia sigui un mètode econòmicament factible per la gestió de residus es degut al fet que després d'aquest procés s'obté biogàs i digestat. L'ús o la venda d'aquests subproductes pot proporcionar grans ingressos financers. Per tant, l'objectiu principal del procés es la producció de biogàs (per produir electricitat) i l'ús del digestat com a esmena dels camps de cultiu.

3.1.4.1. Biogàs

El biogàs que es produeix durant la digestió anaeròbia es composa de metà (CH_4) i diòxid de carboni (CO_2) amb quantitats més petites de sulfur d'hidrogen (H_2S) i

amoníac (NH_3). Traces de hidrogen (H_2), nitrogen (N_2) i monòxid de carboni (CO), carbohidrats saturats o halogenats i oxigen (O_2) poden ser-hi també presents. La composició del biogàs està naturalment lligada a la composició dels residus i per tant pot variar lleugerament.

Al biogàs se li poden donar els mateixos usos que el gas natural subjecte a algunes millores més, ja que no tots els aparells de gas requereixen de gas amb els mateixos estàndards de qualitat. Pot utilitzar-se:

- Per escalfar mitjançant calderes. La calor produïda pot tenir diferents aplicacions com per exemple es pot utilitzar per produir vapor d'aigua necessari en processos industrials. El gas que s'utilitza en les calderes no necessita excessius controls de qualitat. Es preferible però, eliminar el H_2S perquè pot arribar a ser corrosiu.

- En unitats de cogeneració (producció d'electricitat i energia calorífica). Els motors de gas tenen els mateixos requisits de qualitat que les calderes, tot i que el contingut de H_2S ha de ser inferior. A més, la concentració de CO_2 es sovint un problema. Les unitats de cogeneració son una bona manera de produir eficientment electricitat i calor per a la planta de digestió anaeròbia. De moment, aquesta energia pot emprar-se per escalfar el digestor i per estabilitzar el digestat.

- Com a combustible per a vehicles. En aquest cas, les exigències de qualitat del gas són més estrictes. Per tant, s'ha d¡aconseguir un biogàs:

    - Amb un alt valor calorífic (així els vehicles poden recórrer grans distàncies)

    - D'una elevada qualitat per garantir un bon funcionament del motor.

    - Sense partícules que puguin ser perjudicials per al motor.

3.1.4.2. Digestat

Per tal de recuperar el màxim valor d'aquests residus, el digestat s'ha de poder aprofitar de forma útil (Steffen et al., 1998). El seu alt contingut en nutrients fa que es pugui utilitzar com a esmena per als sòls. Els aspectes químics de qualitat del digestat estan relacionats amb la presència de:

- Metalls pesants i altres contaminants inorgànics.

- Contaminants orgànics persistents.

- Nutrients (NPK).

La contaminació del digestat depèn inevitablement de la naturalesa del substrat, dels pretractaments i del propi tractament biològic (digestió anaeròbia).

3.2. Piles de combustible microbià (MFC)

Les cel·les de combustible microbià són una tecnologia emergent pel que fa a la generació d'electricitat (bioelectricitat). Concretament, les MFC (*microbial fuel cells*) aprofiten l'energia generada de l'activitat dels microorganismes, en aquest cas en el procés de degradació de la matèria orgànica.

Potter et al. 1911 és a qui se li atribueix el descobriment de l'existència d'un corrent elèctric generat pels bacteris en el procés de degradació de compostos orgànics. Tot i això, va ser a partir de l'any 2000 quan les piles van captar l'atenció de a comunitat científica ja que els compostos orgànics degradables (matèria orgànica) que contenen les aigües residuals poden ser utilitzats per generar electricitat.

3.2.1. Fonaments de les piles microbianes

En una MFC, els microorganismes degraden (oxiden) la matèria orgànica a l'ànode, procés en el qual els bacteris cedeixen els electrons a l'elèctrode. Els electrons passen a una càrrega externa, generant corrent elèctric, i s'alliberen novament al càtode per reduir un oxidant, com pot ser l'oxigen (Logan et al., 2008). El funcionament de les MFC és per tant, molt semblant al de les piles Daniell.

La presència d'oxigen al compartiment de l'ànode pot inhibir la generació d'electricitat, per tant, el sistema ha de mantenir els bacteris separats de l'oxigen. Això es pot aconseguir com es mostra en la figura 3.5. mitjançant una membrana que permet transmetre la càrrega entre elèctrodes, formant dues cambres separades. Aquesta membrana és permeable per als protons que es produeixen a l'ànode, de forma que poden migrar al càtode on es combinaran amb els electrons (provinents del circuit elèctric) i amb l'oxigen, formant molècules d'aigua.

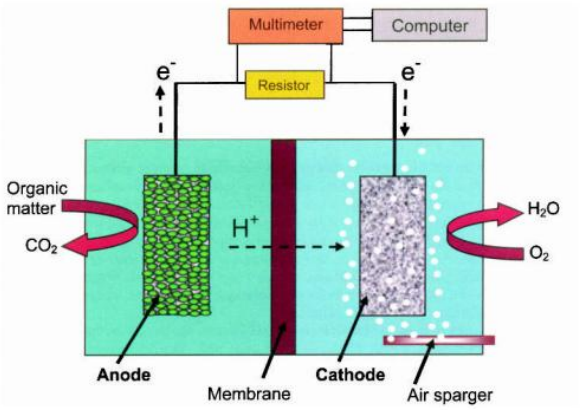


Figura 3. 5 Components d'una MFC. L'ànode i el càtode estan separats per una membrana que permet l'intercanvi de protons. (Logan et al., 2008)

Una altra solució per tal de mantenir separades les dues cambres i alhora permetre l'intercanvi de protons és utilitzar un pont salí en comptes de la membrana citada prèviament. El pont salí consisteix en un tub de vidre o plàstic dur en forma de U ple d'un electròlit relativament inert, normalment sulfat de sodi o clorur de potassi, i sovint gelificat amb agar-agar (gelatina vegetal)

per ajudar a prevenir la mescla de líquids. La conductivitat d'un pont salí depèn, principalment de la concentració de la solució electrolítica. Un augment de la concentració per sota de la saturació augmenta la conductivitat. Un contingut d'electròlit més gran que la saturació i un diàmetre de tub petit poden disminuir-ne la conductivitat.

El rendiment ideal d'una MFC depèn de les reaccions electroquímiques que es produeixen entre un substrat orgànic com per exemple la glucosa a un baix potencial i l'acceptor final d'electrons amb un potencial alt, com l'oxigen. El voltatge ideal però és incert perquè els electrons es transfereixen a l'ànode del substrat orgànic a través d'una complexa cadena respiratòria que varia en funció de les tipologies de bacteris presents.

3.2.2. Cel·les electroquímiques

Es construeixen per tal d'aprofitar l'energia alliberada de les reaccions redox espontànies. Un sistema de cel·les electroquímiques està format per dos elèctrodes: un ànode i un càtode, un fil conductor, pel qual es transferiran els electrons, i un medi conductor elèctric, pel qual viatjaran els anions i cations.

L'ànode és l'elèctrode on es produeix la reacció d'oxidació i és on es troba l'agent reductor; així augmentarà l'estat d'oxidació, ja que es cedeixen electrons. Els electrons es transfereixen des de l'ànode fins al càtode on es produeix la reacció de reducció i on es troba l'agent oxidant; es reduirà el seu estat d'oxidació, ja que es capten els electrons.

Els elèctrodes tenen associats un potencial elèctric conegut com potencial de reducció que permet conèixer la tendència de les espècies químiques en una reacció redox o en una cel·la electroquímica a adquirir electrons. El corrent elèctric flueix de l'ànode cap al càtode degut a l'existència d'una diferència d'energia potencial entre els elèctrodes. L'ànode té un potencial inferior al de càtode, fet que determina en quina direcció es dirigeix la transferència d'electrons. L'energia que ens pot subministrar una pila depèn de la diferència de potencial creada entre els dos elèctrodes, magnitud que en termes electroquímics s'anomena *força electromotriu* d'una pila (*fem)*. Aquesta és alhora funció de la naturalesa de les espècies que reaccionen, de la concentració o pressió i de la temperatura del sistema. Per tant, per a cada reacció té un valor determinat.

La *fem* d'una pila ve determinada per la diferència de potencial entre els elèctrodes; per tant, el seu valor pot ser determinat per la diferència entre els potencials de cada elèctrode. Com que la diferència de potencial és una mesura de la tendència relativa de dues espècies a transferir (acceptar/cedir) electrons i com que es treballa en condicions normals, es parla de potencials normals de reducció. A més, com els electrons en una pila flueixen de l'ànode al càtode, podem expressar la *fem* com (1):

$$E_{cel\cdot la}{}^{0} = E_{càtode}{}^{0} - E_{ànode}{}^{0} \quad [V] \qquad (1)$$

On:

La *fem* es mesura en volts i si té signe positiu es tracta d'una reacció espontània. Tot i que el potencial d'una cel·la es pot conèixer, no es pot mesurar de forma senzilla el potencial d'un elèctrode aïllat. És per això que s'estableix un elèctrode de referència, l'elèctrode estàndard d'hidrogen (potencial de referència 0,00 V). Els potencials d'elèctrode estàndards es donen sota condicions estàndard, és a dir, en concentracions de 1mol/L, pressió d' 1atm i T = 25ºC.

La *fem* és el voltatge màxim que pot assolir la cel·la. Aquest valor permet calcular la quantitat màxima d'energia elèctrica que és possible produir de la reacció química, que s'utilitza per realitzar treball elèctric (2). Aquest és el producte del nombre de mols d'electrons que passen a través del circuit, del potencial de la cel·la i, també, de la constant de Faraday.

$$W_{elèctrica} = -nFE_{cel\cdot la}{}^{0} \qquad (2)$$

On:

La constant de Faraday s'expressa com 1 Faraday equival aproximadament a 96.500 Coulombs. El signe negatiu de la fórmula ens indica que és el treball fet pel sistema (i no el de les forces externes). La constant dels gasos ideals és 8,314 Joules/Kelvin.

Aquesta energia màxima obtinguda es pot relacionar amb variables termodinàmiques. El canvi d'energia lliure representa la quantitat màxima de treball útil que es pot obtenir d'una reacció (3). Considerant el canvi d'energia lliure estàndard:

$$\Delta G^{0} = -RT \ln K \qquad (3)$$

On:

La constant dels gasos ideals és R = 8,31 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, la temperatura (T) s'expressa en Kelvin i K és la constant d'equilibri de la reacció redox.

Combinant les dues equacions anteriors, s'obté:

$$-nFE_{cel\cdot la}{}^{0} = -RT \ln K \qquad (4)$$

$$E_{cel\cdot la} = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (5)$$

Tot i això, el potencial real de la pila depèn de diversos factors com la concentració de les espècies que intervenen en la reacció, la temperatura o el pH, entre d'altres. Es sap que els potencials ideals de les MFC van des de diversos centenars de mV a més de 1000mV. Els potencials redox depenen de la concentració, i aquesta relació ve donada per l'equació de Nerst (6):

$$\Delta G = \Delta G^{0} + RT \ln Q \qquad (6)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (7)$$

On :

Q és la relació entre el coeficient estequiomètric de la concentració dels productes i el coeficient estequiomètric de la concentració dels reactius.

Quan s'arriba a l'equilibri, el potencial *E* és nul i el quocient *Q* equival a la constant d'equilibri *K*. Així, E^0 és el potencial normal corresponent a l'equilibri de concentracions.

Per tant, mentre que la diferència de potencial ha de tenir valors positius per indicar que la reacció és espontània, el valor de l'energia lliure de Gibbs ha de tenir valors negatius per indicar que la reacció es produeix de forma espontània. La pila biològica generarà energia elèctrica només si la reacció és termodinàmicament favorable (Logan et al., 2008).

En les condicions habituals de MFC (T = 293K, pH = 7, p_{o2} = 0,2 bar), el potencial d'un càtode d'aire és (8):

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0(V) = 0{,}805 \qquad (8)$$

D'altra banda, el potencial d'un ànode pot ser tan baix com E_{an}=-0,331 V, depenent però del cultiu microbià i el substrat orgànic, com per exemple (9):

$$CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^- \qquad E^0(V) = -0{,}296 \qquad (9)$$

Mitjançant l'equació (1) es pot calcular la diferència de potencial teòrica de la reacció; obtenint un valor de 1,1V. Per tant, el màxim voltatge que es pot obtenir amb aquestes reaccions és 1,1 V aproximadament.

Tot i això, el potencial de la MFC real és sempre menor que el potencial d'equilibri degut a les pèrdues irreversibles. El màxim voltatge aconseguit fins ara és de 0,80 V (Logan et al., 2008).

3.2.3. Generació d'energia

Per tal d'aconseguir que les MFC siguin un mètode útil per generar energia, és essencial optimitzar el sistema. La potència de sortida d'una MFC es calcula a partir del voltatge mesurat E_{MFC}:

$$P = I \cdot E_{MFC} \qquad (10)$$

El corrent produït en una MFC al laboratori es calcula mesurant el potencial a la càrrega externa, i utilitzant $I = E_{MFC}/R_{ext}$:

$$P = \frac{{E_{MFC}}^2}{R_{ext}} = I^2 \cdot R_{ext} \qquad (11)$$

- P = potencia (W)
- E_{MFC} = voltatge (V)
- R_{ext} = resistència externa (Ω)
- I = intensitat de corrent (A)

Per tal d'aconseguir maximitzar l'energia generada i per tant per obtenir la major densitat de corrent sota el màxim potencial possible s'utilitzen les corbes de polarització. El voltatge més elevat produït en una MFC és el OCV (open circuit voltatge) mesurat amb el circuit desconnectat (resistència infinita, corrent zero). Per tant, a mesura que reduïm la resistència, el voltatge disminueix. D'aquesta manera, el que es vol aconseguir és el menor descens del voltatge a mesura que augmenta el corrent per tal de maximitzar la potència en el rang d'interès.

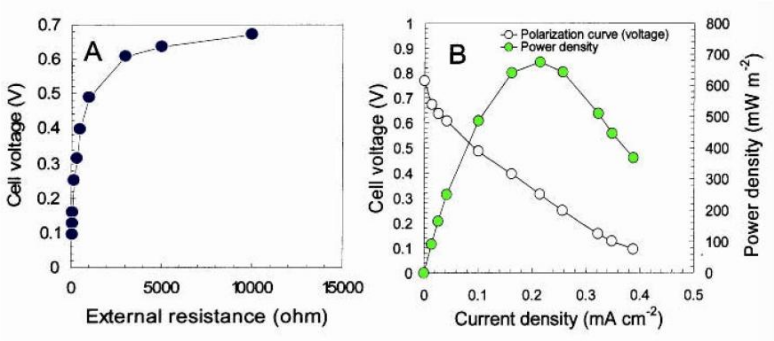


Figura 3. 6 de polarització i densitat de potència. (Logan, 2008)

Per obtenir la corba A, mesurem el voltatge per a diferents resistències externes. D'aquesta forma, obtenim el voltatge en funció de la resistència. Això ens permet a partir de la llei d'ohm (I = V/R) obtenir la intensitat en funció del voltatge (corba de polarització) com també la potència en funció de la intensitat obtenint així la corba de densitat de potència.

A partir de les dues corbes podem determinar el punt òptim (intersecció) que determina la resistència externa a utilitzar per aconseguir maximitzar tant la potència generada com el voltatge.

3.3. MFC com a biosensors del procès de digestió anaeròbia

La tecnologia a partir de la qual es duu a terme la digestió anaeròbia permet obtenir-ne un bon rendiment i es tècnica i econòmicament factible. Tot i això, la manca de sistemes d'obtenció dinàmica d'informació n'és un dels problemes. Per aconseguir que el procés sigui més eficient i estable, hi ha una demanda creixent en la monitorització i el control de la digestió anaeròbia mitjançant sensors fiables (Boe et al., 2010). És per això que actualment la recerca referent als processos de digestió anaeròbia es centra bàsicament en identificar quins paràmetres es poden utilitzar per monitoritzar el procés i alertar així de les inestabilitats presents del sistema.

Alguns dels paràmetres comunament més utilitzats per tenir un seguiment controlat del procés són el pH, alcalinitat, concentració d'àcids grassos volàtils, hidrogen dissolt, composició del biogàs durant el procés i les anàlisi de la DBO (Liu et al., 2002). Tot i això és necessari desenvolupar mètodes alternatius que puguin donar ràpidament els resultats i així poder observar de forma dinàmica els canvis que s'estan produint al llarg del procés de digestió.

Com s'ha dit abans, les piles de combustible microbià permeten convertir energia química en energia elèctrica amb l'ajuda dels microorganismes. Aquests, actuen com a bio-catalitzadors en la mesura de la quantitat de substrat present en la digestió. D'aquesta manera, les piles microbianes es poden considerar també com un biosensor, on els microorganismes del compartiment anòdic actuen com a element de reconeixement biològic, mentre que els elèctrodes i la membrana intercanviadora de protons (o pont salí) serveixen com un transductor (Kumlanghan et al., 2007). És a dir, la matèria orgànica biodegradable pot convertir-se directament en energia elèctrica mitjançant les piles. És per això que les MFC han rebut molta atenció en els darrers anys.

Tal i com s'ha explicat anteriorment, el funcionament de les piles microbianes es basa en l'existència d'un compartiment anaerobi, amb l'ànode, i un compartiment aerobi, amb el càtode. En el procés de digestió anaeròbia, dins del reactor és on té lloc l'oxidació del substrat (12):

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_20 \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \qquad (12)$$

És per tant en aquest compartiment on: d'una banda, els electrons productes de la degradació de la matèria orgànica es transfereixen a l'ànode de la pila i de l'altra, els protons resultants migren pel pont salí. En arribar al càtode, aquests ions redueixen l'oxigen per formar molècules d'aigüa (13):

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (13)$$

La reacció total que es produeix és la combustió de la matèria orgànica biodegradable amb l'obtenció de diòxid de carboni (i metà) i aigua amb l'electricitat coma producte (Jang et al., 2004).

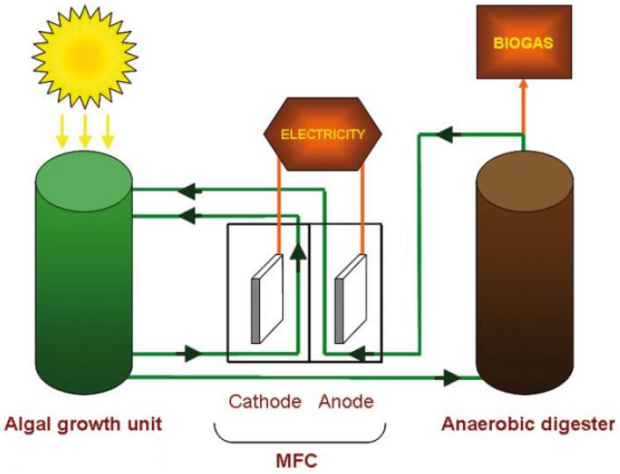


Figura 3. 7 Dibuix esquemàtic del sistema (Revival of the Biological Sunlight-to-Biogas Energy Conversion System)

La necessitat d'un càtode aerobi fa que les alternatives que es pugin adoptar per aconseguir-ho siguin varies. En el present estudi, s'ha considerat oportú simular el compartiment del càtode com una unitat de creixement algal (figura 3.7.). A partir de la fotosíntesi, les microalgues produeixen oxigen el qual es redueix posteriorment per formar molècules d'aigua

(Min et al., 2005b) (11). D'aquesta manera es pretén simular les llacunes d'alta càrrega, on es duu a terme el tractament secundari de les aigües residuals i a partir del qual, mitjançant l'acció de les microalgues s'eliminen els bacteris presents en l'aigua.

L'element que permet el pas dels protons d'un compartiment a l'altre és el pont salí. Són diverses les formes en que aquest pot implementar-se: paper de filtre mullat, tubs omplerts amb un elèctrolit inhert o membranes separadores de protons.

Habitualment, el separador més utilitzat s'anomena PEM (proton exchange membrane). Aquesta membrana presenta una gran conductivitat enfront els cations i una resistencia interna relativament baixa comparada amb altres tipus de separadors (Kim et al., 2007; Zhang et al., 2009).

Varis estudis han demostrat que la potència màxima obtinguda d'una MFC amb PEM es de 38 mW/m^2, mentre que utilitzant un pont salí, la màxima potència aconseguida és de 2,2 mW/m^2. Això es degut al fet que el pont salí té una resistència interna de 19920±50Ω; en canvi, la PEM té una resistència interna molt més baixa, 1286±50Ω (Min et al., 2005).

L'objectiu principal del present estudi es controlar el procés de digestió mitjançant les MFC i no obtenir energia a partir d'aquestes. És per això que es va decidir utilitzar com a element intercanviador de protons un pont salí elaborat amb tubs en forma d'U omplerts amb un elctròlit inhert.

4. MATERIALS I MÈTODES

Inicialment, es descriu el procés que s'ha dut a terme per tal de configurar el prototip a partir del qual s'han pogut fer els diferents assaigs (4.1.). En el procés s'inclou l'elaboració de les MFC, del pont salí, el muntatge dels taps i del sistema final. Seguidament, s'expliquen els dos assaigs que s'han dut a terme així com els aspectes que s'han tingut en compte a l'hora de preparar les mostres utilitzades en els experiments (4.2.). Finalment s'exposen els mètodes analítics (4.3.) que s'han utilitzat per obtenir les dades dels diferents paràmetres que permeten controlar el procés de digestió anaeròbia.

4.1. Prototip experimental

El prototip utilitzat per la realització dels experiments consta de dos erlenmeyers. Un d'ells es va utilitzar com a reactor anaerobi, amb l'ànode, i l'altre com un foto bioreactor (unitat de creixement algal), amb el càtode. Al reactor es produeix la digestió anaeròbia on els microorganismes oxiden el substrat (fangs o algues) generant protons i electrons (Grzebyk and Pozniak, 2005). Els protons migren del compartiment anaerobi al aerobi a través del pont salí, mentre que els electrons es transfereixen a l'ànode per passar seguidament a través d'un circuit elèctric extern cap al càtode. Així, el circuit elèctric permet determinar la diferència de potencial generada què es pretén relacionar amb el procés de digestió que té lloc en el ractor.

4.1.1. Elaboració de les MFC

4.1.1.1. Preparació dels elèctrodes

A cada prototip es va instal·lar una MFC connectada a un enregistrador de dades amb una resistència externa. Les MFC utilitzades s'han construït amb grafit amb un diàmetre de 50 mm i una llargada de 102 mm aproximadament. L'ús de grafit en elèctrodes dóna bons resultats i ha estat utilitzat en estudis previs, a part de ser un material inert amb alta disponibilitat i resistència (Reimers et al 2001).

Per tal d'elaborar els elèctrodes, en primer lloc es va procedir a netejar el grafit deixant-lo durant 24h en una solució de HCl per tal d'eliminar-ne les impureses i la matèria orgànica adherida. Havent fet això, es van elaborar les capses que contenen el grafit. Aquests recipients es van construir amb una malla d'acer inoxidable 316 L ja que mitjançant d'addició de molibdè s'aconsegueix una millor resistència en una gran varietat d'ambients, evitant també la corrosió del material al trobar-se permanentment en contacte amb medis líquids. Els recipients formats per la malla tenen les mateixes dimensions, tant per l'ànode com pel càtode, (2,5x3x1 cm). L'ús d'aquests materials (grafit i malla d'acer inoxidable) rau en el fet que són eficaços i útils en implementacions a llarg termini (Logan et al., 2006)

Cada elèctrode (Figura 4.1) està format per 14 unitats de grafit que queden tancades dins de la malla en forma prismàtica mitjançant unes brides. Els elèctrodes anaven disposats a l'interior de l'erlenmeyer i submergits dins del líquid (fang o algues segons el cas). Així, va ser necessari

deixar un cable de la malla més llarg permetent d'aquesta manera que els elèctrodes quedessin d'una banda immersos dins dels líquids i de l'altra que es poguessin aguantar a la boca de l'erlenmeyer (per al cas del càtode) i al tap (per al cas de l'ànode).

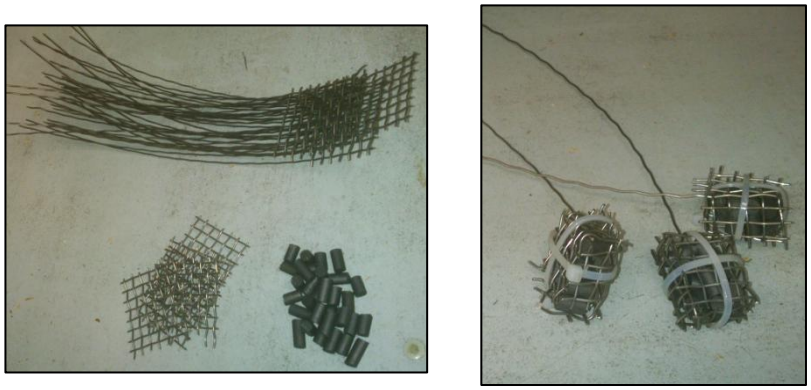


Figura 4. 1 Esquerra: grafit i malla d'acer inoxidable. Dreta: elèctrodes finals

4.1.1.2. Connexions elèctriques

Un cop instal·lats els elèctrodes en els diferents erlenmeyers es va procedir a fer les connexions elèctriques. El cable dels elèctrodes que queda lliure (Figura 4.2) es va connectar als cables de goma del circuit extern mitjançant una regleta.

Figura 4. 2 Connexions al circuit extern.

Els cables del circuit elèctric extern es connecten al *data logger* (CR1000, Campbell Scientific Inc., USA) afegint-hi a més una resistència de 1000Ω. El *data logger* és un aparell que enregistra en milivolts la diferència de potencial entre l'ànode i el càtode, respectivament. Connectant un ordinador al *data logger* es poden recollir les dades enregistrades.

4.1.2. Elaboració pont salí

Les línies d'investigació que estan actualment en marxa al Grup d'Enginyeria i Microbiologia del Medi Ambient (GEMMA) del Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental (DEHMA) de la Universitat Politècnica de Catalunya relacionades amb les MFC es basen en l'obtenció d'energia elèctrica a partir dels processos de tractament d'aigües residuals en aiguamolls construïts.

Al inici del present treball es va considerar oportú comprovar si introduint un ànode i un càtode de MFC en dos aiguamolls construïts (del DEHMA) separats físicament es generava una diferència de potencial. Sorprenentment les piles microbianes donaven senyal elèctric. És per això que al principi es va decidir provar si únicament mitjançant un ànode, (al reactor anaerobi) un càtode (al compartiment aerobi) i una resistència externa, es generava una diferència de potencial. Efectivament, això no va funcionar quan utilitzàvem els dos erlenmeyers.

En les MFC amb el compartiment del càtode aerobi, els electrons obtinguts a partir dels substrats pels bacteris es transfereixen al càtode a través d'un circuit extern. Al mateix temps, els protons produïts a l'ànode migren a través d'un separador cap al càtode, on es combinen amb l'oxigen i els electrons per formar molècules d'aigua (Jang et al., 2004; Freguia et al., 2008). Aquest "separador" és un dels components més importants en les MFC: separa físicament la cambra anaeròbia i aeròbia i permet als cations moure's fins al càtode per tal de mantenir un corrent elèctric (Kim et al., 2007).

Els materials usats som a separador han d'inhibir la transferència d'altres materials com el substrat o els acceptors d'electrons O_2 mentre es produeixi el pas dels protons cap al càtode. Habitualment, el separador més utilitzat s'anomena PEM (proton exchange membrane).

Val a dir que les PEM tot i ser el separador òptim per a les MFC tenen un cost elevat. L'objectiu d'aquest treball és monitoritzar el procés de la digestió anaeròbia i no produir energia. És per això que es va decidir utilitzar com a conductor de protons un pont salí ja que per controlar la digestió anaeròbia és suficient en poder conèixer la variació de la diferència de potencial al llarg del procés.

En un primer moment es va provar d'elaborar un pont salí mitjançant paper de filtre mullat en una solució 0,1M de KCl. Es van col·locar tires de paper de filtre, mullades amb aquesta solució, en contacte amb els líquids presents a l'ànode i al càtode. Instantàniament, es va generar una diferència de potencial entre les dues cambres. Aquest paper de filtre, al estar durant 12h sota la llum de la làmpada s'assecava. Per tant va ser necessari idear una nova forma d'implementar el pont salí. Es va seguir el següent procediment:

- *Elaborar l'estructura del pont salí*. L'objectiu era elaborar un tub en forma d'U que permetés mantenir en contacte els dos líquids dels erlenmeyers: els fangs presents al reactor anaerobi i les algues del foto bioreactor. Per construir el pont salí es van utilitzar tubs de polietilè, material que és a la vegada químicament i elèctricament inert. El tub tenia un diàmetre interior de 4mm. Per tal d'aconseguir la forma d'U, es va escalfar prèviament la zona necessària del tub i seguidament es va doblegar cuidadosament fins aconseguir la forma adequada (Figura 4.3.).

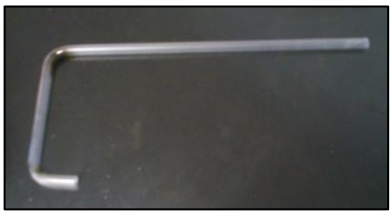


Figura 4. 3 Tub utilitzat per elaborar el pont salí.

- *Preparació de la solució*. Els tubs de plàstic es van omplir amb una solució formada per un electròlit inert (KCl) gelificat amb agar-agar (Figura 4.4.) per ajudar a prevenir la mescla de líquids que del contrari podria succeir. La conductivitat del pont salí depèn principalment de la concentració de la solució electrolítica. Un augment en la concentració per sota de la saturació augmenta la conductivitat; en canvi, un contingut d'electròlits més gran que la saturació pot disminuir-ne la conductivitat.

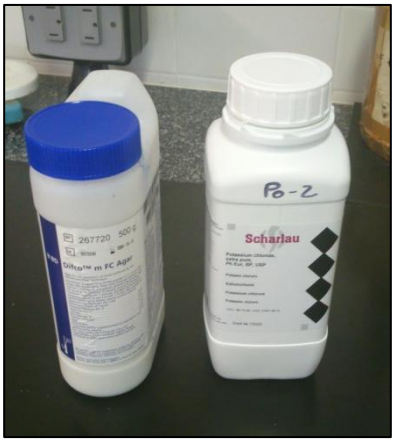


Figura 4. 5 Esquerra: agar-agar en pols. Dreta: KCl.

Figura 4. 4 Solució d'agar-agar.

Es va preparar 250mL d'una dissolució 1 M de KCl i 250mL d'agar-agar. La dissolució d'agar agar es va portar a ebullició (figura 4.5.) durant 1 min i seguidament es va afegir la dissolució de KCl, obtenint finalment una solució 0,5M de KCl gelificada amb agar-agar.

- *Muntatge final.* Un cop obtinguda la solució final de KCl gelificada amb l'agar-agar, es va procedir a introduir-la dins dels tubs. Per tal que des d'un inici no quedessin bombolles d'aire, es va utilitzar una xeringa, que mitjançant un petit tros de plàstic tou que connectava aquesta amb el tub de PVC, permetia introduir fàcilment el líquid dins del tub. Un cop omplert tot el tub de líquid es va deixar refredar per tal que el líquid es gelifiqués. Finalment, els extrems del tub es van segellar amb un paper porós per tal d'evitar la mescla dels dos líquids i alhora garantir el pas dels protons.

4.1.3. Muntatge dels taps

L'erlenmeyer en el qual tenia lloc la digestió havia de ser un reactor anaerobi, és a dir, havia d'estar estanc. Per tal de segellar-lo degudament es van utilitzar taps de forma tronco cònica que s'ajustaven perfectament a la boca de l'erlenmeyer. Tot i això, degut al procés de digestió anaeròbia que tenia lloc dins del matràs, es produïa biogàs i per tant la pressió a l'interior de l'erlenmeyer augmentava. Els taps al no poder suportar aquesta pressió s'elevaven, deixant el matràs destapat. Per solucionar aquest problema, es va decidir segellar els taps a la boca de l'erlenmeyer amb silicona de forma que el reactor quedés estanc durant tot el procés.

A més a més, per tal de poder treure mostra del digestor, alimentar-lo, mesurar la pressió i la composició del biogàs, mantenir els erlenmeyers connectats mitjançant el pont salí i poder passar el cable de la MFC es van haver de fer diversos forats (Figura 4.6.).

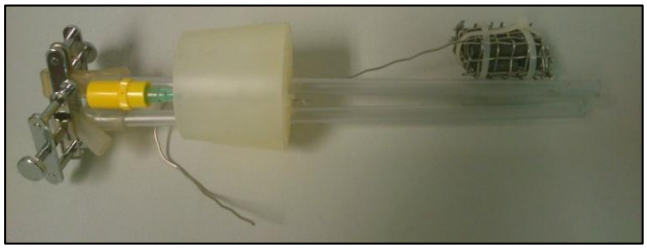


Figura 4. 6 Tap reactor anaerobi amb MFC, tubs per alimentar i extreure mostra i agulla per mesurar la pressió i la composició del biogàs.

4.1.4. Sistema final

Un cop preparats tots els elements que componen el sistema, es va procedir al seu muntatge, obtenint el prototip (Figura 4.7.) que s'ha utilitzat per fer els diferents assaigs. Els erlenmeyers utilitzats han estat de 300 ml pels dos compartiments.

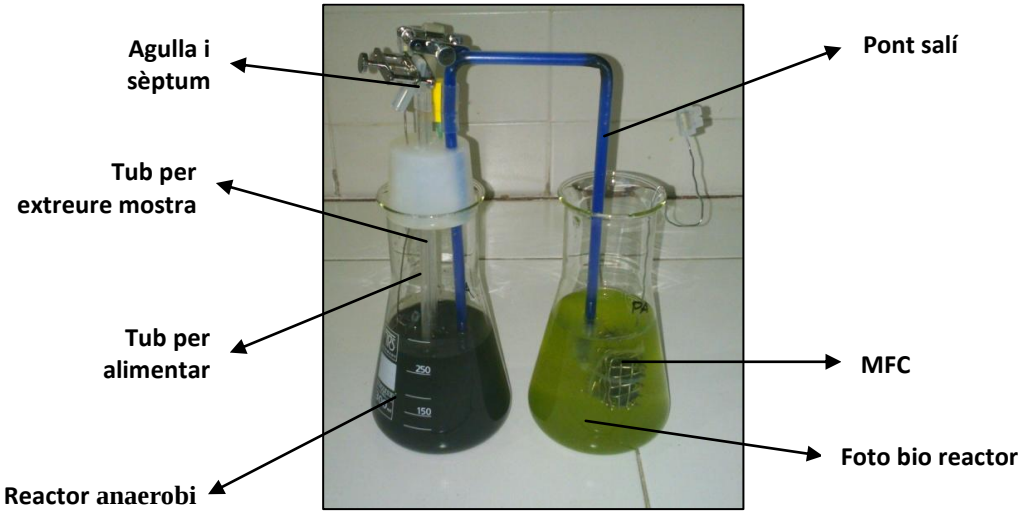


Figura 4. 7 Prototip experimental.

Els diferents assaigs s'han dut a terme al laboratori del DEHMA. Per tal de recrear les condicions habituals en les que es produeix tant la digestió anaeròbia en el reactor com el creixement de les algues en el compartiment aerobi, es van utilitzar els sistemes següents:

- Les algues en condicions normals es troben a l'exterior, és a dir en contacte amb la llum solar. Són éssers vius que fan la fotosíntesi, per tant, necessiten raigs ultraviolats per sobreviure. És per això que es va decidir instal·lar una llum LED (Figura 4.8.) que reproduís al laboratori les hores de llum solar, recreant així el dia i la nit.

Figura 4. 8 Làmpada de raigs ultraviolats.

- Tant el procés de digestió anaeròbia com les llacunes d'alta càrrega (d'on provenen les algues usades en els assaigs) són sistemes en els que tant els fangs com les algues es mantenen sempre en moviment. Per aconseguir que al laboratori els dos líquids estiguessin sempre agitats es van fer servir una placa agitadora (Figura 4.9.) (que mitjançant un imant manté el líquid agitat) i un aparell dotat d'una placa inferior (Figura 4.10.) que mantenia contínuament els matrassos en moviment i per tant els líquids.

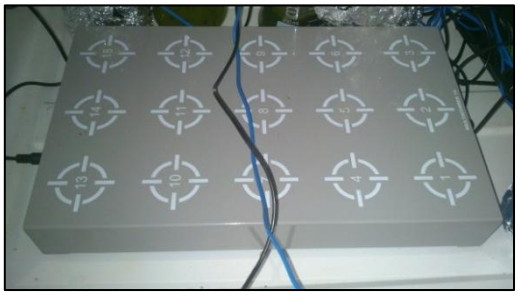


Figura 4. 9 Placa agitadora.

Figura 4. 10 Aparell assaig 1.

- La digestió anaeròbia es un procés que es produeix sota una temperatura constant. Al laboratori això es va aconseguir, depenent de l'assaig, deixant el sistema dins d'una nevera a 25ºC o regulant el termòstat (a 30ºC) de l'aparell dins del qual es van deixar els prototips.

- En condicions habituals, els reactors on es produeix la digestió anaeròbia son compartiments sense llum. Es per això que els erlenmeyers en els que es produeix la digestió es van cobrir amb paper d'alumini evitant així l'entrada de raigs de llum dins del recipient. A més a més, el paper d'alumini es va utilitzar per cobrir els ponts salins ja que degut a la llum solar, i per tant l'escalfor, la gelatina es feia malbé.

4.2. Assaigs

Prèviament al inici dels experiments, va ser necessari obtenir, caracteritzar i determinar les proporcions idònies de substrat i inòcul a introduir en el digestor.

4.2.1. Obtenció dels substrats i inòcul

4.2.1.1. Reactor anaerobi

En el primer assaig el substrat de la digestió va ser fang primari. En el segon, biomassa algal. A més a més, en els dos assaigs es va introduir inòcul dins del reactor per tal que es produeixi la digestió anaeròbia. L'inòcul proporciona els bacteris anaerobis necessaris per digerir el substrat.

El fang primari del primer assaig i els fangs digerits (inòcul) en els dos experiments provenien de la depuradora d'aigües residuals convencional (EDAR) del Prat de Llobregat. Els fangs es van conservar a 5ºC en una nevera dins del laboratori fins que es van utilitzar.

La biomassa algal necessària s'ha obtingut de la purga dels decantadors de les llacunes d'alta càrrega (Figura 4.11.) instal·lades al terrat de l'edifici D1 del DEHMA. Aquestes llacunes formen part de la planta experimental del departament, que tracta les aigües residuals provinents del clavegueram municipal. Concretament, en les llacunes té lloc el tractament secundari. Seguidament, l'aigua efluent passa als decantadors (Figura 4.12.) on es produeix la decantació secundària que separa la biomassa algal de l'aigua clarificada.

Figura 4. 11 Llacunes d'alta càrrega.

Figura 4. 12 Decantadors.

Al laboratori es va decidir fer una segona decantació de la biomassa procedent de la purga de les llacunes. Mitjançant uns cons de decantació on es va deixar reposar la biomassa fins la seva precipitació. Aquests cons tenen una petita obertura al vèrtex per on es retira la part sòlida precipitada obtenint així la biomassa utilitzada com a substrat en l'assaig.

Les espècies d'algues que hi ha dins de les llacunes són diverses i a més varien al llarg del temps. Això sumat al fet que mitjançant els diferents assaigs únicament es vol monitoritzar el procés de la digestió anaeròbia, i no obtenir-ne energia, fa que l'espècie d'algues no sigui un factor determinant a tenir en compte en els experiments.

4.2.1.2. Compartiment aerobi

En les MFC, l'ús de les microalgues com a productores d'oxigen en la reacció produïda en el càtode és un dels conceptes més citats. En el càtode, les microalgues en presència de llum i de CO_2 produeixen oxigen (mitjançant la fotosíntesi) que juntament amb els protons i electrons provinents del compartiment anòdic formen molècules d'aigua completant així la reacció catòdica (Gouveia et al., 2014).

En el nostre cas, en el compartiment aerobi es va utilitzar l'aigua de les llacunes d'alta càrrega. En aquesta aigua hi són presents les microalgues i els nutrients necessaris per al seu creixement formant així el ecosistema idoni on es produeix la reacció catòdica.

4.2.2. Caracterització dels substrats i inòcul i proporcions òptimes

Un cop obtinguts el substrat i l'inòcul es necessari saber la proporció òptima que cal introduir en els reactors. Hi ha d'haver una concentració de substrat suficientment alta per poder determinar amb precisió el biogàs però cal introduir inòcul en excés per tal d'evitar que la degradació del substrat es vegi limitada per defecte de biomassa (Field, 1988; Cho, 2005; Passos et al., 2013a). La proporció òptima s'ha obtingut a partir dels diversos estudis realitzats per Passos et al., on s'indica que aquesta és: $0{,}5\ gSV_{substrat}/1gSV_{inòcul}$ (X).

Per tal de poder calcular la proporció òptima, prèviament s'han hagut de caracteritzar els dos substrats (fangs primaris i biomassa algal) i l'inòcul (fang digerit). Els dos experiments no es van iniciar alhora, per tant les anàlisi es van fer dos cops; al inici de cada assaig.

Taula 4. 1 Sòlids substrat i inòcul (26/03/2014) de la digestió de fangs.

Mostra	PT	PM	PS	PC	ST (g/L)	Mitja	SV (g/L)	Mitja
Substrat (f. primari)	23,749	15,500	24,662	23,901	58,963	58,964	49,117	49,160
	24,062	16,357	25,032	24,222	59,295		49,507	
	23,874	16,985	24,869	24,040	58,635		48,856	
Inòcul (f. digerit)	18,752	12,962	19,176	18,918	32,765	31,071	19,928	19,887
	19,982	13,908	20,404	20,126	30,279		19,946	
	17,987	16,915	18,497	18,163	30,168		19,787	

Taula 4. 2 Sòlids substrat i inòcul (01/05/2014) de la digestió d'algues.

Mostra	PT	PM	PS	PC	ST (g/L)	Mitja	SV (g/L)	Mitja
Substrat (algues)	14,491	4,920	14,738	14,543	50,286	51,203	39,676	40,388
	14,516	4,885	14,768	14,570	51,508		40,555	
	13,802	5,025	14,062	13,857	51,817		40,932	
Inòcul (f. digerit)	14,018	3,961	14,200	14,080	45,902	45,848	30,298	30,406
	14,015	4,398	14,218	14,083	46,131		30,603	
	14,539	4,390	14,738	14,605	45,510		30,318	

On:

PT: Tara crissols
PM: Pes mostra introduïda en els crissols
PS: Pes sec (després de l'estufa)
PC: pes cendres (després de muflar)

A partir dels resultats dels SV (g/L) (Taula 4.1. i 4.2.) i tenint en compte la relació òptima substrat/inòcul a introduir en els reactors, s'ha obtingut el volum necessari de substrat i inòcul de la forma següent:

$$V_{total} = V_{substrat} + V_{inòcul} = \left(\frac{gSV_{substrat}}{SV_{substrat}} + \frac{gSV_{inòcul}}{SV_{inòcul}}\right) = \left(\frac{gSV_{substrat}}{SV_{substrat}} + \frac{0{,}5gSV_{substrat}}{SV_{inòcul}}\right)$$

Per tant,

$$gSV_{substrat} = \frac{V_{total}}{\frac{1}{SV_{substrat}} + \frac{0,5}{SV_{inòcul}}} \qquad i\ així, \qquad V_{substrat} = \frac{gSV_{substrat}}{SV_{substrat}}$$

Fent el mateix procediment s'obté la quantitat d'inòcul necessari en cada cas. Els resultats es recullen en la taula 4.3..

Taula 4. 3 Volums de substrat i inòcul inicials dels assaigs.

Assaig	Substrat		Inòcul		V Total(ml)
	g	V (ml)	g	V (ml)	
1 (fangs)	6,59	135	3,29	165	300
2 (algues)	7,24	180	3,64	120	300

Els reactors utilitzats són erlenmeyers de 300ml de capacitat i 8.5mm de diàmetre. El volum total dels erlenmeyers es de 434 ml, per tant l'espai lliure inicial on s'hi pot acumular el gas és de 134 ml. Un cop introduïts aquests volums en els erlenmeyers es va procedir a tapar-los amb els taps i segellar-los amb silicona.

4.2.3. Digestió de fangs i algues

En el primer assaig (digestió de fangs), els reactors i el compartiment aerobi que conformen el sistema (Figura 4.13.) es van instal·lar al laboratori del DEHMA situat al soterrani de l'edifici D1 de l'ETSECCPB. Es van assajar tres rèpliques, introduïdes dins d'un aparell que disposa d'una placa agitadora. A més a més aquest aparell pot omplir-se parcialment d'aigua que es manté a la temperatura desitjada gràcies a unes resistències. La temperatura de l'aigua durant tot l'assaig va ser de 30ºC.

Figura 4. 13 Assaig 1.

En el segon assaig (digestió d'algues) el sistema (Figura 4.14.) es va instal·lar a la nevera del laboratori del DEHMA de la planta 1 de l'edifici D1 De l'ETSECCPB. En aquest cas, es van assajar

quatre rèpliques: totes connectades al circuit extern però dues d'elles sense pont salí. La nevera manté una temperatura constant de 25ºC. En aquest assaig, abans d'iniciar l'experiment va ser necessari introduir uns imants dins de cada erlenmeyer per tal que la placa agitadora mantingués els líquids en moviment al llarg del procés.

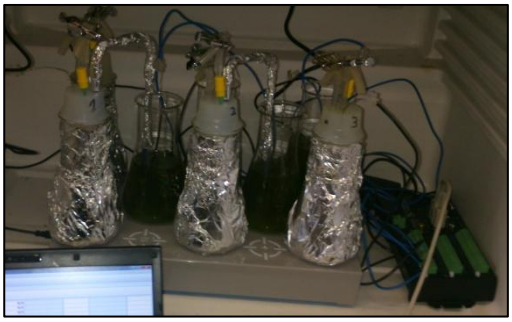


Figura 4. 14 Assaig 2.

Durant el transcurs dels dos assaigs, es van prendre diàriament mesures de pressió del digestor i el pH del compartiment aerobi. Dos cops per setmana es treien mostres de fangs o algues (segons el cas), per analitzar-ne els sòlids totals i volàtils, i del biogàs produït per caracteritzar-lo. A més a més s'anaven descarregant periòdicament les senyals de les piles enregistrades al *data logger*. Els digestors s'alimentaven quan es detectava que la senyal que marcaven les piles disminuïa.

4.3. Mètodes analítics

A continuació es descriuen els diferents mètodes utilitzats per obtenir els paràmetres que permeten controlar el procés.

4.3.1. Quantificació i anàlisi de la composició del biogàs

La quantitat de biogàs produït dins dels reactors és un dels factors que, junt amb la senyal elèctrica de les piles permet determinar la quantitat de matèria orgànica degradada en el sistema. El mostreig que permet recollir les dades de producció de biogàs consta de dos processos; d'una banda la mesura de la quantitat de gas a l'interior de l'ampolla i, de l'altra, l'anàlisi de la composició d'aquest gas.

4.3.1.1. Quantificació del biogàs

La quantitat de gas produït es determina mesurant la pressió a l'interior de cada ampolla. S'ha utilitzat un manòmetre digital GMH3151 de Greisinger electronic (Figura 4.15.). Per detectar la pressió, s'introdueix l'agulla dins del sèptum de cada ampolla.

En cada mesura, i per tal que no hi pugui haver cap pèrdua es regula la pressió interior de les ampolles. Al finalitzar cada mesura, s'introdueix una segona agulla al sèptum i així el gas surt a l'exterior fins assolir la pressió atmosfèrica. Per tant, la quantitat de gas produït serà l'increment de pressió entre la pressió inicial i final mesurades.

Figura 4. 15 Manòmetre digital

4.3.1.2. Composició del biogàs

La quantitat de metà produït en els ractors anaerobis es va determinar mitjançant la cromatografia de gasos. L'assaig es basa en l'extracció d'una mostra del gas produït als reactors que s'acumula a l'espai de capçalera. Per extreure i injectar el gas al cromatògraf s'utilitza una xeringa "Hamilton" amb una capacitat de 1mL (Figura 4.16.). La periodicitat de l'extracció de mostres es procura realitzar cada dos-tres dies.

Figura 4. 16 Xeringa utilitzada per l'extracció i injecció dels gasos al cromatògraf

El cromatògraf utilitzat (Figura 4.17.) es troba al Laboratori del Departament d'Enginyeria Sanitària i Ambiental de la UPC, és de la marca Thermo Finnigan, model Trace i consta d'un detector tipus TCD (thermal conductivity detector).

El detector consisteix en un conductor metàl·lic escalfat elèctricament que en condicions estàndards està immers en el flux del gas portador (en aquest cas heli), i la seva temperatura està regulada en funció de la conductivitat tèrmica (capacitat d'absorbir calor) del gas portador. El pas de molècules de diferents conductivitats tèrmiques que les del gas portador provoca una variació de la temperatura en el conductor metàl·lic, que queda registrada com una variació en la resistència elèctrica. El nivell mínim de mesura (MDL, mínimum detectable level) d'aquest detector és de 10ppm.

Figura 4. 17 Cromatògraf de gasos utilitzat.

Els paràmetres de funcionament són els següents: temperatura de l'injector 120ºC, temperatura de la columna a 35ºC, temperatura del detector a 120ºC, gas portador: heli amb un mode de flux de 30ml/min a pressió constant (250 kPa). A major temperatura de la columna més ràpid apareixen en el cromatograma els pics dels diferents gasos. Una temperatura massa baixa de la columna faria que calgués massa temps per a obtenir un cromatograma sencer, cosa que no interessa per qüestions d'optimització de temps. A una temperatura de 35ºC el cromatograma es realitza en 2,1 minuts.

El detector del cromatògraf produeix un impuls elèctric a un software que el tradueix en un cromatograma on l'eix d'abscisses indica el temps, i el d'ordenades la diferència de potencial registrada pel detector. A la figura 4.18. es poden veure els diagrames que s'obtenen:

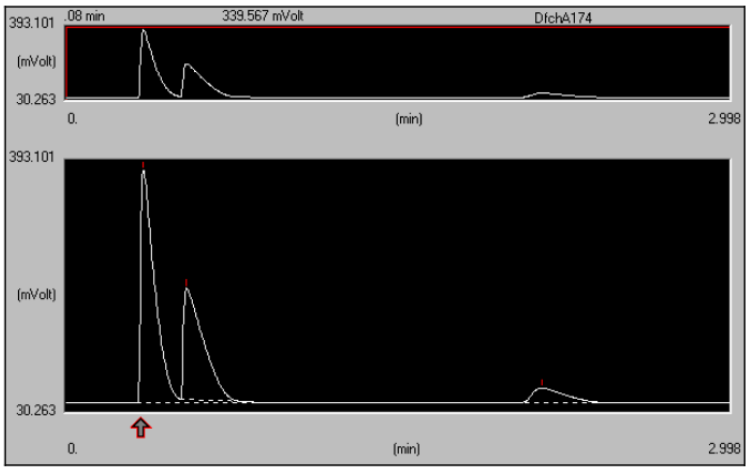


Figura 4. 18 . Mostra del cromatograma que s'obté. Els pics d'esquerra a dreta: nitrogen, metà i diòxid de carboni.

Els tres gasos que es poden detectar durant el minut i mig que dura l'operació són el nitrogen, el metà i el diòxid de carboni. Si els cromatogrames que s'obtenen presenten variacions significatives cal repetir el mostreig. Les variacions poden ser degudes a una mostra mal presa, a un mal funcionament del sèptum o una pèrdua de pressió del gas portador.

RELACIÓ ÀREA DEL PIC / MOLS

L'àrea del pic és proporcional als mols de gas específic. Per establir una relació àrea/mols, és necessari realitzar una recta de calibratge mitjançant un patró de concentració coneguda. El patró utilitzat té una concentració de metà coneguda i expressada en termes volumètrics. Per tal d'obtenir la recta de calibratge, cal mesurar els pics generats en injectar diferents volums del gas patró (0,2 0,4 0,6 0,8 i 1 ml), a una concentració de gas coneguda (50% CH_4 i 50% CO_2). El valor teòric de mols de gas es pot obtenir a partir de la llei dels gasos ideals (Taula 4.4.). Elaborant un gràfic per a cada component, metà i diòxid de carboni (Figura 4.19. i 4.20.) i ajustant una recta de regressió en cada cas, s'obté la recta de regressió entre àrea i mols. Si invertim les equacions, obtenim les relacions (14) i (15) que ens permeten determinar el nombre de mols en funció de l'àrea que ens dóna el cromatògraf:

$$mols(CH_4) = 2 \cdot 10^{-12} \cdot Àrea + 1{,}73814 \cdot 10^{-7} \qquad (14)$$

$$mols(CO_2) = 1{,}42857 \cdot 10^{-12} \cdot Àrea + 4{,}75737 \cdot 10^{-7} \qquad (15)$$

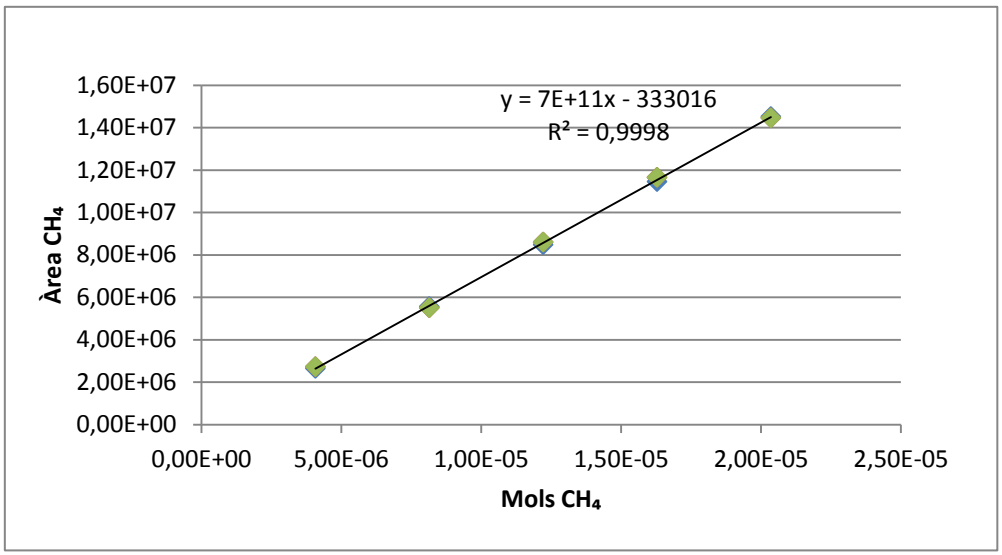


Figura 4. 19 Recta patró CH_4.

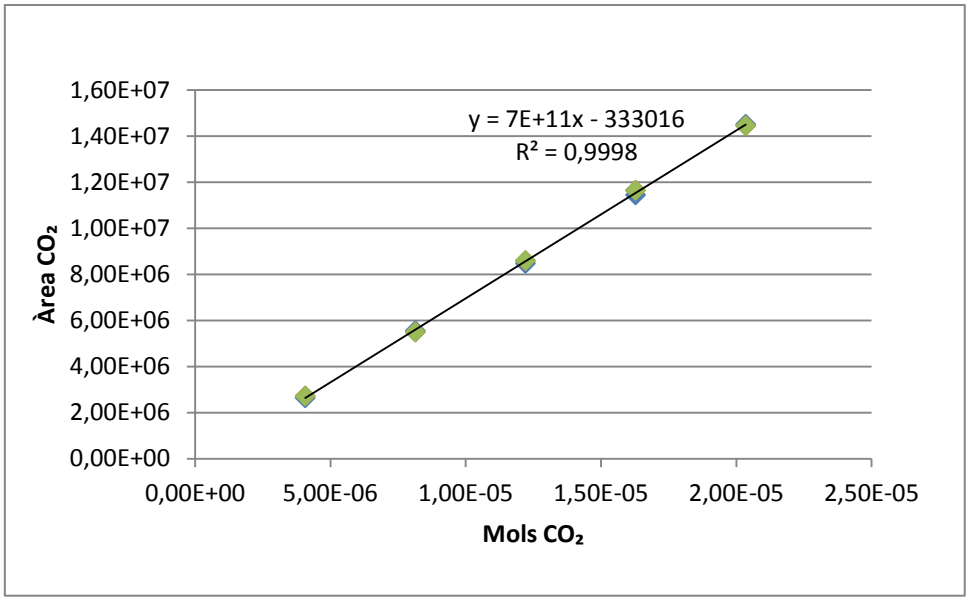


Figura 4. 20 Recta patró CO_2.

Taula 4. 4 Calibració recta patró.

Volum (L)	Mols totals	Mols CH_4	Mols CO_2	Àrea CH_4	Àrea CO_2
0,0002	8,14094E-06	4,07047E-06	4,07047E-06	2002069	2643879
0,0002	8,14094E-06	4,07047E-06	4,07047E-06	1939892	2723616
0,0002	8,14094E-06	4,07047E-06	4,07047E-06	1932608	2636110
0,0004	1,62819E-05	8,14095E-06	8,14095E-06	4011286	5560455
0,0004	1,62819E-05	8,14095E-06	8,14095E-06	3954202	5503619
0,0004	1,62819E-05	8,14095E-06	8,14095E-06	3937273	5478652
0,0006	2,44228E-05	1,22114E-05	1,22114E-05	6034606	8478062
0,0006	2,44228E-05	1,22114E-05	1,22114E-05	6109756	8598980
0,0006	2,44228E-05	1,22114E-05	1,22114E-05	6147406	8660813
0,0008	3,25637E-05	1,62819E-05	1,62819E-05	8081226	11449420
0,0008	3,25637E-05	1,62819E-05	1,62819E-05	8047630	11650640
0,0008	3,25637E-05	1,62819E-05	1,62819E-05	8215083	11696680
0,001	4,07047E-05	2,03524E-05	2,03524E-05	10113730	14518450
0,001	4,07047E-05	2,03524E-05	2,03524E-05	10088970	14457520
0,001	4,07047E-05	2,03524E-05	2,03524E-05	10136570	14376980
Temperatura (k)					299,6
Pressió (atm)					1
R (atm·L·k-1·mol-1)					0,082

Taula 4. 5 Exemple full de registre del cromatògraf.

Mostra	Àrea CH_4	Mols CH_4	Mitja	Error	Àrea CO_2	Mols CO_2	Mitja	Error	% CH_4	% CO_2
P3	1760751	3,65E-06	3,55E-06	2,820	759964	1,56E-06	1,53E-06	2,291	69,15	30,85
	1660679	3,45E-06			711009	1,49E-06				

D'aquesta manera, utilitzant aquestes relacions es pot conèixer de forma immediata la quantitat de mols de metà i de diòxid de carboni de cada mostra. Per trobar el percentatge de cada component, s'obtenen els mols de cada un i es calcula el percentatge de cadascun respecte la quantitat de mols total (Taula 4.5.)

A partir del percentatge de metà i de diòxid de carboni de cada mostra, mitjançant l'equació dels gasos ideals i la pressió mesurada cada dia es pot obtenir la quantitat de CH_4 i CO_2 present en cada mostra diàriament. En els càlculs s'ha tingut en compte que cada vegada que s'extreia mostra o s'alimentaven els digestors, l'espai de capçalera canviava. A més a més, al treballar en volums tant petits s'ha considerat adient tenir en compte els mols extrets de la mostra cada cop que es mesurava el metà. És a dir, en els càlculs s'han sumat els mols de gas presents en la xeringa.

4.3.2. Sòlids volàtils (SV) i sòlids totals (ST)

Els sòlids totals (ST) (16) són la fracció sòlida d'una mostra que s'obté després de deixar la mostra en un procés d'assecament en una estufa (Figura 4.21.) per evaporar l'aigua present a la mostra, fins a mantenir un pes constant. Un cop extretes de l'estufa, les mostres deshidratades s'hauran de conservar en un ambient sec (dins d'un dessecador) (Figura 4.22.) fins que assoleixin la temperatura ambient, i procedir després a pesar-les en una bàscula de precisió (Figura 4.23.).

$$ST\ [g/L] = \frac{P_S - P_T}{P_M} \cdot 1000 \qquad (16)$$

Els sòlids volàtils (SV) corresponen a la pèrdua de pes en calcinar en una mufla (Figura 4.24.) la mostra seca (ST). El residu restant són les cendres i els SV la diferència entre els ST i les cendres (17). De forma aproximada, els SV es poden equiparar a la matèria orgànica i les cendres a la matèria mineral.

$$SV\ [g/L] = \frac{P_S - P_C}{P_M} \cdot 1000 \qquad (17)$$

Els sòlids s'expressen en g/L (assumint la densitat dels fangs igual a 1).

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

1. Dessecar les cassoletes a 105ºC fins a pes constant (mínim dues hores), treure-les de l'estufa, refredar-les en el dessecador i pesar-les (P_T).
2. Introduir a les cassoletes un volum de mostra conegut i pesar-les de nou (P_M).
3. Introduir les cassoletes a l'estufa a 105ºC, durant 24h (fins a l'evaporació total de l'aigua).
4. Un cop les cassoletes estan seques i després de refredar-les al dessecador, es pesen (P_S).

5. Per obtenir els SV cal introduir la mostra a la mufla a 550ºC durant 20 minuts i després d'haver-la refredat en el dessecador (fins aconseguir la temperatura ambient) es pesa (P_C).

Figura 4. 21 Estufa de dessecació

Figura 4. 22 Dessecador.

Figura 4. 23 Balança de precisió.

Figura 4. 24 Mufla.

4.3.3. Diferència de potencial elèctric de les MFC

Tal com ja s'ha explicat abans, els diferents prototips estan connectats a un *data logger*. Aquest aparell recull cada 5 minuts la diferència de potencial (en milivolts) entre l'ànode i el càtode de les MFC i n'enregistra les dades. Aquestes es descarreguen amb un ordinador portàtil (figura 4.25).

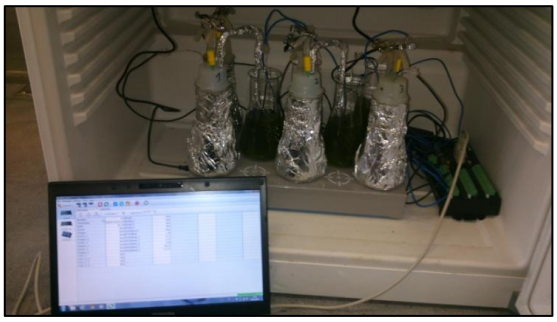


Figura 4. 25 Descàrrega de dades al portàtil.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Seguidament es presenten els resultats obtinguts després dels diversos experiments realitzats durant els quatre mesos que ha durat la realització del present estudi. Totes les dades obtingudes al llarg del present estudi es presenten resumides al annex.

5.1. Comparació entre els voltatges assolits i els sòlids volàtils (SV)

Mitjançant les MFC instal·lades en els reactors, s'ha pogut conèixer la diferència de potencial que s'ha anat produint entre l'ànode i el càtode en els diversos experiments. Els ponts salins, però, no han funcionat correctament al llarg dels assaigs. És per això que només s'han utilitzat les senyals elèctriques de les piles quan aquest estava en bones condicions (sense bombolles d'aire.

En els senyals obtinguts al llarg dels diferents experiments sempre s'observa una fluctuació diària de la senyal (figura 5.1.). Degut a la fotosíntesi, les algues presents al càtode durant el dia produeixen molècules de O_2 que al combinar-se amb els protons i electrons (ions resultants del procés de digestió anaeròbia) produeixen molècules d'aigua. És durant les hores de llum (20h-08h als experiments, franges grises en la figura 5.1.), quan hi ha presents més molècules d'oxigen dins del compartiment aerobi i per tant quan la demanda d'ions provinents del ànode és més elevada produint així una diferència de potencial major.

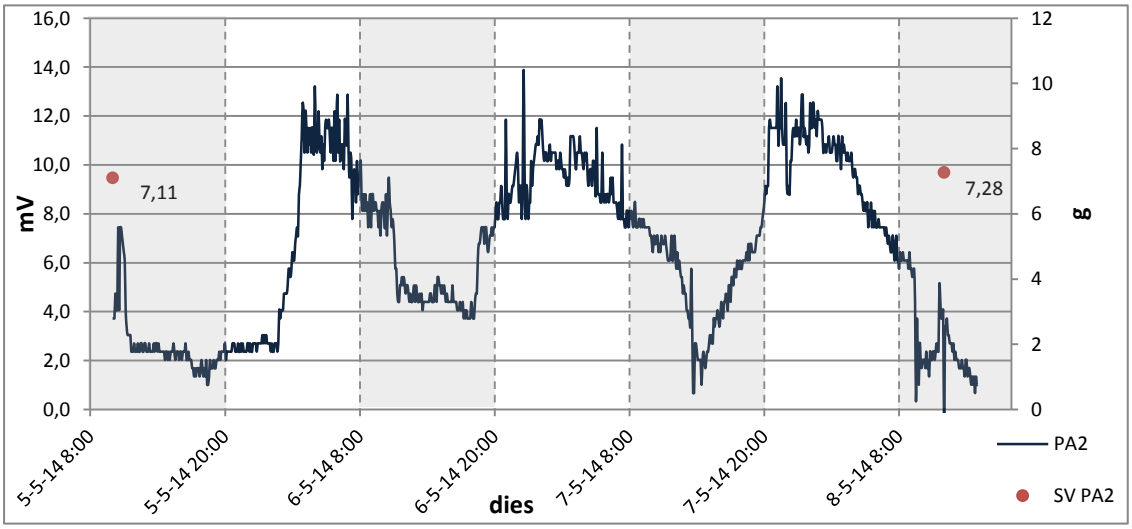


Figura 5. 1 Senyal diària i SV digestor algues 2.

En aquests períodes, on el pont salí funcionava correctament, s'han considerat també els resultats de les anàlisi dels sòlids de les diferents mostres per poder comparar ambdós paràmetres. La figura 5.2. mostra la variació d'aquests dos paràmetres en la digestió d'algues; mentre que la figura 5.3. i es referent a la digestió dels fangs.

En els dos casos es pot veure com el senyal de les piles augmenta després d'alimentar els digestors (Taula 5.1.) És a dir, quan s'introdueix substrat als reactors incrementa la quantitat de matèria orgànica (augment de SV) present al digestor. Per tant, els microorganismes tenen més substrat disponible. L'oxidació d'aquest substrat per part dels microorganismes genera els electrons i protons que al migrar cap al càtode a través del circuit extern i del pont salí generen la diferència de potencial mesurada.

Taula 5. 1 Sòlids volàtis abans i després d'alimentar els digestors.

Substrat	gSV	
	Abans d'alimentar	Després d'alimentar
Fangs	2,99	4,14
Algues	6,58	10,39

En la figura 5.2. s'observa a més com, canviant el pont salí del sistema (que ja no funcionava) es recupera el senyal de la pila que es tenia anteriorment; abans de que es formessin les bombolles d'aire. D'aquesta manera es posa de manifest la necessitat de millorar en propers assaigs el disseny i muntatge d'aquest element ja que és essencial garantir-ne el bon funcionament per poder detectar el potencial generat entre ambdós compartiments durant el procés de digestió.

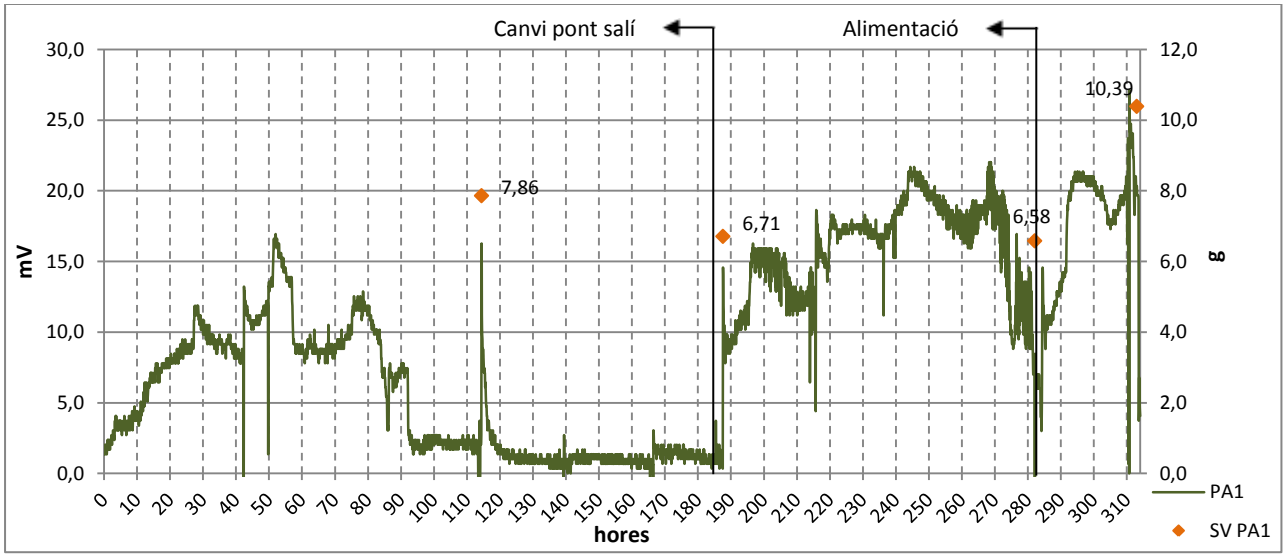


Figura 5. 2 Senyal pila digestor algues 1. SV digestor 1.

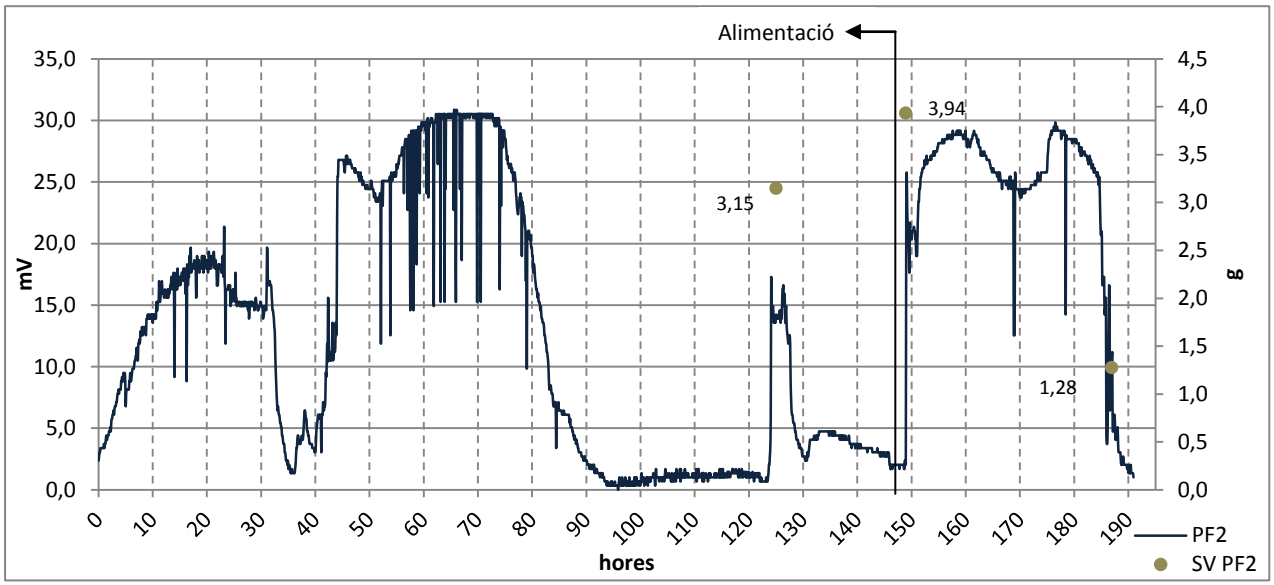


Figura 5. 3 Senyal pila digestor fangs 2. SV digestor 2.

En la figura 5.3., al inici del experiment, pot observar-se com la senyal incrementa progressivament fins que s'estabilitza. En el primer descens important de potencial (30-40 hores) el sistema es trobava en les hores durant les que no hi era present la llum solar. A partir de les 80-90 hores es veu com el senyal disminueix fins a valors pròxims a zero i ja no es recupera. És per això que, a posteriori, es va decidir alimentar el digestor. El pic que s'observa a les 120-130 hores marca l'extracció de mostres de fangs del digestor per poder fer els anàlisi dels sòlids volàtils. D'aquesta forma, queda palès com, el sistema tal i com ha estat dissenyat és molt sensible als agents externs. És per això que en futurs assaigs, se'n hauria de modificar el muntatge.

Per determinar si existeix algun tipus de relació entre la matèria orgànica degradada i la diferència de potencial generada, s'han agafat totes les dades dels SV i el senyal elèctric que s'havia produït, obtenint el núvol de punts de la figura 5.4.

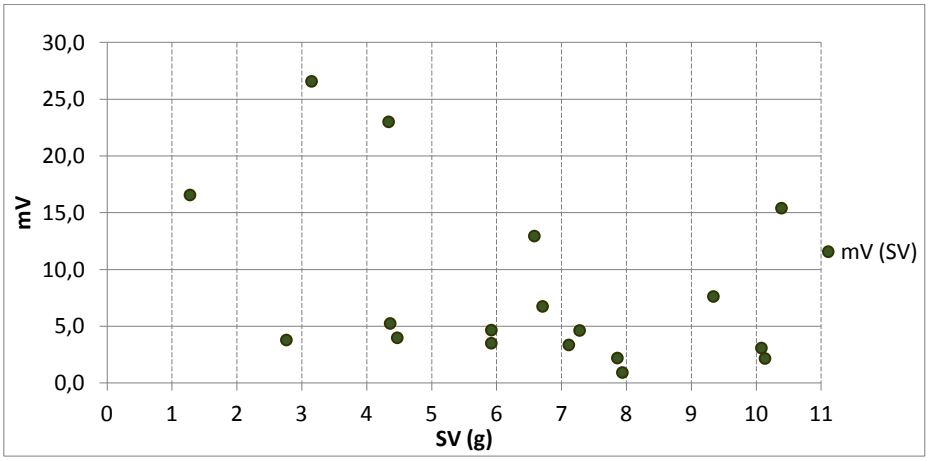


Figura 5. 4 Voltatge (SV).

S'observa clarament com les dues variables no estan relacionades. Tot i això en la figura 5.2. s'hi veuen dos pics molt diferenciats. El primer correspon a l'inici de l'experiment, i per tant a la matèria orgànica consumida durant els primers 4 dies (96 hores). Els primers anàlisi dels SV: 4,47 , 3,94 i 2,98 g (PF1, PF2 i PF3, respectivament) denotaven que encara hi havia matèria orgànica dins del digestor tot i que el senyal elèctric ja fos pràcticament nul. Tot i això es va decidir alimentar el digestor, augmentant per tant la matèria orgànica present en el reactor (tal i com confirmen els SV just després d'alimentar). El segon pic, correspon a la disponibilitat i conseqüent descomposició d'aquesta nova matèria orgànica introduïda.

El fet que la diferència de potencial augmentés després d'alimentar, tot i que segons els SV no fos necessari fer-ho significa que el que el senyal elèctric indica és la degradació de matèria orgànica fàcilment biodegradable. Aquesta no és directament detectable a partir dels resultats de les anàlisi de SV, ja que aquests determinen la quantitat total de matèria orgànica present en el sistema.

Per tant, per poder arribar a detectar que s'ha acabat la matèria orgànica dels digestors, s'hauria de deixar funcionar el sistema durant un període de temps més elevat. D'aquesta manera, es podria detectar com els microorganismes comencen degradant la matèria orgànica fàcilment biodegradable (primer pic) i quan aquesta s'acaba (disminució del senyal elèctric), comencen a degradar progressivament la resta de matèria orgànica, produint així una nova diferència de potencial.

En el nostre cas, aquest fet no s'ha pogut arribar a detectar. Al ser un experiment nou en el qual s'han hagut d'elaborar la gran part dels elements de forma manual, el conjunt de variables de les quals depenia el funcionament global del sistema van ser més de les esperades. És a dir, per tal de poder arribar a detectar la degradació total de la matèria orgànica, seria necessari que el pont salí (element que tanca el circuit elèctric i per tant de qui depèn que es detecti o no senyal elèctric) es mantingués en bon ús durant un període de temps més elevat, deixant de ser d'aquesta manera una variable menys a tenir en compte per poder analitzar les dades.

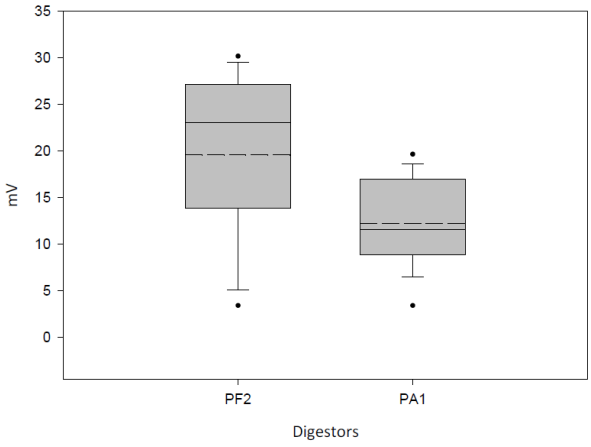
5.2. Comparació del potencial obtingut segons el substrat de la digestió

Només ha estat durant la digestió de fangs quan ha estat possible detectar una gran disminució del senyal elèctric que, com s'ha explicat es deu a l'exhauriment de la matèria orgànica fàcilment biodegradable. Pel que fa a la digestió d'algues el senyal de la pila no ha mostrat en cap moment una disminució tan accentuada del senyal elèctric. Tot i això es va decidir alimentar els digestors (Figura 5.2.). Òbviament si que s'observa tant un petit increment progressiu del senyal com també un augment en la quantitat de SV presents en el digestor.

El fet que en els fangs si que es pogués detectar un primer pic (assolint uns potencials màxims de 30 mV) clarament diferenciat durant les 90 primeres hores d'assaig, cosa que no s'observa en la digestió d'algues, posa de manifest la major biodegradabilitat dels fangs primaris en front la biomassa algal. Varis estudis indiquen que en la digestió anaeròbia d'algues s'obté una

quantitat inferior de biogàs degut al fet que les parets cel·lulars (fortes i gruixudes) d'aquests microorganismes són difícilment biodegradables, limitant així la rendibilitat de la digestió anaeròbia de microalgues (Chen et al., 2008; Takáčová et al., 2012). S'ha demostrat que en la digestió anaeròbia natural de microalgues s'aconsegueix durant 200 dies a una temperatura de 20ºC convertir el 40-80% del substrat (Foree and McCarty, 1970). L'ús de biomassa algal concentrada com a substrat dels digestors anaerobis dóna com a resultat uns rendiments més baixos enfront als obtinguts utilitzant fang primari com a substrat (Schamphelaire et al., 2009).

A partir de la figura 5.5. es pot comparar, a partir de les dades de diferència de potencial enregistrades en el *data logger*, la major biodegradabilitat dels fangs respecte les algues. S'observa com en la digestió de fangs (PF2), més del 50% dels valors de mV enregistrats superen el valor màxim enregistrat en la digestió d'algues (PA1). Això significa que per a unes mateixes condicons operacionals, la quantitat de matèria orgànica degradada és més elevada quan el substrat de la digestió són els fangs, generant així una diferència de potencial major; verificant així la major biodegradabilitat dels fangs respecte la biomassa algal.



Digestor	Media ----	Mediana —
PF2	19,58	23,06
PA1	12,2	11,52

Figura 5. 5 Comparació biodegradabilitat dels fangs respecte biomassa algal. PF2 (difestor fangs 2).

5.3. Comparació entre els voltatges assolits i la quantitat de CH_4 produït

La degradació de la matèria orgànica està directament relacionada amb la producció de biogàs. En els assaigs realitzats, només s'ha pogut tenir en compte la quantitat de matèria de CH_4 produïda en els digestors d'algues PA2, PA3 i PA4.

En el digestor PA1 es van tenir problemes: la pressió mesurada amb el manòmetre era sempre nul·la i el pont salí es va haver de canviar. Per tant no es van poder extreure dades de biogàs d'aquest digestor. D'altra banda, els digestors PA3 i PA4 no estaven connectats, per tant no s'han pogut fer servir les dades de metà per relacionar-les amb el senyal de les piles. Així, tenint només en compte els resultats del voltatge i de la quantitat de matèria de CH_4 produït en el digestor d'algues 2 (PA2), s'ha obtingut la figura 5.5.

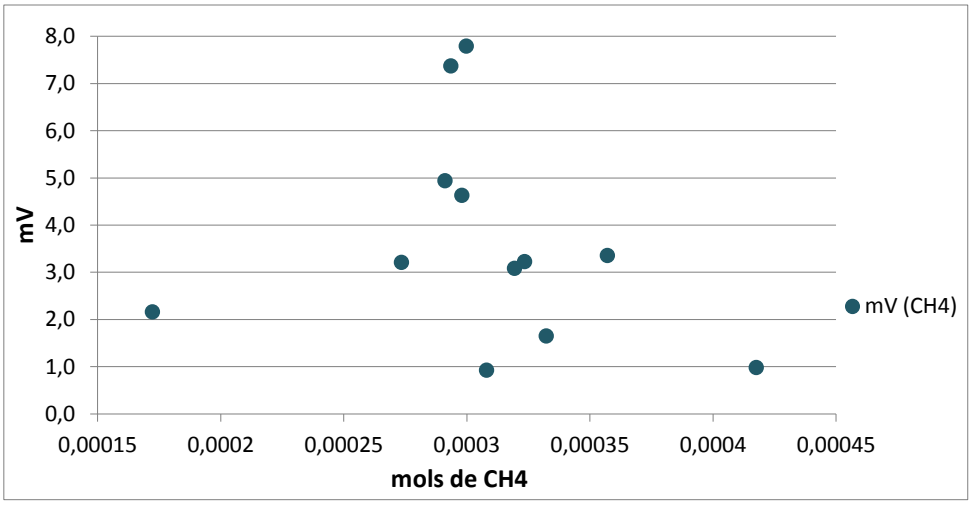


Figura 5. 6 Voltatge (mols CH4) en digestor algues 1 (PA1).

Com es veu, a partir de les dades obtingudes no es poden arribar a relacionar el senyal elèctric amb els mols de metà de forma raonable. Inicialment, s'esperava que quan la quantitat de biogàs produït augmentés també ho fes el senyal elèctric. És a dir, si la senyal de la pila augmenta es perquè s'ha produït un increment en la quantitat de matèria orgànica descomposta i per tant també un augment en la quantitat biogàs produït (mols de metà i diòxid de carboni).

Respecte a la figura 5.6, cal dir també que la poca variació dels mols de metà produït corrobora la lenta degradació de la biomassa algal, tenint en compte que les mesures de metà disten com a màxim 10 dies.

El fet que tot això no sigui el que s'ha obtingut es deu a que, com s'ha dit abans, s'ha de millorar en futurs assaigs en conjunt del sistema de forma que els únics paràmetres que intervinguin en la monitorització de la digestió anaeròbia siguin els deguts a aquest procés biològic. Concretament, per poder arribar a mesurar gasos de forma idònia i així poder comparar la quantitat de biogàs produït amb el senyal elèctric s'hauria d'assegurar l'estanqueïtat del reactor durant tot el procés com també el bon funcionament del pont salí.

5.4. Producció elèctrica de les piles microbianes instal·lades

A partir de les piles microbianes instal·lades en els reactors, se'n pot obtenir l'energia elèctrica produïda. El *data logger* al qual està connectat el circuit elèctric del sistema enregistra cada 5 minuts un valor de potencial. A partir dels gràfics potencial-temps (figura 5.1. , 5.2. i 5.3.) es pot obtenir l'energia elèctrica produïda pel sistema durant un dia de la forma següent:

$$P[W] = \frac{V^2}{R} \qquad (18) \qquad i \qquad E_{elèctrica}\,[W \cdot hora] = P \cdot t = \frac{V^2}{R} \cdot t \qquad (19)$$

En el nostre cas, per obtenir Wh/dia:

$$E_{elèctrica}[Wh/dia] = \Delta t \cdot \left[\frac{V_i^2(t_i)+V_n^2(t_n)}{2} + \sum_{j=i+1}^{n-1} V_j^2(t_j)\right] \qquad (20)$$

On:

$V_i(t_i)$: valor del potencial enregistrat cada instant de temps (5 minuts)

Δt: 5 min

Aplicant aquesta regla, per als valors enregistrats durant 24h es troba l'energia elèctrica produïda per les piles. Fent els càlculs en 3 dies diferents al llarg dels dos assaigs, s'han obtingut els valors recollits en la taula 5.2.

Taula 5. 2 Producció elèctrica de les piles microbianes segons el substrat.

Substrat	Wh/dia	Wh/dia	Wh/m³
Fang	1,669E-05 1,665E-05 1,909E-05	1,748E-05	5,826E-02
Algues	4,781E-06 8,913E-06 8,679E-06	7,458E-06	2,486E-02

A partir d'aquests resultats es pot observar com sota els mateixos paràmetres operacionals, les piles instal·lades en els reactors on el substrat de la digestió és el fang primari produeixen més del doble de l'energia que s'obté utilitzant biomassa algal com a substrat.

S'ha de tenir en compte però que el potencial obtingut en els assaigs depèn també de la resistència interna del pont salí, la qual és bastant elevada (19920±50Ω). Si en comptes d'utilitzar aquest element, s'utilitzés una membrana intercanviadora de protons, de resistència interna més baixa, (1286±50Ω) (Min et al., 2005) el potencial obtingut seria també més elevat i per tant la producció elèctrica també augmentaria.

Aquesta energia generada per les piles degut a la degradació de la matèria orgànica pot comparar-se amb l'energia produïda per l'altre producte resultant de la digestió anaeròbia, el biogàs. Aquest, constitueix una font d'energia renovable que s'utilitza per produir energia elèctrica, entre d'altres. La densitat d'energia elèctrica obtinguda a partir del biogàs és de 4kW/m^3 (Arends et al., 2011). És a dir diàriament, es poden obtenir 96kWh/m^3.

Pot observar-se com la quantitat d'energia elèctrica produïda per les piles és insignificant enfront l'energia que s'arriba a obtenir a partir de la conversió del biogàs. És a dir, que a partir dels productes que s'obtenen de la degradació de la matèria orgànica és molt més rendible utilitzar el biogàs com a font d'energia renovable i invertir el potencial generat per les piles en el control del procés de digestió anaeròbia. D'aquesta manera es pot concloure que no és viable, a partir del disseny operacional del present estudi, utilitzar les piles microbianes com a font d'energia elèctrica.

6. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS

Amb l'elaboració d'aquest estudi, s'ha ideat un prototip mitjançant el qual s'ha intentat monitoritzar el procés de la digestió anaeròbia a partir del potencial generat per piles microbianes.

6.1. Conclusions

A partir dels resultats obtinguts durant els diferents assaigs, s'ha arribat a les següents conclusions:

- Analitzant la diferència de potencial enregistrada al llarg del procés en els diferents digestors s'ha pogut comprovar com la variació d'aquesta està relacionada amb la quantitat de matèria orgànica fàcilment biodegradable que els microorganismes han descompost durant la digestió. Un cop aquesta matèria orgànica s'ha exhaurit, el senyal de la pila disminueix ràpidament (de 30 mV a 2-3 mV en el cas dels fangs). Alimentant els digestors, es va poder veure com el senyal elèctric incrementava novament. Tot i això si el conjunt de paràmetres operacionals haguessin permès mantenir el sistema en funcionament durant més temps, aquest increment de potencial s'hagués pogut arribar a produir degut a l'inici de la descomposició de la resta de matèria orgànica present en el reactor. D'aquesta manera, es podria arribar a estudiar la variació del senyal elèctric enfront els resultats dels anàlisi dels sòlids volàtils (SV), que determinen la quantitat de matèria orgànica present en una mostra.

  En aquest estudi, per tant, s'ha pogut arribar a comprovar com degut a la descomposició de la matèria orgànica fàcilment biodegradable es generen electrons i protons que al migrar de l'ànode cap al càtode a través d'un circuit extern i el pont salí, respectivament, generen una diferència de potencial.

- Únicament ha estat en la digestió de fangs on s'ha pogut detectar una gran fluctuació en el potencial generat. El fet que això no s'hagi pogut observar en la digestió d'algues posa de manifest la menor biodegradabilitat d'aquesta biomassa. Això es deu principalment a la composició fisicoquímica i a la naturalesa de la paret cel·lular d'aquestes, la qual és difícil d'hidrolitzar i per tant de degradar. És per això que, per poder arribar a detectar la degradació total de la biomassa algal en el procés de la digestió anaeròbia seria necessari assegurar un bon funcionament del conjunt del sistema durant un període de temps més elevat.

- A partir dels resultats obtinguts de la quantitat de metà produït durant la digestió anaeròbia, no s'ha pogut arribar a determinar una relació raonable amb la diferència de

potencial detectada en les piles. Això es deu novament a la influència que tenen els paràmetres operacionals del sistema a l'hora d'obtenir dades fiables. En aquest cas, per poder arribar a determinar de forma precisa la quantitat de metà produït, s'ha de poder garantir l'estanqueïtat del reactor durant tot el període d'assaig i el bon funcionament del pont salí al llarg de l'assaig. Un aconseguit això i garantint el bon funcionament del pont salí durant més temps, es podria arribar a determinar una relació entre la matèria orgànica degradada i el potencial generat.

- La producció elèctrica obtinguda a partir de les piles microbianes utilitzades en el present estudi és de 5,826E-02 Wh/m³ en la digestió de fangs i 2,486E-02 Wh/m³ en la digestió d'algues. D'altra banda, la producció d'energia elèctrica que s'obté, en condicions habituals, a partir de la conversió del biogàs és de 96kWh/m^3. D'aquesta manera, queda palès com és molt més rendible l'ús del biogàs com a font d'energia enfront les piles microbianes, que en canvi, poden ser utilitzades com a sistema de control de la degradació de la matèria orgànica.

6.2. Recomanacions

Després dels resultats obtinguts a partir de la configuració del prototip inicial, es recomana per a futurs estudis:

- Implementar un nou model de pont salí. Com s'ha anat veient, el bon funcionament d'aquest element és una peça clau per al control de la potència que generen les piles microbianes arran del procés de digestió. En les condicions de disseny i estudi utilitzades, la vida útil d'aquest no ha superat els 10-15 dies.

  És per això que es proposa, d'una banda, augmentar la concentració tant d'agar agar com de KCl en la solució que s'utilitza per omplir els ponts. Obtenint una solució saturada, s'aconseguiria una major consistència (degut a l'augment de concentració d'agar agar) del gel i a més es facilitaria la conductivitat dels protons entre les dues cambres (degut a la major concentració de KCl) millorant així les condicions de funcionament del conjunt del sistema. D'altra banda, el fet que s'hagin format bombolles dins del tub durant els diferents assaigs és deu també al tipus de material utilitzat per elaborar el pont salí, el PVC. L'ús d'un material més rígid, com és el vidre, impediria que degut a la manipulació del sistema, es trenqués l'estructura del gel i per tant la formació de bombolles que impedeixen el pas dels protons del reactor al compartiment aerobi.

  Una altra solució seria utilitzar en lloc del pont salí una membrana intercanviadora de protons. D'aquesta manera no només es garantiria una vida útil del sistema durant un període de temps més elevat, sinó que el potencial generat seria major ja que la resistència interna d'aquest element és molt més petita que la del pont salí. L'ús d'aquest element, però, incrementaria els costos del conjunt del sistema.

- Un altre paràmetre fonamental a l'hora de poder controlar el procés és el seguiment de la quantitat de metà produït. És per això que és essencial garantir l'estanqueïtat dels reactors des de l'inici i al llarg dels experiments.

- Durant el segon experiment, el conjunt del sistema es va instal·lar dins de la nevera del laboratori del DEHMA. Es va observar com sota aquestes condicions, les algues presents al compartiment aerobi no disposaven de l'ambient idoni per al seu creixement. Per tant, seria necessari, instal·lar el conjunt en un lloc més airejat per tal que les microalgues es mantinguessin en bones condicions al llarg de l'experiment.

- Durant els diferents experiments s'ha pogut comprovar com la manipulació necessària del sistema per tal de dur a terme els diferents assaigs provoca una desestabilització del conjunt, que queda palesa en el senyal de potencial elèctric enregistrat. Aquesta fet es veu clarament en els moments en que s'extreu mostra o s'alimenta el digestor. Com s'ha vist, els anàlisi dels SV han estat més o menys constats al llarg dels diferents assaigs. És per això que es considera oportú per a futurs estudis, fer únicament aquests assaigs a l'inici i al final dels experiments eliminant així el factor que desestabilitza el potencial elèctric enregistrat.

7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Alzate M.E., Muñoz R., Rogalla F., Fernández-Polanco F., Pérez-Elvira S.I. Biochemical methane potencial of microalgae: influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. [Publicación periòdica]// Bioresources Technology. – 2012. – Vol. 123. – pàgs. 488-494.

APHA (American Public Health Association) Standard Methods for the examination of water and wastewater. [Libre]. – Washington: [sn], 1995. – 19a

Arends J., Verstraete W. 100 years of microbial electricity production: three concepts for the future. [Publicación periódica]// Microbial Biotechnology. – 2012 – Vol. 5. – pàgs. 333-346.

Boe K., Batstone D.J., Steyer J.P., Angelidaki I. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. [Publicació periòdica]// Water Research. – 2010. – Vol. 44. – pàgs. 5973-5980.

Carballa M. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in sewage treatment plants focusing on anaerobic digestion sludge. [Tesi doctoral]// Universidad de Santiago de compostela. - 2005**.**

Chang I.S., Moon H., Jang J.K., Kim B.H., Improvememnt of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors. [Publicació periòdica]// Biosensors and Bioelectronics. – 2005. – Vol. 20. – pàgs. 1856-1859.

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. [Publicación periòdica]// Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99. – pàgs. 4044-4064

Chisti Y. Biodiesel from microalgae. [Publicació periòdica]// Biotechnology advances. – 2007 – Vol. 25. – pàgs. 294-306.

Cho Y.T., Young J.C., Jordan J.a., Moon H.M. Factors affecting measurement of specific methanogenic activity [Publicació periòdica]// Water science and technology. – 2005. – 1-2 : Vol. 52. – pàgs 435-440.

Cui Y., Yuan W., Cao J. Effects of surface texturing on microalgal cell attachment to solid carriers [Publicació periòdica]// Biol Eng. – 2013. – Vol. 6. – pàgs. 44-54.

Elías, X., Campos, E., Flotats, X. 2012. Procesos biológicos: la digestión anaerobia y el compostaje. Ediciones Diaz de Santos, Madrid

Field J., Sierra R., Lettinga G. Ensayos anaerobios [Informe]. – Valladolid: [s.n.], 1988

Foree E.G., McCarty P.L. Anaerobic descomposition of algae. [Publicació periòdica]// Environmental science and technology. – 1970. – Vol. 4. – pàgs. 842-849.

Freguia S., Rabaey K., Yuan Z.G., Keller J. Sequential anode–cathode configuration improves cathodic oxygen reduction andeffluent quality of microbial fuel cells. [Publicació periòdica]// Water Research. – 2008. – Vol. 42. – pàgs. 1387-1396.

González-Fernández C., Sialve B., Bernet N., Steyer J.P., Comparison of ultrasound and termal pretreatment of Scenedesmus biomass. [Publicació periòdica]// Bioresources Technology. – 2012. – Vol. 110. – pàgs. 610-616.

Gouveia L., Neves C., Sebastião D., Nobre B.P., Matos C.T. Effect of light on the production ob bioelectricity and added-value microalgae biomass in a photosynthetic alga microbial fuel cell. [Publicació periòdica]// Bioresource technology. – 2014. – Vol. 154. – pàgs. 171-177.

Grzebyk M., Pozniak G. Microbial fuel cells (MFCs) with interpolymer cation exchange membranes. [Publicació periòdica]// Separation and Purification Technology. – 2005. – Vol. 41. – pàgs. 321-328.

IDAE (Instituto para la diversificación y ahorro de energía). Biomassa: digestores anaerobios. [Manual]. – España 2007. ISBN 978-84-96680-21-0

Jang J.K., Pham T.H., Chang I.S. Kang K.H., Moon H., Cho K.S., Kim B.H., Construction and operation of a novel mediator and membrane-less microbial fuel cell. [Publicació periòdica]// Process Biochemical. – 2004. – Vol. 39. – pàgs. 1007-1012.

Kim J.R., Jung S.H., Regan J.M., Logan B.E. Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. [Publicació periòdica]// Bioresource Technology.- 2007. – Vol. 98. – pàgs. 2568–2577.

Kumlanghan A., Liu J., Thavarungkul P., Kanatharana P., Mattiasson B. Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter. [Publicació periòdica]// Biosensors and Bioelectronics. – 2007. – Vol. 22. – pàgs. 2939-2944.

Liu J., Liu Z., Zhang S., Xing X., Su Z. Microbial fuel cell based biosensor for *in situ* monitoring of anaerobic digestion process. [Publicació periódica]// Bioresource Technology. – 2011. – Vol. 102. – pàgs. 10221-10229.

Liu J., Mattiasson B. Microbial BOD sensors for wastewater analysis. [Publicación periòdica]// Water Research. – 2002. – Vol. 36. – pàgs. 3786-3802.

Logan B.E. Microbial Fuel Cells. Whiley. [Llibre]. - New Jersey 2008. ISBN 978-0-470-23948-3.

Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schroder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W. Microbial fuel cells: methodology and technology [Publicación periòdica]// Environmental science and technology. – 2006. – Vol. 15. – pàgs. 5181-5192.

Metcalf & Eddy Inc. (1994). Ingeniería Sanitaria: Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. [Llibre]. – 1994.

Min B., Cheng S., Logan B.E., Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. [Publicació periòdica]// Water research. – 2005. – Vol. 39. – pàgs. 1675-1686.

Molina E., Belarbi E.H., Acién F.G., Robles A., Yusuf C. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics [Publicación periòdica]// Biothecnology advances. – 2003. – Vol. 20. – pàgs. 491-515.

Mussgnug J., Klassen V., Schlüter A., Kruse O. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept [Publicación periòdica]// Journal of Biotechnology. – 2010 – Vol. 15. – pàgs. 51-56.

Park J., Craggs R., Shilton A. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. [Publicación periòdica]// Bioresource Technology. – 2011. – Issue 1. – pàgs. 35-42.

Passos F., Solé M., García J., Ferrer I. Impact of low temperature pretreatment on the anaerobic digestion of algal biomass [Publicació periòdica]// Bioresource technology. – 2013. – Vol. 138. – pàgs. 79-86.

Passos F., Hernández-Mariné M., García J., Ferrer I. Long-term anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment. [Publicació periòdica]// Water Research. – 2014. – Vol. 49. – pàgs. 351-359.

Pavlostathis S., Giraldo-Gomez E. **Kinetics of anaerobic treatment: A critical review [Publicació periódica]// Critical Reviews in Environmental Control. – 1991. – Vol. 21. – pàgs. 441-490.**

Reimers C.E., Tender L.M., Fertig S., Wang W. Harvesting energy from the marine sediment-water interface. [Publicació periòdica]// Environmental Science and Technology. – 2001. – Vol. 35. – pàgs. 192-195.

Rodolfi L., Chini Zittelli G., Bassi N., Padovani G., Biondi N., Bonini G., Tredici MR. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. [Publicació periòdica]// Biotechnol Bioenergy. – 2009. – Vol. 102. – pàgs. 100-112.

Sala L., Mujeriego R., Serra. M and Asano T. Reuse and Conservation: Spain sets the example. [Publicació periòdica]//Water21. – 2002. – Agost. - pàgs 18–20.

Schamphelaire L., Verstraete W. Revival of the biological sunlight-to biogas energy conversion system. [Publicació periódica]// Biotechnology and Bioengineering. – 2009. – Vol 103. – pàgs. 296-304.

Singh J., Gu S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. [Publicació periòdica]// Renewable and sustainable energy reviews. – 2010. – Vol. 14. – pàgs. 2596-2610.

Sreffen R., Szolar O., Braun R., Feedstocks for anaerobic digestion. [Review]// University of agricultural sciences Vienna. – 1998.

Takáčová A., Mackluľak T., Smolinská M., Hutňan M., Olejníková P. Influence of selected biowaste materials pre-treatment on their anaerobic digestion [Publicació periòdica]// Chemical Papers. – 2012. – Vol.66. – pàgs. 129-137.

Vavilin V., Fernandez B., Palatsi J., Flotats X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview [Publicació periódica]// Waste management. – 2008. – Vol. 28. – pàgs. 939-951.

Williams P., Laurens L. Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics [Publicació periòdica]//Energy environmental science. – 2010. – Vol. 3. – pàgs. 554-590.

Yen H., Bune D. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. [Publicación periòdica]// Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. – pàgs. 130-134.

Zhang X., Cheng S., Wang X., Huang X., Logan, B.E. 2009. Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells.[Publicació periòdica]// Environmental Science Technology. – 2009. – Vol. 43. – pàgs. 8456–8461.

8. ANNEX

8.1. Assaig amb paper de filtre com a pont salí

En el primer assaig on el pont salí es va elaborar mitjançant paper de filtre mullat, es van obtenir les dades de potencial recollides en les figures 8.1. i 8.2.

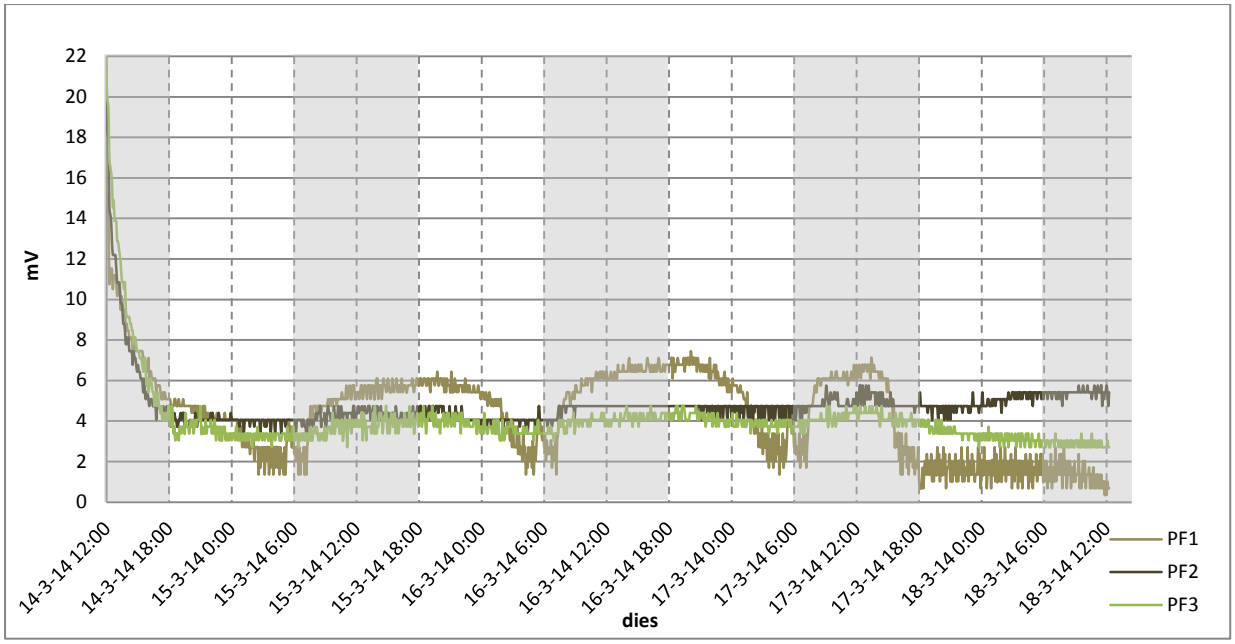


Figura 8. 1 Dades de potencial en la digestió de fangs amb paper de filtre com a pont salí.

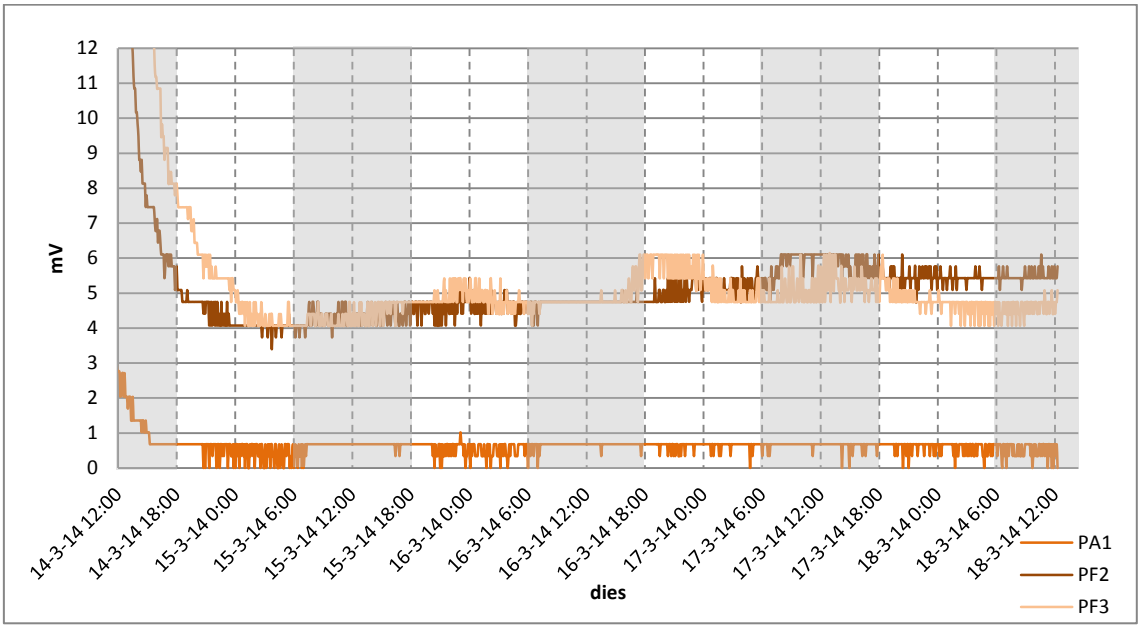


Figura 8. 2 Dades de potencial en la digestió d'algues amb paper de filtre com a pont salí.

En ambdós casos pot observar-se com el temps de vida útil del paper de filtre mullat es de 4 dies. A més, els senyals obtinguts mostren com durant la nit és quan hi ha un increment del senyal elèctric. Això no es el que en un inici s'esperava; ja que durant la nit les algues del càtode no produeixen oxigen i per tant la demanda d'ions per formar molècules d'aigua disminueix provocant també la disminució del senyal. Per tal de poder allargar el període de temps en el que funciona el pont salí i així poder analitzar el procés de digestió es va decidir elaborar el pont salí mitjançant tubs de plàstic dur, tal i com s'explica en 3. Materials i mètodes.

8.2. Digestió de fangs

8.2.1. Sòlids

Taula 8. 1 Fulls de registre de les anàlisi de sòlids en la digestió de fangs.

01/04/2014	PT	PM	PS	PC	**ST (g/L)**	Mitja	**SV (g/L)**	Mitja	mL digestor	**gSV**
PF1	13,517	5,421	13,641	13,558	22,893	22,659	15,348	15,685	285	4,470
	14,290	5,141	14,409	14,325	23,187		16,262			
	15,224	4,992	15,333	15,256	21,896		15,446			
PF1 (alimentat)	13,127	5,037	13,266	13,168	27,577	27,965	19,516	19,729	300	5,919
	14,296	4,962	14,434	14,337	27,730		19,487			
	14,419	5,247	14,569	14,463	28,588		20,183			
PF2	13,922	5,146	13,999	13,946	14,828	14,794	10,320	10,501	285	2,993
	14,495	5,744	14,580	14,519	14,832		10,654			
	14,540	5,271	14,618	14,562	14,722		10,530			
PF2 (alimentat)	14,123	4,971	14,216	14,150	18,809	18,880	13,297	13,808	300	4,142
	13,839	5,092	13,935	13,864	18,835		13,945			
	15,431	5,112	15,529	15,456	18,996		14,183			
PF3	14,284	5,143	14,359	14,307	14,504	14,705	10,168	10,452	285	2,979
	14,527	5,175	14,603	14,547	14,725		10,918			
	14,203	5,112	14,279	14,226	14,887		10,271			
PF3 (alimentat)	12,719	4,946	12,816	12,744	19,732	20,071	14,617	15,018	300	4,506
	14,007	5,573	14,120	14,035	20,167		15,107			
	14,255	5,277	14,362	14,281	20,315		15,331			

03/04/2014	PT	PM	PS	PC	ST (g/L)	Mitja	SV (g/L)	Mitja	mL digestor	gSV
PF1	14,202	5,639	14,298	14,237	17,006	15,363	10,870	9,693	285	2,762
	13,127	5,612	13,206	13,156	13,971		8,767			
	14,493	5,625	14,578	14,525	15,112		9,441			
PF2	15,430	6,302	15,473	15,444	6,886	6,766	4,649	4,482	285	1,277
	14,008	5,400	14,044	14,020	6,519		4,426			
	14,287	6,223	14,330	14,303	6,893		4,371			
PF3	14,525	4,924	14,553	14,536	5,605	5,514	3,412	3,323	285	0,947
	15,217	5,335	15,242	15,228	4,705		2,662			
	13,518	6,418	13,558	13,533	6,232		3,895			

08/04/2014	PT	PM	PS	PC	ST (g/L)	Mitja	SV (g/L)	Mitja	mL digestor	gSV
PF1	25,760	3,975	25,859	25,793	24,906	24,666	16,553	16,154	270	4,361
	26,211	5,165	26,338	26,256	24,665		15,953			
	33,193	5,252	33,321	33,237	24,427		15,955			
PF2	34,430	5,068	34,543	34,461	22,394	22,422	16,258	16,065	270	4,337
	27,649	4,997	27,760	27,680	22,192		16,008			
	26,340	5,035	26,454	26,374	22,681		15,928			
PF3	32,825	4,837	32,918	32,852	19,290	18,923	13,832	13,336	270	3,601
	27,493	4,996	27,588	27,522	18,976		13,191			
	33,110	4,043	33,185	33,133	18,502		12,986			

11/04/2014	PT	PM	PS	PC	ST (g/L)	Mitja	SV (g/L)	Mitja	mL digestor	gSV
PF1	14,295	5,398	14,417	14,339	22,620	22,730	14,524	14,739	255	3,758
	14,712	5,228	14,832	14,755	22,936		14,729			
	14,314	5,306	14,434	14,354	22,634		14,964			
PF1 (alimentat)	14,283	5,143	14,440	14,335	30,607	29,152	20,554	20,113	300	6,034
	14,790	5,149	14,938	14,836	28,627		19,771			
	14,631	5,386	14,783	14,675	28,220		20,014			
PF2	14,640	6,060	14,775	14,640	22,276	22,468	22,358	17,748	255	4,526
	13,802	5,129	13,919	13,839	22,695		15,481			
	14,566	5,577	14,691	14,605	22,432		15,403			
PF2 (alimentat)	14,595	5,076	14,730	14,635	26,654	26,360	18,814	18,539	300	5,562
	14,421	5,012	14,551	14,459	26,036		18,295			
	14,518	5,241	14,656	14,559	26,390		18,509			
PF3	14,020	5,143	14,138	14,059	22,961	22,869	15,321	15,431	255	3,935
	14,243	4,915	14,355	14,279	22,847		15,564			
	14,492	4,913	14,604	14,528	22,798		15,409			
PF3 (alimentat)	14,540	5,105	14,693	14,584	29,911	30,324	21,214	21,411	300	6,423
	13,924	4,983	14,077	13,969	30,824		21,653			
	14,016	5,410	14,180	14,064	30,239		21,367			

8.2.2. Pressió

Taula 8. 2 de pressió manòmetre digestió de fangs.

Data	Preferència	PF1 (mbar)		PF2 (mbar)		PF3 (mbar)	
26/03/2014	992	994	2	1007	15	1002	10
27/03/2014	995	1003	8	997	2	1019	24
28/03/2014	1000	1022	22	1001	1	1057	57
31/03/2014	1001	1035	34	1001	0	1160	159
01/04/2014	999	1037	38	999	0	1021	22
02/04/2014	990	994	4	999	9	1006	16
03/04/2014	982	982	0	984	2	989	7
07/04/2014	1004	1004	0	1004	0	1031	27
08/04/2014	1007	1021	14	1008	1	1014	7
09/04/2014	1006	1012	6	1011	5	1032	26
10/04/2014	1005	1017	12	1009	4	1015	10
11/04/2014	1000	1023	23	1002	2	1018	18
12/04/2014	1005	1171	166	1005	0	1012	7

A partir de la llei dels gasos ideals, i tenint en compte el volum de capçalera que hi havia en cada moment als digestors, s'ha pogut determinar la quantitat de matèria gas:

Taula 8. 3 Mols de gas presents en l'espai de capçalera durant la digestió de fangs.

Data	PF1	PF2	PF3	V (ml)
26/03/2014	0,011	0,082	0,055	300
27/03/2014	0,044	0,011	0,132	300
28/03/2014	0,121	0,005	0,313	300
31/03/2014	0,186	0,000	0,872	300
01/04/2014	0,232	0,000	0,134	285
02/04/2014	0,022	0,049	0,088	300
03/04/2014	0,000	0,012	0,043	285
04/04/2014	0,000	0,000	0,000	285
07/04/2014	0,000	0,000	0,165	285
08/04/2014	0,094	0,007	0,047	270
09/04/2014	0,040	0,034	0,174	270
10/04/2014	0,081	0,027	0,067	270
11/04/2014	0,168	0,015	0,132	255
12/04/2014	0,910	0,000	0,038	300

8.2.3. Potencial

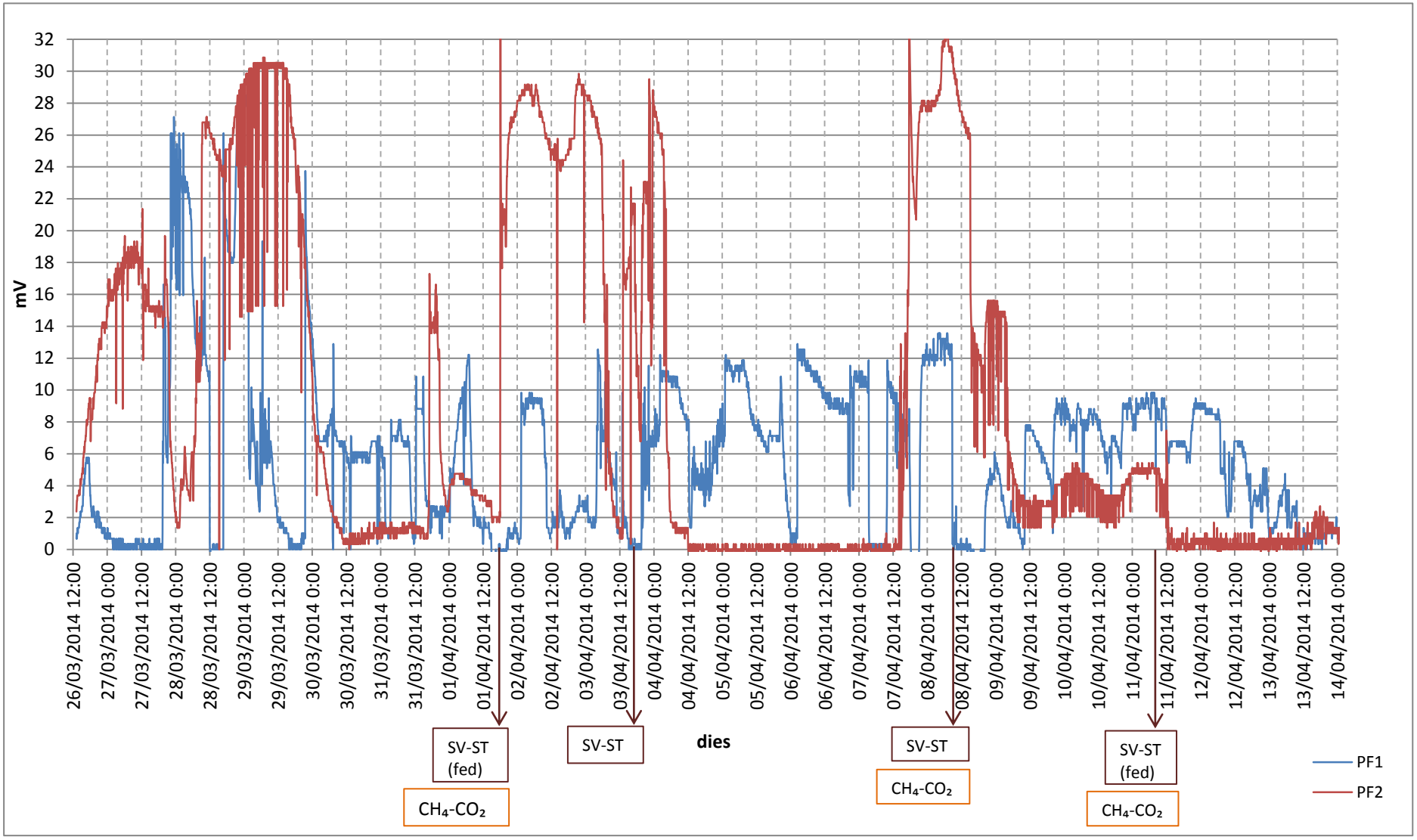


Figura 8. 3 Potencials en la digestió de fangs.

8.3. Digestió d'algues

8.3.1. Sòlids

Taula 8. 4 Fulls de registre de les anàlisi de sòlids en la digestió d'algues.

05/05/2014	PT	PM	PS	PC	**ST (g/L)**	Mitja	**SV (g/L)**	Mitja	mL digestor	**gSV**
P1	14,627	4,775	14,804	14,681	37,008	37,264	25,824	26,203	300	0,976
	14,015	4,891	14,199	14,069	37,520		26,581			
	14,295	1,900	14,364	14,315	36,676		25,784			
P2	14,516	4,825	14,678	14,563	33,536	33,491	23,856	23,710	300	0,794
	14,492	5,044	14,660		33,445		2906,445			
	14,493	5,237	14,668	14,545	33,493		23,564			
P3	14,019	5,362	14,201	14,065	33,980	34,174	25,420	24,332	300	0,832
	14,539	4,943	14,708	14,600	34,311		21,970			
	14,288	4,905	14,456	14,330	34,230		25,606			
P4	14,713	5,199	14,845	14,745	25,371	25,438	19,254	18,697	300	0,476
	14,243	5,151	14,373	14,275	25,393		19,044			
	14,419	5,053	14,548	14,458	25,549		17,791			

08/05/2014	PT	PM	PS	PC	**ST (g/L)**	Mitja	**SV (g/L)**	Mitja	mL digestor	**gSV**
P1	14,419	4,961	14,584	14,467	33,341	33,544	23,584	23,541	285	0,790
	14,566	4,807	14,726	14,613	33,328		23,529			
	14,538	5,262	14,717	14,593	33,962		23,510			
P2	14,016	5,218	14,202	14,076	35,803	36,235	24,264	25,540	285	0,925
	14,628	5,164	14,813	14,680	35,901		25,677			
	14,516	4,359	14,677	14,561	37,002		26,679			
P3	14,019	4,832	14,189	14,062	35,144	35,494	26,285	25,770	285	0,915
	14,288	5,032	14,468	14,342	35,907		25,117			
	14,711	5,303	14,899	14,762	35,431		25,909			
P4	14,243	5,438	14,414	14,288	31,502	31,455	23,153	22,538	285	0,709
	14,493	5,085	14,652	14,535	31,366		23,087			
	14,295	5,760	14,477	14,353	31,496		21,373			

13/05/2014	PT	PM	PS	PC	**ST (g/L)**	Mitja	**SV (g/L)**	Mitja	mL digestor	gSV
P1 (aliment.)	14,711	4,018	14,921	14,769	52,240	45,542	37,680	32,982	315	1,502
	14,005	4,892	14,213	14,062	42,457		30,765			
	14,294	5,609	14,529	14,358	41,930		30,502			
P2 (aliment.)	13,518	4,838	13,733	13,575	44,400	45,872	32,742	33,785	300	1,550
	14,242	4,803	14,467	14,302	46,718		34,331			
	14,016	5,280	14,261	14,080	46,498		34,282			

P3 (aliment.)	14,288	4,807	14,501	14,343	44,327	44,570	32,845	32,909	315	1,467
	15,216	5,138	15,446	15,276	44,763		32,988			
	14,525	5,339	14,764	14,588	44,619		32,893			
P4 (aliment.)	14,418	4,923	14,655	14,479	48,016	48,150	35,707	35,682	315	1,718
	14,493	4,807	14,725	14,554	48,285		35,657			

16/05/2014	PT	PM	PS	PC	**ST (g/L)**	Mitja	**SV (g/L)**	Mitja	mL digestor	**gSV**
P1	14,711	5,258	14,950	14,781	45,508	44,165	32,158	31,134	300	1,375
	14,005	5,593	14,249	14,079	43,678		30,501			
	14,294	5,260	14,522	14,360	43,310		30,743			
P2	13,518	4,984	13,766	13,595	49,798	49,816	34,329	35,386	285	1,763
	14,242	5,153	14,499	14,317	49,933		35,301			
	14,015	5,763	14,302	14,091	49,715		36,527			
P3	14,287	4,986	14,504	14,347	43,500	43,671	31,407	31,414	300	1,372
	15,216	4,805	15,426	15,276	43,640		31,237			
	14,524	5,336	14,759	14,590	43,873		31,598			
P4	14,420	4,908	14,654	14,486	47,737	46,838	34,250	33,040	300	1,548
	13,922	5,727	14,185	14,002	45,939		31,831			

8.3.2. Pressió

Taula 8. 5 Dades de pressió manòmetre digestió d'algues.

Data	Preferència	PA1 (mbar)		PA2 (mbar)		PA3 (mbar)		PA4 (mbar)	
01/03/2014	997	1013	16	1072	75	1170	173	1088	91
05/05/2014	1001	1032	31	1093	92	1135	134	1094	93
06/05/2014	1004	1016	12	1072	68	1076	72	1096	92
07/05/2014	1003	1003	0	1072	69	1106	103	1068	65
08/05/2014	1005	1005	0	1074	69	1084	79	1070	65
09/05/2014	1004	1006	2	1066	62	1089	85	1050	46
12/05/2014	1003	1020	17	1062	59	1089	86	1031	28
13/05/2014	1006	1006	0	1036	30	1043	37	1016	10
14/05/2014	1011	1011	0	1087	76	1087	76	1098	87
15/05/2014	1006	1006	0	1100	94	1076	70	1080	74
16/05/2014	1004	1004	0	1075	71	1070	66	1049	45
19/05/2014	993	993	0	1048	55	1068	75	1017	24

A partir de la llei dels gasos ideals, i tenint en compte el volum de capçalera que hi havia en cada moment als digestors, s'ha pogut determinar la quantitat de matèria gas:

Taula 8. 6 Mols de gas presents en l'espai de capçalera durant la digestió d'algues.

Data	PF1		PF2		PA3		PA4	
	mols	V(ml)	mols	V(ml)	mols	V(ml)	mols	V(ml)
01/03/2014	8,659E-05	300	4,059E-04	300	9,363E-04	300	4,925E-04	300
05/05/2014	1,678E-04	300	4,979E-04	300	7,252E-04	300	5,033E-04	300
06/05/2014	7,221E-05	285	4,092E-04	285	4,333E-04	285	5,536E-04	285
07/05/2014	4,814E-07	285	4,180E-04	285	6,227E-04	285	3,948E-04	285
08/05/2014	4,814E-07	285	4,180E-04	285	4,783E-04	285	3,948E-04	285
09/05/2014	1,373E-05	270	4,537E-04	255	5,691E-04	270	3,110E-04	270
12/05/2014	1,131E-04	270	4,320E-04	255	5,757E-04	270	1,918E-04	270
13/05/2014	4,814E-07	255	2,406E-04	240	2,735E-04	255	7,859E-05	255
14/05/2014	4,814E-07	300	4,641E-04	285	4,189E-04	300	4,775E-04	300
15/05/2014	4,814E-07	300	5,724E-04	285	3,864E-04	300	4,072E-04	300
16/05/2014	4,814E-07	300	4,377E-04	285	3,675E-04	300	2,532E-04	300
19/05/2014	4,814E-07	285	3,748E-04	270	4,617E-04	285	1,541E-04	285

8.3.3. Composició del biogàs

Taula 8. 7 Fulls de registre cromatògraf en la digestió d'algues.

		CH_4	mols CH_4	Mitja	Error	CO_2	Mols CO_2	Mitja	Error	% CH_4	% CO_2
06/05/2014	P1	3505662	7,011E-06	7,138E-06	-1,779	1663599	2,852E-06	3,005E-06	-5,086E+00	70,37	29,63
		3632639	7,265E-06			1877567	3,158E-06				
	P2	2715990	5,432E-06	5,936E-06	-8,497	1411680	2,492E-06	2,702E-06	-7,772E+00	68,72	31,28
		3220399	6,441E-06			1705717	2,912E-06				
	P3	3870482	7,741E-06	7,741E-06	0,000	1642767	2,823E-06	1,649E-06	7,115E+01	82,44	17,56
			0,000E+00				4,757E-07				
	P4	3558102	7,116E-06	7,048E-06	0,964	1571022	2,720E-06	2,786E-06	-2,379E+00	71,67	28,33
		3490126	6,980E-06			1663825	2,853E-06				
08/05/2014	P1	2311488	4,623E-06	4,910E-06	-5,840	1227944	2,230E-06	2,351E-06	-5,130E+00	67,62	32,38
		2598216	5,196E-06			1396757	2,471E-06				
	P2	3254823	6,510E-06	5,965E-06	9,124	1746596	2,971E-06	2,766E-06	7,411E+00	68,32	31,68
		2710519	5,421E-06			1459617	2,561E-06				
	P3	3062630	6,125E-06	5,855E-06	4,622	1332519	2,379E-06	2,296E-06	3,642E+00	71,83	28,17

		2792019	5,584E-06			1215453	2,212E-06				
	P4	2557833	5,116E-06	5,334E-06	-4,090	1177321	2,158E-06	2,231E-06	-3,280E+00	70,51	29,49
		2776006	5,552E-06			1279774	2,304E-06				
13/05/2014	P1	2150339	4,301E-06	4,068E-06	5,730	1161060	2,134E-06	2,064E-06	3,394E+00	66,33	33,67
		1917263	3,835E-06			1062968	1,994E-06				
	P2	1460357	2,921E-06	3,228E-06	-9,518	786093	1,599E-06	1,615E-06	-9,991E-01	66,65	33,35
		1767596	3,535E-06			808681	1,631E-06				
	P3	1760751	3,522E-06	3,421E-06	2,925	759964	1,561E-06	1,526E-06	2,291E+00	69,15	30,85
		1660679	3,321E-06			711009	1,491E-06				
	P4	1684361	3,369E-06	3,488E-06	-3,432	780489	1,591E-06	1,630E-06	-2,407E+00	68,16	31,84
		1804095	3,608E-06			835405	1,669E-06				
15/05/2014	P1	3235378	6,471E-06	5,343E-06	21,102	1798154	3,045E-06	2,583E-06	1,789E+01	67,42	32,58
		2107830	4,216E-06			1151476	2,121E-06				
	P2	3018845	6,038E-06	5,969E-06	1,148	1482832	2,594E-06	2,571E-06	9,100E-01	69,90	30,10
		2950315	5,901E-06			1450082	2,547E-06				
	P3	3412119	6,824E-06	8,020E-06	-14,911	1411379	2,492E-06	2,858E-06	-1,279E+01	73,73	26,27
		4607997	9,216E-06			1923212	3,223E-06				
	P4	3744650	7,489E-06	8,220E-06	-8,886	1685269	2,883E-06	3,120E-06	-7,580E+00	72,49	27,51
		4475013	8,950E-06			2016319	3,356E-06				

Taula 8. 8 Mols de CH_4

Data	PA1	PA2	PA3	PA4
01/03/2014	6,093E-05	2,789E-04	7,719E-04	3,530E-04
05/05/2014	1,181E-04	3,422E-04	5,979E-04	3,607E-04
06/05/2014	5,082E-05	2,812E-04	3,572E-04	3,968E-04
07/05/2014	3,388E-07	2,872E-04	5,134E-04	2,830E-04
08/05/2014	3,255E-07	2,855E-04	3,436E-04	2,784E-04
09/05/2014	9,283E-06	3,100E-04	4,088E-04	2,193E-04
12/05/2014	7,647E-05	2,952E-04	4,135E-04	1,352E-04
13/05/2014	3,193E-07	1,603E-04	1,892E-04	5,357E-05
14/05/2014	3,193E-07	3,093E-04	2,896E-04	3,255E-04
15/05/2014	3,246E-07	4,001E-04	2,849E-04	2,952E-04
16/05/2014	3,246E-07	3,060E-04	2,710E-04	1,836E-04
19/05/2014	3,246E-07	2,620E-04	3,404E-04	1,117E-04

Taula 8. 9 Mols de CO_2

Data	PA1	PA2	PA3	PA4
01/03/2014	2,566E-05	1,270E-04	1,644E-04	1,395E-04
05/05/2014	4,971E-05	1,557E-04	1,273E-04	1,426E-04
06/05/2014	2,140E-05	1,280E-04	7,608E-05	1,568E-04
07/05/2014	1,426E-07	1,307E-04	1,094E-04	1,119E-04
08/05/2014	1,559E-07	1,324E-04	1,347E-04	1,164E-04
09/05/2014	4,445E-06	1,437E-04	1,603E-04	9,171E-05
12/05/2014	3,662E-05	1,369E-04	1,622E-04	5,655E-05
13/05/2014	1,621E-07	8,022E-05	8,439E-05	2,502E-05
14/05/2014	1,621E-07	1,548E-04	1,292E-04	1,520E-04
15/05/2014	1,568E-07	1,723E-04	1,015E-04	1,120E-04
16/05/2014	1,568E-07	1,318E-04	9,655E-05	6,966E-05
19/05/2014	1,568E-07	1,128E-04	1,213E-04	4,239E-05

8.3.4. Potencial

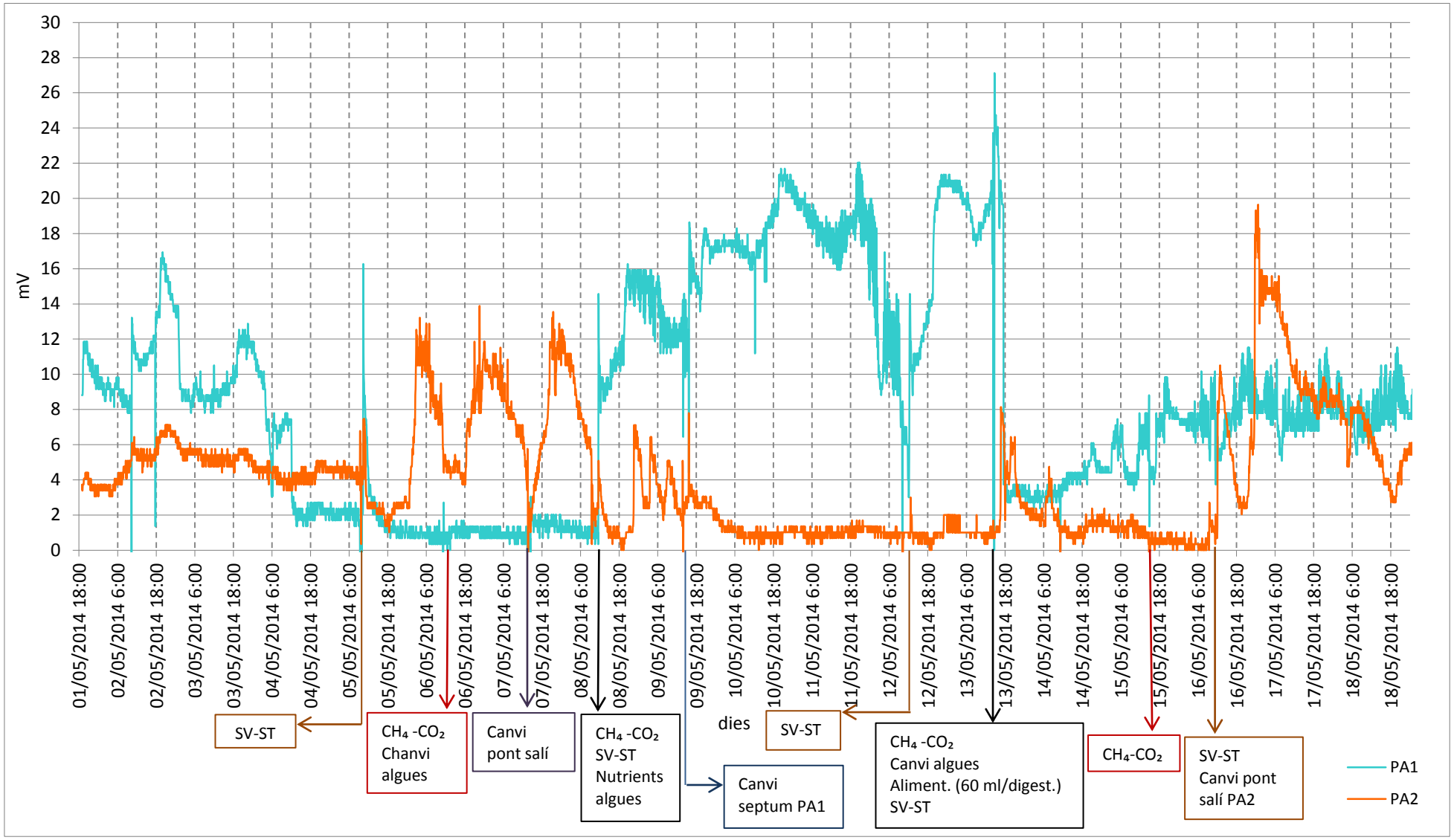


Figura 8. 4 Potencials en la digestió d'algues