ECOfarm
INNOVATION FOR SUSTAINABLE LIVESTOCK

Libro de Actas

II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas

Barcelona, 9-10 de Junio 2010

International Workshop on Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste

Barcelona, 11 de Junio 2010

August Bonmatí
Jordi Palatsi
Francesc Prenafeta
Belen Fernández
Xavier Flotats

(editores)

Organizado por:

DIRO
gestió integral de residus orgànics
centre tecnològic

Fira Barcelona

Bonmatí, A., Palatsi, J., Prenafeta-Boldú, F.X., Fernàndez, B., Flotats, X. (eds). (2010).

Libro de Actas del II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas. International Workshop on Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste.

Impreso por Service Point. Barcelona. 430 pp.

ISBN: 978-84-936421-2-9.

II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas

International Workshop on Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste

COMITÉ ORGANIZADOR

Xavier Flotats, GIRO Centre Tecnològic /UPC. Presidente
Jordi Palatsi, GIRO Centre Tecnològic. Secretario
Belén Fernández, GIRO Centre Tecnològic. Secretaria organización Workshop Internacional
August Bonmatí, GIRO Centre Tecnològic. Coordinador edición Libro de Actas
Francesc Prenafeta, GIRO Centre Tecnològic /IRTA. Coordinador Comité Científico
Anna Ramon, GIRO Centre Tecnològic Comunicación y Difusión
Antonio Cambredó. EXPOAVIGA, Fira Barcelona. Logística e infraestructuras
Albert Magrí, GIRO Centre Tecnològic. Equipo secretaría y difusión
Ángela Rodríguez, GIRO Centre Tecnològic. Equipo secretaría y difusión
Sara Jiménez, GIRO Centre Tecnològic. Equipo secretaría y difusión

COMITÉ CIENTÍFICO

Francesc X. Prenafeta. GIRO Centre Tecnològic, Barcelona. - Secretario del Comité.
Daniel Babot. Universitat de Lleida.
M. Pilar Bernal. CEBAS-CSIC, Murcia.
August Bonmatí. GIRO Centre Tecnològic, Barcelona.
Rodolfo Canet. Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias, Valencia.
Jordi Comas. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.
Sindo Feijoo. Univeridad de Santiago de Compostela
Belén Fernández. GIRO Centre tecnològic, Barcelona.
Mª Cruz García. Instituto Tecnológico Agrario, Valladolid.
Emilio Gil. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona
José M. Gil. CREDA/IRTA – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.
Elena Marañón. Universidad de Oviedo.
José Martínez. CEMAGREF (Francia).
Joan Mata. Universitat de Barcelona.
Raúl Moral. Universidad Miguel Hernández, Alicante.
Antonio Morán. Universidad de León.
Joaquín Moreno. Universidad de Almería.
Antonio Muñoz. Universidad de Murcia.
Jaume Porta. Universitat de Lleida.
M. Rosa Teira. Universitat de Lleida.
David Torrallardona. IRTA-Mas Bové, Tarragona.
Antonio Torres. Universidad Politécnica de Valencia.
Matias Vanotti. Coastal Plains Soil, Water and Plant Research Center, Florence(USA)
Gladys Vidal. Universidad de Concepción (Chile)

ECOFARM

El II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas se celebra en el marco de ECOFARM, área que aglutina las actividades en el campo del medio ambiente de la feria avícola y ganadera EXPOAVIGA. El Comité Organizador de ECOFARM está formado por:

Antonio Cambredó. Director de EXPOAVIGA, Fira Barcelona.
Amanda Pérez, Fira Barcelona
Mireia Serra, Fira Barcelona.
Andrea Urdampilleta, Fira Barcelona
Laia Sarquella. Institut Català d'Energia (ICAEN).
Teresa Guerrero. Agència de Residus de Catalunya (ARC).
Gloria Batalló. Agència de Residus de Catalunya (ARC).
Jaume Boixadera. Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural (DAR), Generalitat de Catalunya.
Carlos Ortiz Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural (DAR), Generalitat de Catalunya.
Salvador Puig. Consorci per a la Gestió de la Fertilització Agrària de Catalunya (GESFER).
Núria Canut. Consorci per a la Gestió de la Fertilització Agrària de Catalunya (GESFER).
Xavier Flotats. GIRO Centre Tecnològic
Anna Ramon. GIRO Centre Tecnològic
Jordi Palatsi. GIRO Centre Tecnològic.
Francesc X. Prenafeta. GIRO Centre Tecnològic.
August Bonmatí. GIRO Centre Tecnològic.

PRESENTACIÓN

Durante los días 16-18 de abril de 2008 tuvo lugar en el marco de EXPOAVIGA (Barcelona) el I Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas, con la participación de 180 congresistas y presentación de 50 trabajos, entre comunicaciones orales y pósters. Paralelamente, también se organizaron 3 jornadas técnicas específicas que contaron con unos 150 participantes más: La energía y el sector ganadero, El papel de la administración y de los agentes de la cadena productiva en la gestión de las deyecciones ganaderas, Casos prácticos de gestión y/o tratamiento.

El primer Congreso se ofreció como el inicio de un punto de encuentro estable para el intercambio y puesta al día de información, con una periodicidad bianual, coincidiendo con la celebración de la Feria EXPOAVIGA y en el marco de ECOFARM, el cual aglutina las actividades de EXPOAVIGA en el campo del medio ambiente. Estas actividades se cimientan en tres bases interrelacionadas:

1. La base científica, con aportaciones al conocimiento científico y tecnológico a través de comunicaciones seleccionadas por un comité científico, y que constituye el Congreso.
2. La base sectorial, mediante la organización de mesas redondas y jornadas técnicas específicas.
3. La base comercial, mediante la habilitación de stands donde las empresas y otras entidades que oferten productos y servicios puedan exponer sus propuestas.

El objetivo fue diseñar un formato de Congreso y actividades paralelas, agrupados en ECOFARM, que permita una interrelación entre el sector académico e investigador, el sector ganadero, la administración y los sectores productivos y comerciales que desarrollan y ofertan servicios y equipos en el ámbito de la gestión de las deyecciones ganaderas. Un objetivo que desde el inicio deseamos mantener vivo es que el rigor científico salga de los laboratorios de universidades y centros de investigación, para contaminar el espíritu con que el sector aborda la gestión de las deyecciones, y que el sector y empresas activas en éste entren en los laboratorios para contaminarlos de sus necesidades e inquietudes.

En el I Congreso, los trabajos presentados abordaron todos los aspectos de la gestión integral, esto es, desde la minimización en origen, incidiendo en la alimentación y en la mejora de técnicas de manejo en granja, hasta los métodos de valorización agrícola final, teniendo en cuenta los aspectos organizativos y tecnológicos de tratamiento. En la sesión final del Congreso se presentaron y discutieron las conclusiones, las cuales se sintetizaron en las siguientes conclusiones generales:

1. Los cambios de nomenclatura que se han apreciado en los últimos años indican cambios positivos en la orientación de la visión del problema, y por tanto de sus soluciones:
   1.1. El término “deyecciones ganaderas” ha substituido al de “residuos ganaderos”.
   1.2. El término “vertido al terreno” dio lugar a “aplicación al suelo”, y finalmente a “fertilización con deyecciones”.
2. Faltan estudios de análisis económicos y de sensibilidad de los costes netos de producción finales en función de factores ambientales (p.e., mejora de la productividad mediante mejora del ambiente en las naves, por cambios en la gestión de deyecciones).
3. Faltan estudios sobre dinámica de patógenos, efectos y dinámica de productos farmacéuticos, y en general zoosanitarios, contenidos en las deyecciones.
4. Faltan estudios de análisis de ciclo de vida de la producción ganadera y desarrollo de herramientas de diagnosis y de ayuda a la toma de decisiones.
5. La gestión de las deyecciones ha de ser integral: desde la minimización en origen hasta la fertilización, pasando por la alimentación de precisión y la adecuación de los tratamientos a cada realidad local.
6. La comunicación y en general el intercambio y transferencia de conocimiento ha de potenciarse.
7. Encuentros transversales como el del presente Congreso deben mantenerse.

El cambio de nomenclatura, notada en la primera conclusión, implica pasar de una concepción pesimista, en la que sólo somos capaces de ver un problema, a una más optimista en la que apreciamos las deyecciones como un recurso, un material con un valor que se debe gestionar. Esta gestión es una actividad que forma parte íntegra de la producción ganadera, tan primaria como la alimentación o el control sanitario, y estrechamente relacionada con estas. Lo anterior no significa que tengamos el problema solucionado. Es más, deberíamos reflexionar sobre el enunciado del problema a resolver, de forma que las coyunturas temporales no nos despisten de lo que tenemos entre manos y podamos tener una visión global. Esto es lo que indican las conclusiones 2, 3 y 4, y refuerza la conclusión 5.

Cuando hace doce años se promulgó el RD 2818/98 de 23 de diciembre, apareció una gran capacidad inversora en instalaciones centralizadas de concentración térmica en algunas zonas con excedentes estructurales, y alguien llegó a pensar que estábamos ante una solución definitiva en muchas zonas del país. No hay duda de que muchas de estas instalaciones han ayudado al territorio y al sector porcino, han permitido la mejora de las redes eléctricas en zonas rurales, la producción eléctrica distribuida y, más importante todavía, han auspiciado la agrupación de ganaderos y los planes de gestión colectivos. Ha sido una solución transitoria con la que se ganó tiempo, con la que se han aprendidos conceptos como los de necesidad de marcos estables, la optimización de la logística en el transporte de deyecciones o la importancia de aunar esfuerzos. Representan un modelo de difícil reproductibilidad, pero todas estas experiencias nos aportan lecciones de las que aprender.

Hoy, la dirección promovida es la de producción de biogás. Sabemos que los purines y otras deyecciones tienen un bajo potencial de producción de biogás y que para implantar instalaciones sostenibles se debe recurrir a la codigestión, a la mezcla con otros materiales, residuos o cultivos energéticos, situando al ganadero ante un nuevo modelo, en el que la producción y venta de energía y gestión de residuos se convierten en nuevas actividades de las explotaciones. Siempre que estos materiales no representen un riesgo sanitario para la actividad, no creen dificultades para la fertilización posterior y que el ganadero, o asociación de ganaderos y agricultores, disponga de superficie agrícola para gestionar estos nuevos fertilizantes, parece que se abren nuevas oportunidades y que no se deben crear problemas mayores. Significa, de todas formas, adoptar nuevos modelos de gestión de los que ya empezamos a tener algunas plantas en funcionamiento en el país, pero de los que no tenemos todavía suficiente experiencia como para afirmar que todo está solucionado.

Los programas y planes de actuación para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, entre los que se encuentra el Plan de Biodigestión de Purines[1], direccionan al sector hacia la producción de biogás. Las personas que hace años que trabajamos en el mundo del biogás aplaudimos que se vayan superando barreras para que el biogás pueda hacer una contribución significativa, al fin, al balance energético del país. Su producción y aprovechamiento energético ayuda a solucionar algunas partes del problema (reducción de emisiones de metano a la atmosfera, reducción de malos olores, producción de energía renovable, etc.), y significa un ingreso que debería valorarse como un aporte al balance económico de la gestión de las deyecciones y los nutrientes. En este sentido, el biogás es una ayuda para solucionar el problema, pero no es la gran solución al problema. El optimismo que pueda significar la aparición de una nueva capacidad inversora en el campo del biogás, la cual ha de promoverse desde la administración, no nos debería despistar una vez más del problema que el sector ganadero tiene entre manos.

[1] http://www.mapa.es/es/ganaderia/pags/purines/purines.htm (consultado el día 14 de mayo de 2010)

Hay que reflexionar, recordar las enseñanzas de libritos como el de George Pòlya[2], "Cómo plantear y resolver problemas". En éste se indica, como primer paso para solucionar un problema, la necesidad de entender claramente el enunciado. ¿Cuál es el enunciado del problema que tenemos entre manos? Si las soluciones que crean optimismo y capacidad inversora son las que permiten un ingreso económico o un menor coste, podríamos considerar que una parte importante del problema es el económico, la capacidad económica del sector para afrontar los retos ambientales. No hay duda que ésta es una parte sustancial del problema, y de las soluciones, como también lo es el enfoque con el que se abordan.

Las observaciones anteriores hacen notar que abordar la problemática sólo con tecnologías de tratamiento puede ser un error. Así, invertir en plantas de biogás para tratar purines que han estado almacenados bajo *slat* varios meses puede ser contraproducente, ya que durante este tiempo los purines ya han desprendido biogás y amoníaco, que habrán respirado los animales, obligando a altas tasas de renovación de aire y ocasionando problemas respiratorios, así como emitiendo gases de efecto invernadero (GEI). Un cambio de diseño en las granjas, con almacenaje exterior cubierto de purines, ha de permitir las máximas cotas de transformación en biogás, la reducción de consumos energéticos y de emisiones GEI, la reducción de problemas respiratorios, mayor eficiencia en la producción de carne y mayor margen económico para abordar problemas ambientales.

Vanotti *et al.* (2009)[3] observan que cambios en el manejo de las deyecciones en una granja, con tratamiento de estas, se tradujo en una mejora de la calidad del aire en las naves, una reducción de la mortalidad en un 57%, un incremento en el aumento diario de peso de los animales en un 11%, unas tasas de conversión incrementadas en un 5,4% y un incremento de las ventas de peso vivo en un 5,6%. También se ha observado este fenómeno de forma cualitativa en una granja de cerdos en Cataluña en la que se ha adoptado una planta de biogás. La implantación de esta planta obligó a tratar los purines tan pronto se producen, a fin de aprovechar todo su potencial energético que de otra manera se perdería en forma de gases, los cuales se emitían en la nave y respiraban los animales. Está claro que son necesarios estudios que permitan cuantificar el impacto positivo de la gestión y tratamiento de las deyecciones, y superar la simplicidad de considerar la gestión ambiental sólo como un coste.

Los cambios en la alimentación, a fin de tener un menor contenido de nitrógeno y fósforo en los purines, han de permitir reducir el problema de excedente de nutrientes y reducir costes de gestión, con menores necesidades de superficie para la aplicación agrícola. La minimización en el consumo de agua ha de permitir un menor volumen de purines y reducción de los costes de transporte. La cooperación entre ganaderos y agricultores, para una gestión colectiva del valor fertilizante de las deyecciones, ha de permitir la optimización de la logística de aplicación.

Tecnológicamente se puede hacer prácticamente todo en el campo del tratamiento de las deyecciones ganaderas: separar fracciones líquidas y sólidas, compostar la fracción sólida, separar nitrógeno amoniacal para substituir fertilizantes minerales, producir energía mediante digestión anaerobia, eliminar parte del nitrógeno mediante nitrificación – desnitrificación, precipitación de fósforo y amonio para obtener estruvita, y un largo etcétera. Pero ninguna de estas opciones tiene un coste nulo; su eficiencia y accesibilidad económica dependen de los caudales y características de las deyecciones, los cuales dependen de la estructura productiva de cada granja. El futuro de la gestión de las deyecciones

[2] George Pòlya (1965). Cómo plantear y resolver problemas. Ed. Trillas, México, pp 215. Traducción del libro de Pòlya "How to solve it" (1945).
[3] Vanotti, M.B., Szogi, A.A., Millner, P.D., Loughrin, J.H. (2009). Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA. *Bioresource Technology*, 100(22): 5406-5416.

pasa por la mejora de esta estructura, contemplando la problemática de forma integral. Dos años después del I Congreso, los estudios en este ámbito continúan siendo una necesidad básica del sector.

Animados por el éxito de la primera edición, y por la necesidad puesta de manifiesto en las conclusiones 6 y 7, los organizadores de ECOFARM (GIRO Centro Tecnológico, Fira de Barcelona, GESFER, Agencia de Residuos de Cataluña, ICAEN y Departamento de Agricultura, Alimentación y Acción Rural de la Generalitat de Cataluña) han organizado el II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas los días 9 y 10 de junio de 2010, del cual se editan las comunicaciones y conferencias invitadas en el presente libro. De forma conjunta, se organiza:

- El día 8 de junio, la Jornada Técnica "El biogas en el sector ganadero: ¿Dónde estamos y a donde vamos?", cuyo objetivo es analizar la situación actual de la digestión anaerobia de las deyecciones ganaderas en España y obtener conclusiones útiles para avanzar en el uso de esta tecnología.

- El día 11 de junio, la Jornada Técnica "*International Workshop on anaerobic digestion of slaughterhouse waste*" (Digestión Anaerobia de Residuos de la Industria Cárnica), con ponencias de destacados investigadores de diferentes países de Europa. El objetivo es presentar trabajos sobre el estado actual del conocimiento en este ámbito, analizar las oportunidades y limitaciones de su producción de biogás, discutir el papel del tratamiento conjunto con deyecciones ganaderas y orientar trabajos de futuro. Las ponencias invitadas a esta Jornada Técnica Internacional se editan en este libro junto con las del II Congreso.

El II Congreso Español sobre Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas, cuenta con 4 conferencias invitadas, y se presentan 21 comunicaciones orales y 25 pósters seleccionados por el Comité Científico. Los trabajos se distribuyen en tres secciones: a) Ganadería y Medio Ambiente, que incluye la caracterización del impacto ambiental de las deyecciones ganaderas y su minimización en origen, a través de prácticas de alimentación y manejo en granja; b) Uso agrícola de deyecciones ganaderas; c) Tecnologías aplicables para el tratamiento de las deyecciones ganaderas. La conferencia inaugural será impartida por el Dr. Cándido Pomar, investigador del *Dairy and Swine Research and Development Centre* (Canadá), recientemente galardonado por la Sociedad Canadiense de Ciencia Animal por sus trabajos en alimentación animal de precisión para reducir la carga contaminante de las deyecciones y mejorar el balance económico de las explotaciones.

El Comité Organizador del II Congreso de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas deseamos que éste, y las otras actividades programadas en ECOFARM, sean útiles al sector, y que con las aportaciones y su discusión por parte de participantes y ponentes se pueda avanzar con pasos decididos hacia el paradigma del desarrollo sostenible del sector ganadero.

Xavier Flotats
Presidente del Comité Organizador
Director del GIRO Centro Tecnológico

Junio de 2010

Tabla de contenidos

Tabla de contenidos

II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas

Sesión 1. Ganadería y medio ambiente

Comunicaciones orales

Ganadería y medio ambiente 3
M. Bigeriego

La gestión de los malos olores en las aplicaciones de deyecciones ganaderas 15
I. Marqués, N. Canut

Gestión de impactos por emisiones odoríferas procedentes de actividades ganaderas 23
E. Pagans, R. Domíngues, A. P. van Harreveld

Benchmarking of water consumption and of the slurry production and composition - A field survey in commercial Portuguese pig farms 33
L. Ferreira, E. Duarte, D. Figueiredo

Impactos del sector agrícola y de la producción ganadera. El rol del nitrógeno 37
M. Laureni, A. Bonmatí

Determinación rápida de los nutrientes del purín de bovino de leche in situ en base a la lectura de la conductividad eléctrica (CE) para una correcta fertilización 49
J. Parera, C. Mallol, F. Domingo, N. Canut

Pósteres

Estudio de caracterización de distintos tipos de bebederos comerciales para porcino de engorde a nivel de laboratorio 61
B. Hermida, J. Parera, M. Borràs, D. Babot

Adaptación del uso de la conductividad eléctrica (CE) para determinar de forma rápida el contenido en nutrientes del purín porcino en Catalunya 67
J. Parera, F. Domingo, C. Mallol, N. Canut

Mapa de vulnerabilidad de los suelos a la contaminación de antibióticos de uso mayoritario en avicultura en la UE 77
A. de la Torre, M. Carballo, I. Iglesias, J. Bosch

Current conditions and development perspectives of poultry production in Algeria 83
N. Alloui, O. Benoune

Llibredefer: Programa informático para la creación de libros de gestión de deyecciones ganaderas y de fertilizantes nitrogenados 91
J. Esquerda

Sesión 2. Uso agrícola de deyecciones ganaderas

Comunicaciones orales

La aplicación al suelo: certezas e incertidumbres 97
M.R. Teira-Esmatges

Measuring nitrogen mineralization from poultry manure in soils 117
C.M.d.S. Cordovil

Aplicación agrícola de deyecciones ganaderas y dinámica del nitrógeno mineral en el suelo 125
C. Nabau, C. Cantero-Martínez, J. Tugues, G. Murillo, E. Puigpinós, S. Vilà

Pósteres

Estudio de costes de fertilización con purín porcino en doble cultivo anual en mínimo laboreo y regadío *M.R. Yagüe, F. Iguácel, F. Orús, D. Quílez*	135
Utilización de purines como enmienda orgánica: Proyecto piloto en el Valle del Guadalentín *M. Gomez, M. D. Estevez, A. Faz, A.B. Olivares, V. Climent*	145
Evaluación del efecto de la aplicación de subproductos orgánicos derivados del sector cárnico sobre el rendimiento de cultivo de trigo aplicados como fertilizantes de fondo *M. Ramírez, M. Pujolà, J. Comas*	149
APLIPUR, herramienta para la regulación de los equipos de aplicación de purines *J. Llop, J. Parera, J. Llorens, E. Gil*	157

Sesión 3. Tecnologías aplicables para el tratamiento de deyecciones ganaderas

Comunicaciones orales

Anammox: ¿El proceso del futuro para la eliminación de amonio de los efluentes de los digestores de purines? *J.L. Campos, M. Figueroa, I. Fernández, A. Mosquera-Corral, R. Méndez.*	165
Evolución de las características de las fracciones sólida y líquida del estiércol de vacuno lechero en un estercolero *N. Muñoz, B. Gómez, C. Rico, J.L. Rico, I. Tejero.*	181
Separación in situ de heces y orina mediante cinta de deyecciones bajo slat en alojamientos de cebo de ganado porcino I. *Ovejero, A. Mateos, F. Alonso, M. López, R. Calero, S. Iglesias, J. Vázquez, E. Sánchez,* *M.A, Garcimartín.*	191
Uso de la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS) en la estimación de parámetros de interés en el control de procesos de compostaje de digestatos ganaderos *L. Gálvez-Sola, M.A. Bustamante, A. Restrepo, R. Moral, J.A. Alburquerque, C. Paredes, Moreno, J. Caselles, A. Pérez-Espinosa, M.D. Pérez-Murcia, M.P. Bernal.*	195
Las deyecciones ganaderas en Canarias: de la importancia de lo social en la búsqueda de soluciones *I. Dupuis.*	205
Diagnostico del grado de contaminación de los residuos líquidos provenientes de hatos lecheros en Antioquia (Colombia) *D.C. Rodriguez, G. Gomez, G. Peñuela.*	215
Procesos físico+biológico+químico para eliminar materia orgánica nitrógeno y fósforo de estiércol de vacuno lechero *N. Muñoz, B. Gómez, C. Rico, J.L. Rico, J. Fernández, J. Renedo.*	225
Nitrogen reduction in the animal slurry: test with an ammonia stripping pilot plant *G. Moscatelli, C. Fabbri, M. Soldano.*	235
Desarrollo de un nuevo proceso de bajo coste para la reducción del la concentración de N-amoniacal en las deyecciones ganaderas *J.M. Chimenos, F. Espiell, M.A. Fernández, M. Segarra, A.I. Fernández.*	249
Sistemas bioelectroquímicos (BES), de la producción de energía a la recuperación de productos de interés *A. Bonmatí, M. Viñas, F. Prenafeta, A. Magrí, X. Flotats.*	259
Utilization of wasted sardine oil as co-substrate with pig manure for biogas production – A pilot experience of decentralized industrial organic waste management in a Portuguese pig farm *L. Ferreira, E. Duarte, D. Figueiredo.*	269
Results of monitoring of three biogas plant in Italy *S. Piccinini, C. Fabbri, M. Soldano.*	275

Pósteres

Digestión anaerobia 35ºC de una mezcla de estiércol de vacuno y suero de quesería en un reactor CSTR. 287
C. Cruz, N. Muñoz, B. Gómez, C. Rico, J.L. Rico, J. Fernández, J. Renedo.

Digestión anaerobia en condiciones mesofílicas de la fracción líquida de estiércol tamizado de vacuno en un reactor CSTR 293
N. Muñoz, B. Gómez, C. Rico, J.L. Rico, I. Tejero.

Caracterización respirométrica de la conversión de ácidos grasos volátiles en sistemas de fangos activados 301
A. Magrí, Z. Južnič-Zonta, A. Blancafort.

Caracterización molecular de las poblaciones microbianas en una Celda de Biocombustible (MFC) que opera con purines vacunos 309
M. Viñas, A. Sotres, M. Guivernau, F.X. Prenafeta-Boldú, A. Magrí, A. Bonmatí, X. Flotats, J. Gerritse.

Separación de sólidos del purín mediante el uso de poliacrilamidas 319
M. C. Garcia, M. P. Pérez, M, Acítores, M. C. León

International Workshop on Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste

Presentation 325
X. Flotats

Anaerobic Digestion of Complex Organic Waste: Perspectives and Opportunities 329
D.J. Batstone

Use of animal by-products of slaughterhouses for the production of biogas. Legal aspects and characterisation 337
J. Juste

Anaerobic co-digestion of treated slaughterhouse wastes 347
A. Rodríguez-Abalde, Z. Juznic-Zonta, B. Fernández

Lipids and LCFA inhibition: key parameter in anaerobic digestion process 357
M.A. Pereira, D.Z. Sousa, M. Mota, M.M. Alves

Strategies to prevent or overcome LCFA inhibition: Adsorption as key process 363
J. Palatsi, M. Laureni, R. Affes, X. Flotats, B. Fernández

Modelling anaerobic digestion of complex particulate/lipid-protein rich substrates: Balancing complexity and model utility using ADM1 371
J. Rodríguez, S. García

A new reactor configuration design for the slaughterhouse waste treatment 379
M. Picavet, M. Alves

Experiences on anaerobic digestion of poultry slaughterhouse waste 387
M.J. Cuetos, X. Gómez, M. Otero, A. Morán

Full scale application of anaerobic digestion of slaughterhouse wastes – long term experiences, problems and resulting strategies 395
R. Kirchmayr, C. Maier, R. Braun, R. Waltenberger, R. Grossfurtner

Slaughterhouse waste co-digestion – 15 years of full-scale operation 405
A.E W Ek, S. Hallin, A. Schnürer, M. Karlsson

ECOfarm
INNOVATION FOR SUSTAINABLE LIVESTOCK

II Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas

Barcelona, 9-10 de Junio 2010

Sesión 1. *Ganadería y medio ambiente*

Ganadería y medio ambiente

M. Bigeriego Martín de Saavedra[1,*]

[1] Subdirección General de Conservación de Recursos y Alimentación Animal. Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino

[*] Autor de contacto: mbigerie@mapa.es

Palabras clave
Ganadería intensiva; deyecciones ganaderas; protocolo de Kyoto; impactos ambientales; Gases Efecto Invernadero (GEI).

INTRODUCCIÓN

La fuerte demanda de alimentos que ha tenido lugar a nivel mundial en los últimos años, ha provocado un cambio en los sistemas de producción agraria y para el caso de la ganadera se ha pasado de las típicas explotaciones extensivas ligadas al terreno a las granjas intensivas, en donde se ha incrementado la carga ganadera, bien aumentando el número de cabezas en pastoreo o mediante la construcción de granjas intensivas sin suelo. Esta transformación de la ganadería ha sido más drástica en el caso de algunas especies, como la avicultura y la porcina, que además han cambiado su mapa de distribución, apareciendo en ciertas zonas una alta concentración ganadera, que es la causa principal de los problemas medioambientales.

Aunque en Europa esta problemática medioambiental de la ganadería es de carácter general, resulta más grave en aquellos países con mayor carga ganadera y en este sentido se pude reseñar que para nuestro caso la carga ganadera, a nivel nacional, es el 15% de la holandesa y en torno al 50% de la alemana y francesa. Estos datos globales sobre carga ganadera parecen eliminar el problema medioambiental de la ganadería española, no obstante la realidad es que en algunas zonas puntuales se alcanzan elevadas cargas ganaderas, debido a un desarrollo desordenado de la ganadería desintegrado del medio ambiente, y que tuvo lugar en unos momentos en los que la evolución de la ganadería intensiva fue por delante de la regulación medioambiental de estos sectores, que por otra parte ha sido relativamente reciente. Ello ha provocado que en algunas zonas, se generen puntualmente grandes volúmenes de estiércoles, que para el caso de los estiércoles líquidos o purines presentan dificultades para ser valorizados agrícolamente como abonos, por las limitaciones económicas del transporte de unos subproductos con elevados contenidos de agua, del entorno del 95%. No obstante, la primera opción que debe contemplarse a la hora de reciclar los estiércoles y purines debe ser su valorización agrícola, pues ello supone la incorporación al terreno de materia orgánica y nutrientes, con el consiguiente ahorro de materias primas.

Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de emitir un juicio preciso sobre la incidencia medioambiental de la ganadería, así como para buscar las posibles soluciones, es conocer con exactitud la situación productiva de las diferentes especies, diferenciando los sistemas de producción extensivo de los intensivo, que para el caso particular de la península ibérica tienen una incidencia medioambiental muy diferente. En este sentido hay que destacar que la ganadería extensiva de la península ibérica, se corresponde en general con sistemas de producción de baja carga ganadera, la cual se ve limitada por los factores climáticos característicos de las zonas áridas o semiáridas, en donde predominan pastos estaciones y poco productivos, adaptándose especies autóctonas de una elevada rusticidad. Entre ellas

se incluyen distintas razas de bovino de carne, ovino, caprino y el porcino ibérico. Este sistema de producción ganadera extensiva, con un fuerte arraigo en amplias zonas españolas, está perfectamente integrado en el medio ambiente y en lugar de tener un efecto negativo sobre el mismo, permite mantener un ecosistema con fuerte tendencia a la erosión y con un alto riesgo de desertización.

Por otra parte, esta diferenciación de los sistemas intensivos y extensivos en relación con el medio ambiente también queda claramente contemplado en la regulación europea sobre la materia, la cual se ha transpuesto a los ordenamientos jurídicos de los diferentes países miembros, y en donde, para el caso de las emisiones, únicamente se regulan con carácter obligatorio las explotaciones intensivas de algunas especies y dentro de estas las granjas de mayor tamaño. Desde el punto de vista de cumplimiento de la normativa medioambiental por el sector ganadero, no podemos olvidar el marcado carácter técnico que se deriva de la misma y que precisan un desarrollo tecnológico especifico a nivel de las diferentes zonas agro-climáticas, teniendo en cuenta, además, los condicionantes específicos de nuestros sistemas productivos. Este carácter eminentemente técnico de los compromisos que deben cumplir nuestro sector ganadero, unido al carácter difuso de sus emisiones, que dificulta su medición en las granjas y que se ve limitado por condicionantes de tipo sanitario por las posibles transmisiones de enfermedades, es lo que, desde hace algunos años, motivo la puesta en marcha de un programa de desarrollo tecnológico por la Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos del MARM, con la colaboración de los sectores afectados, para la elaboración de un marco especifico que facilitara a nuestros ganaderos el cumplimiento de las exigencias medioambientales.

A continuación se efectuara un breve repaso sobre la normativa y los estudios técnicos efectuados sobre la incidencia de la ganadería en el medio ambiente, en relación con el **impacto ambiental de las explotaciones, la gestión de los estiércoles o purines y las emisiones de gases**, tanto de la propia ganadería como durante la gestión de sus estiércoles.

IMPACTO AMBIENTAL DE LAS EXPLOTACIONES GANADERAS

Hasta fechas muy recientes, a nivel del Estado español, la única legislación por la que se regulaba la autorización de las explotaciones intensivas ganaderas, ha sido el Real Decreto 2414/1961, *Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas*, que cataloga las explotaciones ganaderas como actividad molesta debido a los malos olores y como actividad insalubre y nociva por el posible riesgo de transmisión de enfermedades infecto-contagiosas. Como consecuencia de la transposición de directivas europeas de carácter medioambiental en las que se contemplan las explotaciones intensivas ganaderas como actividades a ser reguladas, se están incluyendo en nuestro ordenamiento jurídico una serie de normas de carácter básico que afectan concretamente a las explotaciones intensivas y estas últimas están sirviendo a su vez como referencia para la legislación específica que desarrollan las Comunidades Autónomas en el marco de sus competencias.

La Directiva 97/11/UE que modificó la Directiva 85/337/CEE, relativa a la evaluación de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente, contempla la ganadería como actividad que debía ser regulada y en el Real Decreto-Ley 9/2000 que la transpone, se recoge que, para cada especie ganadera, las explotaciones ganaderas intensivas cuando superan un determinado número de cabezas deberán ser objeto de evaluación de Impacto Ambiental. Cuando las explotaciones intensivas no superan el número de cabezas especificado en la referida normativa, las Comunidades Autónomas contemplan en su legislación menores niveles de exigencias en relación con los estudios sobre impacto ambiental.

NORMATIVA MEDIOAMBIENTAL EN LAS GESTIÓN DE LOS ESTIERCOLES Y PURINES

Así mismo, el reciclado de los estiércoles en las zonas agrícolas con alta carga ganadera representa para los ganaderos uno de los principales problemas medioambientales, especialmente cuando los estiércoles son generados en forma de purín, ya que su alto contenido en agua limita la distancia de aplicación y ello puede provocar en ciertas zonas problemas de excedentes. Por tanto serán a estos últimos a los que habrá que prestar una atención prioritaria para reciclarlos de una forma respetuosa con el medio ambiente, especialmente en España donde los estiércoles sólidos tienen establecidos en general adecuados canales para su comercialización en agricultura.

En los casos en donde la valorización agrícola de los estiércoles y purines no puedan efectuarse de acuerdo a lo que se regula en la Directiva 91/676/UE que fue transpuesta a la legislación española por el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias, los estiércoles o purines dejan de ser una materia prima para convertirse en residuo, siendo de aplicación en estos casos la Ley 10/1998 de Residuos, que transpone la Directiva 91/156/CEE, modificada recientemente por la Directiva 2008/98/CE.

Teniendo en cuenta que la consideración de materia prima o residuos de los estiércoles y purines se ha venido confundiendo en muchos casos, las Sentencias del Tribunal de Justicia de las Comunidades Europeas de fecha 8 de septiembre de 2005 en relación con dos denuncias contra el Reino de España por incumplimiento de la Directiva 75/442/CE de residuos en la gestión de estiércoles y purines, ha venido a clarificar esta situación. Dentro de estas demandas se imputaba al Reino de España el incumplimiento de la aplicación de la Directiva 75/442/CE de Residuos, respecto a la utilización agrícola de los purines de una granja de porcino de Vera (Asunto C-416/02 (9)) y a la gestión de los estiércoles y purines de la zona del Baix-Ter (Asunto C-121/03 (10)). En este sentido las sentencias reseñan, que los purines y estiércoles no deben considerarse residuos cuando son utilizados como abonos agrícolas en terrenos bien identificados y si su almacenamiento se limita a las necesidades de tales operaciones de abonado. Así mismo, el Tribunal manifiesta expresamente que la no consideración de residuo de los estiércoles y purines utilizados como abonos no se limita a los casos en que el productor los aplica en los propios terrenos de la explotación donde son generados dichos estiércoles y purines, sino que tampoco se consideran residuos cuando son aplicados en terrenos agrícolas concertados por los ganaderos que no dispongan de suficiente superficie agrícola propia.

También hay que destacar que en la Sentencia de Vera, el Tribunal especifica que los posibles incumplimientos de la Directiva 91/676 de nitratos, no permite la catalogación de los mismos como residuos y por tanto no es de aplicación la Directiva de Residuos. Por otra parte, el Tribunal también señala que la inclusión de una sustancia en la lista del Catalogo Europeo de Residuos (Decisión 94/3/CE) no implica que sea residuo en cualquier circunstancia. Y en relación a estos Asuntos concretos, el Tribunal aclara en las sentencias que aunque las "heces animales, orina y estiércol (incluida la paja podrida) y no tratados in situ" están incluidos en dicha lista, sin embargo esto no implica su consideración como residuo cuando son aplicados con fines agrícolas, por cuanto representa una práctica de abonado a la que no es de aplicación la Directiva 75/442/CE de Residuos.

Teniendo en cuenta el grado de concreción de las sentencias y la jurisprudencia que se deriva de las mismas, desde la Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos del MARM se considera que ello ha permitido clarificar la gestión agrícola de los estiércoles y purines utilizados como abonos,

eliminándose la fuente de conflictos y controversia que en muchas ocasiones ha supuesto para los ganaderos esta práctica de abonado.

EMISIONES DE GASES DE LA GANADERA Y POR LA GESTIÓN DE SUS ESTIÉRCOLES.
Aunque las disposiciones legislativas anteriormente reseñadas tienen una gran incidencia en el sector ganadero, las nuevas exigencias sobre emisiones de gases de efecto invernadero (metano y óxido nitroso) así como amoniaco, van a tener en un futuro próximo una notable repercusión sobre los sistemas de producción ganadera y la gestión de sus estiércoles. Las directivas medioambientales sobre emisiones de gases, unido a las obligaciones derivadas de acuerdos internacionales, como el Protocolo de Kyoto en relación con las emisiones de gases de efecto invernadero o el protocolo de Gotemburgo respecto de las emisiones de amoniaco, representan para el sector ganadero el cumplimiento de una serie compromisos que tienen un marcado carácter técnico y que precisan un desarrollo tecnológico especifico a nivel de las diferentes zonas climáticas, teniendo en cuenta, además, los condicionantes específicos de nuestros sistemas productivos.

Antes de hacer un repaso de estos compromisos legislativos y Convenios internacionales, conviene conocer con precisión la incidencia de la agricultura en general y la ganadería en particular sobre las emisiones Nacionales de gases recogidas en los Inventarios Nacionales de Emisión, para de esta forma conocer cuál es la incidencia real de la ganadería en las emisiones nacionales. De acuerdo con los datos disponibles en el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero del 2008, la contribución del sector agrario a las emisiones de GEI representa el 9,62% del total de emisiones que fue de 405,1 Mt de CO_2-eq, y su incremento respecto al año base ha sido del 3,23%. Concretamente se ha pasado de 37,74 Mt de CO_2 eq. en 1990 a 38,96 Mt de CO_2 eq. en 2008 y su distribución en los diferentes subapartados del epígrafe *Agricultura* del Inventario Nacional del año 2008 se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Emisiones del GEI del sector agrario Español 2008.

Actividades agrícolas	Emisiones agrícolas Año 2007	Proporción emisiones en agricultura	Proporción emisiones del total (405,1 Mt CO_2)
Sectores	Mt. CO_2 eq.	%	%
Fermentación entérica	12,68	32,55	3,13
Detritus animal	8,27	21,23	2,04
Cultivo arroz	0,26	0,67	0,06
Suelos	17,32	44,45	4,28
Quema	0,43	1,10	0,11
Total	38,96	100	9,62

De estos datos se desprende, que las posibles actuaciones para reducir emisiones de GEI en el sector agrario deben centrarse en la evaluación de proyectos de reducción en el ámbito de los *Suelos agrícolas* y en la *Gestión de estiércoles*, dado que las posibles medidas de reducción de emisiones por *Fermentación entérica* son prácticamente inviables en la ganadería española, por el carácter extensivo de una alta proporción de las especies rumiantes a los que sería prácticamente imposible aplicar mejores técnicas nutricionales para la reducción de emisiones de metano.

Por otra parte si nos fijamos en la evolución de las emisiones de GEI del sector agrícola en general, y el ganadero en particular, el incremento de los mismos se sitúa en el 3,23% respecto del año base de 1990, muy alejado del 15% fijado para España en el Protocolo de Kyoto. Aunque este compromiso del 15% de incremento de GEI debe computarse teniendo en cuenta las emisiones de todos los sectores a nivel nacional, se podría considerar sectorialmente, que la agricultura española está cumpliendo con las previsiones de emisiones que se acordaron en el referido Protocolo y que por tanto las medidas

sectoriales que se adopten, como el Plan de Biodigestión de Purines, tendría que considerase como un mecanismo de ayuda del sector ganadero al resto de sectores, para de esta forma compensar sus incrementos de GEI, que con carácter general han sobrepasado el límite del 15%.

DIRECTIVA IPPC: ÍNDICES DE EMISIÓN Y MEJORES TECNOLOGÍAS DISPONIBLES EN EL SECTOR GANADERO

La Directiva 96/61/UE, IPPC que ha sido transpuesta al ordenamiento jurídico español por la Ley 16/2002, de 1 de julio, relativa a la prevención y control integrado de la contaminación (IPPC), únicamente afecta a las explotaciones de porcicultura y avicultura, y tiene como objetivo prioritario alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto tomando medidas para evitar o, cuando ello no sea posible, reducir y controlar las emisiones contaminantes a la atmósfera, al agua y al suelo, incluidas las medidas relativas a los residuos, mediante el establecimiento de un sistema de prevención y control integrado de la contaminación, usando la Mejor Tecnología Disponible (MTD). Tendrán consideración de MTDs aquellas técnicas más avanzadas y eficaces que demuestren la capacidad práctica para alcanzar la base de los valores límites de emisión y que permitan su implantación en el sector correspondiente en condiciones económicas y técnicas viables, tomando también en consideración los costes y beneficios. Así mismo, para determinar los valores límite de emisión en relación con las Mejores Tecnologías Disponibles, se deberá tener en cuenta las características técnicas de la instalación, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente.

La Ley regula la concesión de la Autorización Ambiental Integrada (AAI) afectando a las explotaciones intensivas de aves y porcino cuando superan un cierto tamaño, que coinciden con tamaño fijado en la norma europea. De acuerdo a lo recogido en su apartado 9.3 afecta a las instalaciones destinadas a la cría intensiva de aves de corral y de cerdos que dispongan de más de:

- 40.000 emplazamientos si se trata de gallinas ponedoras o del número equivalente para otras orientaciones productivas de aves.
- 2.000 plazas para cerdos de cría de más de 30 kg.
- 750 plazas para cerdas.

Por el Real Decreto 509/2007, se aprueba el Reglamento para el desarrollo de la Ley 16/2002 IPPC y en el mismo se recoge un procedimiento abreviado para la AAI, recogiéndose además unas equivalencias ganaderas de las explotaciones sujetas a la aplicación de la Ley IPPC. Estas equivalencias son de 80.000 plazas para pollos de engorde, 2.500 plazas de cerdos de cebo de más de 20 Kg y 525 plazas de cerdas en ciclo cerrado. Actualmente la Unión Europea está procediendo a la modificación de la Directiva IPPC y en sentido conviene destacar que la última propuesta de Directiva resulta más restrictiva para el caso de la avicultura, ya que el límite de 40.000 emplazamientos de aves se refiere a las explotaciones de pollos de carne, calculando unos límites equivalentes de 30.000 emplazamientos para gallinas ponedoras, de 24.000 emplazamientos para patos y de 11.500 emplazamientos para pavos.

Por otra parte, de acuerdo con las directrices marcadas en el artículo 9 de la Directiva IPPC, para el caso de las explotaciones ganaderas, la Ley recoge que en la selección de las MTDs se deberán tener en cuenta las características técnicas de la instalación de que se trate, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. También se deberá tener en cuenta los costes y ventajas de las medidas propuestas. En el marco de esta Directiva IPPC de carácter eminentemente técnico, se crearon grupos de trabajo, al final de la década de noventa, en el Instituto de Estudios y Prospectiva

Tecnológica (IPTS) de la UE, con sede en Sevilla, para el desarrollo tecnológico de las medidas a aplicar en los diferentes sectores afectados por la misma y concretamente para el sector ganadero se creó un grupo especifico para la elaboración de un Documento de Referencia sobre los "Índices de Emisión" y las "Mejores Tecnologías Disponibles" (BAT), compuesto por técnicos de la administración y de los sectores implicados de todos los países miembros. (*Documento de Referencia BREF-explotaciones ganaderas*). El Grupo de Trabajo de la representación española estaba constituido por técnicos de:

- La Dirección General de Ganadería del antiguo Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación.
- La Dirección General de Calidad Ambiental del antiguo Ministerio de Medioambiente.
- Los sectores afectados: ANPROGAPOR (sector porcino), ASEPRHU (sector avicultura de puesta) y PROPOLLO (sector avicultura de carne).

En el año 2002 se finalizaron, a nivel europeo, los trabajos sobre el BREF-ganadero y su contenido, al igual que los elaborados para otros sectores, no ha de considerarse como una publicación oficial de la Unión Europea y no refleja necesariamente la posición de la Comisión Europea. En consecuencia, este documento de referencia BREF que ha resultado del intercambio de conocimientos a nivel europeo sobre mejores tecnologías disponibles en el sector ganadero, tiene como objetivo prioritario el suministro de información a las autoridades, empresas y público en general para facilitar la toma de decisiones y el diseño de las políticas medioambientales. Por tanto el BREF es un documento informativo, su cumplimiento no es de carácter obligatorio, sino que es una guía general sobre mejores tecnologías disponibles, no exhaustiva, en continua revisión y que no tiene en consideración las condiciones locales del medio ambiente ni fija los valores límites de emisión.

Para adaptar este documento BREF-ganadero europeo a las condiciones productivas especificas de nuestra ganadería y a nuestras condiciones locales del medio ambiente, la Dirección General de Ganadería del antiguo MAPA inició en el año 2003, a instancia también de los sectores afectados, un proyecto de desarrollo tecnológico, para dar respuesta a los nuevos retos con lo que se enfrentaban nuestro sector ganadero y que tenía por objeto prioritario las mediciones de las emisiones de gases, así como la selección de las MTDs más adecuadas para las condiciones productivas de nuestra ganadería.
Con los resultados prácticos ya contrastados se han elaborado unos Documentos Guía para los sectores ganaderos afectados por la Directiva IPPC, porcino, avicultura de puesta y avicultura de carne, que son de carácter abierto y están en continua revisión y mejora. En la elaboración de estas Guías, que pueden consultarse en la página Web del MARM, se tuvo en cuenta a la hora de seleccionar las MTDs españolas, las particulares condiciones productivas de nuestros sectores así como las características agroclimáticas y medioambientales específicas de nuestras zonas productoras. Parte de los resultados de estos trabajos están sirviendo para la toma de decisiones en el sector ganadero, no solo en relación con Autorización Ambiental Integrada regulada por la propia Directiva IPPC, sino también en relación con los compromisos que España asumió la ratificar la Unión Europea el Protocolo de Kyoto sobre reducciones de emisiones de gases de efecto invernadero (metano y óxido nitroso) y el Protocolo de Gotemburgo sobre techos nacionales de emisión, que para el caso concreto de la ganadería se verá afectada por las emisiones de amoniaco.

Por otra parte y en base al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE IPPC, la Comisión aprobó, con fecha de 17 de julio de 2000, la Decisión 2000/479/CE15 relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER), modificada por el Reglamento 1667/200616 por el establece el registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes E-PRTR, que obliga a todos los complejos individuales en los que se lleven a cabo una o más actividades que figuran en el Anejo 1 de

la Directiva, a que suministren al órgano competente, las emisiones a la atmósfera y al agua de todos los contaminantes cuyos valores umbrales se hayan superado.

Los Estados miembros estaban obligados a presentar un primer informe a la Comisión en junio del 2003 y, en un principio, estos tendrán una periodicidad de tres años, aunque a partir del año 2008 pasará a ser anual. En estos informes, los titulares de las instalaciones reflejarán las emisiones de los contaminantes que se hayan fijado para su sector. Con carácter general se han fijado 36 contaminantes para las emisiones a la atmósfera y 26 para los casos de emisiones al agua.

De acuerdo con el Anejo A1 de la Decisión EPER, las explotaciones de porcino y aves, deberán notificar únicamente los contaminantes emitidos a la atmósfera y al agua (en este último caso cuando las explotaciones ganaderas dispongan de depuradoras con vertido a cauce) que se reseñan a continuación y solamente cuando estos superan los siguientes valores limites umbrales (Tabla 2).

Tabla 2. Valores límite umbral de emisiones según la Directiva EPER

Contaminantes a la atmósfera	Valor umbral
Metano (CH_4)	100.000 kg/año
Óxido de nitrógeno (N_2O)	10.000 kg/año
Amoniaco (NH_3)	10.000 kg/año
Partículas de polvo (PM 10)	50.000 kg/año

Contaminantes al agua	Valor umbral
Nitrógeno total (NT)	50.000 kg de N/año
Fósforo total (PT)	5.000 kg de P/año
Cobre y sus compuestos	50 kg de Cu/año
Zinc y sus compuestos	100 kg de Zn/año
Carbono orgánico total (DQO o C_{total})	50.000 kg/año

De acuerdo con estos compromisos, desde diciembre del año 2002, las explotaciones porcinas y avícolas afectadas por esta Decisión tienen la obligación de notificar sus emisiones. Por ello, con objeto de facilitar este cometido a los ganaderos, el antiguo Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, conjuntamente con los sectores afectados, elaboró en el último trimestre del año 2002 unos cuadros de cálculo de emisiones para las diferentes categorías de animales afectadas (sector avícola y porcino) y que están a disposición de los ganaderos en la página Web del MARM.

Con estos datos sobre emisiones se ha permitido clarificar y homogenizar la información de los ganaderos en relación con sus obligaciones sobre emisiones de gases de sus explotaciones y que están supliendo a las mediciones reales de sus emisiones difusas, en tanto no se efectúen las mismas para los distintos tipos de explotaciones ganaderas de las diferentes zonas climáticas españolas.

PROTOCOLO DE KYOTO: LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO Y EL SECTOR GANADERO.

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático adoptó el 11 de diciembre de 1997 el Protocolo de Kyoto, que fue aprobado por la Comunidad Europea mediante la Decisión 2002/358/UE17 del Consejo, de 25 de abril de 2002, y que incluye además el cumplimiento conjunto, a nivel europeo, de los compromisos contraídos con arreglo al mismo. El objetivo último de la Convención y de los instrumentos legales que se adopten, es alcanzar la estabilización de la concentración atmosférica de los gases de efecto invernadero a un nivel que prevenga interferencias antropogénicas peligrosas para el sistema climático. Dicho nivel debería alcanzarse en un plazo

suficiente para permitir la adaptación natural de los ecosistemas, asegurar que la producción de alimentos no se ve amenazada y permitir un desarrollo económico sostenible.

La entrada en vigor del Protocolo de Kyoto estaba condicionada a la ratificación del mismo por 55 Partes (países o agrupaciones de interés económico), cuando entre ellas figuren países del Anexo I de la Convención cuyas emisiones conjuntas de CO_2 en el año 1990 superaban el 55% del total. Hasta el 9 de enero de 2003 había sido ratificado por 102 Partes (31 del Anexo I) que se correspondían con el 43,9% del total de emisiones del Anexo I, por tanto fue necesario esperar a la ratificación del mismo por Rusia para superar el límite del 55% y después de transcurrir los noventa días preceptivos que se marca en la Convención para su entrada en vigor, esta es efectiva desde el 16 de febrero de 2005. No obstante, hay que destacar que países del Anexo I como Australia y Estados Unidos, con porcentajes de emisiones del 2,1% y 36,1% respectivamente, no lo han ratificado hasta el momento.

El Sexto Programa de Acción Comunitario en materia de Medio Ambiente, establecido mediante Decisión 1600/2002/UE18 del Parlamento Europeo y del Consejo, define el cambio climático como una prioridad de acción y contempla el establecimiento de un régimen comunitario de comercio de derechos de emisión para 2005. En este programa, la Unión Europea se comprometió a conseguir una reducción del 8% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) para el periodo comprendido entre 2008 y 2012 respecto a los niveles de 1990, que fue tomado como año base.

Este valor de reducción del 8% de las emisiones de GEI representa el valor medio del conjunto de países de la Unión Europea y en el Anexo II de la Decisión 2002/358/UE se recoge la distribución porcentual por países, tanto la de aquellos que podían incrementar las emisiones como los que las tenían que reducir, y que venía marcado fundamentalmente por el grado de desarrollo de cada uno de ellos.

Concretamente a España se le permite incrementar en un 15% las emisiones de GEI respecto a los niveles que tenía en el año base de 1990. En consecuencia, si las emisiones españolas superan ese 15%, como es el caso, es preciso que para el quinquenio 2008-2012 se reduzcan las emisiones netas de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hexafloruro de azufre (SF_6) y carburos hidrofluorados y perflorados (PFC), mediante programas nacionales de reducción o bien comprando derechos de emisión que compensen el exceso de las mismas.

En el año 2008 las emisiones totales de GEI alcanzaron en España las 405,1 Mt de CO_2-equivalente. Esta cifra supone un 39,8 por ciento de aumento respecto a las emisiones del año base, o lo que es lo mismo, casi 24,8 puntos porcentuales de exceso sobre el compromiso adquirido en el Protocolo de Kyoto (15%). Esto ha sido debido al rápido desarrollo económico que se ha producido en España en los últimos años, aunque ello no se ha traducido en que las emisiones per cápita de España alcancen la media de la Unión Europea. Como ya se comento anteriormente en el sector agrario las emisiones de GEI representa el 9,62% de las emisiones totales y su incremento respecto al año base ha sido del 3,23%.

No obstante el Plan Nacional de Asignación (PNA) de derechos de emisión de gases de efecto invernadero, 2008-2012, aprobado por Real Decreto 1370/200619, se ha marcado como objetivo que las emisiones globales de GEI en España no superen en más de un 37 por cien las del año base en promedio anual en el período 2008-2012, alcanzándose esta cifra a través de la suma del objetivo Kyoto (15 por cien), la cantidad absorbida por los sumideros (2 por cien) y el equivalente adquirido en créditos de carbono procedentes de los mecanismos de flexibilidad del Protocolo de Kyoto (20 por cien).

Para alcanzar este objetivo de +37 por cien, el PNA 2008-2012 requiere un importante esfuerzo adicional de reducción mediante la puesta en marcha de medidas nacionales adicionales para asegurar el cumplimiento por nuestro país de sus obligaciones en el Protocolo de Kyoto y en esta línea el Gobierno aprobó, en julio de 2007, el Plan de Medidas Urgentes de la Estrategia de Cambio Climático y Energía Limpia (EECCEL). Entre estas medidas se incluyen para el sector agrario dos actuaciones, el "Plan de Reducción del Uso de Fertilizantes Nitrogenados" y el "Plan de Biodigestión de Purines".

Este Plan de Biodigestión de Purines tiene por objeto el fomento de tecnologías de tratamiento de estiércoles por fermentación anaeróbica y la posterior eliminación del biogás por combustión para la reducción de las emisiones de metano en la gestión de los estiércoles. En función del tipo, tamaño y rentabilidad de la instalación de metanización, la combustión del biogás puede tener un aprovechamiento posterior para la producción de energía térmica o la producción combinada de energía térmica y eléctrica o en algunos casos ser quemado directamente en antorcha. Así mismo, para las zonas de alta concentración ganadera el Plan contempla la aplicación de tecnologías de reducción de nitrógeno en los estiércoles, bien mediante la aplicación de procesos de nitrificación-desnitrificación, que además reducen las emisiones de oxido nitroso, o por tecnologías de "stripping" de NH_3 con recuperación de nitrógeno en forma de fertilizante.

PROTOCOLO DE GOTEBURGO: ACIDIFICACIÓN, EUTROFIZACIÓN Y OZONO TRANSFROTERIZO EN EL SECTOR GANADERO.

El Convenio de Ginebra sobre contaminación atmosférica transfronteriza y sus protocolos, ratificado por España en 1982, incluye el Protocolo de Goteburgo de 1999, sobre acidificación, eutrofización y ozono transfronterizo, que obliga para el horizonte de 2010 a cumplir con los techos de emisión fijados para diferentes gases entre los que se encuentra el amoniaco, cuyo emisor fundamental es la agricultura y la ganadería.

El Convenio de Ginebra sobre contaminación atmosférica transfronteriza y sus protocolos, ratificado por España en 1982, incluye entre otros Protocolos el de Goteburgo de 1999, sobre acidificación, eutrofización y ozono transfronterizo, ratificado por España el 1 de diciembre de 1999. En el artículo 3 de este Protocolo se recoge la obligación de que los países que tengan fijados un techo de emisión definido en su Anexo II, como es el caso de España, reduzcan y mantengan la reducción de sus emisiones anuales de acuerdo con dicho techo para el horizonte del año 2010. Los techos nacionales de emisión que se establecen para España para el año 2010 son los siguientes (Tabla 3).

Tabla 3. Techos nacionales de emisiones para España según el Protocolo de Goteburgo

Contaminantes a la atmósfera	kt en el año 2010
Dióxido de azufre (SO_2)	774
Óxidos de nitrógeno (NO_x)	847
Compuestos orgánicos volátiles (COV)	669
Amoníaco (NH_3)	353

De acuerdo con los datos de emisiones de contaminantes atmosféricos del "Inventario de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera CORINE-AIRE del año 2008", que elabora el MARM, el nivel de emisiones de los gases objeto del Protocolo se recogen en el cuadro siguiente en donde también se comparan con los techos nacionales establecidos para el año 2010. Como puede observares la desviación para el caso concreto del amoniaco, cuya emisión es fundamentalmente agrícola, es del 0,8% por encima del techo fijado para ese gas (Tabla 4).

Tabla 4. Emisiones de los gases del protocolo de Gotemburgo para España en el año 2008 o 2010

Contaminantes a la atmósfera	kt en el año 2010	kt en el año 2008	% Reducción
Dióxido de azufre (SO_2)	774	485,8	-
Óxidos de nitrógeno (NO_x)	847	1.142,6	34,9
Compuestos orgánicos volátiles (COV)	669	788,0	17,8
Amoníaco (NH_3)	353	355,8	0,8

Con objeto de cumplir con los niveles de las emisiones del protocolo de Gotemburgo, la Unión Europea aprobó la Directiva 2001/81/UE20, de 23 de octubre de 2001, donde se establece que antes del 1 de octubre de 2002, los países miembros deberán establecer un Programa de reducción progresiva de emisiones de los contaminantes mencionados, con el objeto de que, como muy tarde en 2010, no se superen los techos nacionales de emisión que se recogen en su anexo I.

Para cumplir con este compromiso, por Resolución de 11 de septiembre de 200321 se aprueba el Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles distintos del metano (COV) y amoniaco (NH_3), en base a lo dispuesto en la Directiva 2001/81/UE sobre techos nacionales de emisiones de determinados contaminantes atmosféricos.

De todos estos gases, para el sector agrario resultan significativas las emisiones de amoniaco y COV en agricultura y ganadería, siendo las principales fuentes de emisión de amoniaco:
- la aplicación al suelo de los fertilizantes nitrogenados (especialmente los amoniacales), los compuestos orgánicos y los estiércoles.
- el almacenamiento de estiércoles y purines en los establos y fuera de los mismos.

Respecto de los COV, las principales fuentes de emisiones de la agricultura se refieren al uso de disolventes orgánicos en la producción de pesticidas.

Como se refleja en el cuadro anterior, las emisiones de amoniaco en España durante el año 2008 fueron de 355,8 kt de amoniaco por año, siendo el sector agrario el que más ha contribuido a ellas, con el 91,2% de las emisiones totales. Puesto que el límite de nuestras emisiones para el año 2010 está fijado en 353 kt. por año, será preciso reducir nuestras emisiones en 2,2 kt por año, que representan un 0,8 % de reducción.

Dado que en 2002 las emisiones de amoniaco en España eran de 382 kt por año, lo que representaba un 8% por encima del techo fijado, en la Resolución 11 de septiembre de 2003 por la que se aprueba el Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales, se prevé la incidencia de diferentes programas europeos y nacionales en las reducciones de amoniaco de la agricultura, entre los que se citan el Programa de desarrollo rural y el Real Decreto de nitratos.

Entre las medidas específicas para la reducción de emisiones de NH_3 procedentes de la agricultura se destacan:
- La racionalización del uso de fertilizantes nitrogenados mediante la aplicación de códigos de buenas prácticas agrarias.

- El fomento de la utilización maquinaria adecuada para la aplicación de estiércoles líquidos y sólidos y otros residuos orgánicos, que minimicen las emisiones de amoniaco.

Así mismo, para la reducción de emisiones de amoniaco de la ganadería, también están influyendo la aplicación de las mejores tecnologías disponibles previstas en la Ley 16/2002 IPPC, de las que se pueden destacar las siguientes:

- Mejora en la alimentación para reducir la excreción de nitrógeno.
- Adaptación de los establos para reducción de emisiones de los estiércoles.
- Manejo adecuado de los estiércoles sólidos y líquidos.
- Implantación de sistemas que minimicen las emisiones durante el almacenamiento de los estiércoles.

La gestión de los malos olores en las aplicaciones de deyecciones ganaderas

I. Marqués[1,*], N. Canut[1]

[1] GESFER. Gestió de la fertilització agrària de Catalunya. Camp de Mart, 35. 25004 – Lleida.

[*] Autor de contacto: Irene Marqués (gesfer@gencat.net)

Resumen
La aplicación de deyecciones ganaderas, como fertilizantes orgánicos en parcelas cultivables, constituye una fuente de malos olores que pueden provocar un impacto negativo sobre la población. Aparece entonces, por una parte, la necesidad de minimizar la molestia que dichas aplicaciones ocasionan, y por otra, la de determinar de forma rápida, económica y efectiva el grado de molestia sobre la población. GESFER, dispone de una línea de trabajo orientada a la resolución de problemas por olores derivados de las actividades ganaderas. En este marco, se ha establecido un protocolo de actuación que se activa en el momento que se producen quejas a nivel municipal originadas por la aplicación de deyecciones ganaderas en el campo. El protocolo de actuación, que se describe en el presente artículo, permite conocer la situación actual del municipio y corregir o prevenir los incidentes ocasionados por malos olores en aplicaciones de estiércoles a partir de las siguientes acciones: Análisis de la situación actual: (i) a través del estudio de las variables particulares del municipio influyentes en la percepción de los olores, (ii) el conocimiento del marco legal y (iii) la zonificación del municipio según riesgo**.** Medidas correctoras (iv) asesoramiento en la minimización de los malos olores, y en caso que sea necesario, (v) determinación del grado de molestia e (vi) información a la población afectada.

Palabras clave
Malos olores; deyecciones ganaderas; protocolo municipal; Nasal Ranger.

INTRODUCCIÓN

Situación actual

Por un lado, la intensificación de las actividades agrícola-ganaderas y por otro, el hecho que los núcleos rurales se han ido urbanizando ha provocado la paulatina pérdida de contacto de la población con la realidad agrícola. Actualmente, numerosas entidades locales reciben quejas por malos olores derivados de aplicaciones de estiércoles en suelo agrario. Estas entidades, no disponen de herramientas que les permitan gestionar éste tipo de conflictos cohabitacionales.

El objetivo de la presente comunicación, es el de exponer un protocolo de actuación en caso de quejas por malos olores derivadas de la aplicación de fertilizantes, de origen orgánico, en parcelas cultivables (estiércoles, purines, lodos de depuradora, etc.).

Olores y su percepción

Las fuentes de olor, su dispersión y la respuesta humana dependen de una gran variedad de factores, por lo que, determinar del grado de molestia del olor sobre la población es complejo. En la aplicación de estiércoles, los olores generados dependen de las características intrínsecas de la propia deyección (especie, fase productiva, dieta, tipología y tiempo de almacenamiento, tratamiento, etc.) (Government of Alberta, 2001). La dispersión del olor se ve influenciada por la velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad, nubosidad, orografía del territorio, etc. (McGinley *et al.* 2000; Ullery *et al.*, 2003). El efecto combinado de estos factores varía constantemente. Por último, la percepción de los olores es única para cada individuo, y la respuesta de cada persona con el mismo olor puede variar día a

día, influenciada por los recuerdos, la exposición al olor; pudiendo también variar si éstas se perciben como agradables o desagradables (Perih *et al.* 2002; Estate *et al.*, 2001, Gerald *et al.*, 2004).

El método requerido para la determinación del grado de molestia que las aplicaciones ocasionan, ha de permitir efectuar dicha determinación, de una forma rápida, económica y efectiva. Sus costes han de poder ser sufragados a nivel individual, o bien, a nivel colectivo. Las aplicaciones de deyecciones ganaderas se desarrollan durante un periodo de tiempo determinado (fondo o cobertera) y de forma intermitente en toda la superficie agrícola; el equipo de medida ha de ser ágil y permitir el desplazamiento dentro de la parcela, así como poder efectuar diversos muestreos a lo largo del período que permanezcan los olores.

MATERIAL Y MÉTODOS

Elección del método

Existen fundamentalmente dos métodos para medir los olores (Nicolai *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2002): (i) Métodos químico-físicos (Cromatografía gases, detector de ionización de llama, sensores piezoeléctricos -narices electrónicas-, tubos colorimétricos, etc.) y (ii) Métodos sensoriales (olfatometría de laboratorio, olfatometría de campo (Nasal Ranger®), psicometría, etc.).Se descartaron los métodos químico-físicos ya que no aportan información sobre la molestia que puede generar el olor en términos de percepción humana (Martínez, 2004).

Los métodos sensoriales permiten obtener resultados cuantificables e información sobre la percepción del olor por los receptores. Los principales métodos sensoriales son la olfatometría de laboratorio, la olfatometría de campo y la psicometría (cuestionarios repartidos entre la población). Éste último, se descartó debido a que requiere que haya un gran número de población implicada (Cid-Montañés *et al.*, 2008 a, b; Cid-Montañés *et al.*, 2009).

Para comparar los métodos de olfatometría de laboratorio y de campo se efectuó una matriz comparativa (Tabla 1) y una prueba piloto (Amo *et al.*, 2009; GESFER, 2009) que permitiera valorar cual es el método que mejor se ajusta a las necesidades expuestas.

Entre los métodos sensoriales, el más aceptado a nivel mundial es la *olfatometría de laboratorio* (AENOR, 2005). Éste método consiste en que, un grupo de técnicos se encargan de recoger muestras de aire en bolsas inodoras que son analizadas por un grupo de panelistas expertos encargados de determinar la intensidad del olor. Éstos datos son introducidos en un programa de modelización (emisiones, datos meteorológicos, orografía, etc.) permitiendo obtener mapas de olores (IPPC, 2002). El hándicap de esta metodología, constatado durante una prueba piloto, es el alto coste en tiempo y dinero que supone el muestreo, así como, el manejo complejo de los equipos y el procesamiento de datos, lo que hace inviable su uso en este tipo de casos.

El método sensorial *olfatometría de campo*, utilizado en estados como Tejas (EEUU) y Alberta (Canadá), consiste en que los panelistas (técnicos calibrados) se trasladan hasta la zona para estimar el grado de molestia. Mediante el uso de un aparato denominado Nasal Ranger (St. Croix Sensory Inc.) se cuantifican los olores ambientales (inmisión). Los valores obtenidos, permiten constatar el grado de molestia que pueden ocasionar los malos olores generados. La utilización de este equipo presenta además una serie de ventajas respecto a la olfatometría de laboratorio: su coste inferior y razonable, la sencillez de uso y la inmediatez de obtención de los resultados (GESFER, 2009).

Tabla 1: Matriz comparativa de las metodologías testadas.

Método	**Olfatometría de laboratorio**	**Olfatometría de campo**
COSTES		
Coste infraestructura	$$$$$	$
Coste por muestra efectuada	$$$	-
Coste transporte de muestras	$	-
Coste personal	$$$	$
MATERIALES/PERSONAL		
Material necesario en muestreo	Elevado	Bajo
Movilidad del material	Baja	Elevada
Fragilidad del material	Alta	Media
Personal necesario	6-8 técnicos	1-2 técnicos
Acreditaciones necesarias	Laboratorio acreditado Técnicos calibrados Programa de modelización	Técnicos calibrados
TIEMPO		
Muestreo	Elevado	Bajo
Entre muestreos	Elevado	Bajo
Tiempo obtención de resultados	≤1 mes	Inmediato
TÉCNICA/METODOLOGÍA		
Resultados	Objetivos	Subjetivos
Valores obtenidos	Emisión	Inmisión
Formación de los técnicos	Elevada	Media
Posibilidad de repeticiones	Baja	Elevada

PROTOCOLO DE ACTUACIÓN

Análisis de la situación actual

Las actuaciones previas a la aparición de quejas por malos olores son determinantes en la correcta gestión de los conflictos que se puedan producir a posteriori.

El conocimiento de las características del municipio (variables generales que puedan afectar a la generación y dispersión de los olores) permite conocer las potenciales zonas y períodos del año en los que pueden surgir molestias por malos olores.

Esta información es una buena herramienta para las entidades locales que, por un lado, les permitirá informar individual o colectivamente al sector agrícola-ganadero en las prácticas de manejo de las deyecciones ganaderas y minimizar el impacto odorífero, y por otro, informar a la población afectada sobre el marco legal existente y el "buen hacer" de los agricultores en sus prácticas diarias.

La información que se aporta en el protocolo se divide en tres fases:

- FASE I: Histórico de quejas y variables que influyen en la generación/dispersión de los olores
- FASE II: Marco legal, población afectada y zonificación de la población según riesgo.
- FASE III: Protocolo de actuación en caso de quejas.

FASE I: Histórico de quejas y variables que influyen en la generación/dispersión de los olores

El análisis del histórico de quejas por malos olores del municipio permite evaluar las causas de ésta molestia (aplicaciones, infraestructuras, fuentes continuas, intermitentes, etc.), determinando la frecuencia/temporalidad y persistencia de éstas).

El conocimiento de la tipología de las quejas permite acotar la problemática del municipio, permitiendo de éste modo, aportar soluciones específicas para la resolución de los mismos.

Por otro lado, existen múltiples variables que influyen en la generación y la dispersión de los olores. Es conveniente por tanto, efectuar una breve descripción de los factores particulares de cada municipio que inciden en la generación de olores (tipología y ubicación de explotaciones ganaderas, superficie y distribución de la zona agrícola, períodos de aplicación, maquinaria de aplicación). Así como, los factores que inciden en la dispersión de los olores (meteorología y orografía).

FASE II: Marco legal, población afectada y zonificación de la población según riesgo

a) Marco legal:

Es necesario conocer cuáles son las restricciones legales para cada municipio en la aplicación de deyecciones ganaderas. En el caso de Catalunya, el *Decret 136/2009*, de 1 de septiembre, de aprobación del programa de actuación aplicable a las zonas vulnerables en relación con la contaminación de nitratos que proceden de fuentes agrarias y de gestión de les deyecciones ganaderas, regula la aplicación de purines indicando: los periodos de aplicación, las distancias a núcleos habitados y la aplicación de purines con maquinaria específica (inyectores, tubos colgantes, etc.) así como la obligatoriedad en determinados casos de enterrar los purines.

Actualmente, en el marco legislativo catalán se está desarrollando una ley contra la contaminación odorífera. En un futuro próximo, habrá que tener en cuenta las limitaciones que dicha normativa imponga.

b) Población afectada:

Delimitar las zonas habitadas que sean susceptibles a tener molestias por malos olores, ya sea por su cercanía o por su susceptibilidad. Una vez localizadas y delimitadas, es necesario conocer cuáles son los usos del suelo en las parcelas colindantes (1km). El conocimiento del tipo de cultivo, la superficie ocupada y su distribución permitirán entrever cuales serán los períodos en los que potencialmente se pueden producir molestias por malos olores (fertilizaciones de fondo y cobertera).

c) Posibles medidas correctoras:

Para minimizar el impacto odorífero en la aplicación de purines y estiércoles se puede abordar desde diferentes puntos de vista. La Tabla 2 presenta un resumen de las posibles medidas que se pueden aplicar.

Tabla 2. Practicas para reducir la percepción de los olores. (Fuente: GESFER).

Practicas a mejorar	**Acciones a efectuar**
Reducir la generación	▪ Aditivos de aplicación directa en cisterna (acción rápida) ▪ Aditivos de aplicación en fosa (acción a medio plazo) ▪ Utilización de deyecciones ganaderas tratadas y estabilizadas (compost, biodigestado, etc.)
Reducir las emisiones	▪ Utilización de maquinaria específica como aplicadores de tubos colgantes o inyectores.
Sistemas de manejo que mejoren la capacidad de infiltración del suelo	▪ Corto plazo: - Labor superficial - Aplicar el purín sobre suelo no húmedo - Evitar compactación: pasar innecesariamente con el tractor, pasadas cuando suelo húmedo, etc. ▪ Largo plazo: - Aumentar materia orgánica del suelo (aplicación de estiércoles).

Practicas a mejorar	Acciones a efectuar
Renovación maquinaria de aplicación	▪ Adquisición de aplicadores de inyección o de tubos colgantes de forma individual o conjunta.
Mejorar el manejo general	▪ Mantener las distancias a zonas sensibles de percibir malos olores. ▪ Aplicar deyecciones preferiblemente a primera hora de la mañana cuando se levanta el viento, permitiendo así, la dispersión de los olores ▪ Aplicar las deyecciones preferiblemente en horas/días que haya un menor número de persones potencialmente afectadas. (ex, no aplicar durante los fines de semana, vacaciones, etc.).
Otras medidas	▪ Efectuar gestos de acercamiento vecinal: difusión de los beneficios de la aplicación de deyecciones ganaderas al suelo, comunicación de la fertilización de las parcelas, etc.

d) Zonificación del municipio según riesgo

En función de las distancias al núcleo urbano se determinan diferentes zonas agrícolas que tengan una de mayor y menor afectación sobre la población. Se zonificará el municipio en tres áreas. Siendo la zona 1 la que potencialmente, en caso de aplicación de deyecciones, pueda producir más molestias sobre la población y la zona 3 la que menos afectación pueda producir.

Para cada caso se proponen medidas correctoras del impacto odorífero que puedan generar (Tabla 3)

Tabla 3. Medidas para reducir la percepción de los olores por la población (fuente: GESFER).

Medidas	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Medidas para reducir o evitar la generación de olores.	X	X	
Medidas para reducir las emisiones y la dispersión de los olores.	X	X	X
Sistemas de manejo del suelo que mejoran la infiltración de los purines en el suelo	X	X	X
Plantear la renovación de la maquinaria de aplicación.	X	X	
Mejorar el manejo general de la parcela	X	X	X
Otras medidas (en casos particulares)	X		

Medidas correctoras

Una vez que se interpone una queja, se inicia el protocolo de actuación, con el fin de gestionar la incidencia y en caso que sea oportuno (evidencia de un grado de molestia elevado) proponer las medidas correctoras pertinentes.

FASE III: Protocolo de actuación en caso de quejas:

En primer lugar se procede a la tramitación de la queja, haciendo rellenar a la persona que la efectúa un pequeño cuestionario descriptivo de la misma. Éste permitirá conocer las causas de la molestia así como las condiciones en las que se ha desarrollado.

Posteriormente se procederá a calificar el tipo de olor a través de esquema o pirámide FIDO (Frequency Intensity Duration Offensiveness Location) (McGinley *et al.*, 2000; Torres *et al.*, 2001). Se trata de una herramienta muy sencilla y de fácil uso que se utiliza para determinar si el grado de percepción de un olor se puede considerar motivo de molestia y consecuentemente requerir la necesidad de una actuación inmediata.

El esquema FIDO mide cuatro parámetros: frecuencia, intensidad, duración intensidad y carácter del olor (agradable/desagradable). Se eligió el esquema FIDO por su facilidad de uso, siendo además, el sistema utilizado por el Departamento de Medio Ambiente (DMAH) de la Generalitat de Catalunya en las evaluaciones de impacto odorífero sobre el entorno.

En el caso que la aplicación de estiércoles produzca molestias elevadas en la población (esquema FIDO) se procederá a entrevistarse con el agricultor. Ésta entrevista ha de aportar la información siguiente: (i) si ha realizado aplicaciones de estiércoles que puedan haber ocasionado las molestias (ii) tipo de cultivo fertilizado y (iii) el sistema de fertilización y de manejo de la parcela que efectúa. Ésta información permitirá conocer las condiciones meteorológicas en las que se ha desarrollado (www.meteo.cat) y si las aplicaciones se han desarrollan dentro del marco legal (D136/2009).

Si el grado de molestia es elevado, es necesario efectuar una olfatometría de campo que permita conocer el grado de inmisión a través de medidas con Nasal Ranger.

- Si los niveles de inmisión generados en la aplicación de purines son débiles (menores de 3-5 uo_E/m^3) se considera que no hay motivo de queja.

- Si los niveles de inmisión generados en la aplicación de purines son elevados (mayores de 3-5 uo_E/m^3) se recomendará al agricultor/ganadero posibles medidas correctoras para minimizar las molestias a la población específicas para su caso. En caso que el agricultor/ganadero disponga de parcelas en un perímetro cercano y que necesite fertilizar, se le acompañará en la fertilización para constatar la efectividad de las medidas tomadas, efectuando de nuevo medidas con el Nasal Ranger.

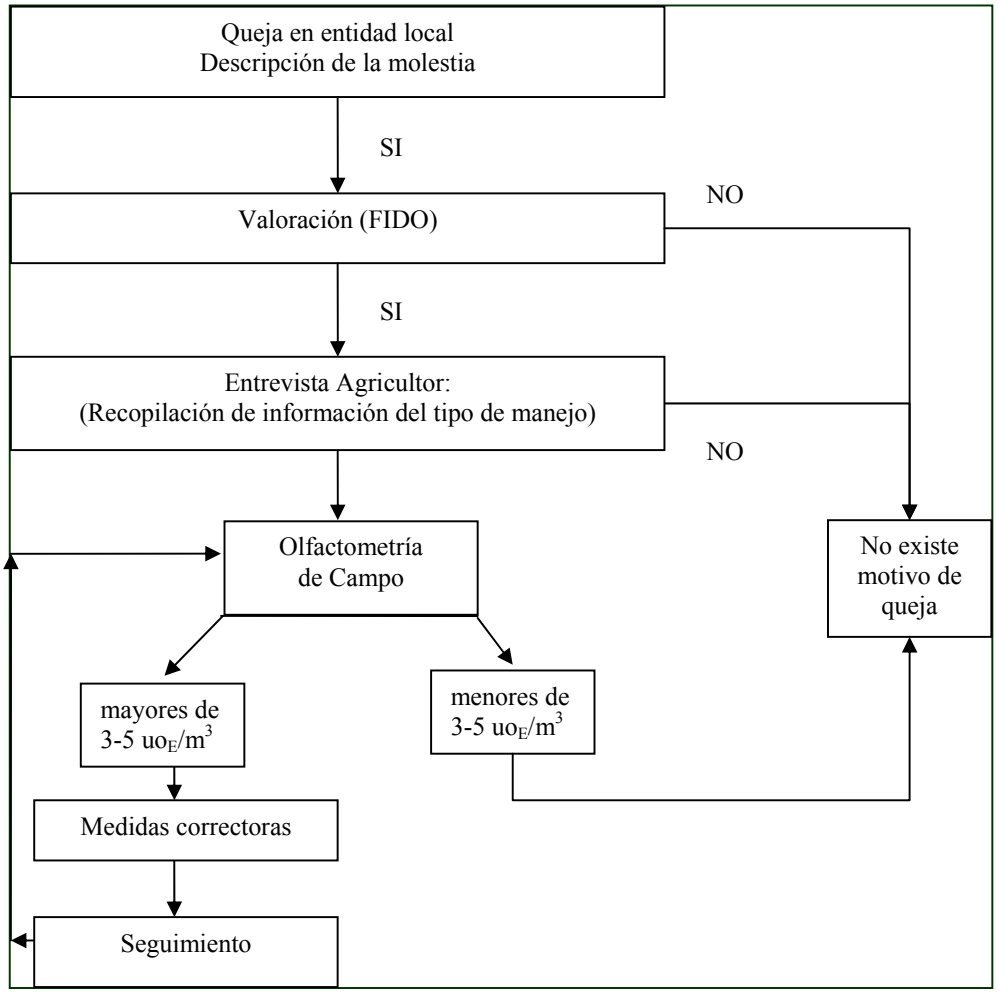


Figura 1. Esquema de actuación en caso de quejas por malos olores (fuente: GESFER).

Una vez realizando este proceso, se informa de las acciones efectuadas a la persona que interpuso la queja. El esquema de actuación queda reflejado en la Figura 1.

CONCLUSIONES

Sistema de medición utilizado: Nasal Ranger

Éste sistema se adapta a las necesidades requeridas para el muestreo de olores derivado de la aplicaciones de purines/estiércoles. La utilización del Nasal Ranger© es sencilla, su tamaño y peso permiten que se transporte con facilidad y su manejo es ágil y funcional, permitiendo efectuar mediciones en cualquier punto al que sea capaz de llegar la persona que lo porte.

El técnico puede desplazarse a la parcela donde se ha efectuado la aplicación realizando cuantas repeticiones necesite desde cualquier punto. Los resultados son inmediatos, pudiendo así, efectuar una recomendación al agricultor de forma casi inmediata.

Por el contrario, la utilización del Nasal Ranger proporciona una lectura subjetiva, ya que está sujeto a las condiciones del olfateador (sensibilidad, fatiga, etc.). No es un método adecuado para la medida de la emisión y no es apropiado para medir niveles elevados de olor.

Protocolo:

El protocolo ofrece a las entidades locales las herramientas necesarias que les permitirán gestionar de forma rápida y eficaz las quejas por malos olores derivadas de las aplicaciones de deyecciones ganaderas como fertilizantes orgánicos.

Actualmente éste protocolo se aplica en dos municipios catalanes.

En primer lugar, aporta una visión de las características particulares del municipio que permiten:

- Conocer la tipología de las incidencias que se pueden producir: el marco legal en el que se enmarcan las aplicaciones, la presencia del sector agro-ganadero y las peculiaridades del municipio (clima orografía, etc.).
- El conocimiento de dichos puntos permite a la entidad local informar a agricultores/ganaderos sobre las posibilidades de minimización de los olores.
- Aporta tranquilidad a los vecinos ya que saben que si se produce un incidente de olores, si es necesario, el municipio actuará de forma rápida minimizando las mismas.

La utilización del esquema FIDO (utilizado por el DMAIH) permite, por un lado, la estimación teórica del grado de molestia y por otro, unificar criterios de decisión en el ámbito de las administraciones públicas.

Cuando se estima que la aplicación de deyecciones ganaderas comporta una molestia real para algunos vecinos se procede a efectuar olfatometría de campo que permite la cuantificación del grado de molestia que este olor produce. En caso que sean necesarias medidas correctoras para reducir su molestia el protocolo da unas líneas de actuación en este sentido. Una vez que el agricultor haya aplicado dichas medidas correctoras se procederá a otra medición por olfatomertría de campo, permitiendo así, constatar la reducción en inmisión producida. En caso que el grado de inmisión persista se requerirá aplicar medidas correctoras más severas.

REFERENCIAS

AENOR (2005). UNE-EN 13725. Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica.

Amo, A., Valor, I., Apraiz, D. (2009). Cálculo de los valores de emisión e inmisión de concentración de olores en distintas parcelas agrarias en Manlleu (Barcelona).

Cid-Montañés, J.F., Arimany, M. (2007). Olors en el compostatge d'Olot: experiència de mesures i percepció. III Jornades tècniques ACA. Tractament i valorització de fangs. http://aca-web.gencat.Cat/aca/documents/ca/jornadatecnica003/30_cid.pdf

Cid-Montañés, J.F., Jorba, R., Tomàs, R. (2008a). Effectiveness of field olfactometry and neighbor control to reduce odor annoyance from biosolids and municipal solid waste composting. Proceedings of the Water Environment Federation. WEF/A&WMA *Odors and Air Emissions*, 14: 331-344

Cid-Montañés, J.F., Mocholi, F. (2008b). Afectación socioambiental por olores del compostaje en túneles de lodos de EDAR. *Tecnología del agua,* 294: 75-79

Estate, C., Power, V., Maguire, D., Cantrell, B., Stafford, T., Rooney, B. and Lynott, L. (2001). Odour impacts and odour emission control measures for intensive agriculture. Environmental research R&D report series 14 Environmental Protection Agency. Internet: http://www.cschi.cz/odour/files/world/Odour%20Impacts_%20Final.pdf

Gerald, L. and Riskowski, P.E. (2004). Overview of Methods to Reduce Odorant Emissions from Confinement Swine Buildings. Internet: http://www.livestocktrail.uiuc.edu/uploads/sowm/papers/p122-128.pdf

GESFER (2009). Prueba piloto Manlleu (informe intern).

Martínez, J.V., Suárez, C., Valor-Herencia, I., Cortada, C. (2004). Una Norma española para medir el olor: UNE-EN-13725. *Ingeniería química*. 412: 111-116

IPPC Horizontal Guidance Note H4 – Horizontal Odour Guidance. (2002). Environment Agency for England and Wales, Scottish Environment Protection Agency (SEPA) and the Northern Ireland Environment and Heritage Service (NIEHS). Internet: http://www.ni-environment.gov.uk/

McGinley, C.M., McGinley, M.A. (2000). Field Odour Monitoring and Enforcement" Presented at: the 22nd Hawai Water Enivonnement Association Conference Honolulu, Hawai: 6-7 June 2000. http://www.fivesenses.com/Research_Publications.cfm. [Consulta: 1 marzo 2010]

Nicolai, R., Pohl, S. (2005). Understanding Livestock Odors. South Dakota State University. College of Agriculture & Biological Sciences. Internet: http://abe.sdstate.edu/publications.cfm?page=publications

Odour Factsheet 1 (2001). Dealing with Livestock Odour Concerns. Agricultural and Rural Development . Government of Alberta. Internet: http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/epw8447/$file/AFRDOdourFactsheet1.pdf?OpenElement

Perih, S., Edeogu, I., Charla, K, and Guo, H. (2002). The challenge of measuring odour's impact. AgTech Centre Innovator, Volume 2, Issue 1. Internet: http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/newslett.nsf/pdf/agin318/$file/Innovator5.pdf?OpenElement

Portal dedicado a la contaminación por olores. www.olores.org [Consultat: 10 enero 2010]

St. Croix Sensory Inc: http://www.fivesenses.com/

Texas Commission on Environmental Quality (2007). Odor complaint investigation procedures. http://www.tceq.state.tx.us/compliance/complaints/protocols/odor_protopdf.html/at_download/file

Torres, A., Calvet, S. (2007). Producción de malos olores en granjas. Jornadas tecnologías limpias de Desodorización. Organizado por la Generalitat de Valencia i el Fondo Social Europeo. 27 junio 2007. Internet: http://mediambient.gencat.cat/cat/el_medi/atmosfera/contaminacio_odorifera/avaluacio_impacte_odorifer.jsp

Ullery, Ch., Pohll, S., Garcia, A., Stein, H., Tjardes,K. and Schmit, C. (2003). Odor management information for livestock operations. Ag/Biosystems Engineering Department-Cooperative Extension Service. Internet: http://agbiopubs.sdstate.edu/articles/ESS803-A.pdf

Zhang, Q., Feddes, J.J., Edeogu, I., Nyachoti, M., House, J. Small, D., Liu, C., Mann, D. Clark, G. (2002). Odour production, evaluation and control. Manitota Livestock Manure Management Initiative Inc.

Gestión de impactos por emisiones odoríferas procedentes de actividades ganaderas

E. Pagans*, R. Domíngues, A.P. van Harreveld

Odournet SL. Crta Esglesia 60B. 08017 - Barcelona.

* Autor de contacto: epagans@odournet.com

Resumen
Las emisiones odoríferas procedentes de las actividades ganaderas intensivas actualmente son uno de los mayores problemas en todas aquellas regiones con una alta densidad de ganado en comparación con la densidad de población humana. Al mismo tiempo, dificultan la expansión de las mismas unidades de producción y si éstas se van a mantener o incluso incrementar, es fundamental reducir las emisiones de olor. En este contexto, es esencial el uso de las mejores técnicas disponibles (MTD), primeramente para prevenir y reducir la generación de olores mediante estrategias integradas en el proceso, como son las buenas prácticas y la redacción e implementación de un Plan de Gestión de Olores (PGO). En el caso de seguir generándose molestias por olores, será necesario la aplicación de tecnologías finalistas de tratamiento. Este artículo presenta la metodología más común para evaluar los impactos por olores en una explotación ganadera así como las principales estrategias y sistema de tratamiento orientados a reducir las emisiones de olor y su impacto.

Palabras clave
Buenas prácticas; Gestión; Impacto; Olores; Tecnologías finalistas de tratamiento.

METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE IMPACTO POR OLORES EN EL SECTOR GANADERO

El procedimiento para abordar un estudio de impacto por olores incluye la identificación de las fuentes generadoras de olor, la cuantificación de la tasa de emisión de olor y la valoración del riesgo de provocar impacto en los alrededores de la misma.

Inventario de focos: revisión del sistema de producción

La mayoría de las emisiones producidas por la ganadería intensiva se generan como consecuencia de procesos naturales, como el metabolismo del animal y la degradación de los purines o estiércoles. En términos generales, las principales etapas que actúan como generadoras de olor en una explotación son las actividades desarrolladas en los alojamientos, el almacenamiento y la gestión de deyecciones ganaderas.

Las emisiones son muy variables y dependen de numerosos factores, especialmente aquellos asociados al diseño y mantenimiento de las instalaciones, así como el tipo de gestión realizada durante el almacenamiento, tratamiento y aplicación agrícola de las deyecciones. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los focos y factores que influyen en la generación y emisión de olores en una granja.

Habitualmente, la cantidad, la calidad, la composición de las deyecciones ganaderas y la manera cómo se manejan y almacenan son los principales factores que determinan los niveles de emisión de sustancias contaminantes y olorosas. Por ello, es de vital importancia considerar todos los factores que influyen en las características y la composición de los estiércoles y purines generados en una granja.

Estos factores se ven afectados primeramente por el tipo de pienso suministrado, definido por la concentración de nutrientes y por la eficacia con que el animal lo puede transformar en producto. Debido a la alta variabilidad en las características de los piensos, la concentración en nutrientes de las deyecciones ganaderas también es variable.

Las medidas aplicadas posteriormente y asociadas a los alojamientos y sistemas de recogida de las deyecciones, el almacenamiento y tratamientos aplicados, afectarán por igual a la composición y características finales de las deyecciones así como a las emisiones derivadas de su aplicación agrícola.

Tabla 1. Resumen de los focos y factores potenciales generadores de olor y con alto riesgo de impacto.

Fase y focos de olor	**Compuestos contaminantes**	**Principales factores que influyen en la generación y emisión de compuestos olorosos**
Estabulación: -deyecciones -animales -derrames de comida y agua -cadáveres	NH_3, COVs, CO_2, N_2O, CH_4, NO_x, H_2S, polvo	-Diseño, tipo de estabulación y limpieza -Número de animales -Control y mantenimiento del clima interno: aislamiento, temperatura interior, sistema y caudal de ventilación -Manejo de las deyecciones: sistema y periodicidad para retirado y almacenaje (interno) de las deyecciones -Dieta alimenticia, equipo y ubicación para alimentar y abrevar a los animales -Cantidad y calidad de las deyecciones (depende de formulación del pienso, utilización de cama, densidad de animales, etc.)
Almacenaje de deyecciones	NH_3, COVs, CH_4, N_2O, H_2S, polvo en deyecciones sólidas	-Condiciones y sistema de almacenamiento: colocación o no de una cobertura -Composición química del estiércol o purín, características físico-químicas (p.e. % materia seca, N, pH, temperatura, etc.) -Superficie de emisión -Condiciones meteorológicas (p.e. temperatura ambiente, viento, etc.)
Tratamiento de deyecciones *in situ*	NH_3, COVs, N_2O, NO_x, CH_4, H_2S	-Condiciones y sistemas de tratamiento -Aplicación de técnicas finalistas destinadas a reducir los compuestos olorosos derivados del tratamiento de las deyecciones
Aplicación de deyecciones en campo	NH_3, COVs, N_2O, polvo en deyecciones sólidas	-Condiciones y sistema de aplicación (método, tiempo y dosis de aplicación) -Composición química del estiércol o purín -Características del suelo receptor (p.e. pH, humedad, capacidad de intercambio catiónico, etc.) -Condiciones climáticas (temperatura, precipitación, velocidad del viento, humedad)

Como consecuencia de esta gran variabilidad se hace patente la necesidad de que cada instalación identifique sus propias fuentes generadoras de olor y las incluya en un Plan de Gestión de Olores (PGO) para poder incidir en aquellas en el momento de plantear estrategias de reducción o minimización de impactos.

Estimación de emisiones de olor: factores de emisión

La metodología más aconsejable para calcular la tasa de emisión de olor derivada de las explotaciones ganaderas se basa en hacer uso de los factores de emisión, principalmente porque la mayoría de instalaciones no están confinadas y poseen numerosos focos de olor fugitivos difíciles de cuantificar.

Los factores de emisión son valores numéricos basados en multitud de muestras analizadas por olfatometría dinámica procedentes de diferentes instalaciones ganaderas, que han proporcionado una tasa de emisión por unidad de animal. Así, la cuantificación consiste en multiplicar la tasa de emisión de olor establecida para cada tipo de animal por el número total de animales de este mismo tipo que posee la instalación.

Existen numerosas publicaciones que proporcionan factores de emisión de olor para este sector (Clarkson y Misselbrook, 1991; EA, 2003; EPA, 2001; Melse y Ogink, 2005; Peirson y Nicholson, 1995). La Tabla 2 muestra los factores de emisión aplicables en explotaciones ganaderas según el reglamento de Molestia por Olores y Ganadería de los Países Bajos (VROM, 2006).

Tabla 2. Factores de emisión para una explotación ganadera.

Categoría de animal	Factores de emisión por animal ($ou_E \cdot s^{-1}$)
Porcino, engorde (20 kg -sacrificio)	23,00
Cerda con lechones hasta destete (0-6 kg)	27,90
Lechones	5,40
Vacuno de leche	35,60
Engorde de terneros / terneras hasta 8 meses	35,60
Engorde de terneros de 6-24 meses	35,60
Ovejas	7,80
Caprino	18,80
Caprino sacrificio de 61 días hasta 1 año	11,30
Caprino sacrificio hasta 60 días	5,70
Pollo de engorde	0,24
Gallina ponedora	0,69
Gallina de recría de menos de 18 semanas	0,18
Pato de engorde	0,49
Pavo de engorde	1,55

Valoración del impacto: modelado de dispersión atmosférica de olores

El impacto de las emisiones olorosas en las inmediaciones de la explotación esencialmente dependerá de la magnitud de la tasa de emisión de la instalación, de la proximidad de los receptores sensibles y de la topografía local y condiciones meteorológicas predominantes. Para tener en cuenta todos estos factores y determinar los valores de inmisión de olor generados por la actividad, será necesaria la aplicación de los modelos matemáticos de simulación de dispersión de olores.

La mayoría de los modelos de dispersión atmosférica utilizados para caracterizar los impactos en situaciones de pequeña escala (> 10 km) son modelos gaussianos, como por ejemplo: ISCST (Industrial Source Complex Short Term), Aermod, ADMS o Pluimplus (modelo normativo en los Países Bajos). Los modelos gaussianos son modelos en estado estacionario, que calculan la distribución de las concentraciones a nivel del suelo a sotavento de la fuente de emisión. Este enfoque tiene varias limitaciones que habitualmente resultan en una sobreestimación del impacto, como la poca capacidad para simular debidamente las condiciones de bajas velocidades de viento.

Existe una nueva generación de modelos que permiten una simulación más ajustada a la realidad de emisión, salvando muchas de las limitaciones de los modelos gaussianos. Este es el caso del modelo Calpuff, que considera la emisión como una serie de descargas puntuales ("puff") que son recogidas por el flujo de viento y se dispersan a medida que se mueven a lo largo de la capa superficial de la atmósfera. En este sentido, el modelo Calpuff permite modelar situaciones muy comunes en climas mediterráneos (bajas velocidades de viento y elevados porcentajes de calma) sin sobrestimar el área de impacto por olores (Van Harreveld *et al.*, 2009).

Los resultados de los modelos de dispersión se presentan en mapas que muestran la concentración de olor en los alrededores del foco emisor, identificando aquellas zonas donde la concentración excede los criterios de impacto considerados como aceptables. Estos mapas se elaboran mediante isodoras, líneas

que conectan puntos con igual frecuencia de ocurrencia de olor. Estos contornos indican, por ejemplo, el área donde el 98% de las horas del año la máxima concentración a nivel de terreno (en inmisión) promediada en 1 hora es de x $ou_E \cdot m^{-3}$. En notación abreviada: $C_{98,\ 1\text{-hora}} = x\ ou_E \cdot m^{-3}$.

Criterios de inmisión y legislaciones actuales

Actualmente no existe ninguna normativa específica a nivel de la Unión Europea que establezca criterios de calidad de aire en referencia a los olores. No obstante, en algunos estados miembro existen guías y regulaciones que limitan las emisiones olorosas para cada actividad y establecen criterios de calidad de aire aceptables (EA, 2002; EA, 2005; EPA, 2001; MWLA, 2005).

La única referencia en España fue emitida por la Direcció General de Qualitat Ambiental del Departament de Medi Ambient i Habitatge mediante el Borrador de Anteproyecto de Ley contra la Contaminación Odorífera (DMAH, 2005). El carácter del citado documento es preventivo y se refiere a todas aquellas actividades potencialmente generadoras de olor, incluyendo las actividades ganaderas. Asimismo, fija unos valores de inmisión de olor a alcanzar en las áreas residenciales de afectación mediante el uso de la mejor tecnología disponible (MTD) y la aplicación de Buenas Prácticas de gestión o bien con la implantación de medidas correctoras. Según esta normativa, el criterio indicativo de impacto para olores procedentes de actividades ganaderas se fija en de $C_{98,\ 1hora} = 5\ ou_E \cdot m^{-3}$. Este criterio se traduce en decir que el 98% de horas del año, la máxima concentración de olor a nivel de terreno como promedio horario no puede superar las 5 $uo_E \cdot m^{-3}$, ya que por debajo de este nivel de olor es poco probable que se presenten molestias por olores en la población expuesta.

La asociación de dicho percentil 98 con las molestias por olores en un entorno cercano de una determinada actividad se ha determinado mediante estudios epidemiológicos de dosis-efecto, realizados especialmente en Holanda. Así, se ha establecido el efecto de los olores de ganado en la población mediante cuestionarios y la recopilación de quejas a lo largo del tiempo, diferenciando la mayor o menor tolerancia al olor entre submuestras de población.

En el caso de Holanda, para olores procedentes de actividades ganaderas, el criterio indicativo de impacto según el reglamento de Molestia por Olores y Ganadería se fija en $C_{98,\ 1hora} = 8\ ou_E \cdot m^{-3}$ (VROM, 2006).

Existen otros estudios, elaborados en Holanda y en Inglaterra, donde se ha valorado el impacto que pueden ocasionar las actividades ganaderas en función de la distancia entre éstas y los receptores potenciales (EPA, 2001). Éste también es el caso de Alemania, donde se regulan estas separaciones en función del tipo de animales, estabulación, alimentación suministrada, etc., así como de la capacidad productiva de la explotación (VDI3473p1, 1994). Por ejemplo, según la citada normativa, para una explotación de 1.200 terneros grandes, las distancias mínimas legisladas entre la explotación y una zona residencial varían entre 540 y 740 m en función del tipo de estabulación, alimentación, etc.

Otro criterio interesante a mencionar es el que fija la guía de evaluación ambiental para explotaciones ganaderas de la EPA en Australia (EPA, 2008). En este caso, una explotación ganadera con más de 200 cabezas de terneros de engorde debe ubicarse a más de 500 m de una residencia y a más de 1.500 m de un núcleo urbano.

OPCIONES DE CONTROL DE EMISIONES DE OLOR EN EL SECTOR GANADERO

En cualquier sector, y según la Directiva IPPC, es básico el uso de las MTD para la lucha contra la contaminación. El Documento Actual de Referencia Europeo de las MTD para la Cría Intensiva de

Aves de Corral y Cerdos (BREF, 2003) está siendo revisado por el grupo de trabajo técnico y se prevé presentar un primer borrador de la versión revisada en julio de 2010 (EC, 2009).

Las MTD para controlar las emisiones de olor en el sector ganadero se enfocan en la prevención mediante la aplicación de buenas prácticas que permitan reducir la generación de olores, su transferencia a la atmósfera y la superficie expuesta de las deyecciones. Si aún habiendo aplicado todas las medidas razonables de prevención, siguen generándose molestias por olores, será necesario considerar las tecnologías finalistas de control adecuadas en función de la naturaleza y tipo de fuente de emisión. Este hecho requiere confinar las emisiones de olor en el punto de generación y extraerlas hacia un sistema de tratamiento con el mínimo de emisiones fugitivas.

A continuación se citan algunas de las prácticas preventivas y técnicas finalistas de control de olores aplicables en el sector ganadero.

Aplicación de buenas prácticas

Aspectos generales

Una de las primeras fases para prevenir el impacto por olores es la planificación y ordenación territorial, localizando las actividades ganaderas a una distancia suficiente de casas aisladas o núcleos habitados.

Asimismo, varias decisiones del ganadero, como la ubicación de las zonas de almacenamiento de purines y estiércoles, los momentos a realizar ciertas operaciones evitando condiciones meteorológicas adversas (vientos predominantes en dirección a los receptores potenciales, estabilidad atmosférica, días del año en que los receptores realizan actividades de ocio al aire libre), etc., pueden jugar un papel muy importante a la hora de reducir el impacto por olores.

Otras consideraciones esenciales son la implementación de un PGO (detallado más adelante) y el establecimiento de programas de mantenimiento y de limpieza que garanticen que los equipamientos permanecen en buen estado y que las instalaciones y los animales están limpios.

Aplicación de técnicas nutricionales

Las técnicas de nutrición pretenden evitar el exceso de nutrientes ingeridos y mejorar la eficacia de utilización de los mismos por parte del animal. Reduciendo la excreción de nutrientes (nitrógeno y fósforo) y, por tanto, su concentración en las deyecciones, pueden reducirse las emisiones que se generarían a lo largo de todo el proceso (alojamientos, almacenamiento, gestión y aplicación agrícola). La adopción de estas técnicas ha demostrado reducir las emisiones de amoníaco hasta un 50% en cerdos, aves y vacas (Melse *et al.,* 2009). Sin embargo, a nivel de olor tienen un efecto nulo (Lyngbye *et al.,* 2006) o limitado, entre el 25-30% (EPA, 2001). De la misma manera, no ha sido demostrada la eficacia de reducción de olores mediante el uso de aditivos (EA, 2005).

Aplicación de mejoras en el diseño y manejo de los alojamientos

El diseño de los sistemas de alojamiento, es decir, la combinación del tipo de suelo y el sistema de recogida y eliminación de las deyecciones, determina en gran medida el nivel de emisión de amoníaco. En este sentido, las mejoras aplicadas van orientadas a prevenir y reducir este compuesto, alcanzándose eficacias de reducción entre el 30% y el 80% (BREF, 2003; Melse *et al.,* 2009). A la vez, también consiguen reducir los niveles de olor (EPA, 2001). Las técnicas más destacadas son la reducción de la superficie de emisión de las deyecciones (las emisiones de olor incrementan con la superficie de suelo enrejillado), la rápida retirada de las deyecciones hacia el exterior de los alojamientos, el enfriamiento de la superficie del purín, el aumento del contenido de paja y su renovación para retener mejor el N en

el caso de los estiércoles, o la modificación de las propiedades físico-químicas de la deyecciones (reducción del pH).

Optimización de la ventilación de las naves
Los sistemas de ventilación y climatización deben ajustarse en función de las necesidades y confort de los animales. La tasa de ventilación varía en función de la estación del año. Cuando las temperaturas exteriores son elevadas, la tasa de renovación del aire interior tiende a aumentar y con ella las emisiones de olor. Existen estudios que indican tasa de emisión de olor entre 3 y 5 veces superiores durante el verano (Lyngbye *et al.*, 2006), cuando existe un mayor riesgo de causar molestias por malos olores en la comunidad vecina, en comparación con el invierno. Algunas experiencias han demostrado reducir la tasa de emisión de olor mediante el enfriamiento del aire de entrada (Lyngbye *et al.*, 2006).

Por el contrario, las tasas de ventilación pobres pueden provocar un exceso de humedad y una excesiva acumulación de olor. En el caso de las explotaciones porcinas, una renovación insuficiente del aire con una temperatura excesivamente elevada en el interior de los alojamientos, puede modificar el comportamiento de los animales provocando un aumento de las emisiones amoniacales.

Optimización de la dispersión atmosférica de los olores
En naves con ventilación forzada, los ventiladores que dirigen las emisiones en altura por encima del techo son mejores que los situados en las paredes laterales, ya que los primeros consiguen una mayor dispersión del aire residual con el viento. En los alojamientos ventilados mecánicamente, levantando el punto de emisión 4-5 m sobre el nivel del techo se limitan los efectos de turbulencias y aumenta la dilución de los olores en dirección sotavento. Este hecho es especialmente notable a distancias relativamente cortas, de hasta 300 m.

Conduciendo la ventilación a través de una única chimenea que emita a un nivel más elevado se mejorará aún más la dispersión de los olores, aunque este hecho puede provocar que éstos se detecten en puntos más alejados. En general, incrementando la altura de la chimenea entre 10 y 25 m, puede conseguirse un beneficio muy significativo en términos de dilución en dirección sotavento. Sin embargo, el cálculo de la altura mínima necesaria de la chimenea requiere utilizar los modelos de dispersión de olores.

Resumiendo, el aire residual debe evacuarse a través de una chimenea con altura suficiente, en dirección vertical ascendente a través del tejado y sin cubiertas que dificulten su circulación. A la vez, impulsando de manera adicional la pluma de aire, es decir, optimizando la velocidad vertical del flujo de emisión, aumenta la altura efectiva de emisión de los olores y beneficia la dilución en dirección sotavento. Velocidades óptimas de salida se sitúan entre 10 y 20 $m \cdot s^{-1}$.

Aplicación de agentes modificadores del olor
Al aplicar agentes modificadores se descargan al ambiente ciertas sustancias volátiles que se mezclan directamente con el aire oloroso con el objetivo de enmascararlo, contrarrestarlo o neutralizarlo. No obstante, existen pocos datos que demuestren cuantitativamente su eficacia en términos de reducción olores. Estos sistemas pueden ser beneficiosos durante periodos cortos de tiempo en situaciones problemáticas puntuales. A largo plazo pueden ser contraproducentes, ya que el olor enmascarado puede provocar molestias, sobre todo si la intensidad de éste es superior al del olor original.

Aplicación de MTD durante el almacenamiento y manejo de estiércoles y purines
Durante el almacenamiento y bajo condiciones adversas, pequeños volúmenes de aire altamente concentrados pueden desplazarse muy lejos y ser percibidos a sotavento causando un impacto

significativo. Justo por encima de la superficie donde se almacenan los purines, por ejemplo, se pueden alcanzar concentraciones de olor que superan las decenas y hasta cientos de miles de $ou_E \cdot m^{-3}$, mientras que las emisiones derivadas de la ventilación de los alojamientos raramente alcanzan valores de 5.000 $ou_E \cdot m^{-3}$. En este contexto, tanto el almacenamiento como el manejo de las deyecciones son fases donde existe la oportunidad de minimizar los impactos por olor.

El almacenamiento de purines en las granjas puede realizarse mediante tanques o balsas. Para reducir las emisiones de olor es importante reducir la evaporación de gases desde la superficie y ubicar las balsas en función de los vientos dominantes y lejos de áreas residenciales. Se puede mantener el nivel de evaporación bajo si la agitación y la turbulencia del purín es mínima, favoreciendo la aparición de una costra superficial. Las emisiones derivadas de una superficie con turbulencia, comparadas con una superficie sin agitación, incrementan en un orden de magnitud de 10. Así, en sistemas abiertos el llenado del purín debe efectuarse desde la base y aportar agitación sólo antes de su aplicación para minimizar su heterogeneidad. Otra alternativa es reducir el área superficial de la zona de almacenamiento mediante balsas de menor diámetro y más profundas.

La técnica más efectiva para minimizar la tasa de emisión se logra cubriendo los sistemas de almacenamiento, aunque a veces esto conlleve problemas de manejo y costes. Las cubiertas pueden ser fijas, de tipo rígido o flexibles, o bien flotantes. Las coberturas nunca deben ser herméticas, salvo cuando se asocien a la producción de biogás, a fin de evitar la acumulación de gases tóxicos y el riesgo de explosión.

En el caso de las cubiertas fijas, la concentración de olor en *headspace* puede ser extremadamente elevada y, si al retirar la cubierta no se diluye adecuadamente, puede provocar molestias significativas a los receptores cercanos. Las cubiertas flotantes, como ventaja, no tienen *headspace*, sin embargo, no funcionan adecuadamente si no se logra minimizar las turbulencias en la superficie. Existen algunas configuraciones nuevas de cubiertas flotantes permanentes, por ejemplo una lona de plástico (PVC) reforzada de 1mm de espesor, que incorporan un sistema de extracción de emisiones.

Para disminuir la generación de olores durante el almacenamiento de deyecciones sólidas, como la gallinaza, ésta debe permanecer seca y en un granero o zona cubierta, con suelo impermeable y suficiente ventilación. Pueden construirse paredes (de madera, cemento o ladrillo) que actúen de pantallas contra el viento, localizando la apertura del almacén a sotavento de la dirección predominante del viento.

Aplicación de MTD durante la aplicación de estiércoles y purines al campo

Las emisiones olorosas derivadas de la aplicación agrícola de las deyecciones son uno de los principales motivos de molestias y quejas de las comunidades cercanas. Durante su aplicación los olores pueden detectarse a distancias de entre 1.000 y 3.000 metros del campo. Sin embargo, existen diversos factores que afectan este impacto durante y después de la aplicación, como el potencial de olor de las deyecciones (en especial si contienen algún otro tipo de residuo), la duración y método de almacenamiento y tratamiento previo, los equipos y métodos de aplicación, la dosis de aplicación y las condiciones meteorológicas en el momento de la aplicación.

La aplicación mediante un esparcidor en superficie convencional, con un sistema de plato difusor, produce unas pequeñas gotas que maximizan la liberación de compuestos olorosos. Cuanto más grandes sean las gotas, menores serán sus trayectorias y menor la liberación de olores en el momento de la aplicación, aunque los problemas pueden permanecer después. En este sentido, cuando existan receptores potenciales cerca, este tipo de técnicas de aplicación no se recomiendan.

Algunas de las técnicas de aplicación que permiten minimizar las emisiones de olor, con su correspondiente nivel de reducción en comparación con la utilización de un esparcidor en superficie convencional, son: sistema de mangueras que aplican directamente el purín sobre la superficie del terreno con un 55-60% de reducción de olor, sistema de discos que aplican el purín mediante una hendidura somera en el terreno con un 55-60% de reducción de olor, y la inyección del purín en el terreno, con un 85% de reducción de olores en inyecciones superficiales con surco cerrado (50-80 mm) y profundas (120-130 mm).

Plan de gestión de olores (PGO)

El PGO define las pautas de comportamiento a seguir para lograr una correcta gestión de olores. Como mínimo debería incluir los siguientes aspectos:

- Identificación del personal con funciones y responsabilidades para asegurar que el sistema de gestión de olores se establezca, implemente, mantenga y mejore.
- Identificación de los focos de olor y la cuantificación de su tasa de emisión.
- Enumeración de las medidas preventivas y/o correctoras, así como las buenas prácticas aplicadas para minimizar las emisiones de olor en cada foco previamente identificado.
- Descripción del mecanismo de monitorización que permita supervisar la eficacia y los parámetros críticos de cada elemento controlador de olor.
- Protocolo de emergencia que defina todas aquellas situaciones potenciales que puedan causar impacto por olores y la respuesta a adoptar si acontecen.
- Definición de todos los procesos de registro y manejo de los episodios y las quejas por olores. Especialmente debe definirse cómo se reciben, documentan y responden las quejas.

En este contexto, para poder demostrar la aplicación de las MTD, todas las prácticas y estrategias de reducción de olores deberían quedar reflejadas en el PGO.

Tecnologías finalistas de control de olores

La implementación de tecnologías finalistas de control de olores en el sector resulta generalmente dificultosa. Este hecho se debe a que sólo se pueden aplicar en alojamientos con sistema de ventilación forzada y a que los tratamientos, aunque son técnicamente factibles, no son económicamente rentables. Los costes adicionales que conlleva dicha aplicación deberían ser financiados, por ejemplo, mediante un mayor nivel de productividad y la mejora en la calidad de la carne (Lyngbye *et al.*, 2006). Asimismo, es necesario reducir los costes tanto de inversión como de mantenimiento de los equipos de tratamiento y mejorar el proceso de control y monitorización para garantizar una adecuada eficacia de eliminación de olores a largo plazo (Melse *et al.*, 2009).

Las tecnologías actualmente más utilizadas son químicas, como el lavado químico, o biológicas, como los biolavadores (*biotrickling filter*) o la biofiltración. En Holanda, más de 900 explotaciones aplican este tipo de tratamientos, depurando un total de 79 millones de $m^3 \cdot h^{-1}$. Actualmente se aprecia una tendencia creciente en el uso de estas tecnologías en el Norte de Europa, que coincide con el aumento de escala de las explotaciones para reducir los citados costes de tratamiento, y con la necesidad de cumplir las regulaciones medioambientales europeas de calidad del aire.

En los sistemas de lavado químico se pone en contacto el aire a depurar de los alojamientos con una solución ácida que generalmente circula a contracorriente, de manera que el amoníaco se transfiere a la fase acuosa. En este sistema se emplea principalmente ácido sulfúrico como líquido de lavado, aunque también puede utilizarse ácido clorhídrico. Parte de la solución lavadora puede ser recirculada mientras que el resto requerirá un tratamiento posterior. En el caso de la biofiltración, el aire a tratar es

distribuido uniformemente por la superficie de un lecho de relleno poroso, orgánico o inorgánico, en el que se desarrolla una biomasa microbiana capaz de degradar los contaminantes, que han sido previamente adsorbidos y absorbidos en el material filtrante. Los biolavadores tienen el mismo principio de funcionamiento que los biofiltros, con la diferencia que continuamente se recircula una fase acuosa sobre el relleno, y éste suele ser un material inerte. De esta manera, sobre el relleno también se desarrolla una biomasa microbiana adaptada a metabolizar los contaminantes solubles que han sido transferidos desde la fase gas a la líquida.

Numerosos estudios muestran eficacias de eliminación de amoníaco superiores al 90% y entre el 50-90% cuando se utilizan los lavadores ácidos y los biolavadores respectivamente para tratar las emisiones procedentes de los alojamientos de las explotaciones ganaderas (BREF, 2003; Hahne *et al.,* 2000; Melse *et al.,* 2005). Sin embargo, a nivel de olor las reducciones son más limitadas.

Las eficacias de eliminación de olores de un equipo de tratamiento de aire en una explotación ganadera diseñado para eliminar exclusivamente amoníaco suelen ser del orden del 30% para los lavadores químicos y del 45% para los biolavadores (Melse *et al.,* 2005). Este hecho se debe a que el olor procedente de las granjas es una mezcla compleja de muchos compuestos (Aarnink *et al.*, 2005) que no sólo incluye los que se eliminan con facilidad, como los solubles y fácilmente biodegradables en el caso del biolavado, y los compuestos alcalinos en el caso del lavado ácido.

La eficacia de eliminación de olores de estos equipos puede mejorarse ajustando el diseño y la estrategia operativa de las unidades de control, alcanzando así en ciertas ocasiones eficacias de hasta el 90-95%. Sin embargo, estas mejores implican mayores costes de inversión y mantenimiento por unidad de volumen de aire tratado.

Una mejora sería añadir más de una fase de tratamiento, de manera que cada una pretenda eliminar unos compuestos objetivo y a la vez aumente el tiempo de retención de los gases en el interior de los equipos de depuración. Este es el caso de uso de un biofiltro después de haber tratado previamente las emisiones mediante lavado químico. A pesar de que los biofiltros han sido ampliamente utilizados en explotaciones ganaderas (especialmente en Holanda), las altas concentraciones de amoníaco y las partículas de polvo pueden condicionar su efectividad a largo plazo. Con este pretratamiento se evitarían los problemas de acidificación y obturación del medio de relleno. Siguiendo el mismo enfoque, es posible añadir una segunda fase de lavado oxidante en lugar de la biofiltración, mediante por ejemplo peróxido de hidrógeno, ozono o radiación UV. Finalmente, otra alternativa aún en fase de investigación y que opera únicamente en algunas granjas, es un prototipo que combina los conceptos de lavado ácido, biolavado, cortinas de agua y biofiltración (Ogink *et al.,* 2008).

El rendimiento de eliminación de olores en el caso de los biolavadores puede mejorarse con un adecuado control y monitorización del proceso, por ejemplo evitando la acumulación de NH_3 y NO_2^- en el sistema, compuestos que pueden resultar tóxicos e inhibir la actividad microbiana.

En último lugar, aún es necesario más desarrollo en este campo para estudiar las principales causas de las bajas eficacias de eliminación de olores de los equipos de tratamiento y lograr una tecnología eficaz para tratar los olores de manera económicamente rentable para el sector. Una herramienta útil pueden ser los estudios que combinan los análisis olfatométricos con la identificación y cuantificación de los compuestos químicos responsables de los olores mediante la cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).

REFERENCIAS

Aarnink, A.J.A., Le P.D., Ogink, N.W.M., Becker P.M., Verstegen, M.W.A. (2005). Odor from animal production facilities: Its relationship to diet. *Nutr. Res. Rev*. 18(1): 3-30.

BREF. (2003). European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Intensive Rearing of Poultry and Pigs, IPPC, Julio, 2003

Clarkson, M. (1991). Odour emissions from broiler chickens en: Odour and ammonia emissions from livestock farming. Eds. Neilsen, Voorburg y L'Hermite, Elsevier Applied Science, Londres.

DMAH. (2005). Direcció General de Qualitat Ambiental. Esborrany de d'avantprojecte de llei contra la contaminació odorífera, Junio 2005. http://mediambient.gencat.net

Environment Agency. (2002). Technical Guidance note IPPC H4: Horizontal Guidance Notes for odour: Part 1 - Regulation and Permitting. Environment Agency.

Environment Agency. (2003). Technical Guidance Note IPPC SRG 6.02 (Farming). Integrated Pollution Prevention and Control. Odour Management at Intensive Livestock installations. Version 1.

Environment Agency. (2005). Technical Guidance Note IPPC SRG 6.02 (Farming). Integrated Pollution Prevention and Control. Odour Management at Intensive Livestock installations. Version 2.

European Commission. (2009). Kick-meeting for the review of the reference document on best available techniques for the intensive rearing of poultry and pigs. Seville, 29June-1July, 2009.

Environmental Protection Agency. (2001). Odour impacts and odour emission control measures for intensive agriculture, environmental research R&D report series No 14.

Environmental Protection Agency. (2008). Interim Environmental Assessment Guides for Planners. Cattle feedlots. South Australia. http://www.planning.sa.gov.au/

Hahne, J., Asendorf, W., Vorlop, K. D. (2000). Abluftreinigung - eine realistische Maßnahme zur Reduzierung von Ammoniakund Geruchsemissionen? (Waste gas cleaning - A realistic measure for reduction of ammonia and odor emission?). En: Bewertung von Geruchsbelastungen aus der Landwirtschaft, KTBL Sonderveröffentlichung, 031: 105-114.

Lyngbye ,M., Hansen, M.J., Iris, A.L., Jensen ,T.L., Sørensen, G. (2006). 1000 Olfactometry Analyses and 100 TD-GC/MS Analyses to Evaluate Methods for Reducing Odour from Finishing Units in Denmark.

The National Committee for Pig Production, DANISH BACON & MEAT COUNCIL. Denmark Workshop on Agricultural Air Quality, Copenhagen, Junio 2006. pp. 138-152.

Melse, R.W., Ogink, N.W.M. (2005). Air scrubbing techniques for ammonia and odor reduction at livestock operations: Review of on-farm research in the Netherlands. *American Society of Agricultural Engineers,* 48(6): 2303-13.

Melse, R.W., Ogink, N.W.M, Rulkens, W.H. (2009). Air Treatment Techniques for Abatement of Emissions from Intensive Livestock Production. *The Open Agriculture Journal,* 3: 6-12

MWLAP. (2005). Odour management in British Columbia : review and recommendations, final report, Ministry of Water, Land and Air Protection (MWLAP), British Columbia. Canadà, Marzo 2005.

Ogink, N.W.M., Melse, R.W., Mosquera, J. (2008). Multi-pollutant and onestage scrubbers for removal of ammonia, odor, and particulate matter from animal house exhaust air. En: Proceedings of the 8th International Livestock Symposium (ILES VIII), Iguassu Falls, 31 Agosto – 4 Setiembre, 2008.

Peirson, S., Nicholson, R.J. (1995). Measurement of odour and ammonia emissions from livestock buildings. MAFF R&D Project WA0601, ADAS, March 1995.

Van Harreveld, A., Feliubadaló, J., Domingues, R., Pagans, E., Murguia, W., D'Abreton, P. (2009). Modelos gaussianos y modelos avanzados de dispersión de olores: validación a través del estudio de impacto por olores en el Ecoparc2 de Barcelona. *InfoEnviro*, 43: 87-92.

VDI3473 Part 1. 1994. Emission control - Livestock farming: Cattle – Odorants

VROM. Reglamento de Molestia por Olores y Ganadería, nº BWL/2006333382, Boletín oficial del Reino de los Países Bajos del 8 de Diciembre 2006, ISSN 0920 - 2064, La Haya, Países Bajos.

Benchmarking of water consumption and of the slurry production and composition - A field survey in commercial Portuguese pig farms

L. Ferreira*, E. Duarte, D. Figueiredo

Dpt. Agricultural and Environmental Chemistry, Superior Institute of Agronomy, TU Lisbon, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

* Autor de contacto: lferreira@isa.utl.pt

Abstract
The intensive livestock sectors, such as pig facilities above a given threshold size, requires the adoption of a General Binding Rules of good practice to manage their environmental effects A relevant aspect is the water management taking into account the animal water requirements and the global water consumption. A farm scale field study was setup to evaluate the water consumption and slurry production in six pig farms, two of growing-finishing and four of farrow-to-finish. The monitoring of the water consumption and slurry production associated to the different production stages was done during eighteen months. The influence of the different housing systems, feeding and drinking water devices in the water consumption and slurry production were also evaluated. Based on these results it was possible to establish water consumption and slurry production ratios per animal according to housing, drinking and feeding equipment systems. A potential of 50% reduction in water consumption was achieved.

Keywords
Water management; slurry production; housing; drinker; feeder.

INTRODUCTION

The intensification of pig production activity in recent years have had a correspondent evolution of the environmental constraints for this activity, leading to increase the pressure on water use as a resource (Ferreira *et al*., 2005). Being one of the most important and limiting production factors, efficient use of water becomes an obligation in order to minimize possible environmental impacts and for economical reasons. Despite the typical functions of water in a pig farm (drinking and washing), which are linked with the production of slurry, there are other water uses beyond the one that is directly consumed by animals at each stage of production. Hence if the resource is not well managed, the sustainability of the activity could be jeopardized, especially in countries facing water scarcity.

The aim of this benchmarking study was in one hand to identify clearly for the Portuguese pig sector, the influence of the livestock housing design and animal confinement in the water consumption and slurry production. On the other hand to establish realistic benchmarks for the water consumption by functions, slurry production and slurry characteristics taking in account the available commercial techniques for animal production.

MATERIALS AND METHODS

Regarding the main goals proposed, a field survey was set up in six commercial pig units. Two "growing-to-finishing" units and four "farrow-to-finishing" units, selected according to operational and business criteria among the Portuguese pig farm standards. The monitoring time was 18 months and within this period it was characterized and compared the water consumption (water ingested, wasted by the animal, washing of production cycle), slurry production, feed consumption and slurry composition, associated to all the different physiological phases in each system.

Since the pig units were commercial farms, it has developed for each one a specific survey protocol (Melse and Verdoes, 2005). Therefore it was possible to compare the influence of drinking (individual nipple drinker, vacuum trough flooding tube, drinking bowl) and feeding systems (dry feeders with nipple drinkers, dry feeders without nipple drinkers) and housing systems mainly concerning sows confinement (stalls, indoor group-penning).

RESULTS

Tables 1 and 2, presents the results obtained during the field study, respectively for gestating sows and for fatteners/growers, showing significant differences for consumption of water (drinking and washing) and slurry production.

Table 1. Gestating sows – water consumption and slurry production (L/animal.day^{-1}).

GESTATING SOWS		Housing system: Stalls (confinement)		Housing system: Indoor group-penning	
Drinking system		**G1 (a)**	**G2 (b)**	**G3 (b)**	**G4 (c)**
Animal consumption (1)	Drinking	17,58	16,34	23,99	9,65
	Washing	0,26	0,24	0,64	2,36
	Total	17,84	16,59	24,63	12,01
Slurry production		10,90	9,18	11,51	5,3

(1) – Water ingested + wasted by the animal + washing of production cycle.
(a) – Individual nipple drinker; **(b)** – Vacuum trough flooding tube; **(c)** – Drinking bowl.

Table 2. Grow/Finishing pigs - water consumption and slurry production (L/animal.day-1).

GROWER/FINISHER		Dry feeders with nipple drinkers			Dry feeders without nipple drinkers		
Drinking system		**GF1 (a)**	**GF2 (b)**	**GF3 (b)**	**GF4 (c)**	**GF5 (c)**	**GF6 (d)**
Animal consumption (1)	Drinking	6,88	5,40	5,97	13,52	19,51	6,14
	Washing	0,47	0,29	1,31	0,5	0,16	2,76
	Total	7,35	5,69	7,28	14,02	19,67	8,90
Slurry production		3,71	2,70	5,38	8,98	11,80	6,64

(1) – Water ingested + wasted by the animal + washing of production cycle.
(a) – Feed is moistened ; **(b)** – Feed is not moistened;
(c) – Individual nipple drinker; **(d)** – Drinking bowl.

Both systems G4 (Table 1) and GF6 (Table 2) were found on the same pig operation. It can be seen and it was observed during the field study, a significant different pattern regarding the water consumption for washing. This apparent wastage of water is very much related with human behaviour and housing architecture (extra outside corridors attached to the building were daily washed as a routine).

Results obtained from the field survey showed significant differences for consumption of water (drinking and washing), slurry production. Other authors in similar studies have reported this type of observations (Brumm and Gonyou, 2001; Li *et al.*, 2005).

CONCLUSIONS

Based on these data and observations, we conclude that for the pig sector and with regards to some production stages (gestation and fattening) there is a real potential for water consumption reduction and slurry production by 50%. These data allowed establishing benchmark ratios of water consumption to slurry production, per animal ($L \cdot animal^{-1} \cdot day^{-1}$), and it was found that the determining factors for these differences are directly related to the different systems of feeding, watering and housing in the existing production units.

Reducing wasted water, reduces the volume of slurry required to be applied in agriculture, thereby reducing application costs. The requirements for slurry storage capacity are reduced, thereby reducing construction cost and operation costs, associated with the pumping, transport or even energy valorization.

Proper management of water in the pig sector has to be based on a specific strategy for efficient use adapted to each farm already in operation. The adoption of new housing details, designed to reduce the consumption of water, water wise measures and more efficient equipments/devices are some of the issues that should be addressed in the future for the new generation of pig farms.

REFERENCES

Brumm, M.C., Gonyou, H. (2001). Effects of facility design of behavior and feed and water intake. In *Swine nutrition*, 2º Edition, A. J. Lewis & L. L. Shouthern (Eds.), EUA, 499-517.

Ferreira, L., Duarte, E., Elói, M., Faria, P. (2004). Uso da água em explorações suinícolas intensivas, no contexto da directiva PCIP – Implicações associadas à produção de chorumes. In *8ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Universidade Nova de Lisboa (Eds), Lisboa, Portugal, 1: 349-350.

Li, Y.Z., Chénard, L., Lemay, S.P., Gonyou H.W. (2005). Water intake and wastage at nipple drinkers by growing-finishing pigs. *Journal of Animal Science*, 83.

Melse, R. W. & Verdoes, N. (2005). Evaluation of four farm-scale Systems for the treatment of liquid pig manure. *Biosystems Engineering,* 92(1): 47-57.

Impactos del sector agrícola y de la producción ganadera. El rol del nitrógeno

Michele Laureni, August Bonmatí*

GIRO Centro Tecnológico. Rambla Pompeu Fabra, 1. 08100 - Mollet del Vallès. Barcelona.

* Autor de contacto: august.bonmati@giroct.irta.cat

Resumen
En este trabajo se analizan los aspectos más problemáticos relacionados con la creciente especialización del sector agrícola y de la producción ganadera, las consecuencias de la separación entre los sistemas ganaderos intensivos y los cultivos, y los impactos sobre el medio ambiente y la salud humana. Respondiendo al renovado interés de la comunidad científica y de la sociedad en general, se discuten las emisiones de compuestos nitrogenados y del rol del nitrógeno en el ciclo agrícola de los nutrientes, con especial atención a las prácticas de fertilización y de gestión de las deyecciones ganaderas. Se presentan los datos de las emisiones actuales y sus estimaciones futuras, así como las diferentes tecnologías para la recuperación del nitrógeno en los sistemas agropecuarios. El trabajo presenta una visión general del problema y de sus posibles soluciones tecnológicas, en previsión a las futuras restricciones normativas sobre todo en términos de la gestión de nutrientes, siendo la ganadería intensiva uno de los sectores que ofrecen un mayor espectro de oportunidades de gestión para reducir las emisiones.

Palabras clave
Nitrógeno; Control emisiones agricultura; Deyecciones ganaderas; Fertilización; Recuperación nutrientes.

INTRODUCCIÓN

El sector agrícola se ha intensificado en las últimas décadas en respuesta a las crecientes necesidades de alimentación de la población mundial y actualmente emplea alrededor de 1,1 mil millones de personas (Hurst *et al.*, 2005). Las Naciones Unidas estiman que la población mundial se situará alrededor de 8,3 mil millones de personas en el 2030 (UN, 2008), con un aumento del 50% del consumo global de alimentos (en kcal) respeto al 1998, y un incremento en la producción de carne del 160% respeto al 1995 (Eickhout *et al.*, 2006). Consecuencias directas de la creciente demanda de alimentos serán la expansión de las tierras de cultivos, se estima un incremento entre 1494 y 1609 Mha en el mismo intervalo de tiempo y un aumento en las aportaciones de nitrógeno del 30%, derivadas, en parte, de las crecientes necesidades de alimentación animal (Eickhout *et al.*, 2006).

Los fertilizantes nitrogenados de síntesis son la fuente principal de N de los cultivos, representando más del 80% del consumo total de N (EU, 2006), con un valor para el año 2005 de 90,7 Mt, y se prevé para el 2030 un consumo de 137,4 Mt (Tenkorang *et al.*, 2009). Por otra parte las deyecciones ganaderas, importante fuente potencial de N, en el año 2000 sumaban entre un 93 y 132 Tg de N (Beusen *et al.*, 2008). Por otro lado, la eficiencia en la utilización del nitrógeno por parte de los cultivos implantados se sitúa alrededor del 50%, como media global. El resto del nitrógeno se pierde a través de diferentes vías, volatilización, lixiviación y desnitrificación, principalmente como NH_3, N_2O, NO_3^-, derivándose múltiples impactos en el medio ambiente (Eickhout *et al.*, 2006). A su vez, cuando los cultivos se utilizan para alimentación animal, las eficiencias se reducen aún mas, con conversiones de N a proteínas del 35-40% para la producción de leche y del 15-30% para la carne de vacuno (Smil, 2002). Esto se traduce en que la mayor parte del nitrógeno ingerido por el ganado se transfiere a las deyecciones ganaderas, que a su vez, si no se gestionan correctamente, también provocan la emisión de grandes cantidades de nitrógeno (Figura 1).

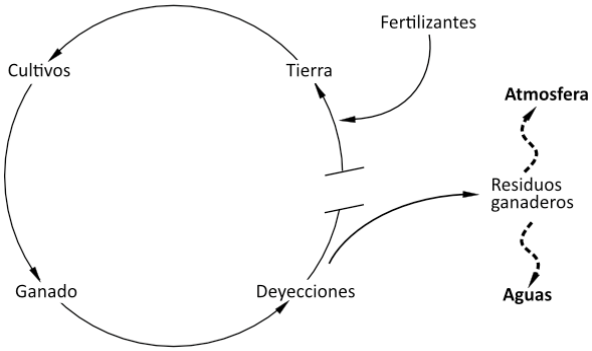


Figura 1. Separación entre los sistemas ganaderos intensivos y los cultivos. Residuos ganaderos y fertilización como potenciales fuentes de impactos (modif. Karlen *et al.*, 2002).

En este sentido, la Unión Europea ya hace tiempo que ha promulgado diversas Directivas y Reglamentos para tratar de controlar la problemática relacionada con el nitrógeno. La Directiva 91/676/EEC sobre la protección de las aguas a la contaminación por nitratos de origen agrícola, fue el punto de partida para el desarrollo de una gran cantidad de normativa que regula la gestión de las deyecciones ganaderas. La Directiva 2001/81/CE sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, está teniendo consecuencias importantes sobre el sector agropecuario, ya que fija, entre otros, las emisiones máximas de NH_3. Para el caso de España el valor se sitúa en 353 Gg. Asimismo, la política mundial y europea contra el cambio climático, también tendrá fuertes implicaciones en el sector agropecuario, ya que es uno de los sectores al que se le atribuyen un porcentaje más elevado de emisiones de gases de efecto invernadero.

A la luz de estas consideraciones, en el presente trabajo se discuten los impactos asociados a las aportaciones de nitrógeno al sector agrícola, en términos de emisiones de gases a efecto invernadero y de las potenciales contaminaciones de las aguas y del aire por compuestos nitrogenados. En este contexto, asimismo se presentan las diferentes alternativas tecnológicas para recuperar el nitrógeno en exceso de las deyecciones ganaderas.

DINÁMICA DEL NIRÓGENO EN EL SECTOR AGRÍCOLA

El sector agrícola representa el 10-12% de las emisiones globales de gases a efecto invernadero (GHGs), estimadas en 49,0 $GtCO_2$-eq por el año 2004, contribuyendo al 47 y 58% de las emisiones de CH_4 y N_2O, respectivamente (Smith *et al.*, 2007). A nivel europeo (UE-27) las emisiones de GHGs en el 2005 se calculan en 5,16 $GtCO_2$-eq con una contribución directa del sector agrícola del 9,2%, excluyendo los cambios de uso de suelo (UNFCCC, 2008). En UE-27, el 66,3% de las emisiones de N_2O son debidas a las actividades agrícolas, con el 88,0 y 11,8% de las emisiones de los suelos (fertilización, pastos, etc.) y de las gestión de las deyecciones, respectivamente (UNFCCC, 2008). Se prevé que las emisiones de N_2O a nivel global crecerán entre un 35 y un 60% en el 2030 (Smith *et al.*, 2007). Además de su potencial efecto invernadero, casi 300 veces más que la del CO_2, el N_2O contribuye a la destrucción del O_3 estratosférico (Hui *et al.*, 2003).

De las emisiones globales de NH_3 casi el 70% se debe a las actividades agrícolas, correspondiendo a unos 27-38 Tg de N por año en el 2000. Entre un 29 y un 41% derivan del uso de fertilizantes, mientras que un 59-71% es debido a la producción ganadera (Beusen *et al.*, 2008). Se estima que las emisiones de NH_3 en el 2030 se situaran entorno 44,0 Tg de N por año (Eickhout *et al.*, 2006). El amoniaco que se emite se puede depositar en zonas cercanas a la fuente, se estima en un 20-40%, o reaccionar con las

especies acidas presentes en el atmosfera (H_2SO_4, HNO_3, HCl), formando parte de aerosoles y partículas secundarias. Éstas, a su vez, se pueden transportar a distancias mayores con los problemas de salud asociados (Kelly *et al.*, 2005). En el 2000, las emisiones de NH_3 españolas procedentes de la agricultura se estimaron en 276 Gg de N, casi el 10% de UE-27 (Oenema *et al.*, 2009).

Los nitratos (NO_3^-), formas más comunes de contaminación de nitrógeno en aguas, derivan de las prácticas de fertilización y de la aplicación agrícola de residuos orgánicos, principalmente deyecciones ganaderas (Galloway *et al.*, 2003). Un exceso en la concentración de nitratos en el agua produce eutrofización, crecimiento incontrolado de algas, anoxia y puede ser toxico para distintas especies acuáticas. Asimismo se han descrito efectos importantes sobre la salud humana, como son la metahemoglobinemia y el cáncer (Di *et al.*, 2002). Aunque varíen mucho en función de diferentes factores ambientales, se estima que en 1995 globalmente las pérdidas de N por lixiviación de NO_3^- fueron 28,5 Tg N/año y se calcula que se incrementaran hasta 35,3 TgN/año en el 2030 (Eickhout *et al.*, 2006). A nivel europeo (UE-27) en el 2000 las pérdidas de N en forma de NO_3^- se situaban en un valor de 2782 Gg de N, y en España 205 Gg de N (Oenema *et al.*, 2009).

El control de las pérdidas de N en la fertilización de los cultivos requiere la implantación de buenas prácticas agrarias y el uso de las mejores técnicas disponibles en la aplicación de las deyecciones ganaderas como en su gestión y tratamiento (Bonmatí *et al.*, 2008). Teniendo en cuenta los altos consumos energéticos asociados a la producción de fertilizantes, las soluciones que permitan la recuperación y reutilización del nitrógeno y así avanzar hacia un escenario en el que se cierren los ciclos de nutrientes, se deberían priorizar frente a tratamientos de eliminación como puede ser la nitrificación-desnitrificación.

A continuación se presentan las tecnologías de recuperación de nitrógeno a partir de las deyecciones ganaderas, discutiendo sus aspectos críticos, considerando los avances recientes y con un enfoque particular a las potenciales vías de valorización de los productos recuperados. Específicamente, las tecnologías que se presentan son 1) la precipitación química (estruvita), 2) stripping/absorción, 3) filtración y concentración con membranas y 4) cultivos acuáticos (algas).

PRECIPITACIÓN QUÍMICA (ESTRUVITA)

Bajo condiciones controladas, el NH_4^+, el PO_4^{3-} y el Mg^{2+} pueden ser recuperados y concentrados en forma de fosfato amónico magnésico exahidratado ($MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$), comúnmente denominado estruvita, según la reacción (1) (Le Corre *et al.*, 2005). La estruvita se presenta como un sólido cristalino de baja solubilidad que puede ser utilizado directamente como fertilizante de liberación lenta (Yetilmezsoy *et al.*, 2009), como materia prima para varios procesos industriales, producción de fertilizantes, cementos y materiales ignífugo (Schuiling *et al.*, 1999) y, potencialmente, como fuente de fósforo para cosméticos y detergentes (Gaterell *et al.*, 2000).

$$Mg_2^+ + NH_4^+ + H_nPO_4^{n-3} + 6H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O \downarrow + nH^+ \quad (1)$$

El proceso está controlado por las relaciones molares de amonio, fosfato y magnesio, por el pH (establece su especiación en solución), así como por la temperatura y el grado de saturación. La reacción se produce cuanto las concentraciones de NH_4^+, PO_4^{3-} and Mg^{2+} exceden al producto de solubilidad (pK_{sp}) de la estruvita, que se ha establecido en un rango de 12.36-13.26 (Doyle *et al.*, 2002). La solubilidad de la estruvita es prácticamente nula a un pH superior a 8, (habitualmente se opera a pH= 9-10,7), y a temperaturas inferiores a los 50ºC (15-30ºC) (Doyle *et al.*, 2002). La

presencia de Ca^{2+} y de K^{+} interfiere en el proceso de cristalización (Le Corre *et al.*, 2005) así como concentraciones de sólidos superiores a 1000 mg/L (Schuiling *et al.*, 1999).

La mayoría de los residuos ganaderos, y orgánicos en general, contienen un exceso (estequiométrico) de NH_4^{+}, con respeto a PO_4^{3-} y Mg^{2}. Por esta razón, si el objetivo es la recuperación del amonio, en general, se requieren aportes externos de fósforo, generalmente añadidos en forma de Na_2HPO_4, KH_2PO_4 o H_3PO_4, y Mg, comúnmente en forma de $Mg(OH)_2$, MgO, $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ o $MgSO_4{\cdot}7H_2O$ (Perera *et al.*, 2009; Yetilmezsoy *et al.*, 2009; Uludag-Demirer *et al.*, 2008). Además, aunque la reacción se produce en proporciones molares unitarias entre amonio, fosfato y magnesio, habitualmente se trabaja con excesos de PO_4^{3-} y Mg^{2+} con respeto al amonio presente; raramente se trabaja con excesos superiores al 1,5 debido a los costes asociados (Perera *et al.*, 2009; Yetilmezsoy *et al.*, 2009). Al mismo tiempo, el pH y su regulación representan la principal variable de control del proceso, así como otro coste de operación. Habitualmente el pH se regula (incrementa) mediante la adición de una base fuerte como puede ser la sosa (NaOH) o en algún caso MgO o $Mg(OH)_2$ que además de incrementar el pH aportan el Mg necesario (Karakashev *et al.*, 2008; Uludag-Demirer *et al.*, 2008). Alternativamente mediante la aireación del residuo (volatilización del CO_2) es posible subir el pH hasta valores suficientes para que se produzca la reacción (Battistoni *et al.*, 1997; Kalyuzhnyi *et al.*, 2002).

El proceso de cristalización se ha aplicado a diferentes tipos de residuos con eficiencias superiores al 90%, en lixiviados de vertedero (Li *et al.*, 1999), efluentes agro-industriales (Altinbas *et al.*, 2002), orina (Ronteltap *et al.*, 2007), aguas residuales y sobrenadantes de fangos (Pastor *et al.*, 2010; Gaterell *et al.*, 2000). En el campo de los residuos ganaderos, el proceso se ha aplicado únicamente a escala piloto, con eficiencias elevadas, a estiércol vacuno (Uludag-Demirer *et al.*, 2008; Schuiling *et al.*, 1999), gallinazas (Yetilmezsoy *et al*., 2009) y purín de cerdo (Suzuki *et al.*, 2007). Principalmente en el campo de las aguas residuales, la recuperación de estruvita está implementada a escala industrial con distintas configuraciones de reactores, la mayoría de los cuales están patentados. Los diseños más comunes son un reactor de mezcla completa seguido de un sedimentador y los reactores de lecho fluidizado (Gaterell *et al.*, 2000, Kalyuzhnyi *et al.*, 2002; Suzuki *et al.*, 2007). Las referencias sobre los costes de producción de estruvita varían entre los 140 y los 460$, frente a precios de venta entre los 9 y los 1885$, en función del uso y de la pureza (Doyle *et al.*, 2002). Por kg de $N\text{-}NH_4^{+}$ recuperado Di Iaconi *et al.*, 2010 estima los costes de los reactivos químicos utilizados en 9.6 € (Di Iaconi *et al.*, 2010).

STRIPPING/ABSORCIÓN

El proceso fisicoquímico de *stripping* se basa en la especiación del amonio en fase liquida y su volatilización mediante una corriente gaseosa. El amonio presente en la fase liquida a tratar es arrastrado por un flujo gaseoso (aire o vapor), según un fenómeno de intercambio superficial, y puede ser recuperado por *absorción* en fase liquida o por condensación. La salida principal del producto obtenido, sea en forma de sales de amonio o amonio disuelto en solución, es la fertilización (Bonmatí and Flotats, 2003; Sagberg *et al.*, 2000, 2006).

El pH es el factor que más influye en la eficiencia del proceso, ya que determina la fracción relativa entre ión amonio y el amoniaco en fase líquida. Por esta razón, se suele trabajar con pH superiores a 8.5, hasta 11.5. Diferentes reactivos se han utilizado para controlar el pH del sistema, desde la cal (Liao *et al.*, 1995), hasta el NaOH (Siegrist *et al.*, 2005), pasando por el $Ca(OH)_2$ (Quan *et al.*, 2010), aunque haya sido demostrado la posibilidad de trabajar sin ajustar de pH. En concreto, con residuos digeridos anaeróbicamente, el arrastre de la CO_2 disuelto conjuntamente con el NH_3, resulta en un aumento del pH como observaron Bonmatí and Flotats (2003) y Zeng *et al.* (2006); hecho que permite trabajar sin

modificación de pH. Sin embargo, cuando se tratan residuos frescos, el pH tiende a bajar, debido a las altas concentraciones de ácidos grasos volátiles y el menor poder tampón (Bonmatí and Flotats, 2003; GangagniRao *et al.*, 2008). La temperatura también afecta la distribución relativa entre amoniaco y el ión amonio, desplazando el equilibrio hacia el amoníaco contra mayor es la temperatura. En función de la temperatura el proceso de stripping se clasifica como stripping con aire o con vapor, cuando la temperatura es superior a los 90ºC. Para trabajar con vapor es aconsejable utilizar el calor residual de por ejemplo motores de cogeneración. Con vapor hay también la ventaja de que el amonio se puede recuperar directamente por condensación en forma de NH_4OH (Siegrist *et al.*, 2005).

La tipología de reactor más utilizada es la columna con material de relleno para aumentar la área de intercambio, en la cual el liquido y el gas circulan en contracorriente (el liquido en sentido descendiente y el gas ascendente) (Liao *et al.*, 1995; Siegrist *et al.*, 2005; Zeng *et al.*, 2006; GangagniRao *et al.*, 2008) o sin relleno (Bonmatí and Flotats, 2003). En la mayoría de los estudios en planta piloto, el proceso se realiza con recirculación del liquido tratado, (Lei *et al.*, 2007; Abouelenien *et al.*, 2009), mientras que a escala industrial el proceso suele ser continuo. Casi siempre se requiere una fase de pretratamiento con filtración y centrifugación, para reducir los sólidos presentes y evitar posibles problemas de obturaciones cuando se usa columnas con relleno. La forma más común de recuperar al amonio es su absorción en una solución acida de H_2SO_4 o HNO_3 y su posterior cristalización en forma de $(NH_4)_2SO_4$ (Bonmatí and Flotats, 2003; Lei *et al.*, 2007) y NH_4NO_3 (Sagberg *et al.*, 2000) para uso como fertilizante. Otras alternativas posibles son su absorción en acido acético (Abouelenien *et al.*, 2009) y la precipitación simultanea al proceso de stripping en forma de $CaNH_4PO_4{\cdot}4H_2O$ (Quan *et al.*, 2010). La recuperación de sales de amonio se ha visto afectada por excesiva contaminación de materia orgánica en el caso de aplicación del proceso de stripping a purines de cerdo que no hayan sido digeridos anaeróbicamente (Bonmatí and Flotats, 2003).

La eliminación/recuperación del nitrógeno amoniacal mediante el proceso de stripping se ha aplicado con éxito (eficiencias superiores al 90%), tanto a escala piloto como industrial, en el tratamiento de residuos precedentes de diferentes procesos como los lixiviados de vertedero (Cheung *et al.*, 1997), sobrenadantes de fangos digeridos (Sagberg *et al.*, 2000), plantas de producción de fertilizantes (Li *et al.*, 2008), aguas industriales (Sarocco *et al.*, 1994), reducción de olores en fangos digeridos (Winter *et al.*, 2004), lixiviados de plantas de compostaje (Wang *et al.*, 2010) y aguas de mataderos (Siegrist *et al.*, 2005). En el campo de los residuos ganaderos el proceso se ha aplicado principalmente a escala piloto, también con eficiencias muy elevadas, a gallinazas (GangagniRao *et al.*, 2008, Abouelenien *et al.*, 2009), purín de cerdo (Bonmatí and Flotats, 2003; Quan *et al.*, 2010; Lei *et al.*, 2007) y estiércol vacuno (Zeng *et al.*, 2006). Por otro lado, se han encontrado muy pocas referencias relativas al proceso de recuperación del amonio transferido a la fase gaseosa, a los costes asociados y los consumos energéticos del proceso global. Wang *et al.*, 2010, estima los costes de operación cuando trata lixiviados del proceso de compostaje (2800-13000mg/L N-NH_4^+) y eficiencias del 98%, en 1.6-3,7 €/kg de N recuperado, y Collivignarelli *et al.* (1998), también trabajando con lixiviados de vertedero, estimaron los costes de inversión y de operación en 4-4,5 €/kg de N recuperado.

FILTRACIÓN Y CONCENTRACIÓN CON MEMBRANAS

Las tecnologías de separación y concentración están ampliamente difundidas en el campo de las deyecciones ganaderas, ya que representan una solución de gestión económica y simple. Mediante este proceso se genera una fracción líquida, que puede ser utilizada como fertilizante líquido o aguas de limpieza (flushing), y una fracción sólida más concentrada, que puede ser compostada, digerida anaeróbicamente, directamente valorizada como fertilizante o incluso valorizada energéticamente (Moller *et al.*, 2000; Joergensen *et al.*, 2009). La separación de los compuestos particulados y

insolubles, como fósforo y metales pesados, se puede realizar mediante una simple sedimentación, con adición o no de floculante, o con sistemas más intensivos como la filtración o la centrifugación. Sin embargo, no actúan de manera eficaz sobre los compuestos disueltos, como es el caso del nitrógeno amoniacal, sobre todo en residuos digeridos anaeróbicamente (Burton *et al.*, 2007). El uso de membranas de microfiltración (0.1-5 μm) y ultrafiltración (0.001-0.05 μm), operadas con presiones entre 20 y 275 kPa y flujos de 10-80 L/(m^2·h), tampoco se han demostrado efectivas para concentrar el amonio (Fugere *et al.*, 2005; Masse *et al.*, 2007).

Únicamente las tecnologías de separación intensivas, como la osmosis inversa (OI) y la electrodiálisis (ED), son capaces de retener de forma eficiente el nitrógeno (Pieters *et al.*, 1999; Mondor *et al.*, 2009; Masse *et al.*, 2007). Las experiencias con purines de cerdo (Pieters *et al.*, 1999; Mondor *et al.*, 2009) y, en algún caso, con estiércol de vaca (Thorneby *et al.*, 1999), son muy reciente y principalmente se han realizado a escala laboratorio o a nivel piloto industrial. Con respeto a la osmosis inversa, se requieren presiones elevadas de hasta los 5.7 MPa (Pieters *et al.*, 1999) y son posibles flujos de 65 L/(m^2·h) (Bilstad *et al.*, 1992). Se han descrito retenciones de amonio superiores al 98% con recuperaciones de permeado del 80% acidificando previamente el residuo (Masse *et al.*, 2008), y se han alcanzado concentraciones de 16 g/L de nitrógeno en el concentrado. Resultados similares se han descrito para el caso de la electrodiálisis (Mondor *et al.*, 2009). La OI y la ED no se pueden aplicar directamente a los residuos y requieren pre-tratamientos intensivos de separación para eliminar los sólidos presentes. No obstante, se han descrito importantes problemas de *fouling* y obturaciones por materia orgánica y carbonatos, con consecuentes pérdidas de eficiencia, (Mondor *et al.*, 2009; Thorneby *et al.*, 1999).

Las referencias sobre los costes de los tratamientos de osmosis inversa son pocas, mientras que no se han encontrado referencias para la electrodiálisis. Pieters *et al.* (1999) estimó, por una granja de 1100 cerdos, en 4 €/kg de N los costes de inversión, mantenimiento y consumo energético de un tratamiento de osmosis inversa, con pretratamientos de sedimentación natural, tamizado y microfiltración. Por otro lado, en una planta piloto que trata purín de cerdo, según un proceso patentado de floculación, filtración y osmosis inversa, se reportaron costes estimados de 10,4 €/kg de N (Masse *et al.*, 2007).

CULTIVOS ACUÁTICOS (ALGAS)

Los cultivos acuáticos han sido utilizados durante muchas décadas para el tratamiento final de las aguas residuales, domesticas y industriales, así como de las deyecciones ganaderas (Barlow *et al.*, 1975; Cheung *et al.*, 1981; Adey *et al.*, 1996). Estas soluciones se han demostrado eficaces para la eliminación de la DBO, los nutrientes (N y P), los metales pesados, y diferentes contaminantes persistentes (Muñoz *et al.*, 2006). El tratamiento se basa en la absorción y adsorción, por parte de la biomasa (algas), de los compuestos que se quieren eliminar, y posteriormente con la recogida de la biomasa, se eliminan del sistema. En ausencia de compuestos tóxicos, la biomasa puede ser aprovechada como producto para diferentes usos: fertilizantes y abonos (Mulbry *et al.*, 2005), pienso o aditivo para comida animal (Jianbo *et al.*, 2008; Wilkie *et al.*, 2002) y materia prima para la producción de bio-combustibles, o extracción de aceites (Mulbry *et al.*, 2009; Johnson *et al.*, 2010).

La eficiencia y la viabilidad del proceso dependen principalmente de la tasa de crecimiento de la biomasa y del método de recogida y post-tratamiento de la misma. Le capacidad de la biomasa de concentrar los nutrientes es función de múltiples factores ambientales, pH, temperatura, intensidad y ciclos de luz (Muñoz *et al.*, 2006), del diseño, del flujo del agua a tratar (Grobbelaar *et al.*, 2000), del caudal y la concentración de nutrientes alimentados (Kebede-Westhead *et al.*, 2006). Tal como se ha indicado, la viabilidad económica y la implementación del proceso están fuertemente influenciadas por los costes de recogida de la biomasa (Grima *et al.*, 2003) y de su deshidratación (Pizarro *et al.*, 2006).

Existen diferentes soluciones técnicas, implementadas a escala piloto e industrial, para la eliminación de los nutrientes y en particular del nitrógeno, como los wetlands (Poach *et al.*, 2003, Lee *et al.*, 2009), las lagunas intensivas de algas (de Godos *et al.*, 2009; Craggs *et al.*, 2003), el uso de lentejas de agua (Cheng *et al.*, 2002) y de jacintos de agua (Costa *et al.*, 2003; Jianbo *et al.*, 2008) y los scrubbers de algas (ATS) (Adey *et al.*, 1996; Mulbry *et al.*, 2005; Pizarro *et al.*, 2006). La mayoría de los trabajos se han desarrollado como tratamientos de eliminación de materia orgánica y nutrientes, más que para la posible recuperación de nitrógeno. En el campo de las deyecciones ganaderas se ha trabajado principalmente con purines de cerdo (Kebede-Westhead *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2002) y estiércol bovino (Johnson *et al.*, 2010; Mulbry *et al.*, 2005), con eficiencias muy variables que pueden, de todos modos, superar el 90%.

Una alternativa para reducir estos costes, y las complejas operaciones de centrifugación, filtración o floculación (Grima *et al.*, 2003), es el uso de reactores con biomasa adherida (algas), sobre suportes rígidos, los denominados scrubbers de algas (ATS) (Adey *et al.*, 1996; Olguin *et al.*, 2003). En sistemas pilotos de algas adheridas, tratando estiércol bovino digerido o no, se han obtenido producciones diarias de biomasa de 25 g/m^2 de materia seca (Mulbry *et al.*, 2008); y factores de concentración, en términos de nitrógeno, alrededor de 45 al trabajar con estiércol vacuno (Wilkie *et al.*, 2002). Se han estimado los costes de producción por kg de nitrógeno recuperado en 8,7$ en un ATS, de 11 hectáreas, alimentado con 2.5 g/m^2 de nitrógeno diarios con estiércol vacuno (Pizarro *et al.*, 2006). Los autores estimaron la posibilidad de bajar el precio a 6,20$ si se implementara la digestión anaerobia y se utilizara el biogás para secar la biomasa.

CONCLUSIONES

Las crecientes necesidades alimentarias de la población mundial implican un crecimiento de la producción agrícola, una mayor dependencia del aporte externo de nitrógeno, así como la intensificación de los problemas relacionados con la gestión del exceso de deyecciones ganaderas y nutrientes que no puedan ser aplicados directamente al suelo. Como consecuencia directa, los impactos del sector agrícola y ganadero sobre el medio ambiente cada vez son mayores.

Por estas razones, el interés del sector y, sobre todo, de la investigación se está focalizando en las tecnologías de tratamiento y valorización de los residuos generados hacia 1) el aumento de la eficiencia en el uso del nitrógeno en la agricultura y la ganadería, 2) la reutilización del nitrógeno en los mismos ecosistemas agrícolas y, 3) donde esto no sea posible, el tratamiento de las deyecciones para recuperar y redistribuir el nitrógeno a zonas con poca disponibilidad.

Los datos presentados dibujan un contexto donde estas tecnologías están desarrolladas a escala industrial, principalmente en el tratamiento de aguas residuales, mientras que en el sector de la gestión de las deyecciones ganaderas la investigación está todavía a nivel laboratorio o piloto. Este hecho no permite una evaluación comparativa, en términos de eficiencias, emisiones y costes de las diferentes soluciones por falta de datos a escala industrial.

Emerge claramente la necesidad de estudios de análisis de ciclo de vida de las tecnologías presentadas como base para su implementación a escala industrial. Este análisis deberá incluir la evaluación del valor potencial de los productos recuperados y, sobre todo, de los potenciales mercados. Por último, las normativas y futuras restricciones del sector, como los eventuales incentivos económicos, jugarán un papel fundamental en la valorización de los residuos ganaderos, y del nitrógeno en particular.

REFERENCIAS

Abouelenien, F., Kitamura, Y., Nishio, N., Nakashimada, Y. (2009). Dry anaerobic ammonia-methane production from chicken manure. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 82(4): 757-764.

Adey, W.H., Luckett, C., Smith, M. (1996). Purification of industrially contaminated groundwaters using controlled ecosystems. *Ecological Engineering*. 7(3): 191-212.

Altinbas, M., Ozturk, I., Aydin, A.F. (2002). Ammonia recovery from high strength agro industry effluents. *Water Science and Technology*. 45(12): 189-196.

Barlow, E.W.R., Boersma, L., Phinney, H.K., Miner J.R. (1975). Algal growth in diluted pig waste. *Agriculture and Environment*. 2(4): 339-355.

Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F. (1997). Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research*. 31(11): 2925-2929.

Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Heuberger, P.S.C., Van Drecht, G., Van Der Hoek, K.W. (2008). Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmospheric Environment*. 42(24): 6067-6077.

Bilstad, T., Madland, M., Espedal, E., Hanssen, P.H. (1992). Membrane separation of raw and anaerobically digested pig manure. *Water Science and Technology*. 25(3): 117-120.

Bonmatí, A., Flotats, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*. 23(3): 261-272.

Bonmatí, A., Magrí, A. (2008). Las tecnologías aplicables en el tratamiento de los purines: un elemento clave para mejorar la gestión. En Informe para la mejora de la gestión de los purines en Catalunya. CADS. Consell Assessor Desenvolupament Sostenible. Generalitat de Catalunya. 140-163. ISBN: 978-84-393-7712-2

Burton, C.H. (2007). The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure. *Livestock Science*. 112(3): 208-216.

Cheng, J., Bergmann, B.A., Classen, J.J., Stomp, A.M., Howard, J.W. (2002). Nutrient recovery from swine lagoon water by Spirodela punctata. *Bioresource Technology*. 81(1): 81-85.

Cheung, Y.H., Wong, M.H. (1981). Properties of animal manures and sewage sludges and their utilisation for algal growth. *Agricultural Wastes*. 3(2): 109-122.

Cheung, K. C., Chu, L.M., Wong, M.H. (1997). Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air, and Soil Pollution*. 94(1-2): 209-220.

Collivignarelli, C., Bertanza, G., Baldi, M., Avezzù, F. (1998). Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modelling and optimization. *Waste Management and Research*. 16(5): 455–466.

Costa, R.H.R., Hoffmann, D.M., Belli, F.P.; Zanotelli, C.T., Perdomo C.C., Rafikov M. (2003). Optimization of the treatment of piggery wastes in water hyacinth ponds. *Water Science and Technology*. 48(2): 283-289.

Craggs, R.J., Tanner, C.C., Sukias, J.P.S., Davies-Colley, R.J. (2003). Dairy farm wastewater treatment by an advanced pond system. *Water Science and Technology*. 48(2): 291-297.

de Godos, I., Blanco, S., Garcia-Encina, P.A., Becares, E., Munoz, R. (2009). Long-term operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewaters at high loading rates. *Bioresource Technology*. 100(19): 4332-4339.

Di, H.J., Cameron, K.C. (2002). Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 64(3): 237-256.

Di Iaconi, C., Pagano, M., Ramadori, R., Lopez, A. (2010). Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresource Technology*. 101(6): 1732-1736.

Doyle, J.D., Parsons, S.A. (2002). Struvite formation, control and recovery. Water Research. 36(16): 3925-3940.

Eickhout, B., Bouwman, A.F., van Zeijts, H. (2006). The role of nitrogen in world food production and environmental sustainability. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 116(1-2): 4-14.

EU (2006). IPPC Reference document BAT, Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilizers. http://eippcb.jrc.es/reference/

Fugère, R., Mameri, N., Gallot, J.E., Comeau, Y. (2005). Treatment of pig farm effluents by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 255(1-2): 225-231.

Gangagni Rao, A., Sasi Kanth Reddy, T., Surya Prakash, S., Vanajakshi, J., Joseph, J., Jetty, A., Rajashekhara Reddy, A., Sarma, P.N. (2008). Biomethanation of poultry litter leachate in UASB reactor coupled with ammonia stripper for enhancement of overall performance. *Bioresource Technology*. 99(18): 8679–8684.

Galloway, J. N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., Cosby, B. J. (2003). The Nitrogen Cascade. *BioScience*. 53(4): 341-356.

Gaterell, M.R., Gay, R., Wilson, R., Gochin, R.J., Lester, J.N. (2000). An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertiliser markets. *Environmental Technology*. 21(9): 1067-1084.

Grima, M.E., Belarbi, E.-H., Acién Fernández, F.G., Robles Medina, A., Chisti, Y. (2003). Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*. 20(7-8): 491-515.

Grobbelaar, J.U. (2000). Physiological and technological considerations for optimising mass algal cultures. *Journal of Applied Phycology*. 12(3-5): 201-206.

Hui, C.H., So, M.K., Lee, C.M., Chan, G.Y.S. (2003). Nitrous oxide flux from landfill leachate-sawdust nitrogenous compost. *Chemosphere*. 52(9): 1547-1551.

Hurst, R., Termine, P., Karl ,M. (2005). Agricultural Workers and their Contribution to Sustainable Agriculture and Rural Development. FAO-ILO-IUF. http://www.fao.org/

Jianbo, L.U., Zhihui, F.U., Zhaozheng, Y.I.N. (2008). Performance of a water hyacinth (Eichhornia crassipes) system in the treatment of wastewater from a duck farm and the effects of using water hyacinth as duck feed. *Journal of Environmental Sciences*. 20(5): 513-519.

Johnson, M.B., Wen, Z. (2010). Development of an attached microalgal growth system for biofuel production. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 85(3): 525-534.

Jorgensen, K., Jensen, L.S. (2009). Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresource Technology*. 100(12): 3088-3096.

Kalyuzhnyi, S., Sklyar, V., Epov, A., Arkhipchenko, I., Barboulina, I., Orlova, O., Klapwijk, A. (2002). Combined biological and physico-chemical treatment of filtered pig manure wastewater: Pilot investigations. *Water Science and Technology*. 45(12): 79-87.

Karakashev, D., Schmidt, J.E., Angelidaki, I. (2008). Innovative process scheme for removal of organic matter, phosphorus and nitrogen from pig manure. *Water Research*. 42(15): 4083-4090.

Karlen, D.L., Russel, J.R., Mallarino, A.P. (2002). A Systems Engineering Approach for Utilizing Animal Manure. In Animal Waste Utilization. Effective Use of Manure as a Soil Resource. Edited by J.L. Hatfield and B.A. Stewart, CRC Press LLC, ISBN 1-57504-068-9.

Kebede-Westhead, E., Pizarro, C., Mulbry, W.W. (2006). Treatment of swine manure effluent using freshwater algae: Production, nutrient recovery, and elemental composition of algal biomass at four effluent loading rates. *Journal of Applied Phycology*. 18(1): 41-46.

Kelly, V.R., Lovett, G.M., Weathers, K.C., Likens, G.E. (2005). Trends in atmospheric ammonium concentrations in relation to atmospheric sulfate and local agriculture. *Environmental Pollution*. 135(3): 363-369.

Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S. A. (2005). Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*. 283(3-4): 514-522.

Lee, C.-G., Fletcher, T.D., Sun, G. (2009). Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering in Life Sciences*. 9(1): 11-22.

Lei, X., Sugiura, N., Feng, C., Maekawa, T. (2007). Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials*. 145(3): 391-397.

Li, J.-m., Du, Y.-P., Dong, Z.-y., Zhao, X.-l. (2008). Air Stripping of High Concentration Ammonia Wastewater in Fertilizer Plant. 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. 2908-2910.

Li, X.Z., Zhao, Q.L., Hao, X.D. (1999). Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*. 19(6): 409-415.

Liao, P.H., Chen, A., Lo, K.V. (1995). Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology*. 54(1): 17-20.

Masse, L., Massé, D.I., Pellerin, Y. (2007). The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review. *Biosystems Engineering*. 98(4): 371-380.

Masse, L., Massé, D.I., Pellerin, Y. (2008). The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 325(2): 914-919.

Moller, H.B., Lund, I., Sommer, S.G. (2000). Solid-liquid separation of livestock slurry: Efficiency and cost. *Bioresource Technology*. 74(3): 223-229.

Mondor, M., Ippersiel, D., Lamarche, F., Masse, L. (2008). Fouling characterization of electrodialysis membranes used for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource Technology*. 100(2): 566-571.

Mulbry, W., Kondrad, S., Buyer, J., Luthria, D.L. (2009). Optimization of an Oil Extraction Process for Algae from the Treatment of Manure Effluent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 86(9): 909-915.

Mulbry, W., Westhead, E.K., Pizarro, C., Sikora, L. (2005). Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer. *Bioresource Technology*. 96(4): 451-458.

Muñoz, R., Guieysse, B. (2006). Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. *Water Research*. 40(15): 2799-2815.

Oenema, O., Witzke, H.P., Klimont, Z., Lesschen, J.P., Velthof, G.L. (2009). Integrated assessment of promising measures to decrease nitrogen losses from agriculture in EU-27. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 133(3-4): 280-288.

Olguín, E.J. (2003). Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes. *Biotechnology Advances*. 22(1-2): 81-91.

Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J., Seco, A. (2010). Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*. 101(1): 118-125.

Perera, P.W.A., Wu, W.-X., Chen, Y.-X., Han, Z.-Y. (2009). Struvite Recovery from Swine Waste Biogas Digester Effluent through a Stainless Steel Device under Constant pH Conditions. *Biomedical and Environmental Sciences*. 22(3): 201-209.

Pieters, J.G., Neukermans, G.G.J., Colanbeen, M.B.A. (1999). Farm-scale Membrane Filtration of Sow Slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research*. 73(4): 403-409.

Pizarro C., Mulbry W., Blersch, D., Kangas P. (2006). An economic assessment of algal turf scrubber technology for treatment of dairy manure effluent. *Ecological Engineering*. 26(4): 321-327.

Poach M.E., Hunt P.G., Vanotti M.B., Stone K.C., Matheny T.A., Johnson M.H., Sadler E.J. (2003). Improved nitrogen treatment by constructed wetlands receiving partially nitrified liquid swine manure. *Ecological Engineering*. 20(2): 183-197.

Quan, X., Ye C., Xiong, Y., Xiang, J., Wang, F. (2010). Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.083.

Ronteltap, M., Maurer, M., Gujer, W. (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research*. 41(9): 1859-1868.

Sagberg, P., Berg, K.G. (2000). Cost optimisation of nitrogen removal in a compact nitrogen and phosphorus WWTP. *Water Science and Technology*. 41(9): 147-154.

Sagberg, P., Ryrfors, P., Berg, K.G. (2006). 10 Years of Operation of an Integrated Nutrient Removal Treatment Plant: Ups and Downs. Part 2: Sludge and Side Stream Treatment. http://www.veas.nu/upload/file/english/10years.pdf

Saracco, G., Genon, G. (1994). High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes. *Journal of Hazardous Materials*. 37(1): 191-206.

Schuiling, R.D., Andrade, A. (1999). Recovery of struvite from calf manure. *Environmental Technology*. 20(7): 765-768.

Siegrist, H., Hunziker, W., Hofer, H. (2005). Anaerobic digestion of slaughterhouse waste with UF-membrane separation and recycling of permeate after free ammonia stripping. *Water Science and Technology*. 52(1-2): 531-536.

Smil, V. (2002). Nitrogen and Food Production: Proteins for Human Diets. *Ambio*. 31(2): 126-131.

Smith, P., Martino, D., Cai, Z., Gwary, D., Janzen, H., Kumar, P., McCarl, B., Ogle, S., O'Mara, F., Rice, C., Scholes, B., Sirotenko, O. (2007). Agriculture. In Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., Yasuda, T., Waki, M. (2007). Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bioresource Technology*. 98(8): 1573-1578.

Tenkorang, F., Lowenberg-DeBoer, J. (2009). Forecasting long-term global fertilizer demand. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 83(3): 233-247.

Thorneby, L., Persson, K., Tragardh, G. (1999). Treatment of Liquid Effluents from Dairy Cattle and Pigs using Reverse Osmosis. *Biosystems Engineering*. 73(2): 159.

Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Frear, C., Chen, S. (2008). Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal. *Journal of Environmental Management*. 86(1): 193-200.

UN (2008). Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat, World Population Prospects: The 2008 Revision, http://esa.un.org/unpp.

UNFCCC (2008). United Nations Framework Convention on Climate Change. Greenhouse Gas Inventory Data. http://unfccc.int/ghg_data/items/3800.php

Wang, Y., Pelkonen, M., Kotro, M. (2010). Treatment of High Ammonium-Nitrogen Wastewater from Composting Facilities by Air Stripping and Catalytic Oxidation. *Water, Air, and Soil Pollution*. 208(1-4): 259-273.

Wilkie, A.C., Mulbry, W.W. (2002). Recovery of dairy manure nutrients by benthic freshwater algae. *Bioresource Technology*. 84(1): 81-91.

Winter, P., Asaadi, M., Bowman, L., Jones, N. (2004). The odour of digested sewage sludge - Determination and its abatement by air stripping. *Water Science and Technology*. 49(9): 185-192.

Yetilmezsoy, K., Sapci-Zengin, Z. (2009). Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *Journal of Hazardous Materials.* 166(1): 260-269.

Zeng, L., Mangan, C., Li X. (2006). Ammonia recovery from anaerobically digested cattle manure by steam stripping. *Water Science and Technology*. 54(8): 137-145.

Determinación rápida de los nutrientes del purín de bovino de leche *in situ* en base a la lectura de la conductividad eléctrica (CE) para una correcta fertilización

J. Parera i Pous[1,]*, C. Mallol Nabot[2], F. Domingo Olivé[2], N. Canut Torrijos[1]

[1]GESFER Gestió de la fertilització agrària de Catalunya. Camp de Mart, 35. 25004 – Lleida.

[2]Pla per la millora de la fertilització a les comarques gironines. IRTA-Mas Badia. Mas Badia. 17134 - La Tallada d'Empordà. Girona.

*Autor de contacto: jparera@gencat.cat

Resumen

Históricamente las explotaciones de vacuno de leche se han caracterizado por tener la suficiente base territorial para satisfacer gran parte las necesidades nutricionales de la cabaña consiguiendo un balance de nutrientes equilibrado. Pero su intensificación, con un incremento del número de cabezas en la explotación y con un aumento de la producción de leche por plaza, ha implicado la importación de nutrientes, mayoritariamente en forma de concentrado, que la explotación tiene que gestionar. El destino tradicional de la mayoría de las deyecciones es la aplicación agrícola como fertilizante. En Catalunya, dentro del proyecto de caracterización de las deyecciones ganaderas coordinado por GESFER, se encontró la relación lineal entre el contenido de nitrógeno (N) y potasio (K) y la conductividad eléctrica en el purín de cerdo (Domingo *et al*., 2009). Por otra parte, también hay estudios que relacionan la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de nutrientes (NPK) del purín procedente de explotaciones lecheras (Salcedo *et al*., 2008 y Martinez-Suller *et al.*, 2008). El objetivo de este estudio es encontrar una relación entre la CE y el contenido en nutrientes de los purines de bovino de leche, teniendo en cuenta las características de producción de las explotaciones lecheras en Catalunya. Para ello, se han recogido un total de 115 muestras de purín durante los años 2008, 2009 y 2010 en diferentes zonas geográficas. Sobre las muestras recogidas en campo se determinó la conductividad eléctrica *in situ* y la densidad del purín y en laboratorio se analizó el contenido en materia seca, nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno amoniacal, fósforo y potasio total, y se determinó también la densidad en laboratorio. Los resultados obtenidos se han analizado teniendo en cuenta el manejo, el tipo de instalaciones y el tipo de material (purín, purín + agua de lluvia, etc.) que se almacena en la balsa de la explotación. Los resultados obtenidos, muestran una importante variabilidad según explotación y momento de recogida, con un contenido medio de nitrógeno de 3,6 kg m^{-3} del cual el 50 % se encuentra en forma amoniacal. Se ha encontrado una relación entre la conductividad eléctrica y el contenido de nutrientes (NPK) mejorando el análisis de la varianza según zona geográfica y manejo de la balsa de purines.

Palabras clave

CE; gestión de deyecciones; N amoniacal; N total; purín de bovino.

INTRODUCCIÓN

En Catalunya actualmente hay un total de 819 explotaciones de vacuno de leche activas (DAR, 2010), con un potencial de producción de nitrógeno en las deyecciones ganaderas de 8 millones de kilos, según cálculos elaborados por Gesfer. El tipo de estabulación más utilizado son los cubículos, así el 91% de las explotaciones de 75 a 150 vacas y el 80% de las explotaciones de más de más de 150 vacas disponen de este tipo de estabulación (datos obtenidos del Observatori de la llet de Catalunya, DAR, 2010). Con este tipo de manejo se genera mayoritariamente purín.

Las balsas de almacenaje de purín de las explotaciones de bovino de leche además de purín pueden contener aguas de limpieza, aguas blancas, etc. Así, en el 48% de las explotaciones se almacena en la

balsa el purín más las aguas de limpieza procedentes de las plataformas de la sala de ordeño y de las andanas de espera y en un 43% de las explotaciones también se almacenan las aguas blancas de la limpieza de las instalaciones de la sala de ordeño (compuestas por residuos lácteos, detergentes y ácidos desactivados y agua). Por otra parte, el 14% de las explotaciones tiene un separador sólido-líquido para gestionar el purín (Seguí, 2008).

La mayor parte de estas deyecciones se aplican como fertilizantes en parcelas de cultivo. El purín de vacuno, igual que el purín de porcino, presenta una gran variabilidad en la composición dependiendo mayoritariamente a la gestión realizada en la explotación (Martinez-Suller *et al*., 2007). Esto conlleva que se desconozca el contenido de nutrientes fertilizantes que se aporta al suelo.

El presente trabajo pretende aportar información de la composición del purín de las explotaciones de bovino de leche de Catalunya y determinar, si existe, la relación entre la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de nutrientes de dichas deyecciones ganaderas. El objetivo es determinar si se puede utilizar la CE como herramienta rápida y económica para conocer el contenido de nutrientes de los purines antes de aplicar en el campo.

MATERIALES Y MÉTODOS

El purín del estudio procede de 53 explotaciones de vacuno de leche, distribuidas a lo largo de diferentes zonas de la geografía catalana. En concreto, se recogieron 104 muestras procedentes de explotaciones de la provincia de Girona y de las comarcas de Osona, Vallés Oriental y de la plana de Lleida (Noguera y Pla d'Urgell) (Tabla 1).

La mayor parte de las explotaciones tienen una capacidad de más de 100 vacas lecheras distribuidas en cubículos y con un sistema de recogida de las deyecciones mediante arrobaderas o palas (47 explotaciones) y con un sistema de rejilla (5 explotaciones).

Tabla 2. Número de muestras recogidas en cada zona de muestreo y según la muestra recogida del purín de vacuno de leche.

	Forma de recogida del purín				Muestra recogida		
	Eslat	**Pala**	**Agua**	**NS**	**Purín**	**FL**	**Total**
Vallès Oriental		9	7	2	14	4	18
Osona	2	9	1		12	2	14
Plana de Lleida		22	1		21	4	25
Girona	5	29	5	3	41	6	47
Total	7	69	14	5	95	16	104

NS: No se sabe; FL: Fracción líquida después de un proceso de separación sólido-líquido

La recogida de las muestras se realizó durante los años 2008, 2009 y principios del 2010, recogiendo una muestra de 1 L de purín por explotación y determinando la conductividad eléctrica (CE), estandarizada a 25ºC.

Las muestras se recogieron de las siguientes formas:

a) Después de llenar cuba de aplicación antes de fertilizar el campo.
b) Directamente de la balsa de purín:
    a. después de tener encendido el agitador
    b. cogiendo muestras de diferentes puntos y a diferentes alturas y posteriormente mezclándolas, y

c. cogiendo muestras directamente de las fosas de recogida

En algunas explotaciones que tenían un separador sólido-líquido también se recogió muestras de la fracción líquida (16).

Para determinar la CE de las muestras en la explotación se utilizaron conductímetros portátiles de campo, y se realizaron hasta 5 medidas directamente del purín, sin dilución previa, que se promediaron posteriormente. Las muestras se enviaron a laboratorio para la determinación de los contenidos en materia seca, densidad, nitrógeno amoniacal, fósforo y potasio, siguiendo métodos homologados.

Se realizó un análisis estadístico mediante el paquete SPSS®. Se realizó inicialmente un análisis descriptivo y un análisis de la varianza (ANOVA) según zona geográfica de recogida, sistema de recogida y material de almacenado en la balsa. Y por otra parte, se estableció una relación lineal entre la conductividad eléctrica a 25ºC y cada uno de los contenidos analizados (nitrógeno amoniacal y total, fósforo y potasio) mediante el análisis de regresión lineal, exponencial y cuadrática.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Análisis químico

El contenido medio de nitrógeno encontrado para el purín procedente de explotaciones de vacuno de leche es de 3,24 Kg m^{-3} (Tabla 2), de los cuales el 50% se encuentra en forma orgánica y el 50% restante en forma amoniacal. El contenido de nitrógeno tiene una amplia oscilación entre los valores máximo y mínimo con diferencias 9 veces superiores.

Si se compara con otros estudios de caracterización de las deyecciones de vacuno de leche, la media del nitrógeno total y amoniacal no difiere a los datos obtenidos. En concreto si se compara con los datos de la ITG Ganadero de Navarra (2007), la media de nitrógeno es de 3,5 Kg m^{-3} cuando se ha mezclado con las aguas de la sala de ordeño.

El contenido medio de fósforo (P_2O_5) y potasio (K_2O) es de 1,40 y 3,04 Kg m^{-3} respectivamente. Por otra parte, si se observan los valores extremos, el contenido de fósforo va de 0,13 a 3,03 Kg m^{-3}, y el contenido de potasio está entre 0,89 y 6,07 Kg m^{-3}, por lo tanto, igual como sucede con el nitrógeno presentan una gran variabilidad.

La causa de la variación en el contenido de nitrógeno, fósforo y potasio podría atribuirse al manejo de la balsa y a la gestión del agua de la explotación. En concreto, hay explotaciones donde en la balsa de purín solamente se almacenaba el purín de la nave de alojamiento del vacuno lechero. Por otro lado hay otras explotaciones donde en la misma balsa se almacenaba el purín y las aguas de la limpieza de la sala de ordeño y sala de espera (aguas blancas y aguas verdes).

Se observa la existencia de relación lineal entre el contenido de materia seca y nitrógeno total con una varianza explicada del 70%. Estudios como el de Moral *et al.*, 2005 y Scotford *et al.,* 1998 entre otros también observan dicha correlación. También se puede observar que hay una relación lineal entre la materia seca y el contenido de fósforo y potasio con una varianza explicada del 60 y 50%.

Tabla 3. Caracterización del purín de vacuno de leche (nº:80).

	Promedio	Mínimo	Máximo	Desviación estándar
Materia seca (%)	6,55	1,20	12,5	2,79
Densidad (kg m^{-3})	1.040	509	1.208	94,40
$N_{amoniacal}$ (kg m^{-3})	1,62	0,30	2,96	0,53
$N_{orgánico}$ (kg m^{-3})	1,59	0,29	3,55	0,64
N_{total} (kg m^{-3})	3,24	0,59	5,57	1,11
P_2O_5 (kg m^{-3})	1,40	0,13	3,03	0,75
K_2O (kg m^{-3})	3,04	0,89	6,07	1,04
CE (mS/cm)	14,84	6,60	23,2	3,25

N: nitrógeno; CE: Conductividad eléctrica
No se tienen en cuenta las muestras procedentes de la fracción líquida después de pasar una fase de separación sólido-líquido.

El promedio obtenido para la conductividad eléctrica del purín procedente de explotaciones de vacuno de leche es de 14,84 mS/cm. El 83% de las muestras analizadas se encuentran dentro de un rango de conductividad que oscila entre 12 y 18 mS/cm. Si se compara con la conductividad eléctrica del purín porcino, el 95% de las muestres tienen una conductividad entre 10 y 40 mS/cm (Parera *et al.,* 2008). El hecho que el intervalo de conductividad eléctrica sea bajo para el purín de vacuno de leche implica menor precisión respecto la medida de la conductividad del purín de porcino. Así, para el bovino a partir de 12 mS/cm cada punto de incremento de la CE implica un incremento de 0,21 kg de nitrógeno. Por otro lado para el porcino este incremento es de 0,17 kg de nitrógeno.

Tabla 4. Caracterización del purín de vacuno de leche según material almacenado (n: 68).

	Purín (16)	Purín + aguas blancas (38)	FL (14)
Materia seca (%)	5,91±2,37	6,87±2,77	3,46±1,95
Densidad (kg m^{-3})	995±141	1.033±49	1.046±62
$N_{amoniacal}$ (kg m^{-3})	1,40±0,56	1,62±0,48	1,59±0,65
$N_{orgánico}$ (kg m^{-3})	1,32±0,47	1,64±0,59	1,17±0,71
N_{total} (kg m^{-3})	2,72±0,93	3,25±0,95	2,76±1,33
P_2O_5 (kg m^{-3})	1,11±0,40	1,49±0,64	0,99±0,56
K_2O (kg m^{-3})	2,60±1,06	3,12±1,00	2,46±0,82

N: nitrógeno; CE: Conductividad eléctrica; FL: Fracción líquida del proceso de tratamiento separación sólido líquido.

Si se analiza la composición del purín en función del material almacenado en la balsa (purín, purín más aguas blancas o fracción líquida de un proceso separación sólido/líquido) se observa que el contenido de materia seca difiere significativamente ($P<0,001$) entre la fracción líquida y el resto de materiales almacenados. También se encuentran diferencias significativas con el contenido de potasio y contenido de nitrógeno amoniacal ($P<0,001$). La fracción líquida de un purín contiene el 60% del nitrógeno en forma amoniacal, mientras que el purín con o sin aguas blancas procedentes de la sala de ordeño contiene solo un 50% de nitrógeno amoniacal.

Contrariamente a lo esperado, el purín procedente de balsas donde solamente se almacena purín la concentración de nitrógeno ha sido menor respecto de cuando se almacena purín y aguas blancas procedentes de la sala de ordeño. El origen podría encontrarse en la gestión del agua dentro de la explotación ya que difiere mucho entre explotaciones.

Si se analiza la frecuencia de los resultados, lo primero que se puede observar es que en el 80% de las muestras analizadas el contenido de nitrógeno amoniacal está entre 1 y 3 Kg m^{-3}. El contenido de

nitrógeno total del 67% de la muestras es de entre 3 y 4 Kg m^{-3} (Figura 1). El contenido de fósforo del purín no pasa de 2 Kg m^{-3} (86% de la muestras) y el contenido de potasio se encuentra entre 2 y 4 Kg m^{-3} (82%).

En cambio, en la fracción líquida del purín el 64 % de las muestras tienen una concentración de entre 1 y 2 kg $N_{amoniacal}$ m^{-3} y el 50 % de la muestras el nitrógeno total está entre 2 y 3 Kg m^{-3}. En el caso de la mezcla entre purín y aguas blancas el 78% de las muestras tienen una concentración de nitrógeno de entre 2,5 y 4,5 kg .

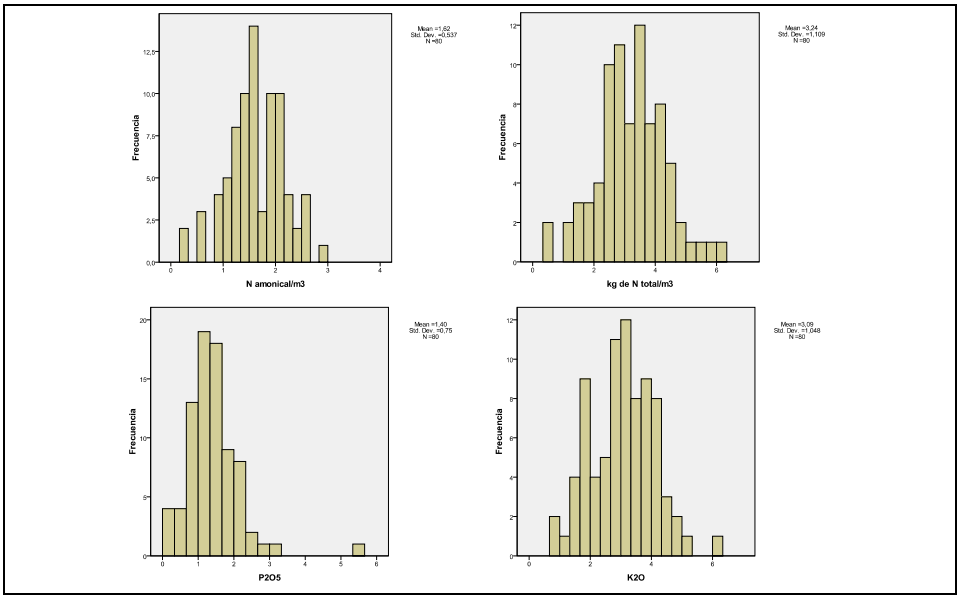


Figura 1. Distribución de la frecuencia de nutrientes ($N_{amoniacal}$, N total; P_2O_5 y K_2O) de purín de vacuno de leche (n: 80).

Concentración de nutrientes según zona geográfica de análisis

Del total de las muestras (104) se realiza un análisis de la varianza para analizar el purín por zona geográfica. Se observan diferencias significativas (P<0,001) con el contenido de nitrógeno amoniacal y potasio. En concreto, comparando con el test de Tukey se puede observar que la media del nitrógeno amoniacal del purín procedente explotaciones de Girona (1,51 kg m^{-3}) es significativamente menor que el purín procedente de explotaciones de Osona (2,04 kg m^{-3}). Y con el potasio el purín de Lleida es significativamente inferior que el procedente del Vallés y Osona. Esa diferencia podría ser debida a las condiciones ambientales o de manejo en el momento de recoger la muestra.

Relación entre la conductividad eléctrica y el contenido de nutrientes

a) Analizando toda la muestra conjuntamente

Igual que en los estudios de Stevens *et al.* (1995) y Martinez-Suller *et al.* (2008), se encuentra una relación lineal estadísticamente significativa (P<0,001) entre el contenido de nitrógeno (amoniacal y total), fósforo y potasio y la CE, cuando se analizan todas las muestras de purín (n: 76) sin diferenciar el material almacenado o tratado en la balsa (purín, purín y aguas de la sala de ordeño, fracción líquida).

Por otro lado, la variancia explicada por el modelo solamente es superior al 56 % en la relación exponencial entre el nitrógeno amoniacal para una CE de entre 5 y 25 mS/cm. Para valores más grandes de CE de 25 mS/cm se debería utilizar la regresión lineal. El motivo de esta baja variancia

puede atribuirse a la gran heterogeneidad de la muestra (diferentes zonas geográficas, diferente material almacenado en la balsa, diferentes personas en recoger y medir la CE) y al hecho de que haya muestras de la fracción líquida del purín después de haber pasado por un sistema de separación sólido-líquido.

Para el nitrógeno total la variancia explicada del modelo con la CE aún es más baja, ya que no llega al 44%. Para el contenido de potasio y fósforo, aunque la relación es significativa (P<0,001), la variancia explicada no supera al 42%.

Que la relación entre CE y el contenido de potasio sea baja podría atribuirse a la presencia de otras sales en el purín, debido a la mezcla en la balsa de almacenaje de las aguas de la limpieza de la sala de ordeño y el purín.

Tabla 4. Coeficiente de regresión y significancia según modelo de regresión entre la conductividad eléctrica (mS/cm) y los nutrientes ($N_{amoniacal}$, N total, P_2O_5 y K_2O) del purín de vacuno de leche (n: 76).

Nutrientes (kg m^{-3})	Modelo	Sig	r^2	Constante	b1	b2
N amoniacal	Lineal	***	0,526	-0,119	0,113	
	Exponencial	***	0,565	0,357	0,094	
	Cuadrática	***	0,539	-0,661	0,185	-0,003
N total	Linear	***	0,367	0,300	0,186	
	Exponencial	***	0,437	0,839	0,082	
	Cuadrática	***	0,369	-0,267	0,270	-0,003
P_2O_5	Linear	***	0,207	0,142	0,079	
	Exponencial	***	0,334	0,270	0,098	
	Cuadrática	***	0,241	-1,063	0,256	-0,006
K_2O	Linear	***	0,311	0,407	0,168	
	Exponencial	***	0,418	0,877	0,076	
	Cuadrática	***	0,352	-1,906	0,508	-0,012

Sig.: Significación; N: nitrógeno
Análisis de la regresión P<0,001=”***”

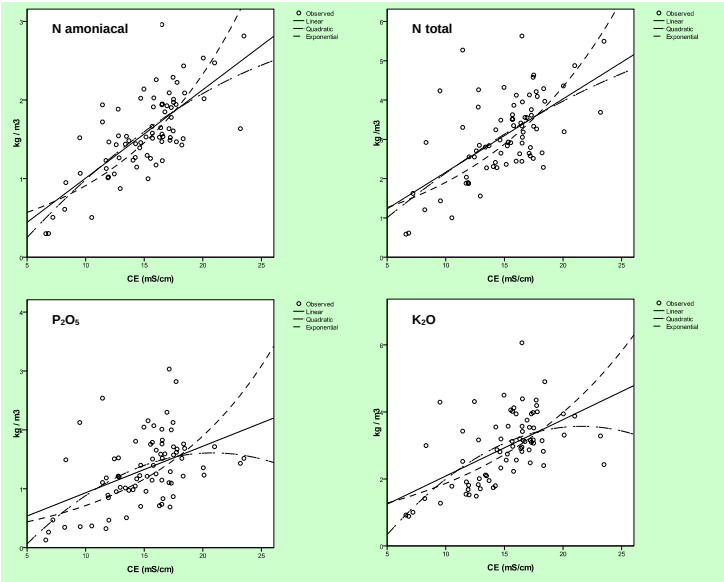


Figura 2. Correlación entre la conductividad eléctrica (CE) y los nutrientes (N amoniacal, N total, P_2O_5 y K_2O) para todo el conjunto de muestras de purín de vacuno de leche.

b) Analizando la fracción líquida del purín después de un proceso de separación sólido-líquido

Si se hace un análisis de las 14 muestras procedentes de la fracción líquida después de un proceso de separación sólido-líquido del purín se observa que la variancia explicada supera el 83% cuando se analiza el nitrógeno (amoniacal y total) y supera 70% cuando se analiza el fósforo. Para valores de CE de 5 y 25 mS/cm el modelo que más se ajusta es el cuadrático. Con el fósforo el modelo que mejor se ajusta es el exponencial (Tabla 5).

Tabla 5. Coeficiente de regresión y significancia según modelo de regresión entre la conductividad eléctrica (mS/cm) y los nutrientes ($N_{amoniacal}$, N total, P_2O_5 y K_2O) de la fracción líquida del purín después de un proceso de separación sólido-líquido (n: 14).

Nutrientes (kg m^{-3})	Modelo	Sig	r^2	Constante	b1	b2
N amoniacal	Lineal	***	0,848	-0,511	0,136	
	Exponencial	***	0,847	0,332	0,095	
	Cuadrática	***	0,858	0,114	0,047	0,003
N total	Linear	***	0,856	-1,554	0,279	
	Exponencial	***	0,892	0,453	0,109	
	Cuadrática	***	0,897	1,085	-0,097	0,012
P_2O_5	Linear	***	0,736	-0,681	0,108	
	Exponencial	***	0,790	0,095	0,139	
	Cuadrática	**	0,740	-1,015	0,156	-0,002
K_2O	Linear	**	0,582	0,276	0,141	
	Exponencial	***	0,639	0,821	0,067	
	Cuadrática	**	0,703	-2,508	0,537	-0,013

Sig.: Significación; N: nitrógeno
Análisis de la regresión P<0,001="***"; P<0,01="**"

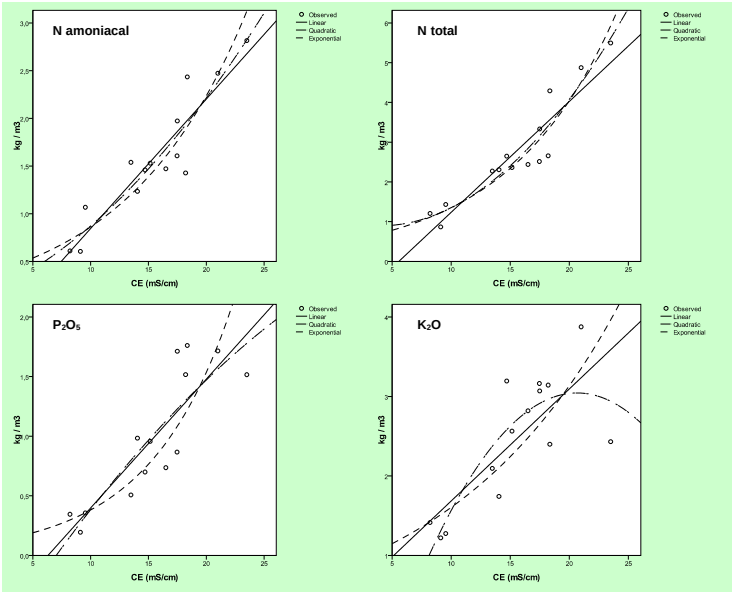


Figura 3. Correlación entre la conductividad eléctrica (CE) y los nutrientes (N amoniacal, N total, P_2O_5 y K_2O) para las muestras de fracción líquida de purín de vacuno de leche después de un proceso de separación sólido-líquido.

c) Analizando la muestra de la balsa donde se almacena el purín de vacuno de leche y las aguas blancas procedentes de la sala de ordeño (n: 38)

Cuando en la balsa de purín se almacenan conjuntamente las deyecciones de las vacas de leche y las aguas blancas y verdes procedentes de la sala de ordeño, es cuando si existe una mayor heterogeneidad entre la CE y el contenido de nutrientes (NPK).

Esta heterogeneidad implica que aunque sea significativa la relación entre CE y contenido de nutrientes del purín, la varianza explicada en el modelo sea baja y no supere el 43% en el caso de la relación exponencial. Ese efecto podría atribuirse a los productos de limpieza de la sala de ordeño y a los restos de leche que al mezclarse en la balsa de purín interfieran en la relación entre la CE y el contenido de NPK.

Taula 6. Coeficiente de regresión y significancia según modelo de regresión entre la conductividad eléctrica (mS/cm) y los nutrientes ($N_{amoniacal}$, N total, P_2O_5 y K_2O) del material almacenado en la balsa de las explotaciones lecheras (purín y aguas procedentes de la limpieza de la sala de ordeño) (n: 38).

Nutrientes (kg m^{-3})	Modelo	Sig	r^2	Constante	b1	b2
N amoniacal	Lineal	**	0,330	0,213	0,092	
	Exponencial	**	0,432	0,435	0,082	
	Cuadrática	**	0,400	-1,369	0,324	-0,008
N total	Linear	**	0,269	0,732	0,165	
	Exponencial	**	0,381	0,933	0,078	
	Cuadrática	**	0,298	-1,262	0,458	-0,010
P_2O_5	Linear	*	0,157	0,210	0,084	
	Exponencial	**	0,269	0,283	0,101	
	Cuadrática	*	0,185	-1,109	0,278	-0,007
K_2O	Linear	***	0,346	0,125	0,196	
	Exponencial	***	0,437	0,851	0,081	
	Cuadrática	***	0,364	-1,554	0,443	-0,009

Sig.: Significación; N: nitrógeno
Análisis de la regresión P<0,001="***"; P<0,01="**"; P<0,05="*"

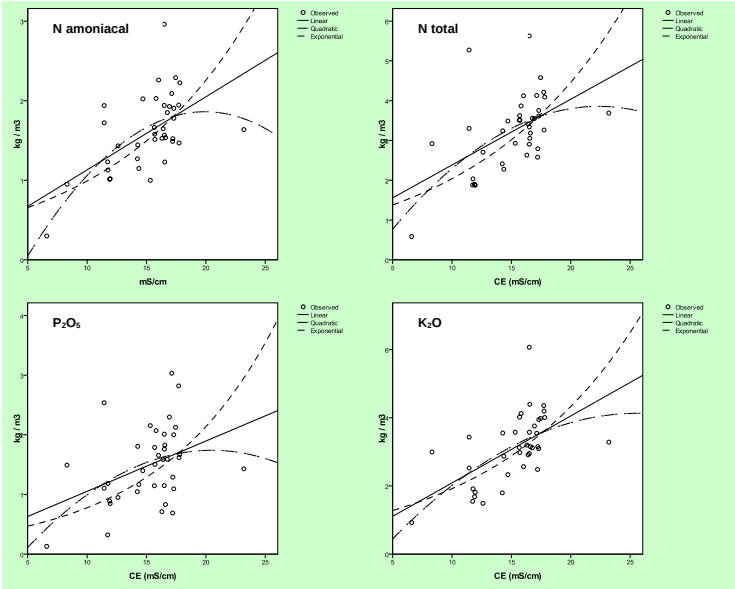


Figura 4. Coeficientes de correlación entre la conductividad eléctrica (CE) y los nutrientes (N amoniacal, N total, P_2O_5 y K_2O) para las muestras de la balsa de almacenamiento que almacenan el purín de vacuno de leche y las aguas de limpieza de la sala de ordeño (n: 38).

d) Analizando el purín de las balsas donde solamente se almacena el purín de vacuno de leche (n: 16)
En las explotaciones ganaderas que tienen balsas separadas para el almacenamiento del purín del ganado vacuno y para el almacenamiento de las aguas residuales de la limpieza de la sala de ordeño se ha encontrado una mejor correlación entre la CE y los nutrientes (NPK) que en aquellas granjas que almacenan conjuntamente el purín y las aguas residuales.

En concreto se ha encontrado una buena relación entre la CE y el nitrógeno amoniacal con una varianza explicada por el modelo lineal del 73%, y para el nitrógeno total del 50%. No difiere mucho la varianza explicada según el modelo utilizado (lineal, exponencial y cuadrática).

Para el fósforo la correlación lineal con la CE no supera la variancia explicada el 50% pero la mejora sensiblemente con una correlación cuadrática (63%). La correlación cuadrática del fósforo es válida para valores de CE de 7,5 a 20 mS/cm.

Cuando se analiza la correlación entre la CE y el potasio la varianza explicada por el modelo exponencial es del 70%

Tabla 7. Coeficiente de regresión y significancia según modelo de regresión entre la conductividad eléctrica (mS/cm) y los nutrientes ($N_{amoniacal}$, N total, P_2O_5 y K_2O) del purín de vacuno de leche (n: 16).

Nutrientes (kg m^{-3})	Modelo	Sig	r^2	Constante	b1	b2
N amoniacal	Lineal	**	0,716	-0,366	0,124	
	Exponencial	**	0,727	0,233	0,119	
	Cuadrática	**	0,717	-0,542	0,152	-0,001
N total	Linear	**	0,483	0,313	0,169	
	Exponencial	**	0,502	0,737	0,086	
	Cuadrática	**	0,528	-1,572	0,469	-0,011
P_2O_5	Linear	**	0,473	0,084	0,072	
	Exponencial	**	0,541	0,250	0,098	
	Cuadrática	**	0,627	-1,425	0,312	-0,009
K_2O	Linear	***	0,533	-0,288	0,202	
	Exponencial	***	0,668	0,556	0,101	
	Cuadrática	***	0,548	-1,557	0,404	-0,007

Sig.: Significación; N: nitrógeno
Análisis de la regresión P<0,001=”***”; P<0,01=”**”

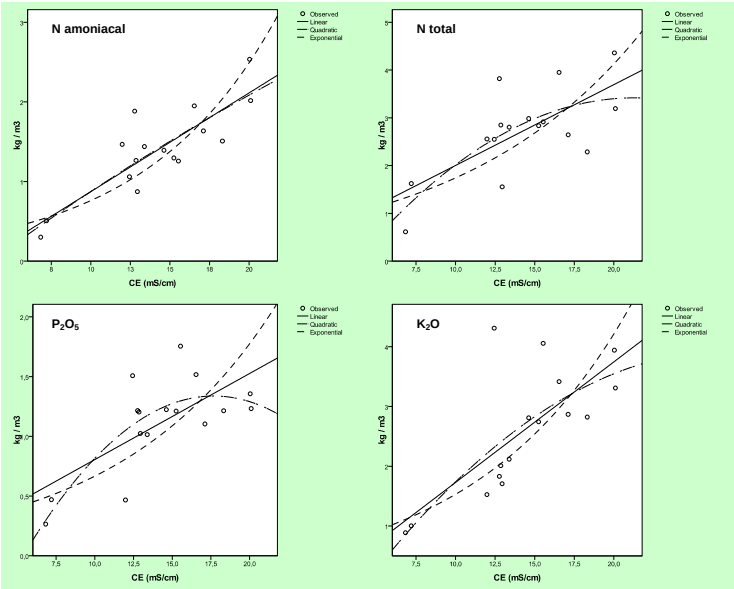


Figura 5. Correlación entre la conductividad eléctrica (CE) y los nutrientes (N amoniacal, N total, P_2O_5 y K_2O) para las muestras de la balsa de almacenamiento que almacenan el purín de vacuno de leche (n: 18).

CONCLUSIONES

- Debido a las diferencias de materiales que se almacenan en las balsas de las explotaciones (purín, purín más aguas blancas, etc.) y los diferentes manejos de las explotaciones, la composición del purín de vacuno de leche presenta una gran variabilidad entre explotaciones e incluso dentro de la propia explotación. Por lo tanto, para una correcta aplicación al suelo agrícola es necesario conocer de forma rápida el contenido de nutrientes del purín.
- Existe una relación entre la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de nutrientes del purín de vacuno de leche (NPK) pero la variancia explicada en el caso de la regresión lineal, exponencial y cuadrática es baja si se analiza todas las muestras conjuntamente.
- Si se analizan por separado las muestras según los materiales almacenados en la balsa se observa que cuando solo hay fracción liquida después de un proceso de separación sólido líquido la variancia explicada entre la CE y el contenido de nutrientes es buena. Cuando en la balsa solo hay purín, aunque es menor, también es buena. Cuando en la balsa de almacenaje se mezclan más productos (purines, fracción líquida o purines y aguas de limpieza de la sala de ordeño), la variancia explicada disminuye.
- La pendiente entre la CE y el contenido de nutrientes no difiere entre los diferentes manejos de la balsa de purines.

REFERENCIAS

Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural (DAR). (2010). Informe del sector lleter exercici 2009. *Observatori de la llet*, www.gencat.cat

Domingo, F., Parera, J., Mallol, C., Canut, N. y Serra, J. (2009). Automatic electrical conductivity measurement for a better on field management of pig slurry *Proceedings of the 16th Nitrogen Workshop: Connecting different scales of nitrogen use in agriculture*. pp. 284.

Mangado, J.M. (2008). Caracterización de purines producidos en explotaciones de vacuno de leche. *Instituto técnico y de gestión ganadero de Navarra*. www.itgganadero.com/itg/

Martínez-Suller, L., Azzellino, A. and Provolo, G. (2008). Analysis of livestock slurries from faros across Northern Italy: Relationship between indicators and nutrient content. *Biosystems Engineering*, doi:10.1016/j.biosystemseng.2007.12.002.

Moral, R., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C. and Rufete, B. (2005). Estimation of nutrient values of pig slurries in southeast Spain using easily determined properties. *Waste Management*, 25: 719-725.

Parera, J., Domingo, F., Canut, N. y Serra, J. (2008). Determinación rápida de los nutrientes del purín de cerdo *in situ* en base a la lectura de la conductividad eléctrica (CE) para una correcta fertilización. *Libro de Actas del I congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas*. pp. 237.

Provolo, G. and Martínez-Suller, L. (2007). In situ determination of slurry nutrient content by electrical condutivity. *Biorescource Technology*. doi:10.1016/ j.biotech. 2006.07.018.

Salcedo, G., Martinez-Suller, L., Tejero, I., Rico, C. (2008). Composición química del purín en las explotaciones lecheras de Cantabria y su relación con la nutrición. *Libro de Actas del I congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas*. pp. 169

Seguí, A. (2008). Anàlisi técnica i económica del sector productor de llet de Catalunya. Les explotacions de vaques de llet a Catalunya. *Dossier Tècnic del Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural (DAR)*. www.ruralcat.net P3-13: 1699-5465.

Stevens, R.J., O'Bric, C.J., Carton, O.T. (1995). Estimating nutrient content of animal slurries using electrical conductivity. *Journal of Agricultural Science*, 233-238

Estudio de caracterización de distintos tipos de bebederos comerciales para porcino de engorde a nivel de laboratorio

Brígida Hermida[1,*], Joan Parera[2,*], Marta Borràs[1], Daniel Babot[1]

[1] Universidad de Lleida, Avd. Rovira Roure, 191, 25198 - Lleida.
[2] GESFER. Gestió de la fertilització agrària de Catalunya. Camp de Mart, 35, 25004 Lleida.

*Autor de contacto: bhermida@prodan.udl.cat, jparera@gencat.cat

Resumen
En la minimización del impacto ambiental de las explotaciones porcinas, el agua debe ser considerada como recurso imprescindible para la vida del animal y también por su contribución al incremento del volumen de purín que se genera en la explotación. La mayor parte del agua en una explotación porcina, se destina al agua de bebida de los animales (70-80%) y el resto del agua a la refrigeración (20-25%), limpieza de las instalaciones y otros (3-5%) (Babot, *et al.,* 2004). Hay varios factores que afectan al consumo de agua por parte del animal, factores relacionados con el confort ambiental de los alojamientos, factores relacionados con la alimentación, factores relacionados con el manejo de los animales y factores relacionados con las instalaciones. Entre los factores relacionados con las instalaciones, el tipo de bebedero, su localización, altura, la presión y caudal son puntos importantes para optimizar la gestión del agua en la explotación. La cantidad de agua del bebedero (volumen, velocidad y presión) excesiva conduce a una utilización superior de agua, tanto en lechones, en cerdos de engorde y en cerdas (Forcada *et al.*, 2009). El objetivo del presente estudio es elaborar una guía de caracterización de los distintos tipos de bebederos comerciales para porcino a nivel de laboratorio. Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que el efecto tipo de chupete y presión de agua de conducción son diferentes dependiendo de las condiciones. Los resultados obtenidos muestran diferencia significativas ($p<0,001$) en el caudal suministrado por los diferentes chupetes a presión constante de 1bar. Así mismo se obtuvieron diferencias significativas ($p<0,001$) al contrastar los dos niveles de presión (1bar y 2bar).

Palabras clave
Bebederos; cerdos; agua; purines; presión.

INTRODUCCIÓN

Actualmente una de las dificultades de la producción porcina en Cataluña es la gestión de los purines debido a sus implicaciones medioambientales. Un factor fundamental en la generación de purines en las explotaciones porcinas es la ineficiente gestión del agua, dado que parte de ella finalmente se mezcla con los purines. Así el tipo de bebedero y las deficiencias en el sistema de regulación pueden conducir a caudales inadecuados y pueden incrementar la producción de purín.

En las explotaciones porcinas hay que tener en cuenta que es tan importante la cantidad de agua (volumen, velocidad y presión) que llega al cerdo, como la forma en que llega (tipo de bebedero, número de puntos, ubicación y disposición) (Forcada *et al.*, 2009). Existen varios estudios, en los cuales se recomiendan diferentes alturas para la instalación de los bebederos así como flujo diferente (Babot *et al.,* 2004, Forcada *et al.,* 2009). Todos ellos en general el objetivo es proporcionar un volumen de agua disponible de entre 0,5-1 L/min destete y crecimiento y de entre 1-2 L/min en reproductoras ITG, 2006.

MATERIAL Y MÉTODOS

La evaluación de los bebederos así como su caracterización física se llevó a cabo en el Laboratorio de Producción Animal de la Universidad de Lleida, en base a un trabajo conjunto entre el grupo de Gestión Porcina de la UdL y el Consorci de Gestió de la Fertilització Agrària de Catalunya (GESFER).

Se estudiaron 9 tipos de chupetes comerciales de distintos fabricantes, algunos de los chupetes evaluados pueden usarse tanto de forma independiente como en combinación con cazoleta o tolva de alimentación. Los tipos de chupetes caracterizados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de chupetes.

Chupete	Nombre
1	Pico-pato con válvula
2	Multidireccional
3	Multidireccional con protección
4	Difusor
5	Pitorro corto con válvula
6	Pico-pato
7	Pitorro inox
8	Tipo bola
9	Pitorro

Para llevar a cabo la caracterización de los chupetes (volumen de agua gastado en función de la presión de funcionamiento) se diseño a nivel de laboratorio un circuito de agua en el cual se instaló, un regulador de presión de precisión y un contador volumétrico de agua.

El cálculo para conocer el caudal del bebedero se hizo recogiendo el volumen de agua vertido por el chupete durante 10 segundos con accionamiento manual y a una presión de la conducción de agua constante de 1 bar (recomendación del fabricante para el buen uso del chupete). Para cada uno de los diferentes tipos de bebederos el número de repeticiones para el cálculo del caudal fue de 20.

La presión del agua se puede regular desde 2 puntos de vista: la presión de agua de conducción (regulada por el manómetro de precisión) y la presión sobre la válvula del chupete (posición de rosca). Los chupetes (1, 2, 3, 5, 8) permiten 3 posiciones de rosca (rosca mínima, rosca media, rosca máxima) que ejercerá presión sobre la válvula del chupete (Figura 1) a mayor rosca mayor presión sobre la válvula y menor caudal.

Durante el ensayo se realizaron 3 pruebas:

- Prueba 1: se midió el caudal de los diferentes chupetes a presión de 1 bar para comprobar que el caudal era suficiente al recomendado (1L/min y en posición de rosca máxima) con accionamiento manual y durante 10 segundos.
- Prueba 2: se realizó ajustando las roscas de los chupetes (1, 2, 3, 5, 8) en 3 posiciones diferentes (rosca mínima (R_{min}), rosca media (R_{med}) y rosca máxima (R_{max}) y a presión de conducción de 1bar constante) para comprobar si había variación de caudal según la posición de rosca. Algunos chupetes (1, 2, 3, 8) no permiten todas las regulaciones de rosca, en estos casos en los resultados de la prueba 2 falta el dato para la posición de rosca de los mismos.
- Prueba 3: se hizo sólo con el chupete tipo bola (8) ya que fue el que menor caudal nos proporciona en la prueba 1. Se utilizaron 2 presiones de conducción de agua distintas (1bar y 2bar) y 2 regulaciones de rosca (R_{med}, R_{max}).

Figura 1. Válvula presión y rosca chupete.

Los resultados se analizaron estadísticamente con el paquete SAS® 2006, procedimiento ANOVA. En caso de diferencias significativas ($p<0,001$) en los factores evaluados (tipo de chupete, posición de rosca, diferencia de presión) se llevo a cabo un test Duncan para la comparación de medias dentro de cada factor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la prueba 1 en la que se evalúo el caudal de los diferentes tipos de chupetes a presión de 1bar, tal como se ha descrito en el apartado material y métodos.

Los resultados de la Tabla 2 ponen de manifiesto que todos los chupetes cumplen con la premisa de suministro mínimo de agua según la recomendación del ITG (2006; caudal de agua disponible superior a 0,5-1L/min).

Tabla 2. Resultados obtenidos para el caudal medio de los chupetes a presión 1 bar.

Caudal medio de los chupetes (1bar)			
Tipo chupete	**Caudal L/min**	**Desviación típica**	**NS***
1	2,89	0,14	d
2	1,25	0,05	a
3	1,04	0,05	h
4	5,79	0,65	b
5	2,42	0,33	c
6	5,22	0,22	f
7	6,78	0,33	g
8	0,69	0,03	a
9	6,82	0,28	e

NS*Letras distintas representan diferencias significativas (p<0,001)

El análisis estadístico realizado pone de manifiesto la existencia de diferencias significativas (p<0,001) en el caudal suministrado por los distintos chupetes, excepto en el caso del tipo 2 y 8 en el cual no se detectaron diferencias significativas. Otros estudios (Torrey *et al.*, 2008) en condiciones de granja con diferentes tipos de bebederos y diferentes caudales obtuvieron también diferencias (p<0,001) en el uso del agua para cada tipo de bebedero.

En la Figura 2 se presentan los resultados de caudal obtenidos en la prueba 2 al analizar el efecto de la regulación de la rosca y la presión que ejerce sobre la válvula del chupete.

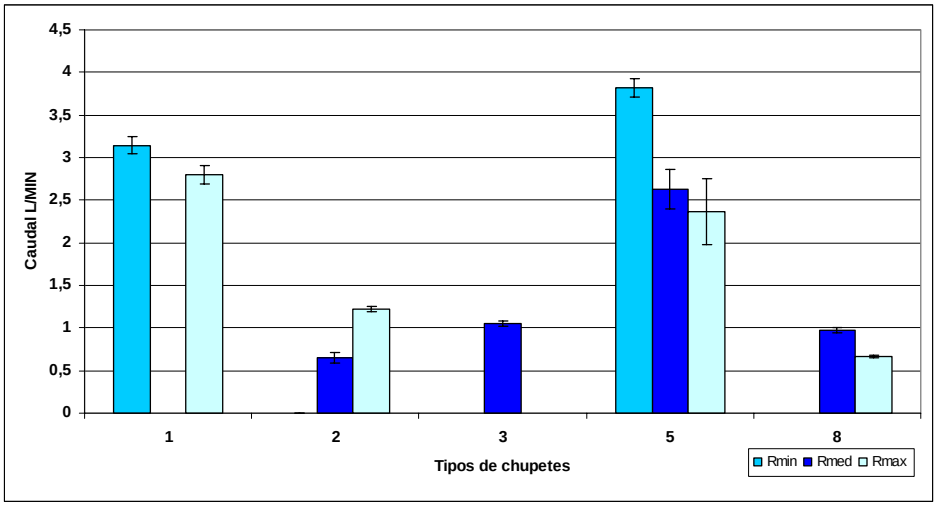


Figura 2. Caudal del chupete según la posición de la rosca (R_{min}: rosca mínima, R_{med}: rosca media, R_{max}: rosca máxima).

Como se observa en la Figura 2 y como era de esperar el caudal de los chupetes varía en función de la posición de la rosca ya que a menor rosca (R_{min}) la presión sobre la válvula del chupete es menor y por tanto mayor caudal de agua.

El análisis estadístico para el efecto de la posición de rosca muestra diferencias significativas (p<0,001). Comparando el caudal medio de las 3 posiciones de rosca en los diferentes chupetes puede verse como que no hay diferencias en caudal entre la rosca media y rosca máxima siendo ambas distintas de la rosca mínima ($R_{min} \neq R_{med}=R_{max}$).

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos utilizando el chupete tipo bola, al comparar el caudal de agua según la posición de la rosca (media y máxima) y para 2 presiones de agua de la conducción (1 bar y 2 bar).

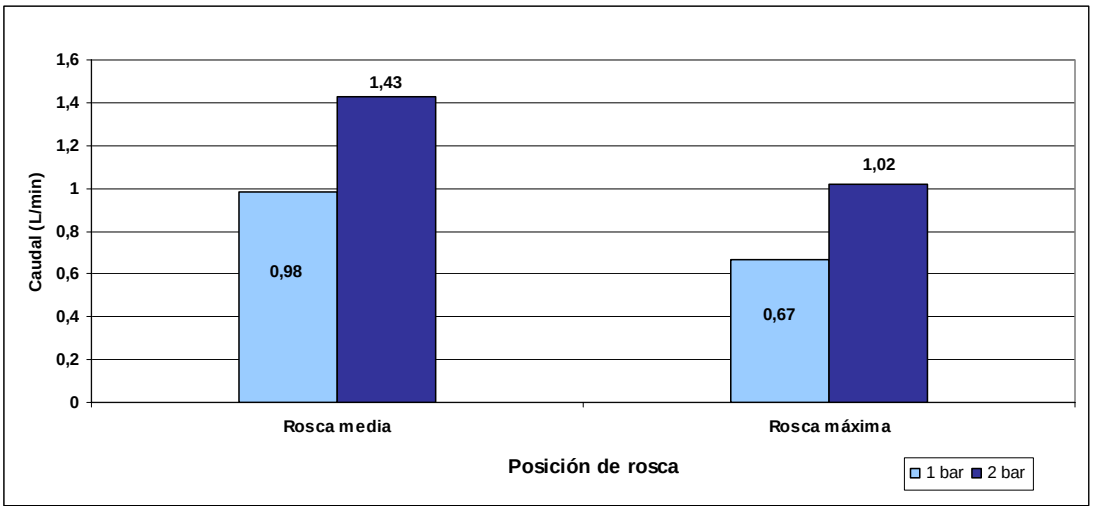


Figura 3. Caudal chupete tipo bola para diferentes presiones y posiciones de rosca.

El análisis estadístico pone de manifiesto la existencia de diferencias significativas en el caudal ($p<0,001$) para las diferentes presiones de agua de la conducción, con independencia de la presión de rosca considerada.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en las distintas pruebas se concluye:

- Hay una gran variabilidad en el caudal que suministran los diferentes chupetes comerciales contrastados, por tanto la elección del chupete adecuado será importante para un uso eficiente del agua.
- La regulación de la presión de la válvula de chupete afecta directamente al caudal de salida del agua.
- Es importante conocer y aplicar la presión de regulación del chupete recomendada por el fabricante ya que eso evitará un mal funcionamiento del chupete y ayudara a reducir las pérdidas de agua.
- Destacar también la importancia de conocer la presión de funcionamiento del chupete ya que ayudara a proporcionar el caudal de agua adecuado a cada una de las fases de producción.

REFERENCIAS

Babot, D., Andrés, N., De la Peña, L., Chávez, E.R. (2004). Tècniques de gestió medioambiental en producción porcina. Projecte Trama. Fundació Catalana Cooperació.

Forcada, F., Babot, D., Vidal, A., Buxadé, C. (2009). Diseño de alojamientos e instalaciones. Servet.

Instituto Técnico y de Gestión Ganadero, ITG Ganadero (2006). Necesidades de agua y producción de purines en granjas porcinas.

Torrey, S., Toth Tamminga, E.L.M., Widowski, T.M. (2008). Effect of drinker on water intake and waste in newly weaned piglets. *Journal of Animal Science*, 86:1439-1445.

Adaptación del uso de la conductividad eléctrica (CE) para determinar de forma rápida el contenido en nutrientes del purín porcino en Catalunya

J. Parera i Pous[1]*, F. Domingo Olivé[2], C. Mallol Nabot[2], N. Canut Torrijos[1]

[1]GESFER. Gestió de la fertilització agrària de Catalunya. Camp de Mart, 35. 25004 – Lleida.
[2]Pla per la millora de la fertilització agrària a les comarques gironines. IRTA-Mas Badia. Mas Badia. 17134 - La Tallada d'Empordà. Girona.

*Autor de contacto: jparera@gencat.cat

Resumen
El destino tradicional del purín de cerdo ha sido mayoritariamente la aplicación agrícola. Conocer en el momento de la aplicación la cantidad de nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) es necesario para saber el volumen de purín a aplicar según las necesidades del cultivo. Desde 2007 en Catalunya se lleva a cabo un proyecto de caracterización y medida rápida de nutrientes (NPK) del purín porcino. Hasta el momento se han recogido un total de 323 muestras de diferentes tipologías de producción (engorde, madres y ciclo cerrado) recogidas en diferentes zonas geográficas. Sobre las muestras recogidas en campo se determinó la conductividad eléctrica *in situ*, y en laboratorio el contenido en materia seca, nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno amoniacal, fósforo y potasio total. El 70% del nitrógeno del purín de porcino se encuentra en forma amoniacal. El contenido en nutrientes del purín es muy variable, según su procedencia. El contenido medio en nitrógeno del purín procedente de explotaciones de engorde es de 5,88 kg m^{-3} y de 3,41 kg m^{-3} el de explotaciones de madres. Se ha encontrado una relación lineal entre la conductividad eléctrica (CE) y el contenido en nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y potasio del purín de porcino con un coeficiente de correlación superior a 0,65. La correlación no es mejor si se estudian las diferentes tipologías de producción por separado. El uso de un conductímetro manual o un conductímetro instalado directamente en la cuba facilita conocer la dosis de aplicación en el momento de fertilizar el campo y por lo tanto mejora la gestión.

Palabras clave
CE; gestión de deyecciones; N amoniacal; N total; purín de porcino.

INTRODUCCION

La mayor parte de los purines procedentes de explotaciones porcinas que se generan en Catalunya se gestionan como fertilizante orgánico aplicado directamente sobre la superficie agrícola (Teira *et al.*, 2008).

Actualmente la mayor parte de las zonas de Catalunya con una gran densidad ganadera están designadas como zona vulnerable según dispone la Directiva 91/676/CEE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias.

A causa de la elevada variabilidad del contenido en nutrientes de los purines de porcino, es necesario disponer de herramientas para conocer el contenido de nutrientes de las deyecciones ganaderas de forma rápida, económica e inmediata en campo. Este hecho es más importante aún en zonas designadas vulnerables con una mayor presión para una gestión adecuada del nitrógeno en el ámbito agrario.

Diversos trabajos de ámbito internacional (Moral *et al.*, 2005; Provolo y Martínez–Suller, 2007; van Kessel y Reeves, 2000) y en Catalunya (Marqués Miret, 2002) indican la existencia de una relación consistente, pero no universal, entre la conductividad eléctrica (CE) de los purines y su contenido en

nutrientes (N, P y K), aunque en los mismos el número de muestras analizadas es limitado. Desde 2007 en Catalunya se lleva a cabo un proyecto para la caracterización, a partir de un número elevado de muestras de diferentes zonas geográficas catalanas, del contenido en nutrientes del purín de porcino y para el establecimiento de las relaciones entre la CE y el contenido en diferentes nutrientes de los purines. El objetivo final de establecer esta relación es poder estimar de forma rápida e *in situ* el contenido en nutrientes de los purines para favorecer una correcta gestión agrícola de los mismos. En este sentido, en el ámbito de este proyecto se ha impulsado el uso de conductímetros de campo manuales y automáticos (instalados en cubas de aplicación de purines) entre diferentes organismos y entidades de gestión agrícola conjunta de deyecciones ganaderas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo consta de varias fases, no completamente secuenciales. En la primera fase se caracterizaron los purines respecto a su contenido en nutrientes y se determinaron las relaciones existentes entre la conductividad eléctrica (CE) y el contenido en nitrógeno, fósforo y potasio.

Desde inicios de 2007 y hasta abril de 2010 se recogieron un total de 323 muestras de purín procedente de explotaciones de diferentes tipologías de explotaciones porcinas (engorde, madres y ciclo cerrado) en 5 zonas geográficas diferentes de Catalunya (Parera *et al.,* 2008). En concreto, durante el primer año (2007) se tomaron 102 muestras, 157 el segundo año (2008), 54 el tercer año (2009) y 10 entre enero y abril de 2010. Del total de muestras, 82 muestras provienen de explotaciones de ciclo cerrado, 135 de engorde y 95 de cerdas.

Tabla 1. Número de muestras incluidas en el estudio según año de recogida y tipo de producción porcina.

Año de recogida de muestra	Engorde	Cerdas	Ciclo cerrado	Total
2007	44	32	26	102
2008	50	50	57	157
2009	31	13	10	54
2010 (hasta abril)	10	-	-	10
Total	135	95	93	323

La recogida de las muestras se realizó inmediatamente después de llenar el tanque de aplicación en campo o durante la aplicación, en función de las características del tanque y disponibilidad del mismo para un adecuado muestreo del purín. Se recogieron tres o cuatro muestras simples que se mezclaron para formar la muestra definitiva con un volumen final recogido de 1 L.

En cada muestra se determinó la conductividad eléctrica, estandarizada a 25ºC, utilizando conductímetros portátiles de campo, diferentes para cada zona o grupo de muestreo, y realizando hasta 5 medidas directamente en el purín, sin dilución previa, que se promediaron posteriormente. Por otra parte, en 70 muestras también se midió la densidad con un densímetro gravimétrico. La totalidad de las muestras se enviaron a laboratorio para la determinación de los contenidos en materia seca, densidad, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, fósforo y potasio, siguiendo métodos de análisis homologados.

Se determinó la relación lineal existente entre la conductividad eléctrica a 25 ºC y cada uno de los contenidos en nutrientes mencionados (nitrógeno amoniacal y total, fósforo total y potasio total) mediante el procedimiento de análisis de regresión lineal del paquete estadístico SPSS®. Por otra parte, también se determinó la relación lineal entre la densidad y el contenido en fósforo del purín.

En una segunda fase (finales de 2008), se distribuyeron un total de 15 conductímetros portátiles, junto con una tabla que resumía la relación obtenida de forma preliminar entre la conductividad eléctrica y el contenido en nitrógeno (total y amoniacal) y en potasio, a diferentes entidades de gestión conjunta de deyecciones ganaderas con el fin de potenciar la práctica del uso de conductímetros para conocer el contenido en nitrógeno de los purines antes de hacer las aplicación en parcelas agrícolas y poder mejorar las tomas de decisiones en cuanto a las dosis de purín a aplicar en cada caso. Las entidades receptoras de estos conductímetros colaboraron en la recogida de nuevas muestras de purines, las de los años 2009 y 2010, para perfeccionar y validar las rectas establecidas de forma preliminar.

Finalmente, en una tercera fase se instalaron progresivamente 4 conductímetros automáticos (modelo Fertimeter ®) adaptados para su instalación directa en cubas de aplicación de purines y que permiten la introducción de las rectas de regresión anteriormente determinadas en el monitor de control. Se evita así la necesidad de muestreo del purín contenido en la cuba antes de su aplicación en parcela y el monitor instalado en la cabina del tractor permite conocer directamente el contenido en nutrientes del purín y, en conjunto, se facilita la toma de decisiones sobre las dosis a aplicar en cada caso. Para el primer conductímetro automático instalado (2008) se analizó la correlación entre las lecturas realizadas por éste y por los conductímetros manuales y se observó la existencia de esta correlación aunque los resultados no eran completamente coincidentes entre los dos equipos, probablemente a la falta de corrección de la CE por la temperatura en el caso del Fertimeter ® (Domingo *et al*., 2009).

RESULTADOS

De las 323 muestras recogidas se eliminó 15 muestras después de realizar un diagrama de cajas para detectar los valores atípicos (outliers).

Composición química

El contenido de nutrientes del purín de cerdo presenta una gran variabilidad. Como promedio, el contenido de nitrógeno del purín es de 4,17 kg N m^{-3}, aunque se han encontrado muestras con una concentración inferior a 1 kg N m^{-3} y muestras con una concentración superior a 9 kg N m^{-3} (Tabla 2).

Tabla 2. Caracterización del purín de cerdo muestreado (n: 308).

Parámetro	Nº muestras	Promedio	Mínimo	Máximo	Desviación estándar
Materia seca (%)	308	4,64	0,4	17,5	3,4
Densidad (kg m^{-3})	72	1.029	964	1.166	47,07
$N_{amoniacal}$ (kg m^{-3})	308	2,92	0,46	7,20	1,36
$N_{orgánico}$ (kg m^{-3})	308	1,25	0,00	4,65	0,92
N_{total} (kg m^{-3})	308	4,17	0,60	9,80	2,11
P_2O_5 (kg m^{-3})	308	2,45	0,08	13,57	2,09
K_2O (kg m^{-3})	308	3,08	0,25	9,81	1,71
CE (mS/cm)	308	24,18	6,2	46,2	8,27

N: nitrógeno; CE: Conductividad eléctrica

En el contenido de fósforo y potasio también se observa una gran variabilidad. Básicamente la variabilidad del contenido de nutrientes del purín, está muy directamente relacionada en factores como el tipo de abrevaderos y su mantenimiento, el contenido de proteína bruta y de sales del pienso, el sistema de limpieza, la instalación de canalización del agua de lluvia, el sistema de refrigeración, la evaporación en función de la época del año, la geometría del almacenamiento de los purines (Teira, 2008)

Por otra parte, si se analiza el purín según tipo de producción (engorde, madres y ciclo cerrado), se observa que el purín de cerdo de engorde se caracteriza por un contenido en nitrógeno amoniacal y total de 4,0 y 5,9 kg m^{-3} respectivamente, y un contenido en fósforo (P_2O_5) y potasio (K_2O) de 3,2 y 4,4 kg m^{-3}. Para los valores en que no se midió la densidad (236 muestras), se ha considerado una densidad teórica de 1.020 g L^{-1} para el cálculo de los nutrientes. (Tabla 3).

Taula 3. Caracterización del purín procedente del cerdo de engorde, explotaciones de madres y de ciclo cerrado (n: 305).

	Engorde (n: 123)				Cerdas (n: 92)				Ciclo cerrado (n: 90)			
	X	Min	Max	Desv std	X	Min	Max	Desv std	X	Min	Max	Desv std
Materia seca (%)	6,7	0,7	17,5	3,1	2,7	0,4	11,9	2,4	3,8	0,6	13,1	3,1
Densidad (kg m^{-3})[1]	1,050	0,964	1,166	44,8	1,033	1,001	1,097	23,7	1,043	0,987	1,100	29,3
$N_{amoniacal}$ (kg m^{-3})	4,0	1,0	7,2	1,3	2,0	0,5	4,9	0,7	2,5	0,7	5,5	0,9
N_{total} (kg m^{-3})	5,9	1,2	9,8	1,8	2,6	0,6	6,4	1,0	3,5	0,9	7,5	1,5
P_2O_5 (kg m^{-3})	3,2	0,2	13,6	2,0	1,7	0,1	9,4	1,8	2,2	0,1	10,0	2,1
K_2O (kg m^{-3})	4,4	1,1	9,8	1,6	1,9	0,2	4,8	0,8	2,5	0,9	6,5	1,2
CE (mS/cm)	30,4	10,7	46,2	7,2	18,5	6,2	37,9	5,5	21,9	10,5	38,2	6,1

[1]Para el cálculo de la densidad se ha tenido en cuenta un total de 42 muestras de purín de granjas de engorde, 10 muestras de purín de granjas de ciclo cerrado y 18 muestras de purín de granja de cerdas.
X: promedio; Mín: mínimo; Máx: Máximo; Desv std: Desviación estándar.

En el purín de las explotaciones de madres, el contenido de nitrógeno, fósforo y potasio es menos de la mitad que en el purín de engorde. En cambio, en las explotaciones de ciclo cerrado, como era de esperar, la riqueza en nitrógeno (3,5 kg Nm^{-3}), fósforo (2,2 kg P_2O_5 m^{-3}) y potasio (2,5 kg K_2O m^{-3}) del purín es superior a la de las explotaciones de madres pero menor que en el purín procedente de las explotaciones de engorde.

Si se analiza el contenido de nitrógeno en el purín, éste mayoritariamente se encuentra en forma amoniacal (70% del nitrógeno), aunque según la procedencia del purín el contenido de nitrógeno amoniacal puede ser mayor. Por ejemplo, la media de nitrógeno amoniacal en el purín de madres llega al 77% del nitrógeno total (Figura 1).

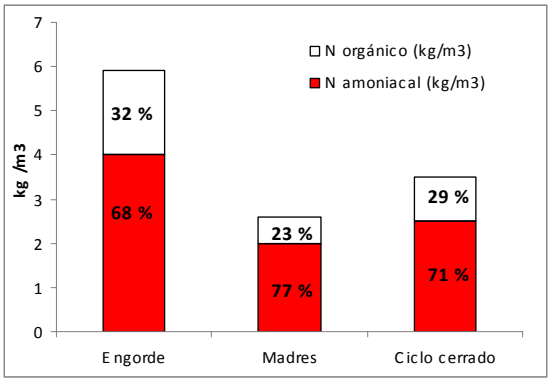


Figura 2. Forma química del nitrógeno según procedencia (explotaciones de engorde, ciclo cerrado y madres) (n: 305).

Por otra parte, al realizar un análisis de la varianza según tipo de producción se observa que, para todos los parámetros analizados excepto para la densidad, existen diferencias significativas (P<0,001) entre los diferentes tipos de producción. Y al realizar un análisis de contrastes post-hoc Turkey a P=95% para todos los nutrientes (N, P, K) con excepción del fósforo el contenido medio es diferente según

procedencia (Cerdas, Ciclo cerrado y engorde). El contenido de fósforo no difiere entre la media de ciclo cerrado y madres.

Si se analiza la distribución de frecuencias del contenido de nutrientes del purín de cerdo de engorde, lo primero que se puede observar es que el 60% de las muestras contienen entre 3 y 5 kg m^{-3} de nitrógeno amoniacal y que el 60% de las muestras entre 4 y 7 kg m^{-3}de nitrógeno total (Figura 2).

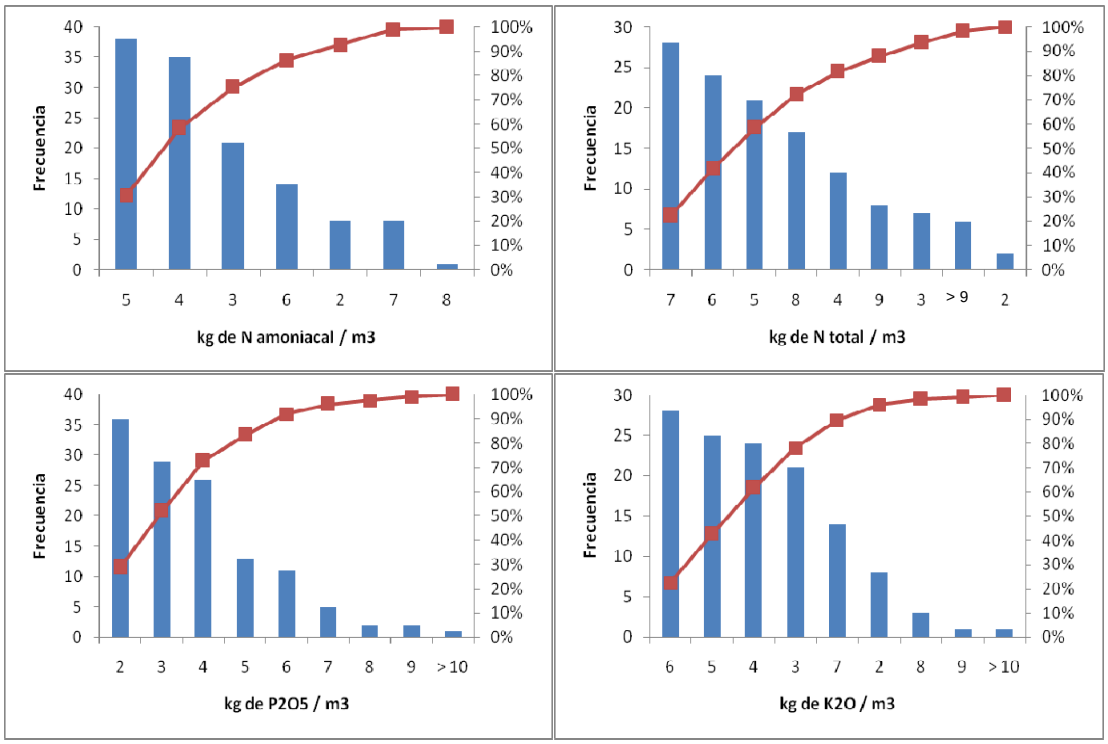


Figura 2. Frecuencia (nº y %) del contenido de nutrientes (N, P_2O_5 y K_2O) del purín de cerdo de engorde (n: 125). (El número que define el intervalo corresponde al valor límite superior del mismo. Por ejemplo, el intervalo 2 equivale a todos los valores comprendidos entre 1 a 2).

Cuando se realiza el análisis de frecuencia del contenido de nutrientes del purín de madres se observa que en casi el 90% de las muestras el contenido de nitrógeno está entre los valores superiores a 1 kg m^{-3} e inferiores de 4 kg m^{-3}. Para el nitrógeno amoniacal la mayor parte de los valores son superiores a 1 kg m^{-3} e inferiores a 3 kg m^{-3}. El contenido de fósforo es similar en la mayor parte de las muestras, ya que el 80 % de las muestras tiene un contenido cercano a los 2 kg P_2O_5 m^{-3} (Figura 3).

Finalmente en el caso de purín procedente de granjas de ciclo cerrado se observa que el contenido de nitrógeno tiene una gran variabilidad ya que el 90% de las muestras de purín analizadas tienen una concentración suprior a 2 e inferior a 5 kg por metro cúbico. Pero el contenido de fósforo es muy similar al purín de granjas de madres donde el 66% de las muestras tiene un contenido de de 2 kg P_2O_5 m^{-3} (Figura 4).

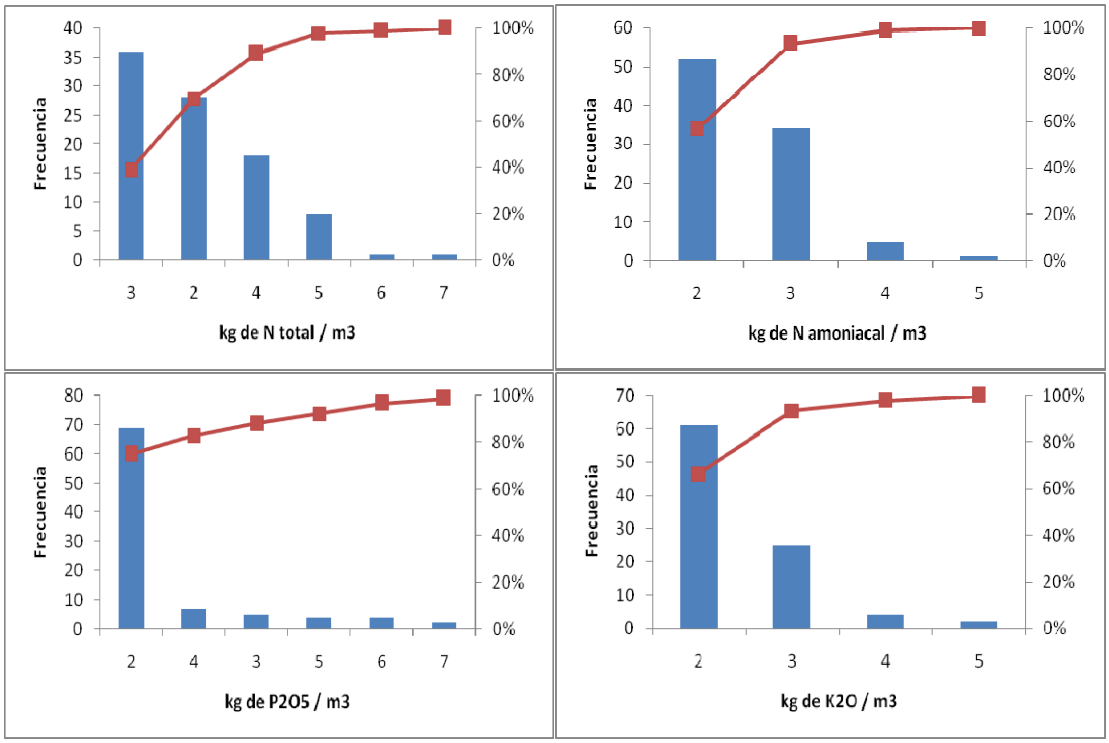


Figura 3. Frecuencia del contenido de nutrientes (N, P2O5 y K2O) del purín de cerdo de cerdas (n: 92). (el número que define el intervalo corresponde al valor límite superior del mismo. Por ejemplo, el intervalo 2 equivale a todos los valores comprendidos entre 1 a 2).

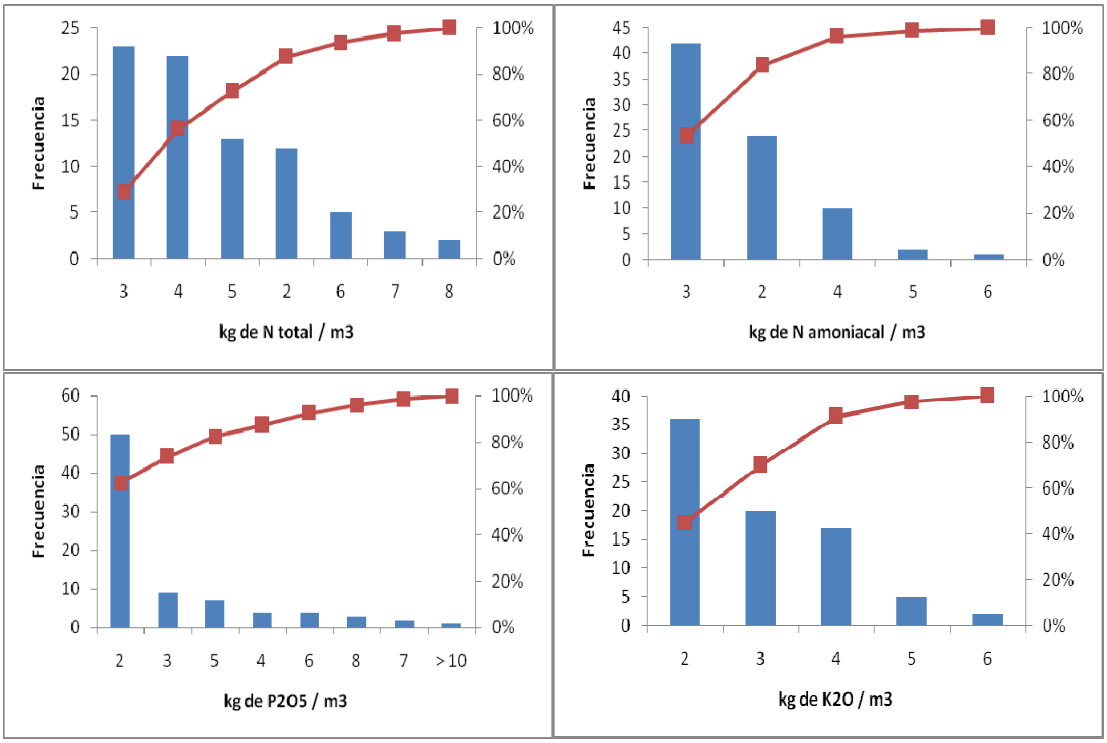


Figura 4. Frecuencia del contenido de nutrientes (N, P2O5 y K2O) del purín de granjas de ciclo cerrado (n: 90). (el número que define el intervalo corresponde al valor límite superior del mismo. Por ejemplo, el intervalo 2 equivale a todos los valores comprendidos entre 1 a 2).

Relación entre la conductividad eléctrica y los nutrientes analizados

La relación lineal entre la conductividad eléctrica (CE) y el contenido en N amoniacal, N total y K de los purines es estadísticamente significativa ($p<0,0001$) en todos los casos (Tabla 4 y Tabla 5) y la varianza explicada por este modelo es superior al 60%. En el caso del fósforo (Tabla 5), aunque sí que existe una relación lineal estadísticamente significativa con la CE, la varianza explicada por este modelo es muy baja (5%).

Tabla 4. Pendiente, coeficiente de correlación y el coeficiente de significación entre la conductividad eléctrica y los nutrientes (N amoniacal, N total) teniendo en cuenta el factor tipo de producción.

	nº de muestras	N amoniacal			N total		
		Significancia	r^2	Pendiente	Significancia	r^2	Pendiente
Engorde	123	***	0,046	0,030	***	0,030	0,035
Cerdas	90	***	0,561	0,113	***	0,432	0,146
Ciclo cerrado	85	***	0,155	0,045	***	0,130	0,130
Todas las producciones	308	***	0,711	0,139	***	0,600	0,197

N: nitrógeno;
Análisis regresión lineal, P<0,001="***"

Tabla 5. Pendiente, coeficiente de correlación y el coeficiente significación entre la conductividad eléctrica y los nutrientes (P_2O_5, K_2O) teniendo en cuenta el factor tipo de producción.

	nº de muestras	P_2O_5			K_2O		
		Significancia	r^2	Pendiente	Significancia	r^2	Pendiente
Engorde	123	n.s.	0,021	-0,03	***	0,094	0,055
Cerdas	90	n.s.	0,014	0,050	***	0,643	0,136
Ciclo cerrado	85	**	0,077	0,082	***	0,103	0,049
Todas las producciones	308	***	0,054	0,031	***	0,735	0,177

Análisis regresión lineal, P<0,001="***"; P<0,01="**"

Cuando se analizan por separado los distintos grupos de producción, la relación lineal entre la conductividad eléctrica y el nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y potasio también es estadísticamente significativa ($p<0,001$), excepto para el fósforo. De todas formas, la varianza explicada por el modelo en estos casos es inferior al 60 % en los análisis según el tipo de producción, destacando el purín de engorde con una varianza explicada inferior del 5%. Por lo tanto, no mejoran al modelo que considera todos los tipos de producción conjuntamente.

A nivel práctico, la CE muestra una capacidad adecuada de predicción del contenido en N amoniacal, N total y K total de los purines de porcino utilizando las rectas de regresión obtenidas con todas las muestras conjuntamente. Los estudios de Moral *et al.* (2005), Provolo y Martínez–Suller (2007) y van Kessel y Reeves (2000) llegan a la misma conclusión, con una relación significativa entre la conductividad eléctrica y el contenido de nitrógeno (amoniacal y total) y potasio.

En los trabajos de Navés y Torres (1999) y de Marquès Miret (2002) sobre el purín de cerdo procedente de explotaciones porcinas de la comarca del Pla d'Urgell y del Baix Empordà, respectivamente, se observó una gran correlación (0,92 para cerdos de engorde, 0,86 para las explotaciones de madre y 0,95 para las explotaciones de ciclo cerrado) entre el contenido en nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal. Este hecho permite explicar mejor la relación existente entre la conductividad eléctrica y el contenido en nitrógeno total (orgánico y amoniacal).

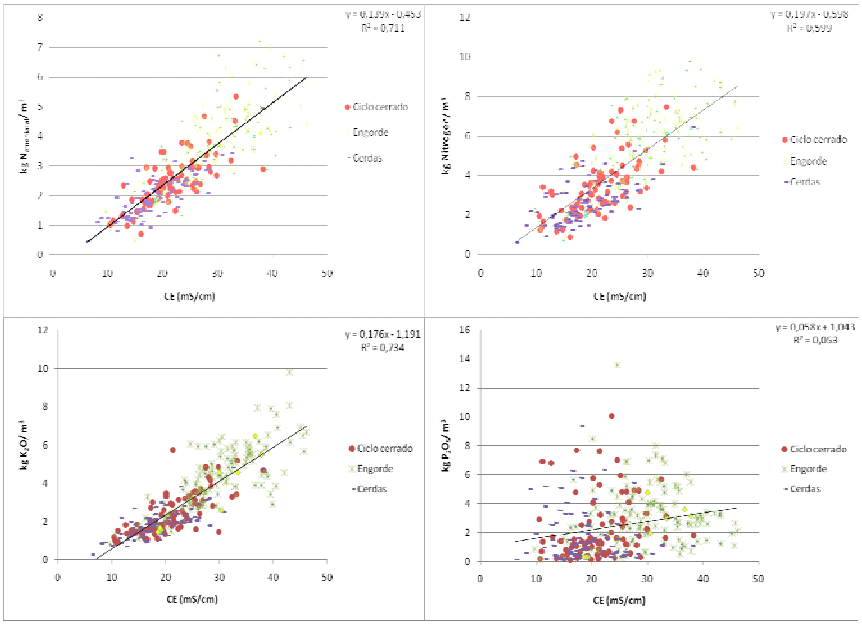


Figura 5. Relación entre la conductividad eléctrica (mS/cm) y el contenido en nutrientes del purín porcino (kg m^{-3}) (n: 308).

Tal como ya se reflejaba en la primera parte del estudio (Parera *et al.*, 2008) no se ha encontrado una relación apropiada entre la conductividad eléctrica y el contenido en P total de los purines de porcino (Figura 5). Otros estudios (Moral *et al*., 2005; Provolo y Martínez-Suller, 2007) tampoco encontraron una relación significativa entre el fósforo y la conductividad eléctrica, aunque otros (Marquès Miret, 2002) sí la observaron. Algunos de estos estudios sí encontraron que existía una correlación significativa entre el P total y la densidad y el contenido en materia seca de los purines.

Relación entre la densidad y el contenido de fósforo.

Visto que durante el primer año se observó un relación significativa (P<0,001) entre el contenido de materia seca y el contenido de fósforo del purín (Figura 6) y no se encontró una relación lineal con la conductividad eléctrica, se creyó interesante ensayar la utilidad de la medida de la densidad de los purines, mediante el uso de densímetro gravimétrico en campo, como método indirecto para la predicción del contenido de fósforo de los purines. Monge *et al.* (2008) y Moral *et al.* (2005) encontraron en sus respectivos estudios una relación lineal entre la densidad y el contenido de fósforo, con unas correlaciones de 0,67 y 0,80 respectivamente.

En este trabajo, contrariamente, no se encontró una relación significativa entre la densidad medida en campo y el contenido en fósforo de los purines (n: 72) (Figura 6). Uno de los motivos podría deberse a la falta de precisión del densímetro gravimétrico y la dificultad de su correcta lectura *in situ* debido a la habitual formación de espuma en el purín. En concreto el rango de densidad de las muestras de purín está entre 964 i 1.166 kg m^{-3} cuando el rango del densímetro es de entre 1.000 i 1.100 kgm^{-3} para una altura de calibración de 13 cm.

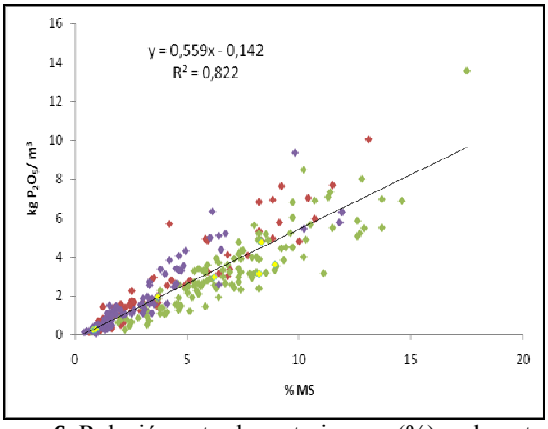


Figura 6. Relación entre la materia seca (%) y el contenido de fósforo del purín porcino (kg m^{-3}) (n: 308).

CONCLUSIONES

- El contenido de nutrientes del purín según su procedencia (granjas de engorde, madres o ciclo cerrado) es significativamente diferente.
- Existe una relación lineal entre la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de nutrientes del purín (N, P y K), aunque la variancia explicada para el fósforo es muy baja.
- La relación entre la CE y el contenido de nutrientes es mejor si se consideran conjuntamente la totalidad de las muestras que si se consideran los diferentes tipos de producción por separado.
- Las relaciones entre la CE y los contenidos en nitrógeno amoniacal, nitrógeno total y potasio no han variado a medida que se ha incrementado el número de muestras considerado, durante los tres años del trabajo, pero sí que ha mejorado la varianza explicada.
- No se ha encontrado una relación entre la densidad medida *in situ*, con un densímetro gravimétrico, y el contenido en fósforo, aunque sí existe una relación entre la materia seca y el contenido en fósforo.
- El uso del conductímetro (manual o instalado en la cuba) es una buena herramienta para conocer *in situ* el contenido de nitrógeno y potasio del purín porcino y así poder calcular el volumen de purín a aplicar según la dosis de nitrógeno programada.

REFERENCIAS

Domingo, F., Parera, J., Mallol, C., Canut, N. y Serra, J. (2009). Automatic electrical conductivity measurement for a better on field management of pig slurry Proceedings of the 16th Nitrogen Workshop: Connecting different scales of nitrogen use in agriculture. pp. 284.

Marquès-Miret, L. (2002). Caracterització dels subproductos orgànics de les explotacions ramaderes del Baix Empordà. *Proyecto Final de Carrera de la titulación de Ingeniero Técnico Agrícola*. Universitat de Girona. pp. 115.

Monge, E., Ferrer, M., Orús, F. (2001). Análisis químico de estiércoles fluidos. II. Su valoración agronómica como fertilizante mineral. *Anaproc*, 213: 12-27

Moral, R., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C. and Rufete, B. (2005). Estimation of nutrient values of pig slurries in southeast Spain using easily determined properties. *Waste Management*, 25: 719-725.

Navés, J. y Torres, M. C. (1999). Composició fisicoquímica i valor fertilitzant del purí de porc procedent d'explotacions porcines de la comarca del Pla d'Urgell. En: Boixadera, J. y Cortés, A. (Ed.). Problemes moderns en l'ús dels sòls: nitrats. *Dossiers Agraris.* Institució Catalana d'Estudis Agraris. Barcelona. 41-60.

Parera, J., Domingo, F., Canut, N. y Serra, J. (2008). Determinación rápida de los nutrientes del purín de cerdo in situ en base a la lectura de la conductividad eléctrica (CE) para una correcta fertilización. Libro de Actas del I congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas. pp. 237.

Provolo, G. and Martínez-Suller, L. (2007). In situ determination of slurry nutrient content by electrical condutivity. *Biorescource Technology*, doi:10.1016/ j.biotech. 2006.07.018.

Teira, R. (2008). Informe para la mejora de la gestion de los purines porcinos en Catalunya. Informes del CADS 5. Consell Assessor per al Desenvolupament Sostenible. Generalitat de Catalunya.

Van Kessel, J. S. and Reeves III, J. B. (2000). On-farm quick tests for estimating nitrogen in Dairy Manure. *Journal of Dairy Science,* 83(8).

Mapa de vulnerabilidad de los suelos a la contaminación de antibióticos de uso mayoritario en avicultura en la UE

A. de la Torre[1,*], M. Carballo[1], I. Iglesias[1], J. Bosch[1].

[1] Centro de Investigación en Sanidad Animal (CISA-INIA). 28130 Valdeolmos, Madrid.

[*] Autor de contacto: torre@inia.es

Resumen
Como consecuencia del uso masivo de antibióticos en clínicas veterinarias, se ha producido una liberación constante de este tipo de compuestos al medio ambiente durante las últimas décadas. Esta liberación se produce a través de la reutilización agraria de excretas animales y del pastoreo, provocando la acumulación de muchos de estos compuestos en los diferentes compartimentos ambientales, así como la aparición de efectos adversos en organismos del medio. Sin embargo, a pesar de la alerta sanitaria y ambiental que supone la aparición de resistencias bacterianas en suelos abonados con excretas y lodos, este hecho no se contempla en los planes de Farmacovigilancia actuales. Es necesario, por tanto, el desarrollo de iniciativas orientadas a la creación de un sistema de farmacovigilancia ambiental conjunto, humano y veterinario, complementario a las redes de farmacovigilancia tradicionales, que aporte información sobre los niveles de residuos de antibióticos en el medio ambiente. El objetivo de este trabajo es generar un mapa europeo sobre vulnerabilidad de los suelos a la acumulación de antibióticos de uso mayoratorio en la producción aviar, basado en las características ambientales de los compuestos y las propiedades edáficas y ambientales de los suelos agrícolas.

Palabras clave
Acumulación; Adsorción; Antibióticos; Persistencia; Suelos agrícolas.

INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del uso masivo de antibióticos en clínica veterinaria, se ha producido una liberación constante de este tipo de compuestos al medio ambiente durante las últimas décadas. Su llegada se produce a través de la reutilización agraria de excretas animales y del pastoreo. Esta situación ha provocado la acumulación de muchos de estos compuestos en los diferentes compartimentos ambientales, así como la aparición de efectos adversos en organismos del medio.

Como medida para paliar este problema, la Agencia Europea del Medicamento (EMEA) exige, hoy en día, realizar una Evaluación de Riesgo Ambiental como requisito obligatorio para conseguir la autorización de comercialización de los productos farmacéuticos veterinarios, que supone un importante esfuerzo tanto para el sector farmaceútico como para las administraciones responsables. Esto se debe a que la información científica disponible sobre el tema es muy escasa y no permite enfocar los esfuerzos de gestión necesarios para priorizar las actuaciones que se han de llevar a cabo para abordar y orientar estas evaluaciones.

Además hemos de tener en cuenta que a pesar de la alerta sanitaria y ambiental que supone la aparición de resistencias bacterianas en suelos abonados con excretas y lodos (Jones *et al.*, 2008), este hecho no está siendo contemplado ni en las Evaluaciones de Impacto Ambiental (EIA) ni en los programas de Farmacovigilancia actuales. La función del medio ambiente no es sólo actuar como un reservorio de genes de resistencia bacteriana, sino también como un medio para la propagación y la evolución de dichos genes y de sus vectores. Es necesario, por tanto, el desarrollo de iniciativas orientadas a la creación de un sistema de farmacovigilancia ambiental, complementario a las redes de

farmacovigilancia tradicionales, que aporte información sobre los niveles de residuos y resistencias bacterianas en el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo es generar un mapa europeo de vulnerabilidad de los suelos a la acumulación de antibióticos de uso mayoratorio en la producción aviar, basado en las características ambientales de los compuestos y las propiedades edáficas y ambientales de los suelos agrícolas. Hay que tener en cuenta que España ocupa el tercer puesto en avicultura de puesta dentro de la UE. Por ello, el desarrollo de esta herramienta pretende ser de utilidad tanto para la priorización de esfuerzos en la orientación de las EIA, como para el desarrollo de Planes de Farmacovigilancia Ambiental.

MATERIALES Y MÉTODOS

Generación del mapa de vulnerabilidad

Se ha desarrollado un modelo de riesgo cualitativo sobre contaminación de antibióticos de uso mayoritario en avicultura en suelos europeos. Este modelo ha permitido generar un mapa de vulnerabilidad, utilizando un método de evaluación de multicriteria mediante adición ponderada de capas shapefile (ArcGIS 9.3). Dicho mapa se proyectará en formato raster con una definición aproximada de 1x1 km^2, representándose las diferentes categorías de riesgo en rangos coropléticos que permiten su rápida visualización.

Los diferentes estratos o capas adicionadas representan información sobre el potencial de adsorción y persistencia de los principales grupos de antimicrobianos utilizados en avicultura y las principales características demográficas, edáficas y climatológicas en suelos agrícolas para favorecer un comportamiento ambiental acumulativo:

- Densidad ganadera aviar (FAO, 2005): capa raster (5x5 km^2).
- Suelos de uso agrícola (FAO, 2009): capa vectorial.
- Persistencia de antibióticos empleados en avicultura: se ha estimado considerando el riesgo de persistencia de la sustancia (en base a su DT_{50} (Thiele-Bruhn, 2003)) y el potencial de degradación de la zona (en base a la temperatura media anual (WordClime v. 1.4. global land areas): capa raster (1x1 km^2)). El cálculo de dicha estimación se ha realizado en base a la norma ISO 15175.
- Acumulación de antibióticos empleados en avicultura: se ha estimado considerando el riesgo de adsorción de la sustancia (en base a su K_{oc} (Thiele-Bruhn, 2003)) y el potencial de acumulación del suelo (en base al % de carbono orgánico (GISCO Reference database, Jones, 2004, 2005): capa raster (1x1 km^2)). El cálculo de dicha estimación se ha realizado en base a la norma ISO 15175.

Para la estimación del riesgo de persistencia y de adsorción de la sustancia se han seleccionado antibióticos de uso mayoritario en avicultura: enrofloxacina, como ejemplo representativo de las fluoroquinolonas; eritromicina y tirosina, como ejemplos representativos de los macrólidos; y la amoxicilina, como ejemplo representativo de los β lactámicos.

Para la generación de cada una de las capas se han tratado los datos mediante técnicas de análisis espacial que comprenden la recategorización de las capas originales conforme a criterios estandarizados de riesgo vigentes en Europa (norma ISO 15175).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados muestran que los antibióticos con un mayor riesgo potencial, entre los diferentes grupos estudiados, son los macrólidos, seguidos por las fluoroquinolonas y en último lugar, los β lactámicos (Figuras 1, 2 y 3).

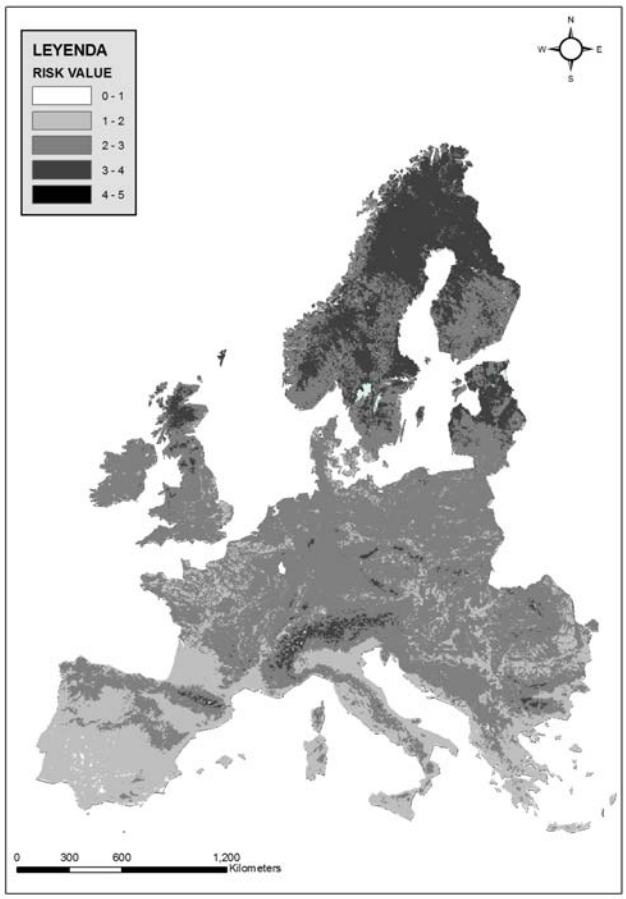


Figura 1. Mapa de riesgo potencial de acumulación de las fluoroquinolonas en los suelos de la Unión Europea (Ej: enrofloxacina).

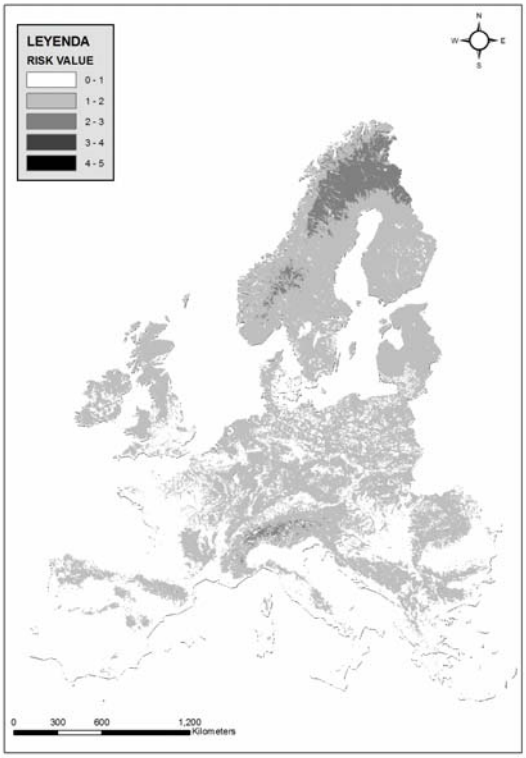


Figura 2. Mapa de riesgo potencial de acumulación de los antibióticos macroólidos en los suelos de la Unión Europea (Ej: Eritromicina, tilosina).

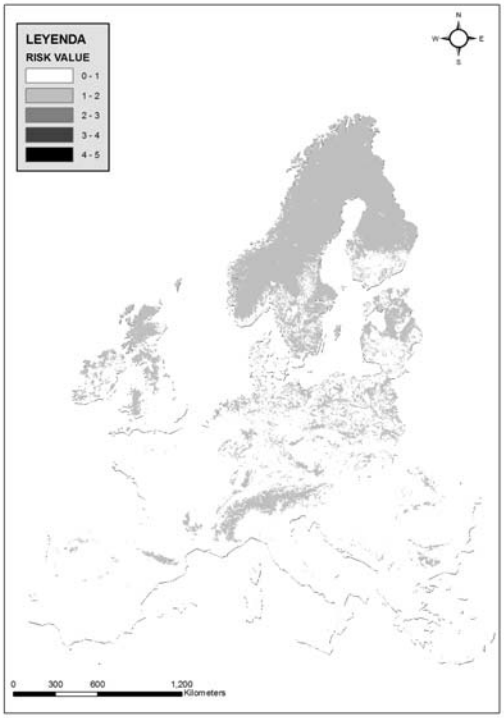


Figura 3. Mapa de riesgo potencial de acumulación de los antibióticos β-Lactámicos en los suelos de la Unión Europea (Ej: Amoxicilina).

Los resultados de vulnerabilidad de los suelos, teniendo en cuenta el riesgo potencial de acumulación de los antibióticos, la densidad aviar de la zona y el uso agrícola de los suelos, se muestran en las Figuras 4 y 5.

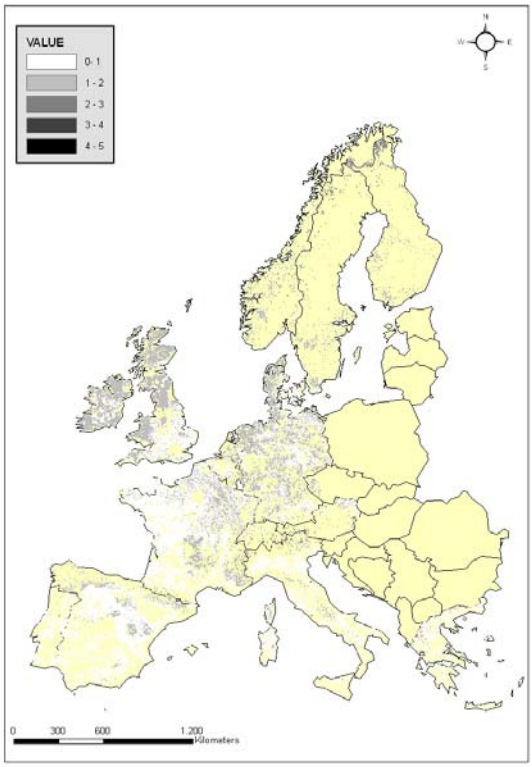


Figura 4. Mapa de vulnerabilidad a la contaminación por antibióticos de uso mayoritario en avicultura (Macrólidos, Fluoroquinolonas y β Lactámicos).

Figura 5. Ampliación sobre la península Ibérica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el convenio de colaboración MARM-INIA CC08-C20 y por el proyecto S2009/AGR-1489 (programa de I+D de la CCAA de Madrid).

REFERENCIAS

FAO, 2005 Mapa de densidad de ganadería avícola. Global Poultry Density.

FAO, 2009 Mapa del uso de la tierra. Land Use Systems of the World - Western Europe (Beta version).

Jones, R.J.A., Hiederer, R., Rusco, E., Loveland, P.J. and Montanarella, L. (2004). The map of organic carbon in topsoils in Europe, Version 1.2, September 2003: Explanation of Special Publication Ispra 2004 No.72 (S.P.I.04.72). European Soil Bureau Research Report No.17, EUR 21209 EN, 26pp. and 1 map in ISO B1 format. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

Jones, R.J.A, R. Hiederer, E. Rusco, Loveland P.J. and Montanarella L. (2005). Estimating organic carbon in the soils of Europe for policy support. *European Journal of Soil Science*, 56: 655-671.

Jones, K. E., Patel, N. G., Levy, M.A., Storeygard, A., Balk, D., Gittleman, J.L., Daszak, P. (2008). Global trends in emerging infectious diseases. *Nature* 451(7181): 990-3.

Thiele-Bruhn, S., 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils- a review. *J. Plant Nutr. Soil. Sci.*, 166: 145-167.

Current conditions and development perspectives of poultry production in Algeria

N. Alloui*, O. Benoune

Poultry Sciences Service, LRESPA, Veterinary Department, Batna University, Algeria

*Contact author: ridan2002@hotmail.com

Abstract
The Algerian poultry industry produced between 330 and 342 million tons of meat (about 240 millions chicken per year) and over 3 billion eggs for consumption. It consists of 20,000 farmers, employs about 500,000 people live and 2 million people. It imports 80% of 2,500,000 tons of feed (corn, soybean and feed additives), 3 million chicks breeding, veterinary products and equipment the current structure of the resulting poultry development policies initiated by the State in the 1980s. Currently the high dependence on external market feed concentrates for poultry remains the main handicap to the development of the Algerian poultry, especially in regard to corn and soybeans, which represent over 75 % of the diet. At another level, the difficulties encountered by farmers, particularly in terms of supply, increased expenses, the disengagement of the State, and marketing, which is mainly broiler, has pushed many of them to abandon this activity and constitute a reason for the crisis poultry. The output of the crisis in the poultry sector, its modernization and adaptation to new world relations, including the integration of imminent Algeria to the World Trade Organization (WTO) and partnership with the European Union, which involve the free movement of goods, resulting in a sharp competitiveness requires that actions be undertaken at various levels by different partners (organizations and professional organizations, associations) and various state structures (industry, agriculture, trade) with the establishment an institutional framework for the development, implementation and monitoring of development policy in the sector.

Keywords
Algeria; constraints; modernization; poultry production; prospects.

INTRODUCTION

The poultry chain in Algeria showed spectacular strides among livestock productions during the last three decades due to State intervention. This progression has direct repercussions both to increase the food quality by increasing its protein content of animal origin and to survive nearly two million people. The white meat production is estimated today at 8 kg/person, but remains weak compared to France (20 kg/person and other underdeveloped countries) (Freiji, 2008).

Unfortunately in the beginning of this century, the report of the Algerian poultry sector is more vulnerable, because of the challenges imposed by liberalization of exchange, globalization and especially by the important assignment of enormous part of raw materials to manufacturing biofuel and the increase in consumption by India, China and Russia. This result in prices blaze of these products on the international markets. Currently the operation of the poultry sector even after ameliorative programs like the PNDA (National Program for Agricultural Development launched as from 2000), remains antiquated (extensive private breeding, great technological delay, production process not meeting world standards, low productivity) and give products with over costs and has direct effects on the prices. This industrial production is independent of the agro-climatic factors and from the land capital, this differentiates it from the other types of breeding. It is marked by a chronic price instability and recession, which highly contribute to disorder the whole of the poultry chain and make difficult, even impossible, any rigorous attempt of planning of flows. The objective of our work comprises successively:

- An evaluation of the poultry sector in Algeria.
- Constraints and prospects for this production in the current international context

Table 1. Indicators parameters of poultry production in Algeria (FAO in Freiji, 2008).

Year	1979*	2005	2015
Algerian population (1000)	18205	32854	37500
Poultry meat production (1000 tons)	76.7	259.10	407.10
Per capita (Kg)	5.32	7.65	9.25
Egg production (million)	280	2191	3448
Per capita (egg)	15	68	82
Poultry meat consumption (1000 tons)	95.8	260.97	407.14
Per capita (Kg)	4.51	7.71	9.25
Poultry meat import (1000 tons)	6000	0.03	0.04

*(Fenardji , 1990)

TECHNICO-ECONOMIC ANALYSIS OF THE POULTRY CHAIN

The poultry production in Algeria in 2000 was of 169.182 tons white meats and 1,49 billion consumption eggs. These productions are less than those of the years when the State supported this activity (1989-1994). But currently the production of poultry meat would be of 342.000 tons according to FAO that represents the double of that raised in 2000. Furthermore the appearance of H5N1 virus in the world causes a net drop of poultry production in our country. The psychosis touched all the stockbreeders and most of them end up fleeing this activity. Although no case of avian flu was revealed in Algeria, the poultry production dropped by 60%. Nearly 80% of the stockbreeders among the 20.000 who exist in all the national territory stopped their activity. The fall of the poultry consumption involved, at the beginning, a serious crisis characterized by the quasi-bankruptcy of the stockbreeders and the fall in the prices of the chicken which was sold to 90 DA (Algerian dinar)/kg , equivalent 1 US$. But the prices immediately increased to reach 280 DA due to lack of production which recorded losses estimated at 250 million dollars (OFAL, 2001).

Since the implementation of poultry policies in 1980, no significant evolution appeared in the structure of private breeding which constitute the essence of the poultry production in Algeria, compared to the Economic State Enterprises (EPE). Indeed the private sector accounts for 92 and 73% of white meat and consumption eggs production capacities respectively. Moreover the intermediate size of the private breeding sector is respectively of 2000, 3000 and 5000 subjects for turkey, broilers and layers. This private sector is an extensive system of production due to malfunction at various levels, badly organized speculation and little structured, it is characterized by:

- Insufficient investments infrastructure equipment, in particular with regard to the production of turkey and broilers.
- Not very stable and seasonal breeding, particularly for broilers due to technological considerations (unsuited buildings) or commercial (weak for summer and increased demand during ``Ramadan``).
- An insufficient technical control.
- Absence of interprofessional associations.

- These facts have direct and fatal consequences on the poultry breeders primarily by:
- Weakness of production performance (index of consumption raised, increase in death rate beyond standards) (Ain Baaziz *et al.*, 2000; Belouam, 2000).
- Wasting of the poultry inputs and mainly food and abusive use of drugs.
- High production costs reflected on the consumer (Kaci and Kabli, 2001).

COMPANIES AND OPERATORS UPSTREAM OF THE POULTRY PRODUCTION

This part of the poultry sector is consisted of importers of inputs and raw materials or manufacturers of food and mineral and vitaminized complexes. This part is the work of state enterprises and integrated public groups. Since ten years, one notes the emergence of private sector involved in importation of material and biological factors of production.

Raw materials: The food intended for the poultries in Algeria is manufactured from raw materials imported from various countries (USA, Europe). On this subject, a clear increase in the imports in 2008 was noted compared to 2000. It is primarily of corn and soybeans, as well as products (minerals, vitamins, amino-acids) principal components of mineral and vitaminized complexes.

Following demonopolization of the foreign trade, private companies increasing shares of raw material foreign trade. The OFAL (2001) estimates that in 2000, their parts accounts for 62% and 41% respectively for corn and soybean.

In value, more than 90% of the imports intended for the poultry sector are represented by corn and soybean principal components of poultry food. Thus, this industry is highly dependent to price and availability of these two products on the international market (Boukersi, 2008; Boumediene, 2008).

Biological material**:** the biological production of material (chicks, started pullets, eggs for incubation) allows reducing the imports of these biological inputs as from 2000 in value (42% of reduction in 2000) as in volume (7% in the year 2000).

Veterinary equipments and products**:** importation of equipment is strongly decreased these last 20 years due to reduction of investments and rising of prices. On the other hand, the importation of veterinary products is highly increased since 2000, as a result of the development of production but especially of the exercised over-medicalization, the number of importers increased by 50% in only one year.

Food manufacturing for animals**:** it is made by state enterprises and private manufacturers. The first include 24 factories with appreciable technological level and an annual production capacity of 1,8 million tons. State enterprises manufacture mainly turkey and broilers food (55% of the production in 2000) and layers food (26% in 2000). While the private manufacturers and according to the OFAL (2001), 330 units were registered with 1061 tons/hours production capacity, that is to say an average time capacity of 3 tons per unit. Private units would have produced in 2000, approximately 283.380 tons accounting for 24% of the national production of poultry food, an increase of 41% compared to 1999.

THE DOWNSTREAM PART OF POULTRY SECTOR

Downstream sectors of the poultry production process deal mainly with the following operations: collection, slaughtering, transformation, marketing and storage. Collection and slaughtering of the poultry products in Algeria are primarily the role of private operators integrated in the sphere of

production and marketing of this speculation. State enterprises intervene only slightly in these activities through slaughterhouses. Indeed on slaughtered 33400 tons white meats, the EPE intervene only for 46% with 15 slaughterhouses, the remainder is carried out by deprived “slaughters”, it generally acts of rudimentary installations (OFAL 2001). The transformation of the white meats in Algeria is still in its infancy either in state enterprises or in private ones. This absence of processing industries of chicken meat and eggs into Algeria is mainly due to the reduced purchasing power and the weak consumption of poultry products. In 2000, 230 private industries were listed especially in charge of the manufacture of preserved poultry meat beside those of the EPE on the level of slaughterhouses. Marketing is exclusively directed by private operators who control the distribution through the country, while the retail business is dispersed, and more than 1000 poultry trades units exist in Algeria, represented primarily (86% of the trade) by retail stores specialized in poultry products.

CONSTRAINTS ON THE PROVISION WITH PRODUCTION FACTORS

Poultry farming is dependent entirely on the provision with production factors. These factors constitute an essential part of the production circuit in intensive poultry farming and its realization is hurtled by many difficulties:

- Prices of food, manufactured almost with imported raw materials and their price fluctuations on the international markets, reflecting itself on the producer. Between 1990 and 1997, even before raising of prices on a worldwide scale of corn and soybeans, the price of production factors rises to very spectacular values: 10 and 8 times more, respectively for one day chick, started pullet and food. This explosive rises is due to State withdrawal of its contribution and the introduction of the VAT (value added tax) (Benyounes *et al.*, 2003). These constraints were the main cause for leaving this activity on the one hand and constitute a factor discouraging the engagement of new investors in this chain on the other hand.
- Particularly for periods of high demands, the majority of private poultry breeders have difficulties of provision with production factors (one day old chicks, started pullets and food). Moreover, the quality of these products is often reduced (poultry strains, structure and composition of food). In order to organize the sector, the State can play a key role by removing or reducing the import taxes of raw materials which know dizzying increases on the worldwide markets.

CONSTRAINTS ON THE LEVEL OF PRODUCTION PROCESS

Admittedly the introduction and development of a modern poultry farming since 30 years according to the intensive model help producers to acquire a moderate experiment in breeding control. However, some failures have been noticed in the application of breeding techniques particularly the compliance with the elementary rules of hygiene, which involves losses due to epizooties.

The poultry buildings, often and especially for broilers neither the construction standards nor the equipments are respected, from where bad conditions of breeding environment and insulation with their negative consequences. Lack or bad disinfection of poultry buildings causes the development of diseases, overmedicalization, a higher mortality rate and consequently a higher production price. Furthermore, the variety and standards of imported chicks have their constraints on this production activity. In Algeria the imported strains don't tolerate the strong temperatures and the heat waves in summer which have direct effects on the development of this breeding by limiting the production and the productivity. Overmedicalization is due to lack of application of rigorous rules in breeding control and the weak experiment of veterinarians in a very complex sector (in particular nutrition and diseases), as well as the absence of laboratories deals with animal health, all this constrains cause exponential

increase in the production price of poultry meat. On this subject, diseases that usually prevail in Algeria and still cause higher losses in poultry farming are: salmonellosis, respiratory diseases, colibacillosis and coccidiosis.

An analytic view to the applied nutrition in poultry production, showed food with bad quality either in its structure or in its composition, accompanied with an insufficient control of rationing rules, result in wasting and lengthening of production cycle.

The technical constraints just reviewed weigh enormously on the production performance and across on the poultry production. Improvement of production norms is through these proposed measures:

- Trainings, sensitizing and popularization of producers and technicians.
- Follow-up and technical support of producers with appropriated veterinary services, qualified persons, the cooperatives of breeding, chiefly in hygiene, respect of environment conditions, feeding and disease prevention.
- Improvement of insulation and environment conditions of poultry buildings (design, and arrangement of constructions) to be adapted to summer season and its climatic conditions.
- Quality control of food in order to improve the production performance and bring to the consumer a product of high quality.
- Creation of laboratories for animal health and for food analysis in zones with great poultry concentration.
- Promote and encourage research and development in the poultry sector in particular towards the improvement of consumption index, poultry nutrition, heat adaptation and reduction of foreign dependency (search for alternate food, creation of local strains, and productions of veterinary products).

CONSTRAINTS ON MARKETING

The sector “downstream” of the poultry chain (transport, slaughtering, conditioning, transformation, and marketing) weighs enormously on its operation and its sustainable development. The bad organization and the antiquated operation of the chain as a whole and particularly the instability of production programs, not taking account of the market needs, result in enormous fluctuations for consumption and selling prices. It should be said that the purchasing power degradation of the population and competition with the sheep meat influenced negatively on the evolution of poultry products. The poultry production is not well handed by suitable organizations or structures in the fields of collection, slaughtering, conditioning, preservation and marketing. As a result the quasi totalities of products are treated and pass through not organized traditional circuits, from where price instability and attacks to consumer health were registered.

Intermediaries and mainly retailers' benefit from this disorganization of the poultry chain than breeders do. Enhancement of poultry products flow and stabilization of selling prices to the consumer require a number of actions that must be taken:

- Rationalize the commercialization circuits by information availability for poultry breeders on the markets in prospects for the investment and exploitation.
- Organize the poultry breeders around equipped slaughterhouses with cold structures, conditioning (cutting), storage and transport. For consumption eggs, it is necessary to set up cold chains, making possible the market control.

- Seek competitive prices by improving production performance and reducing or better removing taxes.
- Develop the marketing and management system of poultry products.

CONCLUSIONS

The current structure of poultry farming results from policies of development initiated by the State in 1980. These policies aimed primarily for food self-sufficiency, using intensive extrovert poultry chain disconnected from the agricultural sphere, to increase animal proteins in food intake with lower cost. The adopted model of breeding is that which prevail in the world, i.e. an intensive model based on resort to technologies and imported industrial poultry inputs that require an integrated organization of production with planning and rigorous coordination of production processes with industries of up and downstream. High dependency on foreign markets of feed poultry concentrates, mainly corn and soybeans which represent more than 75 % of the diet, is still the major handicap to development of the Algerian poultry sector. Higher demands of corn and soybeans will be exerted with important pressure on the offer due to several parameters (keener demand of the European countries, as well as new countries like India, China and Russia, use of corn as a source of biofuel by some exporting countries), from where the persistence of raised world rates will be reflected on the production cost. The difficulties encountered by the stockbreeders, mainly in provision, increase in charges, State disengagement, and marketing, this is especially for broilers and pushed a number among them to leave this activity. Thus, production capacities are under used at the present time and the sector live in production and cost instabilities. The production of consumption eggs, certainly less fluctuating because of the importance of required investment and facility of marketing, but certainly suffering from repercussions of high increase in food inputs. To exit the current crisis of the poultry chain, its modernization and adaptation to the new world relations, mainly the imminent integration of Algeria to the World Trade Organization (WTO) and the partnership with the European Union, which suppose freedom movement of products, and competitively that require many actions to be held in different levels by various partners (professional and interprofessional organizations, associations) and different State structures (industry, agriculture, trade) with setting up of institutional framework necessary for implementation, development, and follow-up of a development policy of the chain (Nouad, 2009).

Rehabilitation and sustainable development of poultry farming in Algeria require many measures to be taken at various levels:

- Creation of a national council for poultry farming gathers representatives of various partners to work out the development policy of this chain and controlling its implementation on the light of international context and Algerian specificities.
- Organization of the profession through professional and interprofessional associations, for defense of the various actors and promote this chain (Alloui, 2009).
- Improvement of provision circuits with production factors and marketing of poultry products.
- Providing technical support and trainings for poultry breeders to improve production performance and across the poultry productivity.
- Decreasing charges, in particular those of the imported inputs by reducing or removing the customs taxes and by removing the VAT for the stockbreeders.
- Funding through attractive loans (interest free loans) for projects creation of necessary structures of conditioning and preservation of poultry products (slaughterhouses, transformation, cold chain, etc.).
- Diversification of the poultry products and mainly the promotion of the turkey consumption. The breeding of the latter can use the same capacities under used for broilers.

- Promote and encourage researches directed toward poultry nutrition, breeding control and management, development of local strains, and search for substitutes of imported corn and soya.

REFERENCES

Ain Baaziz, H. Geraert, .A.P., Padilha, J.F.C., Guillaumin, S. **(**2000). Effet d'une température ambiante élevée sur les performances de croissance et l'engraissement du poulet. III eme JRPA, Tizi Ouzou

Alloui, N. (2008). Avec notre association, nous participons à organiser la filière. A*frique-Agriculture*, Mars/Avril, 369: 24-25

Belouam, A. (2000). Etude de l'évolution des paramètres technico-économiques de la production avicole en Algérie : cas du poulet de chair. Mémoire Ing. Agr., Université de Batna

Boukersi, B. (2008). La crise s'inscrit dans la durée. In : « Expression » 18 Fev.

Boumedienne, F. (2008). Flambée des cours de céréales. La filière avicole menacée. In : « Actualité » 19 janv.

Kaci, A., Kabli, I. (2000). Analyse des performances technico-économiques en conditions réelles de production. Cas des élevages de poulets de chair de la région centre. III eme JRPA, Tizi Ouzou

OFAL (2001). Observatoire des filières avicoles. Rapport, Ed. ITPE, Alger

Sebti, N. (2004). Production et distribution d'œuf de consommation, cas de quelques élevages dans la région du centre. Mémoire Ing. INA, El-Harrach-Alger

Fenardji, F. (1990). Organisation, performances et avenir de la production avicole en Algérie. Aviculture en Mediterranée.CIHEAM, Options Méditerranéennes, série A, 7:253-261

Freiji, M. (2008). The Poultry Industry in the Arab Word. I st Med. Summit of WPSA, Porto-Carras, Greece, 49-61

Nouad, M.A. (2009). Perspective de la filière : l'optimisme est permis. *Afrique-Agriculture*, Mars/Avril, 369:30-31,

Llibredefer: Programa informático para la creación de libros de gestión de deyecciones ganaderas y de fertilizantes nitrogenados

J. Esquerda Sentís[1]

[1] GESFER Gestió de la fertilització agrària de Catalunya. C./ Camp de Mart, 35. 25004 - Lleida.

[*] Autor de contacto: juanjo.esquerda@gencat.cat

Resumen
Los libros de gestión son documentos que registran la gestión de las deyecciones ganaderas y de los fertilizantes minerales y que han de estar a disposición de las administraciones competentes cuando lo soliciten. En muchos casos la realización de los libros de gestión conlleva ciertas dificultades tanto a ganaderos como a agricultores, pues son necesarios algunos cálculos para poder rellenarlos correctamente. GESFER, Consorcio público integrado por el Departamento de Agricultura, Alimentación y Acción Rural y otros departamentos de la Generalitat de Cataluña así como por entidades representativas del sector agrícola catalán, ha desarrollado el programa informático Llibredefer con el fin de dar respuesta a las necesidades del sector y facilitar de esta forma el cumplimiento de la normativa vigente. El programa Llibredefer va dirigido a ganaderos, agricultores y técnicos, y permite realizar de forma rápida y sencilla los libros de gestión de deyecciones ganaderas y de fertilizantes nitrogenados.

Palabras clave
Deyecciones ganaderas; fertilizantes nitrogenados; gestión; informática; libro de gestión.

INTRODUCCIÓN

La correcta gestión de las deyecciones ganaderas y de los fertilizantes nitrogenados constituye un aspecto clave para la prevención de la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes agrarias.

La Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura (DO L 375 de 31.12.1991), dicta entre otras medidas, el establecimiento de planes de fertilización acordes con la situación particular de cada explotación y la consignación en registros del uso de fertilizantes.

Esta directiva se ha transpuesto a distintas normas del ámbito estatal y autonómico. En el caso de Cataluña, el Decreto 136/2009, d'1 de septiembre, de aprobación del programa de actuación aplicable a las zonas vulnerables en relación a la contaminación de nitratos que proceden de fuentes agrarias y de gestión de las deyecciones ganaderas (DOGC núm. 5457 - 03/09/2009) establece en su artículo 22 que las explotaciones ganaderas han de tener un libro de gestión de deyecciones ganaderas, y en su artículo 23 que determinadas explotaciones agrícolas en zona vulnerable por contaminación de nitratos procedentes de fuentes agrarias han de tener un libro de gestión de fertilizantes nitrogenados.

El Llibredefer está pensado para facilitar la labor de realización de los libros de gestión a ganaderos y agricultores, pero también es una herramienta para los técnicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el análisis funcional programa y su posterior desarrollo, se ha hecho especial hincapié en el diseño de una interfaz sencilla de utilizar, sin que ello conlleve la pérdida de prestaciones. Algunas de las principales características de esta herramienta son:

Aplicación de escritorio

Pese al avance de las tecnologías de desarrollo de aplicaciones web, el Llibredefer es una aplicación de escritorio. Se instala en el ordenador de cada usuario y no requiere de conexión a Internet. Esta decisión estuvo motivada por el hecho que los servicios de Internet de banda ancha no llegan (aún hoy) con suficiente calidad a todos los rincones del mundo rural, que son el ámbito donde esta aplicación presta mayor servicio. Por ello, se descartó la posibilidad del desarrollo de la aplicación en entorno web. Por otro lado, el uso de una tecnología de escritorio conlleva un esfuerzo adicional de distribución por parte de GESFER.

Costes

El programa Llibredefer es de distribución gratuita. Con ello se pretende lograr un ahorro para los usuarios, tanto en costes de inversión y mantenimiento como en tiempo de dedicación a las labores de realización de los libros.

Compatibilidad con sistemas operativos Windows

El Llibredefer es un programa compatible con sistemas operativos Windows XP, Windows Vista y Windows 7. Para ello se ha utilizado una tecnología basada en el Framework.Net de Microsoft que asegura la compatibilidad del software con distintos sistemas operativos. Este hecho consigue abaratar los costes de desarrollo y asegura su funcionamiento en la mayoría de los ordenadores que operan actualmente.

Posibilidad de interacción con bases de datos

Las librerías y el almacenaje de los datos se basan en ficheros XML. Este formato está muy estandarizado y permite al Llibredefer interactuar potencialmente con multitud de bases de datos. Consecuentemente, la base de datos interna del programa que se utiliza para la realización de los cálculos necesarios para la fertilización es fácil y sencilla de actualizar, consiguiendo también una reducción de los costes de mantenimiento.

Evolución

El software está sometido a constantes mejoras que se traducen en nuevas versiones que aparecen periódicamente. Los cambios sobre el programa se realizan por varias razones: adaptación a nuevas normativas sectoriales, propuestas aportadas por los usuarios, etc. El objetivo es disponer en todo momento de una herramienta actualizada y que se adapte sistemáticamente a las necesidades de sus usuarios.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El programa informático Llibredefer se constituye como una herramienta eficaz para realizar los libros de gestión de deyecciones ganaderas y los libros de gestión de fertilizantes nitrogenados. Entre sus funciones cabe destacar las siguientes:

- Permite realizar 3 tipos de libros de gestión de deyecciones ganaderas, ya sean individuales (un libro para una sola explotación) como colectivos (un libro para varias explotaciones). También permite realizar libros de gestión de fertilizantes nitrogenados (para explotaciones agrícolas no ganaderas).

- Se pueden gestionar varios libros con un solo programa, ya sean libros de tipo distinto (individuales o colectivos) o de diferentes titulares.
- Posibilita crear libros nuevos a partir de libros de años anteriores. Con ello se evita tener que introducir de nuevo mucha información básica, como por ejemplo los datos de las personas titulares de los libros, los datos de la cabaña ganadera de las explotaciones o la base agrícola que se utilizará para fertilizar.
- Dispone de una herramienta de planificación de la gestión de las deyecciones ganaderas. Esta utilidad sirve para que el usuario pueda hacer un planning del reparto de las deyecciones ganaderas en las tierras que va a fertilizar. Su uso permite saber en todo momento las cantidades de deyecciones y nitrógeno que se han utilizado en cada recinto agrícola y las cantidades pendientes de utilizar. Asimismo, esta herramienta da información de las épocas en las que está permitido el abonado de los campos. Para la realización de los cálculos utiliza parámetros establecidos en la normativa vigente sobre las dosis máximas de nitrógeno aplicables en cada cultivo y zona geográfica. También advierte al usuario del incumplimiento del plan de fertilización mediante el uso de mensajes emergentes.
- Da información sobre las cantidades de deyecciones realmente producidas, las deyecciones gestionadas y realiza cálculos de los valores de la concentración del nitrógeno de las deyecciones específicos para cada explotación ganadera del libro.
- Está dotado de herramientas específicas para la gestión de los libros. Entre ellas cabe destacar la función que permite segregar un libro colectivo (formado por varias explotaciones ganaderas) en varios libros individuales (uno para cada explotación) y viceversa.

En resumen, el programa permite:

- Planificar la gestión de las deyecciones ganaderas.
- Registrar la aplicación de deyecciones ganaderas y fertilizantes nitrogenados.
- Conocer las aplicaciones pendientes de realizar.
- Conservar la información histórica de las aplicaciones.
- Generar información complementaria.

Sesión 2. *Uso agrícola de deyecciones ganaderas*

La aplicación al suelo: certezas e incertidumbres

M.R. Teira Esmatges

Departament de Medi Ambient i Ciències del Sòl, Universitat de Lleida Avd. Rovira Roure, 191, 25198 - Lleida.

* Autor de contacto: rosa.teira@macs.udl.cat

Palabras clave
Deyecciones ganaderas; balance de nitrógeno; criterios fertilización; maquinaria aplicación.

COMPOSICIÓN DE LAS DEYECCIONES Y CANTIDAD GENERADA

La cantidad de nitrógeno que se excreta al año en una explotación depende del número de plazas y de la especie animal en cada granja. Es decir, en una explotación es una cantidad prácticamente fija año tras año, siempre que no haya cambios relevantes en la gestión. Para determinar la cantidad de nitrógeno que se genera al año en una determinada explotación no es necesario analizar las deyecciones. Otra cuestión es que esta cantidad de nitrógeno esté contenida en un volumen más o menos grande de deyección, dependiendo de factores como el tipo de abrevaderos y su mantenimiento, el contenido de proteína bruta y de sales del pienso, el sistema de limpieza, la instalación de canalización del agua de lluvia, el sistema de refrigeración y/o calefacción, la evaporación en función de la época del año, la geometría del almacenaje de las deyecciones ganaderas, si éste es en foso o en balsa, etc. (www.ruralcat.net/ruralcatApp/dossier.ruralcat, consultado el 10/10/06). El resultado es una enorme variabilidad en la composición.

Existen métodos estandarizados y oficiales para el análisis del nitrógeno, el fósforo, el potasio, los metales, etc. en alimentos, aguas y suelos, pero no específicamente para purines u otras deyecciones. Los purines por ejemplo, contienen una cantidad importante de amoníaco, que al secarlo volatiliza, mayoritariamente. De manera que si la determinación del N-Kjeldahl se realiza sobre muestra fresca o seca, el resultado será muy diferente. A menudo, los boletines de resultados analíticos no lo especifican. Otros no especifican bien las unidades en que se expresa el resultado (o incluso no las expresan en absoluto). Por ello, la interpretación de los resultados analíticos con respecto al nitrógeno puede tender a confusión. Esto se podría resolver fácilmente mediante una normativa apropiada dirigida a los laboratorios de análisis. Los referentes legales sobre la cantidad de deyecciones que se generan se corresponden con la mejor información disponible. La variabilidad es enorme y depende muy fuertemente del manejo, especialmente en bovino de carne y de leche.

LAS DEYECCIONES EXCEDENTES

El concepto de excedente (entendido como las deyecciones que en un determinado territorio no se pueden gestionar correctamente como fertilizante del suelo) es controvertido por las razones siguientes:

- Dificultad al establecer el alcance y límites de la zona a considerar.
- Poca disponibilidad de información aparte de la legal (o administrativa).
- Dificultad al establecer la ocupación de las explotaciones (se podría estimar en función de los precios de mercado, pero no si los precios no son buenos).

- Dificultad al determinar la composición exacta de las deyecciones y, por lo tanto, la cantidad de nitrógeno de la que se trata.
- Dificultad al conocer las necesidades de fertilización (que no las extracciones de los cultivos).
- Dificultad para establecer el criterio de dosificación de las deyecciones (nitrógeno, fósforo o metales pesados como principales opciones).
- Dificultad al establecer criterios de fertilización con deyecciones (purines) (en todos los cultivos o no, en fondo, en cobertera o ambos momentos, con el agua de riego o sólo con maquinaria de aplicación directa, etc.).
- Dificultad al considerar los otros materiales orgánicos disponibles en la zona (cantidad disponible localmente, características, relación o no de competencia con los purines por cuestión de precio y/o facilidad de transporte).
- Dificultad al atribuir la característica de excedente a un material u otro de los que contienen nitrógeno en cada zona.

Es decir, el resultado del balance entre el nitrógeno disponible en forma de deyecciones y las necesidades de fertilización de los cultivos, indicador de situación de excedente, será diferente en función de las premisas adoptadas.

REDUCCIÓN DE LA EMISIÓN DE AMONÍACO DURANTE LA APLICACIÓN DE LAS DEYECCIONES AL SUELO

A continuación se resumen los resultados más relevantes de una serie de trabajos de investigación llevados a cabo por Teira en 1996 y 1997 y de manera continuada desde el 2002, en diferentes campos de ensayo y parcelas comerciales de agricultores, en las que se desarrollan trabajos de investigación para optimizar la fertilización nitrogenada con fertilizantes minerales y orgánicos. También se han realizado medidas sobre tiestos en laboratorio. Las parcelas muestreadas, cubren los suelos agrícolas más representativos de Cataluña (*benchmark* soils). Aquí no se detallan los protocolos experimentales de todos los experimentos realizados, sino que se resumen los principales resultados.

Amoníaco de fondo

Los días anteriores a todas las aplicaciones de los subproductos las emisiones de amoníaco han sido muy bajas, entre 10 y 30 g $N\text{-}NH_3$ por hectárea y día. Esta cantidad de amoníaco corresponde a la que hay en el ambiente y a la emitida por el propio suelo sin aplicación de fertilizante. En zonas de alta densidad ganadera y en época de fertilización y de temperaturas elevadas y viento, el valor medio muestreado días antes del inicio de algunos ensayos ha sido de hasta 154,9 g $N\text{-}NH_3$ por hectárea y día. Inmediatamente tras las aplicaciones, la emisión de amoníaco, relativa al tratamiento control, se incrementa significativamente para todos los subproductos orgánicos y fertilizantes minerales aplicados.

Magnitud de la volatilización

En experimentos de laboratorio, el porcentaje de $N\text{-}NH_3$ volatilizado respecto al aplicado con los diversos subproductos orgánicos, ha sido del 5% del $N\text{-}NH_3$ aplicado con purín de madres (diluido), del 16% de lo aplicado con purín digerido anaeróbicamente, de hasta el 113,9% de lo aplicado con gallinaza de gallina (atribuido a la hidrólisis de la urea durante el ensayo), del 74,1% de lo aplicado con gallinaza de codorniz, del 27% de lo aplicado con lodos de EDAR y del 12,9% de lo aplicado con compuesto de RSU. En general, las pérdidas de amoníaco derivadas de aplicaciones no enterradas de purín en un suelo calcáreo en épocas de bajas temperaturas (invierno) han sido de entre un 24 y un 35% del nitrógeno amoniacal aplicado (16-25% del nitrógeno total aplicado) y entre un 8 y un 16% a partir de nitrato amónico. A mayor dosis de nitrógeno amoniacal aplicado en forma mineral, mayores

emisiones. Pero en las aplicaciones de purín, las emisiones en porcentaje sobre el nitrógeno amoniacal aplicado no aumentan con la dosis a partir de dosis que cubren completamente el suelo.

Las pérdidas de amoníaco medidas a partir de aplicaciones de nitrato amónico a un suelo calcáreo con cultivo de maíz en riego por aspersión han estado entre el 3 y el 10% del nitrógeno amoniacal aplicado en primera cobertera (abril) y entre el 9 y el 32% en la segunda cobertera (mayo).

Momento de la volatilización
La duración de los muestreos ha sido de entre 7 y 45 días. Pero en general, la emisión ha sido importante durante los 8 días siguientes a la aplicación. En el caso de los purines, de los fangos y del compost, el mayor potencial de volatilización se da en las primeras 24 h posteriores a la aplicación (un 60% del $N\text{-}NH_3$ volatilizado durante el muestreo se pierde en los 2 días posteriores a la aplicación). Los 2/3 de esta cantidad se volatilizan durante las primeras 12 horas. Las gallinazas presentan la máxima volatilización entre el cuarto y el quinto día posterior a la aplicación debido a que en este periodo se produce la hidrólisis de la urea. La máxima volatilización a partir de nitrato amónico se produce en los dos primeros días posteriores a la aplicación (42% del total volatilizado). El fertilizante mineral se ha aplicado en forma sólida y seca, y necesita un tiempo para su disolución, motivo por el cual durante los tres primeros días su volatilización no es elevada y es posteriormente cuando se registra la volatilización máxima.

Efecto del DMPP
El DMPP aumenta significativamente las emisiones de amoníaco en las aplicaciones no enterradas de purín, de purín digerido y de gallinaza de codorniz. Con respecto a los otros subproductos no enterrados, el DMPP produce incrementos no estadísticamente significativos en la cantidad de amoníaco volatilizado excepto en el caso de los fangos en el que la reduce ligeramente. El DMPP aumenta la cantidad de amoníaco volatilizado durante los 4 días posteriores a la aplicación de purín, siempre que la temperatura del ambiente próximo al suelo esté entre 5 y 15 ºC, y la disminuye a temperatura mayor o por efecto de lluvias intensas. El DMPP no tiene influencia significativa en la volatilización del amoníaco en ninguno de los subproductos aplicados cuando estos se entierran a una profundidad de 3-4 cm.

Efectividad de técnicas específicas de minimización de la volatilización
La volatilización medida en el laboratorio después de aplicar una dosis de purines equivalente a una aplicación de 120 kg N/ha y de enterrarlos inmediatamente tras la aplicación ha sido de entre el 2,5 y el 6,25% del nitrógeno amoniacal aplicado. Las pérdidas a partir del mismo tratamiento pero sin enterrar los purines han sido de entre el 18 y el 24% del nitrógeno amoniacal aplicado. Es decir, excepto con el compost, al enterrar los subproductos orgánicos se reducen las pérdidas de amoníaco en más de un 50%, logrando incluso reducciones alrededor del 90% en el caso de las gallinazas. Esta reducción es mayor en los tratamientos con DMPP, y sobre todo en aquellos subproductos que sin enterrar presentaban mayor volatilización. A menudo no se detectan diferencias significativas entre los tratamientos enterrados y el control con respecto a las cantidades acumuladas de nitrógeno amoniacal volatilizado a lo largo de los ensayos. Otras técnicas de reducción de la volatilización han dado resultados diversos:

- La dilución del purín tiene un efecto significativo en la reducción de las emisiones de amoníaco. Una mezcla de purín con agua al 20% de agua reduce las emisiones en un 38% respecto a las emisiones a partir de purín solo (100% purín). Si la mezcla tiene sólo un 40% de purín la reducción de las emisiones es de un 62%.

- La adición de turba al purín disminuye las emisiones de amoníaco hasta un 60% respecto a las emisiones a partir de purín solo (100% purín). La adición de sepiolita no disminuye las emisiones de amoníaco.

El momento de aplicación que minimiza las pérdidas potenciales de amoníaco es a partir de las 17 h, aproximadamente, menos en el mes de enero, cuando la hora de aplicación no tiene gran influencia.

Emisión y control de los gases con efecto invernadero

De todos los gases con efecto invernadero (GEI), los únicos en cuya emisión la ganadería tiene un papel relevante son el metano y el óxido nitroso. Los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono y los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM) tienen una influencia indirecta sobre el efecto invernadero como precursores de ozono troposférico, y los óxidos de azufre (SO_x) como precursores de aerosoles. Para simplificar los datos, habitualmente se multiplican las cantidades de estos gases por su potencia en la producción de efecto invernadero en relación con la del dióxido de carbono (CO_2), caso en el que se habla de cantidades equivalentes de CO_2. Los compuestos responsables del olor son muy variados. Se han descrito unos 170 compuestos volátiles.

Los suelos de Cataluña tienen, en conjunto, un potencial de secuestro de carbono elevado, aun cuando la falta de agua limita las entradas y su estabilización en forma de humus en el suelo. El riego es una de las prácticas más efectivas para aumentar las reservas de carbono en el suelo, de manera que los suelos de las nuevas áreas regables se pueden convertir en buenos sumideros. Pero la limitación de las reservas de agua podría hipotecar esta potencialidad.

La gestión de fertilizantes nitrogenados puede ser mucho más efectiva y viable que otras medidas en la mitigación de los efectos del cambio climático, puesto que los óxidos de nitrógeno suponen una contribución específica del 89% en las emisiones de GEI generadas a partir de los suelos. Haría falta profundizar especialmente en este tema y hacer cumplir las medidas agroambientales y buenas prácticas agrarias establecidas en la legislación. Es necesario desarrollar y aplicar prácticas agrarias en los aspectos relacionados con el uso eficiente de los fertilizantes nitrogenados, el reciclaje de los subproductos orgánicos ganaderos y urbanos, en combinación con técnicas de cultivo adecuadas para facilitar la integración y el mantenimiento del carbono orgánico en el propio suelo. En este sentido, las prácticas de mínimo laboreo o no cultivo parecen las más adecuadas.

Sería importante establecer y mantener una red de seguimiento (monitorización) en parcelas experimentales, adecuada a las características de los principales sistemas agrarios, donde se cuantificaran los cambios, se midiesen los procesos y se pusieran a punto las tecnologías a implementar. Igualmente, debería darse continuidad a microcuencas y parcelas forestales que monitorizasen propiedades importantes en relación con el cambio climático. Haría falta que estas áreas piloto se integrasen en las redes estatales y europeas de seguimiento. Es importante también utilizar los instrumentos de política agraria y ambiental para asegurar el secuestro del carbono y realizar una correcta gestión del suelo, favoreciendo al mismo tiempo aquellas prácticas que permitan reducir la concentración de GEI en la atmósfera (Llebot *et al.*, 2005).

La educación ambiental dirigida a los empresarios agrarios puede ser una práctica muy útil al implementar el Código de Buenas Prácticas Agrarias. Igualmente, sería necesario sensibilizar la población en general de la necesidad de consolidar la recogida selectiva de residuos sólidos urbanos (RSU) para que puedan ser aprovechados, previo tratamiento, como abonos para incrementar el contenido orgánico del suelo y reducir así las necesidades de otras fuentes de nitrógeno.

ALCANCE Y ESCALA DE LA PLANIFICACIÓN DE LA GESTIÓN DE LAS DEYECCIONES

La planificación de la gestión de subproductos orgánicos se puede hacer a varias escalas: nacional, regional, comarcal, empresa o explotación agraria, o parcela. La mayoría de veces incluirá la realización de un balance de nutrientes que en la mayoría de los casos se centrará en el nitrógeno y en otros en el fósforo. Este balance permitirá evaluar la posibilidad de valorizar los subproductos orgánicos a través de su aplicación a los suelos agrícolas (gestión agrícola) y la necesidad de emplear otras formas de gestión de estos purines (tratamientos) antes de acabar, también, aplicándolos al suelo. El tipo de balance de nutrientes necesario variará de acuerdo con la escala de la planificación (Danés y Boixadera, 2001). Así, por ejemplo, si la planificación que se pretende llevar a cabo es a escala nacional, el balance de nutrientes se puede hacer aplicando la ley de conservación de masas para el conjunto del sector agrario: las entradas de nitrógeno deben ser iguales a la suma del nitrógeno que se recupera en los productos agrarios (agrícolas y ganaderos) y del nitrógeno que se pierde hacia el medio ambiente (suelo, atmósfera y agua). Posteriormente será necesario calcular los flujos de masa en el interior del ciclo del nitrógeno, y con esto será posible hacer una primera diagnosis.

En el otro extremo, si la planificación a llevar a término es a escala de parcela, el balance de nutrientes consistirá en una evaluación de las entradas de nutrientes procedentes de la aplicación de materiales orgánicos, fertilizantes inorgánicos, aguas de riego, restos de cosecha, etc. y de las salidas en los productos agrícolas cosechados. La diferencia permite estimar la cantidad de nutrientes que se pierden hacia el medio (suelo, atmósfera, agua).

La información necesaria para llevar a cabo la planificación de la aplicación de subproductos orgánicos al suelo variará aun así de acuerdo con la escala de la planificación. Es evidente que no será necesario disponer de la misma cantidad y tipo de información si la planificación es a escala nacional o a escala de una parcela agrícola. Respecto al alcance temporal de la planificación, probablemente la que se haga a escala nacional requerirá un alcance de decenios. Los efectos de las medidas a adoptar para reducir las pérdidas de elementos hacia el medio no se podrán observar hasta que pasen unos años. En el otro extremo, la planificación a escala de explotación agraria o de parcela, que tendrá en cuenta una alternativa de cultivos, en el primer caso, o el tipo de cultivo, en el segundo, tendrá un alcance temporal bastante más reducido. En Teira *et al*. (2004) se encuentra una metodología bastante exitosa para el cálculo del balance del nitrógeno y del fósforo aplicada en seis comarcas agrícolas catalanas, que tiene en cuenta todas estas consideraciones.

Tipo de información necesaria

Para poder efectuar una correcta planificación de la valorización de los subproductos orgánicos mediante su aplicación al suelo, es necesario disponer de información sobre los aspectos siguientes:

- El subproducto orgánico.
- Los suelos en los que se aplica el subproducto.
- El uso del suelo (tipología de cultivos) y sistemas agrícolas.
- Las restricciones en el uso del suelo que afectan a la aplicación del subproducto.

Se han publicado diferentes normas legales que regulan algunos de los aspectos mencionados anteriormente y que, por lo tanto, es necesario conocer para efectuar la planificación.

El subproducto orgánico

La información relativa al propio subproducto orgánico abarcará los aspectos que se indican a continuación:

- Aspectos legales.
- Cantidad de subproducto que se produce.
- Localización.
- Análisis de los subproductos.
- Características en relación con su aplicación al suelo.

Las posibilidades de valorización de un subproducto orgánico para aplicación al suelo dependerán de la base territorial disponible y de sus usos (tipología de cultivos). Cuando esta base territorial no sea suficiente para permitir una aplicación correcta desde el punto de vista agronómico, se tendrán que emplear otros tipos de gestión del subproducto. Así, el Decreto 220/2001 prevé la intervención de gestores de residuos cuando las deyecciones ganaderas no se puedan gestionar dentro del marco de la explotación agraria en el sentido previsto en la Ley 6/1993, de Residuos. Como gestores de residuos puede haber desde agentes que realizan únicamente un transporte hasta empresas de compostaje o de tratamiento y depuración de subproductos. En Cataluña, el gestor de residuos tendrá que estar autorizado de acuerdo con lo que establece el Decreto 115/1994, de 6 de abril, regulador del Registro general de gestores de residuos de Cataluña.

Es importante conocer la localización de la producción de los diversos tipos de residuos orgánicos, especialmente para la planificación a escala comarcal, regional o nacional, con la finalidad de prever operaciones de transporte hasta otras zonas potencialmente receptoras cuando no sea posible aplicarlos a los suelos de la zona en que se producen. Cuanto mayor es la escala de la planificación (explotación agraria, parcela) resulta más conveniente disponer de información específica del residuo en cuestión sobre los aspectos relativos a su composición y especies químicas. Para escalas menores (nacional, regional) no será suficiente con disponer de valores medios.

En el *Manual de Gestión de Residuos Orgánicos para su Aplicación a los Suelos Agrícolas*, se indican las determinaciones analíticas básicas para caracterizar adecuadamente los subproductos orgánicos de origen agroindustrial y lodos de depuradora de aguas residuales. Los subproductos orgánicos pueden presentar una variabilidad importante en su composición a lo largo del tiempo, cosa que deberá tenerse en cuenta en la planificación de las aplicaciones al suelo. Por lo tanto, hará falta establecer programas de seguimiento y control analítico del residuo que permitan asegurar que la aplicación al suelo se hace correctamente. Esto es especialmente importante cuando la planificación se realiza a escala de explotación agraria o de parcela. No se tiene que perder de vista que la variabilidad del residuo en diferentes lugares y a lo largo del tiempo puede ser extrema, y no bastará con los programas convencionales de análisis, por lo cual se tendrá que recurrir a otras estrategias.

Es necesario conocer la composición y especies químicas del subproducto en cuestión con la finalidad de evaluar la cantidad de elementos nutritivos incorporados al suelo y de prever la cantidad de elementos nutritivos que se pondrán a disposición de la planta, cosa que dependerá de la dinámica de estos elementos en el suelo. El *Manual de Gestión de las Deyecciones Ganaderas para su Aplicación a los Suelos Agrícolas*, proporciona unos valores mínimos de varias características de los subproductos orgánicos de origen agroindustrial y lodos de depuradora de aguas residuales para que estos materiales se puedan valorizar por su aplicación al suelo.

Los suelos

La planificación deberá considerar las características de las tierras en las que se aplican las deyecciones ganaderas.

Aspectos legales
La legislación específica vigente contempla unas dosis máximas de nitrógeno a aplicar así como unos máximos de determinados parámetros para los suelos receptores de lodos de depuración de aguas residuales urbanas. Aun así, el *Código de Buenas Prácticas Agrarias* establece también algunas limitaciones sobre suelos helados, encharcados, etc.

Aspectos geomorfológicos y características del suelo
La cartografía detallada de suelos (tanto a escala cartográfica como de las unidades de suelo representadas en el mapa) suministra la información necesaria para la obtención de mapas de aptitud de los suelos en la aplicación de subproductos orgánicos. Para evaluar esta aptitud de los suelos se establecen unos valores umbral de diferentes parámetros (geomorfológicos y edáficos) indicadores de las limitaciones para la aplicación de residuos orgánicos. De esta manera, este tipo de cartografía constituye un instrumento eficaz para la planificación de la aplicación de subproductos orgánicos al suelo puesto que permite identificar aquellos suelos en los que no es posible aplicar este tipo de productos o zonas en las que se han de adoptar determinadas precauciones para poder efectuar la aplicación.

Análisis de suelos
La planificación podrá incluir un programa de seguimiento y control de los resultados de la aplicación de los subproductos orgánicos al suelo. Esto es especialmente importante cuando la planificación se hace a escala de explotación agraria o de parcela, en que el seguimiento y control se puede efectuar mediante análisis de suelos. En el *Manual de Gestión de los Subproductos Orgánicos para su Aplicación a los Suelos Agrícolas* se hacen recomendaciones sobre la frecuencia analítica de los suelos que reciben aplicaciones de subproductos orgánicos para poder efectuar el seguimiento y control mencionados.

El cultivo: usos del suelo
La planificación de la aplicación de subproductos orgánicos al suelo debe tener en cuenta que el hecho de ajustar las aportaciones de estos materiales orgánicos a las necesidades de los cultivos, es decir, ajustar la cantidad y ritmo de las aportaciones a la velocidad con que los cultivos son capaces de reciclar los nutrientes aportados, puede ser la mejor solución medioambiental. Por ello es necesario considerar los materiales orgánicos como una fuente de nutrientes, de la misma forma que lo son los abonos minerales, y aplicar de alguna manera las reglas que rigen el uso de estos abonos. En el caso del nitrógeno, estas reglas han de tener en cuenta la presencia de nitrógeno en forma orgánica y su efecto residual en el suelo.

En los aspectos relativos al uso del suelo, cada escala de la planificación requerirá utilizar un tipo de información diferente (en las escalas nacional y regional la información necesaria será a escala de zonas homogéneas, grandes grupos de cultivos y rendimientos medios; a escala de la parcela, a escala de cultivo y rendimiento objetivo) pero en cualquier caso es conveniente trabajar en las premisas apuntadas anteriormente. En la planificación de la aplicación de subproductos orgánicos deberán tenerse en cuenta las restricciones en el uso del suelo que puede haber por varios motivos. Entre estos destacan:

- Zonas vulnerables.
- Zonas incluidas en el PEIN (Plan de Espacios de Interés Nacional).
- Limitaciones por distancias.
- Agricultura ecológica y agricultura integrada.

Criterios de aplicación y dosificación de las deyecciones

En la planificación de la aplicación al suelo de subproductos orgánicos la primera consideración hace referencia a las limitaciones que las disposiciones legales o administrativas imponen. Estas limitaciones se concretan en los 210 kg N/ha y año aportados en forma de purines, durante el primer cuadrienio de aplicación de los planes de actuación para las zonas vulnerables, a reducir a 170 kg N/ha y año, una vez agotado este periodo. Pero para cada cultivo (de secano y de regadío) y zona vulnerable, son de aplicación los límites del Decreto 205/2000 (DOGC 3168). En el contexto de la producción integrada y la agricultura ecológica hará falta respetar los límites de la normativa de aplicación.

De entre los criterios agronómicos de cálculo de la dosis a aplicar hay básicamente dos: criterio nitrógeno y criterio fósforo, que en algunos casos pueden llegar a tener también carácter legal. El primero disfruta de una preeminencia clara sobre el segundo, aun cuando sea el más difícil de aplicar.

Balance de nutrientes

El balance de nutrientes es un instrumento de gestión ambiental de primer orden porque, en caso de que éstos sean el problema, permite conocer las entradas y salidas de nutrientes del sistema, ver con qué eficiencia se utilizan y conocer en qué cantidad son aportados a los diversos compartimentos del medio. Su interés a largo plazo y con el objetivo de planificación general es enorme. Actualmente, su utilización en el momento de planificar a escala de una parcela concreta se está extendiendo progresivamente y como consecuencia de la implementación de la normativa. Para la mayoría de los subproductos orgánicos, el interés se centra en el nitrógeno y el fósforo. En ciertos casos, también interesará comprobar cuál es la situación con los metales pesados y el potasio.

Criterio nitrógeno

El criterio nitrógeno es el que se utiliza con más frecuencia, y esto por tres razones (Danés y Boixadera, 2001):

- Por el impacto de los compuestos de este elemento sobre aguas y aire.
- Por el impacto de este nutriente sobre los cultivos.
- Porque el uso de este criterio permite aplicar cantidades mayores de subproductos orgánicos.

La forma más sencilla de su uso está en la cantidad máxima a aplicar. Esta aproximación –adoptada en parte en la Directiva sobre nitratos– es muy simplista. Un enfoque adecuado requiere ajustar las cantidades aplicadas en el tiempo y el espacio a las necesidades de los cultivos. Las necesidades de los cultivos se conocen con bastante precisión. Son importantes dos aspectos: el ritmo de absorción, y la cantidad total absorbida. Los errores mayores al emplear este criterio se dan al calcular la cantidad total de nitrógeno que hace falta aportar como abono, que generalmente se puede estimar a partir de las extracciones y la de la cosecha esperada. En varios estudios sobre la cuestión se ha visto que hay un margen de error muy grande en las cosechas que se estima que se obtendrán. Es crítico, también, considerar el nitrógeno disponible en el suelo. Las disponibilidades de nitrógeno por la planta deben considerar, como mínimo, las aportaciones de:

- La mineralización de la materia orgánica estabilizada del suelo.
- La mineralización de restos de cosecha.
- Los fertilizantes minerales.
- Las aportaciones con el agua de riego.
- La mineralización de las aportaciones orgánicas del año y de los años anteriores.
- La fijación de las leguminosas.

Cálculo de las dosis a aplicar

A partir de un balance de nitrógeno se pueden estimar las necesidades de fertilización. La ventaja de este método radica en el bajo coste de aplicación y su aplicabilidad general en muchas situaciones. Como inconvenientes se debe decir que su precisión disminuye al aumentar el periodo de tiempo en que se aplica y que para el caso de importantes aplicaciones de nitrógeno orgánico su precisión puede ser muy baja, así como que no está adaptado a las condiciones de Cataluña para todos los cultivos (sólo para el cereal de invierno y el maíz). Sió *et al.* (1987) adaptaron a las condiciones de Cataluña un método empleado en Francia. Este método, convenientemente modificado, se puede emplear para el cálculo de las dosis a aplicar. Se debe tener en cuenta, al modificarlo, que los valores que contienen los cuadros y tablas se han adaptado especialmente para este método.

Los componentes del balance de nitrógeno que se conocen con menor precisión son: la lixiviación, la volatilización y la desnitrificación. También es crítico el valor de la mineralización a largo plazo (el denominado efecto residual) de los purines aplicados. Experimentalmente, este valor se estudia empleando los conceptos de serie decreciente y el de equivalente mineral. Las series decrecientes o cualquier otro método que calcule las disponibilidades de nitrógeno deberán emplearse en combinación con otra información para calcular las dosis a aplicar. Danés *et al.* (1994, en Danés y Boixadera, 2001) aplicaron este método a los purines, haciendo una serie de simplificaciones y asunciones. El concepto de equivalente mineral se basa en la equivalencia subproducto orgánico-nitrato amónico. Permite definir con precisión las cantidades de subproducto orgánico a aportar para aquellos sistemas agrarios o áreas en que se dispone de información suficiente sobre las dosis óptimas de fertilización nitrogenada. Esta información es insuficiente y en determinados contextos, inexistente, aun cuando se está generando desde varios grupos de investigación de Cataluña (UdL, UdL-IRTA y diversos centros del IRTA).

Los análisis de suelos son un instrumento que permite ajustar las aportaciones de nitrógeno a las extracciones de los cultivos y complementar la planificación de las necesidades de fertilización hechas con el método del balance de nitrógeno. El análisis de caracterización del suelo (m.o., N total, pH, carbonatos, textura y salinidad) permite caracterizar el entorno en que tiene lugar la mineralización, pero no permite per se ajustar la dosis. El análisis del nitrógeno mineral del suelo hace referencia *sensu stricto* al nitrógeno mineral nítrico más el amoniacal disponible en el momento de hacer el análisis. Como el amoniacal es una forma lábil, en general sólo se considera el nítrico, también por facilidad analítica y porque la precisión final obtenida es adecuada. El análisis del nitrógeno mineral o nitrógeno nítrico debe hacerse lo más cerca posible del momento en que se ha de aplicar el fertilizante, generalmente de cobertera, aun cuando para el maíz se han diseñado técnicas de muestreo antes de sembrar. La hipótesis básica en la que se sostienen estos métodos es que el nitrógeno mineral del suelo es tan disponible como el nitrato que se pueda aplicar como fertilizante de síntesis. El interés de los análisis de nitrógeno radica en el hecho que permite ajustar al máximo la cobertera, evitando aplicaciones inútiles, por un lado, y por otro en que, combinado con otros métodos, por ejemplo, el método del balance, permite ajustarlos.

La forma de muestreo y el tratamiento de las muestras para el análisis de nitrógeno difiere del convencional, con la exigencia de un transporte rápido al laboratorio. Este método, aunque inicialmente estaba pensado para cobertoras minerales, tiene un papel clave en la gestión de los purines.

El análisis de plantas y los métodos reflectométricos tienen un objetivo similar al del análisis del nitrógeno mineral. Su utilidad es también para las cobertoras y, por lo tanto, depende de la capacidad de hacer cobertora con productos orgánicos. Algunos de estos métodos requieren calibración local de los resultados y son muy sensibles a la presencia de fenómenos de estrés hídrico.

Criterio fósforo

El criterio fósforo es el criterio prioritario en aquellas situaciones en que los contenidos de fósforo del suelo sean muy elevados o cuando las aguas de escorrentía o las de drenaje profundo presenten una elevada sensibilidad a este elemento. Los contenidos de fósforo del suelo no son, *a priori*, una propiedad indeseable de éste. Hay grandes diferencias en la naturaleza, por ejemplo, entre los Mollisuelos y los Oxisuelos. Ciertos sistemas de suelos artificialmente enriquecidos (Plagens) son los mejores suelos agrícolas, y una de sus características es el enriquecimiento en fósforo; una situación similar pasa en la Amazonía con las *terras pretas do indio*. Ahora bien, la magnitud y escala de estos enriquecimientos han hecho que numerosos autores se planteen esta problemática. Pese a que los efectos negativos son relativamente limitados, una medida de elemental prudencia y un uso racional de un recurso limitado aconsejan mantener los contenidos de fósforo a unos contenidos aceptables y no superiores. Es por ello que ciertos autores han propuesto el uso de los análisis de suelos como instrumento de gestión ambiental. Otra situación diferente es la que se da cuando a partir del suelo se pueden contaminar las aguas. Se pueden dar dos situaciones típicas:

- La contaminación se produce a través de la erosión asociada a la escorrentía superficial. En este caso un enriquecimiento excesivo de los horizontes superficiales conduce a agravar el problema, por lo que se ha planteado el uso de los análisis de suelos como instrumento de diagnosis.
- La contaminación se produce a través del suelo hacia las aguas subterráneas. Esta situación está muy limitada a ciertos tipos de suelos con pH bajo, poca capacidad de fijación de fósforo y textura gruesa.

Parece, pues, prudente, adoptar el criterio fósforo en orden inverso a como se ha expuesto. En el segundo caso es más necesario, y deberá desarrollarse una estrategia adecuada; en el primer caso tendrá que ir asociado a medidas de conservación de suelos. Para el caso más general, una buena estrategia consiste en:

- Realizar análisis periódicos de suelos en relación con el fósforo (cada 3-5 años).
- Si las aportaciones son muy elevadas hacer “un balance” de fósforo.
- A partir del fósforo del suelo, establecer dos o tres estrategias de fertilización fosfórica:
    - a partir de un cierto contenido, no aportar fósforo
    - entre dos contenidos: aportar sólo las extracciones
    - por debajo de cierto contenido, fertilizar de acuerdo con el criterio nitrógeno con deyecciones ganaderas (lo cual implica sobrefertilizar con fósforo).

El balance de fósforo servirá para estimar las salidas de fósforo al medio.

Criterio metales pesados

El criterio metales pesados es en primer lugar un criterio de tipo legal empleado con los lodos de depuradora y compost (Real Decreto 824/2005 sobre productos fertilizantes), y no hay duda que se le debe prestar atención creciente. Este criterio se encuentra recogido en el Real Decreto 1310/1990. En otros países se emplean otros valores de corte para decidir sobre las dosis aplicables y sobre la aplicabilidad de determinados lodos. Los criterios del Real Decreto 1310/1990 prevén también la cantidad máxima de metales aplicable en un periodo de 10 años. Las deyecciones son naturalmente muy variables, y es muy difícil –en el límite– ajustar las aportaciones a 1/10 de la mencionada cantidad. Como la absorción por las plantas depende de la disponibilidad, y ésta de la solubilidad, parece claro que la cantidad admisible en 10 años no se pueda aportar de una sola vez.

Criterio materia orgánica
El enriquecimiento de materia orgánica de los suelos es necesario en muchos casos, puesto que estos presentan los contenidos resultantes de unas prácticas que se han desarrollado a lo largo de décadas. Este enriquecimiento se debe hacer partiendo de aquellos materiales relativamente más ricos en materia orgánica, y generalmente más pobres en nutrientes. Cuando la estrategia sea hacer aportaciones regulares a lo largo de muchos años, se deben cumplir simultáneamente también el criterio nitrógeno y el de metales pesados. Si se trata de aportaciones puntuales ligadas al establecimiento de plantaciones arbóreas o viñas, se podrán tolerar aplicaciones que excedan el criterio nitrógeno.

Criterio sanitario
Los aspectos sanitarios, en principio, deben ser de aplicación antes que ningún otro en cualquier cultivo y residuo. Lo que se encuentra especificado en el Real Decreto 1310/1990, es la única referencia con fuerza legal.

Planes de aplicación de purines a escala de parcela o de explotación
Los planes de aplicación habrán de considerar el estadio del cultivo hasta el que es posible aplicar el subproducto, ya sea por criterio sanitario o bien por los daños que la maquinaria de aplicación produce en las plantas, o para evitar ciertos efectos fitotóxicos. Siempre que sea viable se procurará fraccionar las aplicaciones, puesto que es una de las maneras de disminuir el lixiviado. La maquinaria de aplicación tendrá que aplicar los subproductos con un buen grado de uniformidad, primer paso para el uso eficiente del subproducto (Danés y Boixadera, 2001). Especialmente en el caso del purín es interesante inyectarlo, y si esto no es posible, enterrarlo siempre el mismo día de la aplicación para evitar la volatilización así como malos olores, posibles contaminaciones y problemas sanitarios.

El momento de aplicar el subproducto será aquel que permita ajustar su mineralización a las necesidades de nitrógeno del cultivo; se evitará la aplicación antes de las épocas de lluvias que son las que causan la lixiviación (antes del invierno). La aplicación de los subproductos puede producir compactaciones importantes del suelo. Esto, además de una degradación del suelo, provocará una reducción de la cantidad de nutrientes que se reciclan por la reducción del potencial productivo que implica. Los planes de aplicación habrán de prepararse según la dimensión y complejidad del entorno considerado. En ciertos casos será necesario recurrir al uso de Sistemas de Información Geográfica (SIG) con un software específico para desarrollarlos. Los modelos de simulación –y mejor todavía, los sistemas expertos– serán de utilidad a medida que se incremente la complejidad del problema y se quieran conseguir unas menores salidas incontroladas de nutrientes hacia el medio.

INVESTIGACIÓN PARA LA MEJORA DE LA APLICACIÓN DE LAS DEYECCIONES COMO FERTILIZANTE

A continuación se sintetizan los resultados de la experimentación desarrollada por diferentes equipos de investigación de Cataluña (Teira *et al.*, 2006) desde hace más de 10 años en el ámbito del uso de las deyecciones ganaderas en la agricultura extensiva (principal receptora de las deyecciones como abono). Las recomendaciones dirigidas a las zonas frescas son el resultado del Plan piloto para la mejora de la fertilización nitrogenada en la agricultura del Baix Empordà, y de los proyectos de investigación siguientes obtenidos en convocatorias competitivas o financiados por empresas privadas:

Recomendaciones sobre el uso de purines como fertilizante de cultivos extensivos
Recomendaciones para el cultivo del maíz en regadío
Los resultados y conclusiones que se resumen a continuación corresponden a las últimas dos campañas de un ensayo con maíz de regadío (en Gimenells) de 4 años. En presiembra se aplican 0, 30 y 60 m^3/ha

de purines, combinados en cobertera con 0, 100 y 200 kg N/ha. El contenido de nitrato del suelo se determinó al inicio y al final de cada campaña (0-90 cm). El 2004, la cosecha máxima se logró con la dosis de 60 m^3/ha sin aplicar cobertera, o bien aplicando 30 m^3/ha en fondo y 100 kg N/ha de fertilizante mineral en cobertera. El 2005, la cosecha máxima se obtuvo con 30 m^3/ha, y la adición de fertilizante de cobertera no aumentó la cosecha de manera estadísticamente significativa. La variación entre años de la dosis que proporciona la cosecha máxima, se debe, sobre todo, al contenido variable de nitrógeno en los purines. La dosis de nitrógeno aportada con los purines que proporciona la cosecha máxima es de 235 a 260 kg N/ha.

El contenido de nitrato de los suelos sin fertilización (0 unidades aportadas) disminuyó con el cultivo. Este contenido casi no varió (entre el inicio y el final del cultivo) en los tratamientos con dosis intermedias, pero sí que aumentó durante el cultivo al aplicar 60 m^3/ha de purín. La heterogeneidad del purín es un problema al aplicarlo como fuente de nitrógeno. Conocer su composición de forma rápida antes de la aplicación podría mejorar la recomendación. El purín porcino puede sustituir completamente la fertilización con nitrógeno mineral y permitir la obtención de cosechas máximas. En cualquier caso es importante aplicar la dosis óptima de fertilizante nitrogenado para evitar la lixiviación de nitrato.

Recomendaciones para el cultivo del trigo en regadío

Se ha estudiado la necesidad de la fertilización de cobertera (entre 50 y 75 kg N/ha en forma de nitrosulfato amónico (26%N) habiendo aplicado dosis moderadas de purines (menos de 35 m^3 de purín por ha) antes de la siembra en un ensayo de 4 años con trigo en regadío en suelos con un contenido alto de fósforo y potasio (P y K) (Guillaumes *et al.*, 2006). Las determinaciones realizadas han permitido hacer el seguimiento del contenido de nitrógeno en el suelo en forma de nitratos y de amonio a lo largo del tiempo, y también conocer la absorción de macro y micronutrientes, y el rendimiento de trigo durante los cuatro años. La conclusión más importante, en las condiciones del ensayo, es que no hay diferencias significativas en el rendimiento entre la aplicación únicamente de purines frente a la aplicación de purines más fertilizantes minerales. La media de rendimiento en los cuatro años ha sido de 6000 kg/ha. Las extracciones de potasio han sido superiores a las aportaciones, lo cual ha provocado una disminución del contenido de potasio en el suelo. Las extracciones de fósforo han sido equilibradas con las aportaciones por parte del purín. Se recomienda encarecidamente hacer un seguimiento, especialmente con respecto al contenido de fósforo y potasio en el suelo para evitar déficits o acumulaciones excesivas. Los análisis de nitratos, especialmente en los momentos previos a la fertilización de cobertera, también ayudan a establecer la necesidad de un fertilizante complementario. En cuatro años, los contenidos de Zn y Cu han aumentado en el suelo de forma significativa en los tratamientos con purines, aspecto que se debe ir controlando.

Recomendaciones para el cultivo del cereal en regadío o secanos frescos

A partir de ensayos realizados durante los últimos años, utilizando conjuntamente deyecciones ganaderas y fertilizantes de síntesis en rotaciones de cereales de invierno y maíz, se ha llegado a las siguientes conclusiones sobre la fertilización nitrogenada de estos cultivos, que modifican las recomendaciones sobre la fertilización basadas exclusivamente en el uso de fertilizantes minerales:

<u>Sobre la producción</u>

- En cultivos que pueden expresar totalmente su potencial (riego o secanos frescos sin limitaciones excesivas por carencia de agua),

  - la aportación continuada de deyecciones ganaderas incrementa la producción de grano (alrededor de un 10%) respecto a las mismas aplicaciones de nitrógeno hechas en forma mineral.
  - si se aportan estos materiales en dosis agronómicas, normalmente hace falta complementar la fertilización con fertilizante mineral en cobertera para conseguir producciones máximas y/o óptimas. Por ejemplo: 200 kg de N mineral por hectárea en cobertera, complementando aportaciones de 30 t/ha de estiércoles de vacuno (aportados en fondo) para producciones de maíz de 15 t/ha.

- En sistemas de secano donde la incidencia del estrés hídrico puede ser marcada, especialmente en cultivos de cereal de invierno,
  - el aporte de estiércoles o purines en dosis agronómicas es suficiente para lograr producciones máximas. En algunos casos se lograrían mayores producciones que aportando dosis de nitrógeno orgánico o mineral.
  - cuando no se aportan deyecciones ganaderas a los cereales, la dosis de nitrógeno para lograr las máximas producciones se sitúa alrededor de los 50-100 kg de N/ha.

<u>Sobre la disponibilidad del nitrógeno para los cultivos</u>

- El nitrógeno de los purines que puede estar disponible posteriormente al año de la aplicación es muy bajo o nulo.
- En el caso de estiércoles, en el año de la aplicación puede inmovilizarse nitrógeno. En años posteriores, si se hacen aplicaciones continuadas, la disponibilidad para los cultivos puede ser de un 20% del nitrógeno aplicado anualmente. Hace falta acabar de corroborar estos resultados con investigación a más largo plazo.

<u>Sobre el lavado de nitrato y los cultivos captadores de nitrógeno</u>

- Cuando las extracciones de los cultivos son máximas, los lavados son mínimos o nulos aun cuando se produzcan lluvias o riegos abundantes.
- El mayor lavado de nitrato se produce cuando se hacen aportes importantes de agua (lluvia o riego) sin que las extracciones de agua de los cultivos (ET) sean importantes, especialmente en otoño-invierno, para la mayoría de cultivos, y en la primavera, para los cultivos de verano que todavía no están plenamente desarrollados.
- La implantación de cultivos captadores de nitrógeno (CCN) en los periodos de intercultivo (sin finalidad comercial y que se entierran una vez pasado el periodo con riesgo de lavado de nitrato, liberando el nitrógeno absorbido para el cultivo siguiente) puede mejorar considerablemente la eficiencia en el uso del nitrógeno en las rotaciones de cultivos extensivos.

Las extracciones de un CCN pueden llegar hasta unos 200 kg N/ha. En el periodo de otoño-invierno, tras cultivar maíz, se han medido lavados de nitrógeno de hasta 150 kg N/ha, muy superiores a los medidos durante el periodo de riego (menos de 40 kg N/ha), en un contexto de eficiencia de riego elevada. La mineralización de la materia orgánica del suelo puede ser importante (más de 100 kg N/ha) durante el otoño, antes de las lluvias. Así, la gestión del nitrógeno de la parcela en el periodo de intercultivo es necesaria para una gestión eficiente del nitrógeno en las rotaciones de cultivos extensivos. La fecha de siembra adecuada de los CCN depende de cada especie y del periodo en el que debe crecer. En todo caso debe ser lo suficiente anticipada al periodo de lluvia como para permitir un crecimiento del cultivo, y la extracción del nitrógeno, que lo haga efectivo cuando lleguen lluvias y/o riegos. El CCN debe estar un tiempo mínimo implantado en el terreno (desde la siembra hasta la destrucción) para ser efectivo al evitar el lavado de nitrato del suelo en el periodo de mayor riesgo. Es

recomendable que, para la fertilización del cultivo siguiente, se contabilice el efecto que el nitrógeno liberado por el CCN puede tener.

Recomendaciones para el cultivo de la alfalfa
Actualmente la alfalfa se considera un cultivo "depurador" del nitrógeno mineral del suelo: tiene un sistema radicular que puede llegar (si el suelo lo permite) a ser muy profundo (1,5-2 m), y es capaz de extraer cantidades elevadas de nitrógeno mineral del suelo (puede extraer el nitrógeno del suelo en lugar de fijarlo simbióticamente). Es decir, la alfalfa es capaz de aprovechar el purín aplicado de manera agronómicamente correcta (en dosis y momentos adecuados) sin implicar riesgos ambientales y ampliando la superficie de aplicación de purines (Lloveras *et al.*, 2004). Aun cuando la alfalfa establecida no necesita fertilización nitrogenada, la aplicación de purín en determinadas condiciones, como por ejemplo en invierno (periodo de reposo invernal del cultivo), cuando las precipitaciones son escasas, o bien en suelos con contenidos bajos de fósforo y potasio, puede incrementar el rendimiento, así como la superficie disponible para aplicar purines. Se debe analizar el contenido de fósforo y potasio del suelo para poder complementar la aplicación de purines con los fertilizantes fosfóricos y potásicos minerales adecuados. Otro aspecto que debe controlarse cuando se realizan aplicaciones continuadas de purín es la acumulación de metales pesados (Cu y Zn) en el suelo, que puede llegar a ser perjudicial para el cultivo. Es recomendable hacer un análisis cada 4 años.

Compatibilidad entre el mínimo laboreo y la siembra directa con la aplicación de deyecciones ganaderas

Actualmente, un 80% de las tierras de secano dedicadas al cereal de invierno (principal cultivo receptor de purines porcinos, junto con el maíz) del Urgell y la Segarra, así como un 20% de la superficie de este cultivo de la Noguera, Anoia, el Bages y el Alt Urgell han adoptado técnicas de cultivo de conservación y siembra directa, introducidas en Cataluña desde hace 25 años. Estas técnicas permiten disminuir costes de producción y mejorar la conservación del suelo y de su fertilidad en un sentido amplio (incremento de la materia orgánica y por lo tanto, del carbono fijado en el suelo), y cambian el ciclo del agua y del nitrógeno del suelo, mejorando la retención y fijación. Las técnicas de cultivo de conservación (mínimo cultivo y siembra directa) no son problemáticas para la aplicación de purines.

La rápida incorporación de los purines al suelo permite minimizar la volatilización del amoníaco y la emisión de olores. Ahora bien, la siembra directa no es compatible con la incorporación de los purines. Una posible solución a este problema es la aplicación de la fracción sólida de los purines (siempre que sus propiedades permitan utilizarla como abono). La utilización de inyectores de purín al suelo no se ha generalizado porque todavía presenta algunos inconvenientes, como por ejemplo que el ancho de aplicación es igual al de trabajo (y menor que con los aplicadores tradicionales), los equipos son caros, los sistemas de rejas necesitan mayor potencia, y los de discos dejan el líquido descubierto y tienen limitaciones de utilización en suelos muy secos o pedregosos.

Por otro lado, la investigación sobre la utilización óptima de las deyecciones (dosis, sistema de aplicación) y de los subproductos de su tratamiento en sistemas de siembra directa y mínimo laboreo es, todavía, prácticamente inexistente.

TECNOLOGÍA PARA LA APLICACIÓN DE DEYECCIONES

Características de las cisternas de purines

Según la manera de distribuirlos, las cisternas de purines se pueden clasificar en:

- Distribución a enjambre en toda la superficie.

- Localización en superficie mediante un sistema de barra en hilera con alargadores o conducciones independientes.
- Localización en profundidad, mediante enterradores o inyectores que se diferencian según su utilización.

Estos equipos resuelven, en parte, los problemas asociados a la distribución de purines. El producto está directamente revalorado por su enterramiento y las pérdidas de valor fertilizante son mínimas. Cada uno de estos equipos presenta ventajas e inconvenientes.

Regulación de las máquinas de distribuir purines

Para realizar una correcta distribución de purines deben considerarse los parámetros de dosis por hectárea, velocidad de avance, anchura de trabajo y caudal. La dosis por hectárea y la velocidad de avance son lo suficientemente evidentes de determinar. El caudal de descarga es, por su idiosincrasia y por las características físicas del purín, el más difícil de determinar. Las tecnologías actuales permiten la determinación del caudal por dos métodos diferentes: mediante las variaciones del peso del purín dentro la cisterna a lo largo del tiempo, o bien midiendo directamente el caudal a la salida de la máquina. El sistema de pesado consiste en la colocación de células de carga en diferentes puntos de la cisterna. Por la diferencia de peso a lo largo del tiempo se puede determinar el caudal de forma indirecta. En la precisión de este método influyen aspectos como las características físicas del terreno y el movimiento del purín dentro de la cisterna. Estos dos factores pueden producir variaciones sobre el caudal real de entre un 2 y un 8%, en función de la cantidad de purín dentro de la cisterna y de la velocidad de avance.

El uso de caudalímetros electromagnéticos colocados en el tubo de descarga del equipo permite también la determinación del caudal de descarga en tiempo real. Estos caudalímetros se adaptan bien a las grandes variaciones de las características físicas de los purines, y ofrecen una precisión de alrededor del 0,5%, pero tienen un coste elevado. Por otro lado, la utilización de sensores (radar y ultrasónicos) permite la determinación exacta de la velocidad de avance. Otra alternativa para la medición de este parámetro es la utilización de la señal del *global positioning system* (GPS) del tractor, caso de que disponga. Los sistemas de control automático, que incorporan receptores GPS, caudalímetros, sensores de velocidad y una unidad central de control (ordenador en la cabina) permiten, por ejemplo, mantener la dosis aplicada constante independientemente de la velocidad.

La anchura de trabajo es la distancia comprendida entre el centro de dos pases adyacentes. La anchura de proyección (o de aplicación) es la distancia comprendida entre los extremos derecho e izquierdo de una distribución transversal. Por lo tanto, la determinación correcta de la distancia entre pases permite conocer el encabalgamiento adecuado para una distribución uniforme. La anchura de proyección de la máquina puede coincidir o no con la anchura de trabajo. El coeficiente de variación, CV (%), de la dosis aplicada informa de la uniformidad del reparto. Un CV inferior a 20% se considera satisfactorio para cisternas de purines. El criterio para la determinación de la anchura de trabajo basado en el valor del coeficiente de variación ha sido, no obstante, cuestionado en los últimos tiempos. Si bien este criterio se puede aplicar para la determinación de la calidad de distribución de los fertilizantes minerales, cuando se habla de distribución de abonos orgánicos, como es el caso del purín, las características químicas propias del producto a distribuir, y su variabilidad, tienen también una importancia decisiva.

Manteniendo como principio fundamental que como máximo es conveniente aplicar 2/3 de las necesidades de nitrógeno de un cultivo en forma orgánica, que el máximo de unidades fertilizantes (UF) de nitrógeno que se pueden incorporar al suelo es de 170 kg N/ha, y que únicamente el nitrógeno que se aplica cada año es el que se debe tener en cuenta para evaluar la calidad de distribución, y la enorme variabilidad del contenido de nitrógeno del purín, a menudo resulta imposible conseguir

uniformidades de distribución de las UF de nitrógeno del 20% del coeficiente de variación. Por lo tanto es importante diferenciar claramente entre la uniformidad de distribución en campo del producto, que se puede cuantificar con el coeficiente de variación de la aplicación obtenida con las diversas tecnologías, y la uniformidad de distribución de los nutrientes, fundamentalmente nitrógeno, en el que las características químicas y la homogeneidad del purín tienen un papel primordial. Por lo tanto hace falta homogeneizar el purín del foso o balsa antes de empezar a aplicarlo (antes de llenar la primera cisterna) y durante la aplicación.

La anchura de trabajo y la anchura de proyección se determinan en el campo, adaptando el procedimiento establecido a la norma UNE-EN 13406: 2002, para cisternas de purines. Por lo tanto, y de acuerdo con el manual de instrucciones, tiene que adecuarse el sistema de distribución con el fin de conseguir la anchura de trabajo correcta.

Incorporación de innovaciones tecnológicas a las máquinas de distribución de purines

Interés de las técnicas de la agricultura de precisión

Dentro de lo que se conoce como agricultura de precisión se incluyen todas aquellas técnicas y sistemas de producción fundamentados en la variabilidad intraparcelaria. La aplicación de insumos, como por ejemplo los fertilizantes, las semillas o los productos fitosanitarios, en cantidades variables en función de la localización geográfica, no es una técnica nueva. Este sistema, que utiliza para su desarrollo herramientas como el GPS y los sistemas de información geográfica (SIG), ha experimentado en los últimos años un gran avance en el ámbito de los equipos de distribución de deyecciones ganaderas y otros fertilizantes orgánicos.

Independientemente de sus características y aptitudes como elemento fertilizante, el valor agronómico y económico de las deyecciones ganaderas depende en gran medida del manejo que se haga de ellos. Las tecnologías actualmente disponibles permiten la aplicación variable diseñada mediante la interpretación de mapas de necesidades de fertilizante, y permiten, también, predeterminar y prefijar áreas de máxima sensibilidad dónde es necesaria la reducción o la eliminación de la aplicación desde el punto de vista ambiental. Son diversas las razones por las cuales debe considerarse la aplicación modular o “precisa” en el más puro sentido de la palabra:

- Permite aprovechar mejor el valor fertilizante de las deyecciones ganaderas.
- La información que se puede obtener permite desarrollar planes generales de gestión a gran escala.
- La precisión, fiabilidad y detalle de los datos obtenidos permite, en todo momento, el seguimiento de cualquier acción y garantiza la trazabilidad de las acciones y de los productos.

Los elementos clave para conseguir una aplicación modular de las características mencionadas son la medida, el control y la documentación. Y a la vez en los tres elementos se plantean cuatro principios básicos necesarios para garantizar el éxito de la aplicación:

- Medida y determinación esmerada del contenido de nutrientes.
- Determinación de la dosis de aplicación.
- Control exhaustivo de la calidad y cantidad realmente aplicada.
- Generación de datos de “cómo”, “cuándo”, “cuánto” y “dónde” se ha distribuido el producto.

La información detallada que se obtiene mediante la utilización de tecnologías como el GPS y el SIG requiere el almacenaje de los datos y una interpretación esmerada y eficaz.

Técnicas rápidas de determinación del contenido de nutrientes del purín

El otro escollo a superar para conseguir una aplicación del purín con una calidad equivalente a la que se logra en la aplicación de los fertilizantes minerales es conocer con precisión la composición del purín que se aplica. Los métodos clásicos de análisis precisan unos cuantos días para la obtención de los resultados, y pueden resultar prohibitivos si se pretende recoger la variabilidad del purín que se aplica. Una salida a esta situación que parece viable es la utilización de métodos rápidos de determinación del contenido de nutrientes del purín.

Quantofix

Este aparato proporciona una medida del nitrógeno amoniacal del purín haciendo reaccionar el purín con una solución de hipoclorito sódico. El funcionamiento se basa en transformar el nitrógeno amoniacal en nitrógeno gas y medir la presión que ejerce este gas en el recipiente hermético que contiene agua. El Quantofix proporciona una medida directa del nitrógeno amoniacal que contiene aquella muestra de purín en kg/m^3.

Agrolisier

El Agrolisier es un aparato que también proporciona una medida directa del nitrógeno amoniacal en kg/m^3 en el purín. El funcionamiento es muy similar al del Quantofix: hace reaccionar el purín con hipoclorito de calcio y mide la presión que ejerce el gas nitrógeno (N_2) formado mediante un manómetro.

Medida de la conductividad eléctrica del purín

La medida de la conductividad eléctrica (CE) permite estimar de manera muy rápida la concentración de nitrógeno amoniacal. En cambio, las correlaciones de la CE con el fósforo y el potasio son muy bajas. Debe establecerse la relación entre la CE y la concentración de nitrógeno amoniacal del purín (determinada mediante un análisis de laboratorio tradicional) en cada tipo de explotación (piensos, sistema de limpieza, etc.).

La espectroscopia NIR

La espectroscopia NIR (Near Infrared Reflectometry) se puede utilizar para el análisis rápido del nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, fósforo y materia seca del purín. Permite registrar espectros de muestras sólidas o líquidas con una mínima manipulación previa. El espectro se puede correlacionar con propiedades físicas o químicas de la muestra. Este proceso, denominado calibración, permite emplear el NIR en la determinación de parámetros de calidad de forma muy rápida, hasta el punto que en un minuto se obtienen los valores de todos los parámetros calibrados.

La espectrometría NIR presenta las ventajas siguientes:

- Técnica no destructiva y no invasiva.
- Mínima o nula preparación de la muestra. La posibilidad de realizar medidas en estado sólido permite minimizar la manipulación previa de la muestra por parte del analista, e incluso eliminarla si se trabaja con el módulo de medida apropiado.
- Rapidez de medida y obtención de resultados. El mínimo pretratamiento necesario así como la utilización de una calibración previa permiten analizar muestras en pocos minutos y, por lo tanto, realizar un elevado número de análisis en un tiempo breve. Esto permite tomar decisiones rápidamente y, por lo tanto, es un aspecto muy importante dentro del control de calidad de las deyecciones ganaderas.
- Bajo coste de análisis. La ausencia de reactivos y materiales para la preparación de muestras hace que los costes de aplicación de la técnica sean mínimos. Por otra parte, al ser un análisis de

gran rapidez y que, en ciertas ocasiones, puede ser automatizado, aumenta la capacidad analítica del laboratorio. Estas razones hacen que la inversión inicial sea rápidamente amortizada.
- Determinación de varios análitos en la misma muestra sin seguir un método de análisis diferente para cada uno de ellos.
- Posibilidad de determinar parámetros no químicos (físicos) en una muestra puesto que los espectros NIR están afectados por algunos parámetros físicos que no tienen que estar relacionados necesariamente con la concentración de los análitos en la muestra.
- La resistencia de los materiales empleados y la ausencia de elementos móviles en el sistema de detección hacen que sea una técnica idónea para procesos de control en planta. Esta aplicación se ve favorecida por la gran tendencia a la miniaturización y compactación que está experimentando esta instrumentación.
- La introducción de la sonda de fibra óptica como elemento transmisor de la señal proporciona a la técnica un sensor remoto resistente y duro, apto para el control de su uso in-line, on-line y at-line.
- La exactitud de esta técnica es comparable en muchos campos a la de otras técnicas analíticas consideradas de referencia, y generalmente la precisión es mejor por el casi nulo tratamiento de la muestra.

La espectrometría NIR presenta los inconvenientes siguientes:

- La complejidad del espectro NIR hace que sea necesario aplicar técnicas quimiométricas que permitan modelizar los datos y así poder determinar las muestras problema.
- Es imprescindible hacer una calibración previa o disponer de una biblioteca de espectros para poder obtener resultados.
- Otra consecuencia es la imposibilidad de analizar tipos de muestras que presenten una variabilidad no contemplada en la calibración; esto hace que haga falta emplear diferentes calibraciones para determinar el mismo análito en diferentes matrices.
- El procedimiento de construcción del modelo de calibración es complicado, puesto que hace falta disponer de muestras que permitan ampliar el intervalo de concentración de la muestras problema.
- Depende de un análisis mediante una segunda técnica, puesto que para poder modelar el sistema y obtener resultados fiables, hace falta que el conjunto de muestras sea previamente analizado por un método de referencia.
- Es una técnica poco sensible, sobre todo a medidas por reflectancia difusa, que en general imposibilita el análisis de componentes minoritarios.
- Hay dificultad para transferir calibraciones entre instrumentos, puesto que pequeñas diferencias entre aparatos dan lugar a errores elevados en los resultados obtenidos.
- Tiene un elevado coste de adquisición.

Desarrollos necesarios

El desarrollo de nuevos equipos de aplicación de deyecciones ganaderas debe permitir superar las limitaciones de los actuales y tiene que orientarse a maximizar el aprovechamiento de los nutrientes del purín, para lo cual los equipos deben:

- Incorporar el producto al suelo sin provocar daños a la estructura del suelo.
- Medir el caudal para conocer la dosis aplicada.
- Garantizar el mínimo de uniformidad establecido, independientemente del sistema de distribución empleado.
- Mezclar el purín durante o inmediatamente tras la aplicación.

- Analizar el producto en línea y corregir la velocidad de la maquinaria ad hoc con el fin de aplicar sólo la dosis de nutrientes adecuada.
-

Como el coste de utilización de una cisterna equipada con enterradores es un 20% superior al de una cisterna de distribución convencional, es necesario desarrollar la política o los mecanismos económicos directos o indirectos que la hagan viable. Además, debe desarrollarse una normativa que obligue a los fabricantes de la maquinaria de distribución de deyecciones ganaderas a facilitar, en sus catálogos, información técnica derivada del ensayo de las máquinas.

REFERENCIAS

Danés R., Boixadera, J. (2001). Aspectos generales a considerar en la planificación y gestión de la aplicación de residuos orgánicos al suelo, p. 79-104. En: Boixadera J.; Teira M.R. (eds.). *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Edicions de la Unversitat de Lleida. pp. 356.

Guill Aumes E., Carrasco I., Villar J.M. (2006). Response of wheat to additional nitrogen fertilizer application after pig slurry on over-fertilized soils. *Agronomy for Sustainable Development* 26: 127-133.

Llebot J.E., Jorge J., Queralt A. (2005). *Consell Asesor per al Desenvolupament Sostenible. Informe sobre el canvi climàtic: resum executiu*. Departament de Presidència. pp. 214. En: <http://www.cat-sostenible.org/pdf/2003/cc_catala.pdf>.

Lloveras J., Arán M., Villar P., Ballesta A., Arcaya A. Vil anova X., Delg ado I., Muñoz F. (2004). Effect of swine slurry on alfalfa production and on tissue and soil nutrient concentration. Agronomy Journal 96:986-991.

Teira M.R., Villar J.M., Cantero C., Lloveras J., Santiveri F., Berenguer P., Domingo F., Teixidor N., Serra J., Pagès J.M., Babot D. (2006). *Propostes per la millora de la gestió agrícola de les dejeccions ramaderes en el Primer Congrés del Món Rural de Catalunya*. Fundació Món Rural y DARP. Barcelona. pp. 537.

Teira M.R. (2008). *Consell Asesor per al Desenvolupament Sostenible. Informe para la mejora de la gestión de los purines en Cataluña*. Departament de Presidència. pp. 227.

Sió J., Serra J., López A., Boixadera J., Teixidor N. (1987). Gestió de l'adobat nitrogenat en el conreu dels cereals d'hivern. (Folleto).

Ubach N., Teira M.R. (2006). Emmagatzematge de dejeccions ramaderes. *Dossier Tècnic N14 Bones Pràctiques Agràries II*, p. 7-10. Direcció General de Producció, Innovació i Indústries agroalimentàries. Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural de la Generalitat de Catalunya.

Measuring nitrogen mineralization from poultry manure in soils

C.M.d.S. Cordovil

Instituto Superior de Agronomia, UIQA, TU Lisbon, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

* Autor de contacto: cms@isa.utl.pt

Abstract
Recycling organic residues by applying them to agricultural lands, forests, and landscaped areas, represents an effective outlet for animal manure. Poultry manure has been considered one of the most efficient residues, when used as fertilizer. Despite the attention that this subject has been given by the scientific community, there still remains a need for a better understanding of the decomposition of such added organic materials, namely nitrogen (N) mineralization. A quick and easy to perform waterlogged incubation experiment was performed, to investigate mineralization of nitrogen compounds in several (15) different soils, with and without application of poultry manure. Soils tested, differed in texture, organic matter content as well as in pH. A mild solubilizing agent (H_2O) was used to extract easily mineralizable N. After, the extraction suspensions were further incubated at 37ºC for 10 days and sampled over this period. Light texture soils were also aerobically incubated for 230 days and sampled periodically. A routine method for extraction of N from soils was used to predict potentially available N. N mineralization curve was well adjusted to a one pool kinetic model and was better fitted for light texture soils. Prediction of N was poor when the chemical routine method was used, in some cases. Initial N content of soils was also correlated to N mineralization. This simple waterlogged incubation procedure was efficient, on the simulation of the release of the easily mineralizable organic N, both from soil and manure.

Keywords
Incubation; mineralization; nitrogen; poultry manure; soil.

INTRODUCTION

The growth of the population in the last century, and the prediction of a continuous growth, leads to various problems. One of the problems is the need to stress agricultural production, enough to feed the entire world population. This will require the supply of more and more nutrients to the soil in order to achieve the production levels required to reduce world hunger. Having this into consideration is easy to understand that the intensive and somewhat indiscriminate growing use of commercial fertilizers will not be environmentally sustainable, along with an excessive use of the land, and its impoverishment in nutrients and organic matter, soil physical conditions degradation, increasing problems with plagues and diseases, and environmental pollution of various natures, due to fertilizers applications, among others (Cordovil, 2004).

The intensification of agriculture as well as the development of industry, have been leading to the increasing production of organic residues such as manure, crop and forest waste, food industry waste, among others (Cordovil, 2004). Simultaneously, the increasing amount of residues produced by the population has increased the production of municipal solid waste and waste waters. These organic residues need to be recycled in order to prevent, or at least to minimize environmental damage. Their application to agricultural land can be a good solution to organic residues recycling. They can be added to soils, not only to increase organic matter content, thus improving the physical nature of the soil, but also to provide several plant nutrients such as nitrogen. These materials are therefore, a good alternative to commercial fertilizers, but they must be applied in high quantities, because their nutrients concentration is relatively low. Despite these disadvantages, there are many environmental benefits in

using these materials. The most obvious one, after the cutback in the use of mineral fertilizers, is the enrichment of the soil in organic matter. Not less important, is the increase of microbial activity, the decrease of erosion losses, because the residues will protect the soil, and they will also improve soil physical characteristics (Costa 1999; Varennes, 2003).

The application of organic residues to agricultural soils as a source of nitrogen (N) needs a better understanding of the processes involving N organic compounds mineralization. A good prediction of the amounts of N mineralized from the residues is an interesting issue, and also a valuable tool for the sustainable and rational use of these sources of nutrients to plants growth, while preserving the environment.

The objective of the present work is to know more about nitrogen mineralization, and the possibility to predict its availability from organic residues applied to soil. A quick and easy to perform waterlogged incubation experiment was tested, to investigate mineralization of nitrogen compounds in several different soils, with and without application of poultry manure. Soils tested were different in texture, organic matter content as well as in pH. A mild solubilising agent (H_2O) was used to extract easily mineralizable N. A long incubation experiment was also performed with soils of sandy texture. Both groups of data were correlated to the amount of nitrogen extracted from the soils, with a simple routine chemical method.

MATERIALS AND METHODS

Two incubation experiments were performed, to evaluate potentially available nitrogen by mineralization of poultry manure added to 15 different soils. Poultry manure (PM) (Table 1) is considered one of the best organic residues to be used as fertilizer, due to its low humidity levels (Moore *et al*., 1998). It contains large amounts of N, P, and K as well as secondary and trace elements, in addition to building soil organic reserves. In both incubation experiments, the amount of manure added to each one of the soils, corresponded to an application of 200 kg N ha^{-1}.

Table 1. Characteristics of the poultry manure used in the experiment.

Parameter	Poultry manure
pH (H_2O)	8.35
Dry Matter (g kg^{-1})	856.50
Organic Matter (g kg^{-1})	765.80
Total organic C (g kg^{-1})	444.20
N Kjeldahl (g kg^{-1})	40.13
N-NH_4 (g kg^{-1})	10.48
N-NO_3 (g kg^{-1})	0.36
C/N ratio	12.51

Soils

Fifteen different Portuguese and Mediterranean climates representative soils were collected between the latitudes 37º05'N and 40º71' N and respective longitudes 8º06' W and 7º89' W. After, soil samples where dried and ground to pass through a 2 mm mesh, and then submitted to a mechanical analysis, to determine the sand, loam and clay fractions (Póvoas and Barral, 1992). Organic matter and pH were also determined (Table 2).

Table 2. Characteristics of the soils used in the experiment, including particle size distribution.

Soil	Location	Texture*	Coarse sand (%)	Fine sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Organic Matter (%)	pH
1	Pegões	S	70.00	17.2	9.9	2.90	0.59	6.1
2	Viseu	L	9.10	14.9	56.4	19.60	1.65	8.5
3	Vila Viçosa	L	14.98	42.08	20.51	22.42	1.8	8.2
4	Mira Sintra	L	21.36	54.76	10.95	12.93	4.16	4.9
5	Bencatel	LS	8.46	38.97	27.14	25.43	0.9	7.9
6	Escoural 1	LC	18.29	49.43	20.25	12.03	3.42	5.8
7	Escoural 2	L	17.19	56.78	13.29	12.74	2.43	5.9
8	Albufeira	LS	61.24	28.06	4.04	6.66	0.76	8.1
9	Alcácer	LS	80.25	17.66	1.46	0.62	1.19	5.9
10	Pegões 2	LS	56.65	29.45	8.15	5.75	2.25	7.3
11	Montemor 1	SL	35.20	39.46	13.73	11.60	1.63	6.2
12	Reguengos	S	32.19	42.49	13.55	11.77	3.13	6.5
13	Montemor 2	S	37.09	41.88	12.78	8.26	1.89	5.5
14	Montemor 3	LS	17.78	50.53	15.47	16.22	2.02	6.0
15	Montemor 4	SL	31.07	40.04	13.65	14.73	1.95	5.0

*S-sandy, L-loamy, LS-loamy sand, LC-loamy clay, SL-sandy loam.

Waterlogged incubation methodology

A quick and easy to perform waterlogged incubation procedure was developed by Kokkonen *et al*. (2006), to investigate the evolution of N mineralization compounds in several different soils. Five g samples of each one of the 15 dry soils were placed into 24 bottles, 12 were left with soil alone and 12 were mixed with poultry manure (Figure 1). A mild solubilising agent (H_2O) was used to extract easily mineralizable N. To each bottle, 50 mL of distilled water were added and the air inside was removed with a needle and syringe. All the bottles were shaked for 1 hour, and immediately after shaking, each suspension was incubated at 37 ºC for 10 days and sampled over this period, for mineral N content determination.

a) b)

Figure 1. Waterlogged (a) and aerobic (b) incubation experiments in incubation cabin.

Aerobic incubation methodology

Light texture soils alone (soils 1, 11, 12, 13, 15) and soil/manure mixtures were wetted to a moisture content of 60% of the respective field capacity, and placed in plastic containers perforated with a needle to allow gas exchange, and incubated at 24±2 ºC for 230 days (Figure 1). During this period, soil moisture content was maintained by wetting with distilled water, and destructive samples were taken for N analysis.

Determination of mineral nitrogen

Destructive samples were taken from the waterlogged incubation after 0 (T0), 2 (T1), 5 (T2) and 10 (T3) days, in triplicate. To each one, 3.72 g of $KCl_{(s)}$ were added and suspensions shaked 1 hour. Destructive samples from the aerobic experiment were taken after 7, 14, 21, 45, 90, 130, 175 and 230 days after setting date. Samples were shaken for 1 hour with 100 mL of 2M KCl solution (Mulvaney, 1996) at room temperature. In all extracts from both soils and soil/manure mixtures and both incubation experiments, mineral N (NH_4-N and NO_3-N) was determined by molecular absorption spectrophotometry using a segmented flow auto-analyser, after centrifugation for 10 min at 3500 rpm.

Chemical method

Three g of soils alone and soils mixed with PM were digested in 20 mL of KCl 2M solution for 4 h at100ºC (Gianello and Bremner, 1986). After cooling at room temperature, suspensions were centrifuged and N determined by the same procedure described above.

Statistics

To the data obtained in both incubations, a kinetic model was adjusted, in order to predict the mineralized N amounts (Stanford and Smith, 1972):

$$N_m = N_0 (1-e^{-kt})$$

N_m represents mineralized and accumulated N over time t; k is the mineralization rate and N_0 the potentially mineralizable N amount.

RESULTS AND DISCUSSION

Waterlogged incubation

Figure 2 shows the different amounts of N extracted from the 15 soils alone, at the different sampling times. In general, mineral N contents in soils raised by an average amount of 40%. Only soils 4 and 12, which had a higher content of organic matter (Table 2), showed a decrease in mineral N present. This was probably the result of an intense initial mineralization of the soil organic matter (SOM) that could have given raise to immobilization or to denitrification, due to anaerobic conditions. Soil 9 showed a similar tendency. While in soils 4 and 12 this fact can be hypothesized by the presence of a high SOM content, in soil 9, no logical explanation is found for this result. Unless denitrification occurred, no immobilization phenomenon was expected, taking into consideration that the SOM content of the soil was low and no exogenous organic matter was added to this soil treatment.

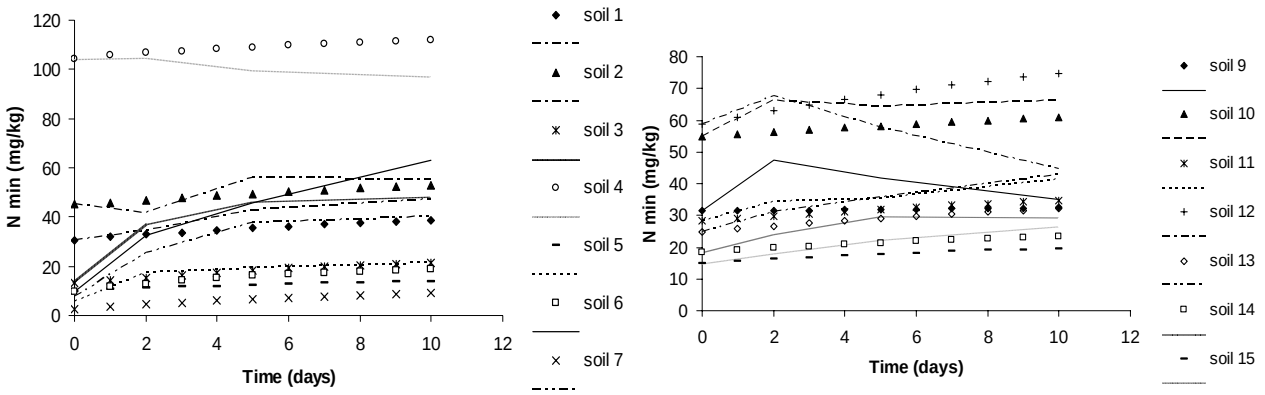


Figure 2. Amount of N_{min} present in each soil at each sampling time (mg N_{min} kg^{-1} soil).

These increases in soil mineral N, represent the mineralization of organic N from the SOM of each one of the soils tested. The percentage of N mineralized from SOM of the soils ranged between 0.5 and 49.5%. The highest mineralization percentages were observed in soils with the highest OM contents, showing the presence of significant amounts of easily mineralizable compounds. Soils that were poorer in OM, had a low mineralization potential during the time of the experiment, as expected, due to the more recalcitrant nature of the organic matter itself. In Figure 2, it is clear that the amounts of N mineralized from SOM, were more related to OM content of soils than to the texture itself. Sand and clay contents were poorly correlated to the N mineralization potential in all the soils tested ($0.22<r<0.35$). On the other hand, the initial N_{min} content of soils was correlated to the mineralization observed ($r=0.83$).

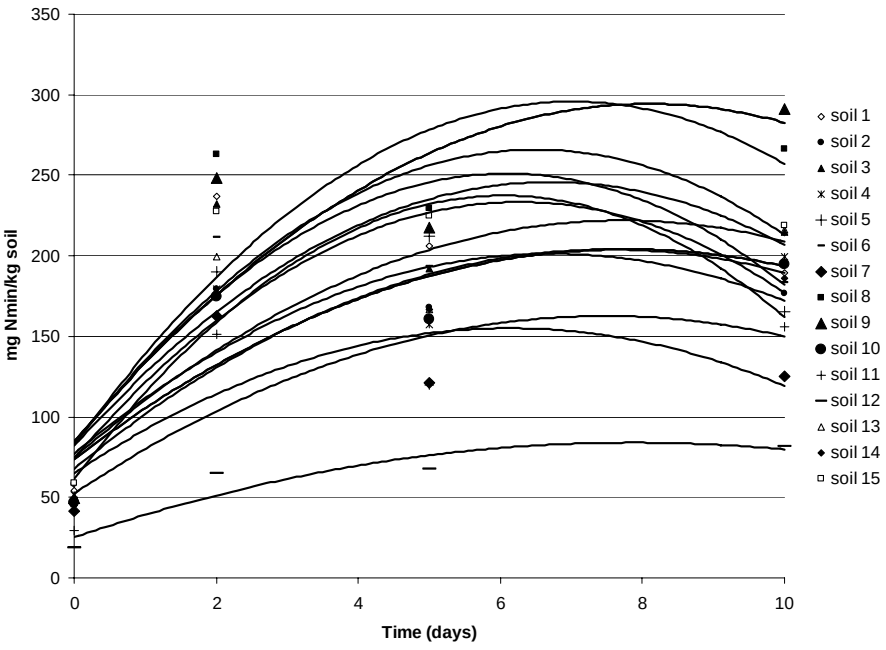


Figure 3. Amount of N_{min} in the mixtures of each soil with poultry manure at each sampling time (mg N_{min} kg^{-1} soil/PM mixture).

Addition of poultry manure to the soil enhanced the N mineralization potential as expected. In general, for all the soils tested, between day 5 and day 10, there was an immobilization effect of the N released by mineralization (Figure 3). In fact, the addition of poultry manure generally leads to high amounts of N mineralized in a short period of time (Cordovil *et al*., 2005), due to the high contents in easily mineralizable organic compounds. Poultry manure mineralized an average of 6 kg N ha^{-1}, representing 3 % of the total Kjeldahl N applied as organic amendment, which was lower than the usually found after poultry manure application to soils.

The less favourable results were obtained for soils with lower sand content. The best fitting of mineralization curves to the results obtained in incubation experiments, was already reported to be applicable to soils with high contents of sand (Cordovil *et al*., 2005, 2007). Heavier textures tend to give rise to different mineralization patterns. The correlation between the N mineralization evolution and the initial amount of N (NKT) reveals mild results for the soil with poultry manure (-0.33) and soil alone (0.31). The correlation between the initial amount of N (NKT) and the r-squared, reveals good results for soil alone (0.49) and not so favourable for PM (-0.13).

Aerobic incubation

The mineralization of SOM in light texture soils, fitted well to the one pool kinetic model tested ($0.88<r^2<0.98$) (Figure 4). This good prediction of the mineralization of N from these type of soils has largely been presented in the literature (Cordovil *et al*., 2005). Soil 12, with a higher initial OM content, presented a curve showing a stabilization of N mineralization over time (Figure 5), after the addition of poultry manure. Compared to the mineralization observed during the waterlogged incubation, the potentially available N after the 230 days was higher in soils 13 and 15, but lower in the other 3 soils. The greater difference was observed in soil 12, with a higher content of OM. Under anaerobic conditions, a greater mineralization was observed. The presence of poultry manure revealed, in general, a potential for an initial flush in N mineralization (Figure 4), but lowered the fitting of the one pool kinetic model used ($0.78<r^2<0.92$).

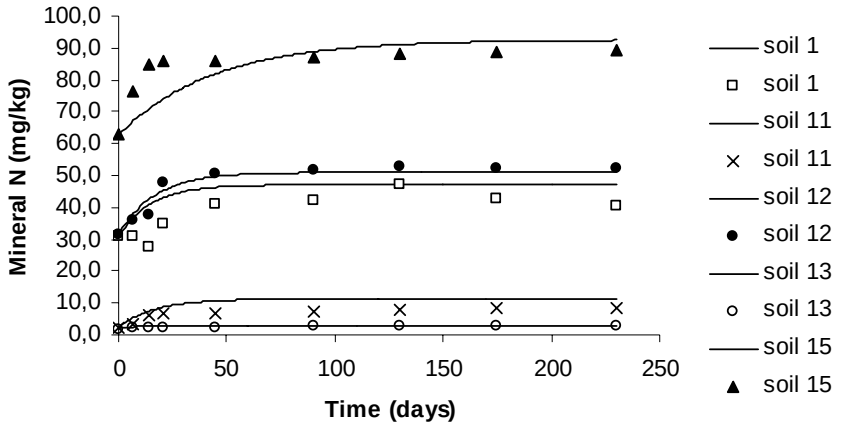


Figure 4. Nitrogen mineralization of the soils during the aerobic incubation (initial N_{min} included). Fitting the Stanford and Smith model (1972).

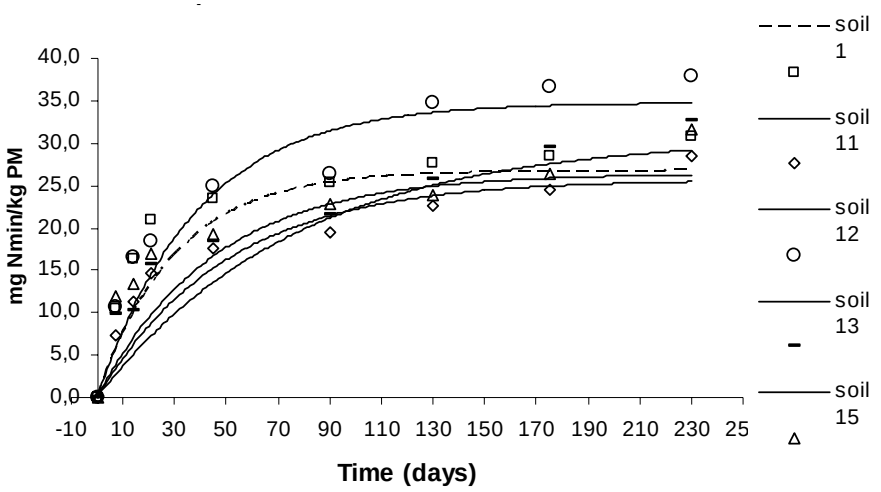


Figure 5. Apparent net N mineralization from poultry manure (initial N_{min} not included). Fitting the Stanford and Smith model (1972).

Chemical method

The amounts of mineral N extracted by the chemical procedure were weakly correlated to the final mineral N content of soils at the end of the anaerobic incubation (r=0.53), but better correlated with the initial amounts of mineral N present in soils (r=0.57), revealing that the chemical procedure extracts low amounts of organic N. Comparing the potentially available N at the end of the aerobic incubation, with the results from N determined by the chemical method, a poorer correlation was obtained (r=-0.25). These results do not agree with the findings of Cordovil *et al*. (2007).

CONCLUSIONS

N mineralization behaviour of the soils and mixtures was well adjusted to the one pool kinetic model tested and was better fitted for soil alone than for soil and poultry manure mixtures. Initial N content of soils was also correlated to N mineralization pattern. The simple waterlogged incubation procedure was efficient, on the simulation of the release of the easily mineralizable organic N, both from soil and residue. During the aerobic incubation, a greater amount of N was mineralized in some soils, compared to the anaerobic procedure. No pattern was associated to this behaviour. However, a greater potential for N mineralization exists from the manure tested.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge Fundação para a Ciência e Tecnologia FCT for funding.

REFERENCES

Cordovil, C.M.d.S. (2004). *Dinâmica do azoto na reciclagem de resíduos orgânicos aplicados ao solo*. Instituto do Ambiente. Lisboa. pp. 56.

Cordovil, C.M.d.S., Coutinho J., Goss M., Cabral, F. (2005). Potentially mineralizable nitrogen from organic materials applied to a sandy soil: fitting the one-pool exponential model. *Soil Use Manage*., 21: 65-72.

Cordovil, C.M.d.S, Coutinho, J., Goss, M., Cabral, F. (2007). Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen, from organic residues applied to a sandy soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 38: 989-1006.

Costa, J.B. (1999). *Caracterização e constituição do solo*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. pp. 527.

Gianello, G., Bremner, J.M. (1986). Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.,* 17: 215-236.

Kokkonen, A., Esala, M., Aura, E. (2006). Acceleration of N mineralization by release of enzymes and substrates from soil mineral particles with phosphates. *Soil Biol. Biochem.,* 38: 504-508.

Moore, P.A.Jr., Daniel, T.C., Sharpley, A.N., Wood, C.W. (1998). Poultry manure management. In: *Agricultural uses of municipal animal and industrial by-products*. USDA, Agriculture Research Service, *Conservation Research Report*, 44: 60-77.

Póvoas, I., Barral, M.F. (1992). Métodos de análise de solos. *Comun. IICT Sér. Ciênc. Agrárias* n10. 61 p.

Stanford, G., Smith, S.J. (1972). Nitrogen mineralisation potential of soils. *Soil Science Society of America Proceedings,* 109: 190-196.

Varennes, A. (2003). Macronutrientes no solo. In: *Produtividade dos solos e ambiente*. Escolar Editora. Lisboa. Cap 5. pp. 157-177.

Aplicación agrícola de deyecciones ganaderas y dinámica del nitrógeno mineral en el suelo

C. Nabau[1,*], C. Cantero-Martínez[2], J. Tugues[1], G. Murillo[1], E. Puigpinós[1], S. Vilà[1].

[1] GESFER. Consorci de gestió de la fertilització agrària de Catalunya. Camp de Mart, 35. 25004 – Lleida.
[2] Dpto. de Producción Vegetal i Ciencia Forestal. Universitat de Lleida Rovira Roure, 191. 25198 – Lleida.

[*] Autor de contacto: cnabau@gencat.cat

Resumen
La aplicación agrícola de las deyecciones ganaderas ha sido desde el inicio de la agricultura una forma de devolver al suelo una parte de los nutrientes exportados por los cultivos. La revolución verde dio un impulso a la agricultura fomentando la necesaria aportación de nutrientes al suelo para conseguir mayores rendimientos de los cultivos y aprovechar la eficacia de la mejora genética y la mecanización. La transformación de la agricultura y ganadería tradicionales a sistemas intensivos ha hecho que, en algunas zonas, el ciclo de nutrientes habitualmente deficitario se convirtiese en excedentario. Por ello la situación actual en muchos sistemas agrícolas ha cambiado y ya no se parte de suelos habitualmente faltos de nutrientes sino de suelos con un nivel medio u alto de los mismos. Ello exige de una optimización de las aplicaciones de nutrientes considerando con precisión las necesidades de los cultivos y procurar la sostenibilidad medioambiental. Para mejorar u optimizar las prácticas de fertilización de los cultivos en Catalunya, desde el 2006 se ha puesto en marcha el proyecto MillorFer que consiste en una red de planes para la mejora de la fertilización agraria que se desarrolla en distintas regiones. Este artículo muestra algunos resultados obtenidos en el desarrollo de estos Planes, pretende dar una visión de las prácticas habituales de fertilización de los suelos de algunas zonas de Catalunya, y detallar la dinámica del nitrógeno mineral en el suelo en función de estas prácticas y de la procedencia orgánica o mineral de los fertilizantes. Los resultados que se presentan se han obtenido del estudio de la dinámica del nitrógeno mineral del suelo en los campos de ensayo implantados.

Palabras clave
Deyecciones; nutrientes; nitrógeno mineral; fertilización; planes de mejora de la fertilización.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la importancia que han adquirido los aspectos medioambientales relacionados con la actividad agrícola, han hecho necesaria la puesta en funcionamiento de iniciativas encaminadas a promover y difundir las buenas prácticas agrarias, con el fin de armonizar el legítimo desarrollo económico de las zonas agrícolas con la preservación del medio ambiente y los recursos hídricos de la población. Con ésta voluntad y desde el año 2006, GESFER, junto con el *Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural* (DAR), *l'Agència Catalana de l'Aigua* (ACA) y diferentes administraciones locales, han puesto en marcha el proyecto MillorFer como respuesta a la importancia que han adquirido los aspectos medioambientales relacionados con la prácticas en los suelos agrícolas, y más concretamente la contaminación de los recursos hídricos.

MillorFer es una red de Planes para la mejora de la fertilización agraria en Catalunya creada para generar y transferir conocimientos al sector agrario. Estos conocimientos se basan en el estudio local de las necesidades de los cultivos y la respuesta de éstos a la fertilización, así como la optimización del uso sostenible de las deyecciones ganaderas como fertilizantes. Actualmente la red cuenta con cinco planes establecidos: (1) Comarcas de la Catalunya Central; (2) Comarcas de Girona; (3) Comarca de Osona; (4) Comarcas del Baix Ebre y del Montsià; y (5), el más reciente, en las Comarcas del Vallès Occidental y el Vallès Oriental.

Este artículo muestra los resultados obtenidos a partir de las experiencias adquiridas en uno de los campos de ensayo del *Pla per la Millora de la Fertilització Agrària a la Catalunya Central*.

MATERIALES Y MÉTODOS

El ensayo se inició la campaña 2008-09 y la parcela experimental se encuentra ubicada en el término municipal de Calonge de Segarra en la comarca de la Anoia. Todo el ensayo tiene una superficie total de 22800 m^2 y se referencia como ensayo de *Conill*. En este artículo se detallan resultados de las campañas 2008-09 y 2009-10. El área dónde está situado el ensayo de *Conill* se caracteriza por un clima tipo Seco Subhúmedo, con una temperatura media anual de 12-13ºC y una precipitación de 550-650 mm que principalmente se acumula en las estaciones de otoño y primavera. La precipitación acumulada en la campaña 2008-09 ha sido de 564 mm. El suelo de la parcela experimental se caracteriza por una profundidad de más de 1 m, de textura franco arcillo limosa y con un nivel de materia orgánica muy bueno para una zona de secano. Las propiedades físicas y químicas iniciales del suelo se encuentran resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis del suelo antes de aplicar los fertilizantes.

Característica	Unidades	Valor
pH agua 1:2,5	-	7,8
Conductividad eléctrica	dS m^{-1}	0,39
Materia orgánica oxidable	%	3,82
Carbonato cálcico equivalente	%	32
Nitrógeno Kjeldahl (s.m.s)	%	0,23
Nitrógeno nítrico	mg kg^{-1}	26
Fósforo (P) asimilable (Olsen)	ppm	39
Potasio (K)	ppm	249
Magnesio	ppm	103
Calcio	ppm	9197
Sodio	ppm	75
Arena total 0,05<D<2mm	%	13,1
Limos gruesos 0,02<D<0.05mm	%	15,4
Limos finos 0,002<D<0,02mm	%	31,8
Arcilla D>0,002mm	%	39,7
Clase textural USDA	-	Franco Arcillo Limosa

La parcela tiene un historial de fertilización orgánica continuada. Dicho ensayo pretende comparar diferentes dosis y tipos de fertilizantes orgánicos durante un periodo de varios años (más de cinco). El diseño experimental es factorial simple en bloques completamente al azar con 4 repeticiones. El factor es el tipo de fertilizante orgánico que lleva asociada una dosis. Los productos orgánicos (deyecciones ganaderas) utilizados son los habituales en la zona. Los niveles del factor que componen el diseño son los siguientes (Tabla 2).

Como se observa, a excepción del control (T1), en todos los demás tratamientos los diferentes productos orgánicos son aplicados a dosis de 100 kg N ha^{-1} previo a la siembra (fondo) o al comienzo de la vegetación en enero-febrero (cobertera). Algunos de los tratamientos se complementan en cobertera con fertilización mineral de 50 kg N ha^{-1}. Debido a que las aplicaciones de los productos orgánicos se realizaron con maquinaria convencional las dosis reales aplicadas distaron entre un 5 y un 10 % de las dosis teóricas planteadas. Las dimensiones de las parcelas elementales son de 45 m x 12 m exceptuando el tratamiento T1 cuyas dimensiones son de 45 m x 6 m. El tamaño de las parcelas se ha

diseñado con el propósito de que las parcelas elementales reciban el mismo manejo que una parcela comercial. De esta manera los productos orgánicos se han aplicado con maquinaria convencional.

Tabla 2. Niveles del factor que componen el diseño experimental.

Tratamiento	Producto	Dosis Fondo kg N ha^{-1}	Producto	Dosis Cobertera kg N ha^{-1}	Dosis Total
T1 – Control	-	0	-	0	0
T2 – Purín	-	0	Purín de cerdo	100	100
T3 – Purín	Purín de cerdo	100	-	0	100
T4 – Purín	Purín de cerdo	100	Mineral	50	150
T5 – Gallinaza	Gallinaza	100	-	0	100
T6 – Gallinaza	Gallinaza	100	Mineral	50	150
T7 – Estiércol conejo	Estiércol de conejo	100	-	0	100
T8 – Estiércol conejo	Estiércol de conejo	100	Mineral	50	150
T9 – Lodo EDAR	Lodo EDAR	100	-	0	100
T10 – Lodo EDAR	Lodo EDAR	100	Mineral	50	150

El purín utilizado en los tratamientos T2, T3 y T4 provenía de una granja de cerdos de ciclo cerrado. La gallinaza aplicada en los tratamientos T5 y T6 provenía de una granja de broilers, y el estiércol de conejo de los tratamientos T7 y T8 de una granja de conejos. Todas las granjas se encontraban cercanas a la parcela experimental. El lodo aplicado en los tratamientos T9 y T10 provenía de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Manresa. Con la finalidad de aplicar la dosis correcta de nitrógeno en cada parcela elemental, se procedió al análisis de todos los productos (Tabla 3). Los productos orgánicos sólidos se analizaron en laboratorio antes y después de la aplicación en campo para determinar los contenidos de N orgánico, amoniacal y total. En los productos orgánicos líquidos se estimó el contenido en nitrógeno total en campo justo antes del momento de su aplicación mediante la lectura de la conductividad eléctrica del producto la cual tiene una relación con el contenido de N (Parera *et al*., 2008). Una vez aplicados también se realizó el análisis de laboratorio para comprobar el contenido de N.

Tabla 3. Análisis de los productos orgánicos aplicados.

Producto orgánico	Campaña y Momento aplicación	Materia seca %	Nitrógeno Kjeldahl %	Nitrógeno amoniacal %	Nitrógeno total kg t^{-1}
Purín ciclo cerrado	08-09 fondo	4,4	2,72	7,90	4,7
	08-09 cobertera	3,7	3,19	9,83	4,8
	09-10 fondo	4,3	3,22	6,81	4,3
	09-10 cobertera	4,3	2,97	9,22	5,2
Gallinaza	08-09 fondo	61,8	5,53	1,44	43,1
	09-10 fondo	40,2	3,89	2,19	24,4
Estiércol de conejo	08-09 fondo	24,7	1,88	1,62	8,7
	09-10 fondo	31,2	1,96	0,99	9,2
Lodo de EDAR	08-09 fondo	49,9	1,47	1,06	12,6
	09-10 fondo	42,4	1,09	1,18	9,6

Todas las muestras de suelo y productos orgánicos se analizaron en un laboratorio inscrito en el Registro de los laboratorios agroalimentarios de Catalunya. La fertilización de fondo se llevó a cabo aproximadamente un mes antes de la siembra. Únicamente en la campaña 2009-10 se aplicó 90 kg K_2O ha^{-1} en forma de KCl para cubrir las extracciones y mantener los niveles de potasio en el suelo En la campaña 2008-09 se sembró cebada (var. Meseta), y en la campaña 2009-10, trigo (var. Nogal). La siembra se realizó mediante siembra directa a mediados de noviembre y de octubre respectivamente. La densidad de siembra fue de 200 kg semillas ha^{-1} (correspondiente a 450 semillas m^{-2}) en las dos campañas. A mediados de marzo, coincidiendo con el estadio de ahijamiento, se hizo la fertilización de

cobertera. En los tratamientos T4, T6, T8 y T10 se aplicó nitrato amónico cálcico en la campaña 2008-09 y nitrosulfato amónico en la campaña 2009-10 a las dosis establecidas siguiendo el diseño.

Los controles realizados que se muestran en este artículo corresponden a la evolución del contenido de nitrógeno mineral del suelo (NmS). Para evaluar la evolución de los nitratos en el suelo se muestreó por duplicado cada parcela elemental a 3 profundidades (0-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm), en distintos momentos del ciclo agrícola: pre-siembra, pre-cobertera y post-cosecha. La cosecha de la campaña 2008-09 se efectuó a principios de julio mediante una cosechadora convencional. Para determinar el rendimiento de cada tratamiento de fertilización, la producción de grano de cada parcela elemental se pesó mediante un remolque auto pesante.

Los resultados que se muestran a continuación corresponden al rendimiento en grano de la campaña 2008-09 y el contenido de nitrógeno del suelo comprendido des del inicio del experimento hasta el muestreo de pre-cobertera de la campaña 2009-10.

RESULTADOS Y DISCUSION

Dado la escasa antigüedad del ensayo, los resultados que aquí se presentan pueden considerarse como resultados preliminares que muestran las primeras fases de respuesta del cultivo a la aplicación de dosis y tipos de fertilizantes las cuales se irán matizando en las posteriores campañas.

Rendimiento del cultivo según los productos fertilizantes orgánicos aplicados

En la Figura 1 se muestran los rendimientos del primer año donde se observan muy pocas diferencias significativas entre tratamientos. Esta falta de respuesta efectiva es coherente con la poca diferencia entre el testigo sin fertilizar (T1) y los demás tratamientos. En general no hay un producto en concreto que muestre una ventaja productiva sobre los demás. Globalmente, en este primer año, se observa que sí que hay una tendencia de incremento positivo del rendimiento en la dosis (únicamente significativo en el caso del estiércol de conejo) y específicamente en el complemento de fertilización mineral de 50 kg N ha^{-1}.

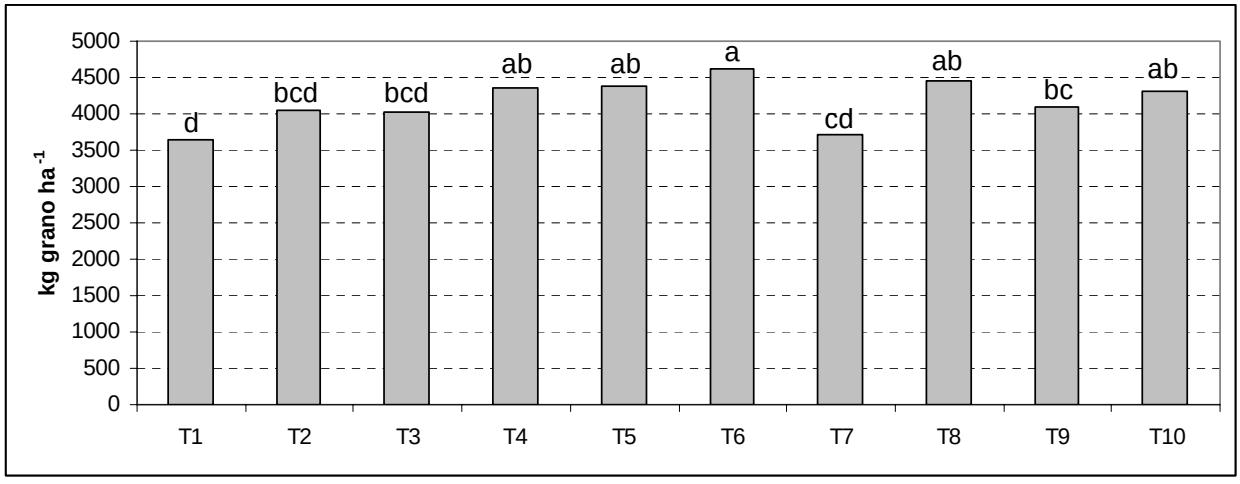


Figura 1. Rendimiento en cosecha según tratamiento.

Evolución del nitrógeno mineral del suelo (NmS) y su relación con el rendimiento

En la Figura 2 se muestra la evolución del NmS en el periodo analizado (2008 a 2010). Como media de todos los tratamientos, se observa un descenso del NmS. El contenido medio de partida en el perfil del suelo (0-90 cm de profundidad) fue de 262 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1} (pre-siembra 2008). El contenido medio de NmS en el último muestreo (pre-cobertera 2010) ha sido de 174 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1}. Esta tendencia decreciente se justifica en dos hechos: (1) Todas las dosis utilizadas son menores globalmente que las aplicadas de forma habitual y (2) la campaña 2008-09 con una buena pluviometría ha facilitado las producción y con ello las extracciones de N por parte del cultivo.

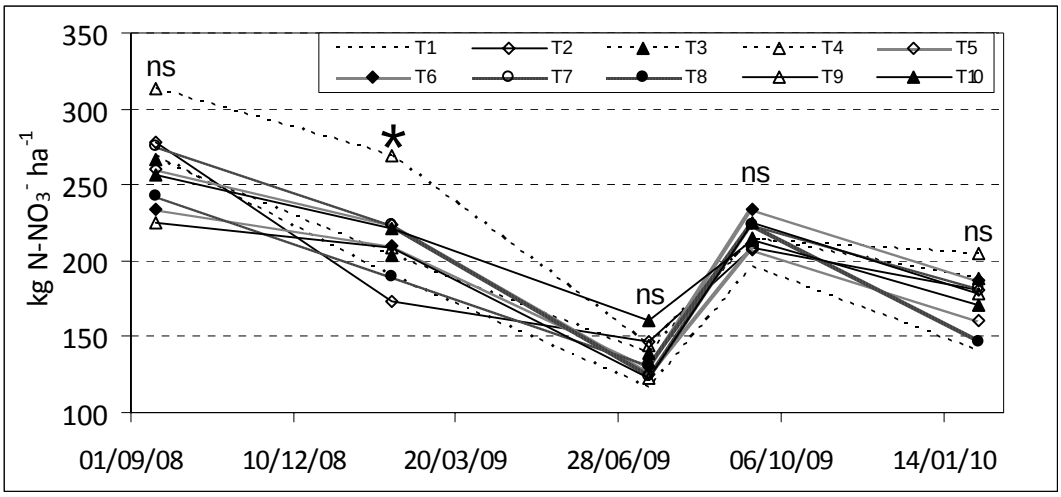


Figura 2. Evolución del NmS en el período pre-siembra 2008 – pre-cobertera 2010.
* nivel de significación < 0,05.

A nivel global y tratándose de los dos primeros años del ensayo es difícil encontrar una relación consistente entre el NmS y el rendimiento. Sin embargo es interesante analizar esta relación agrupando los tratamientos por tipo de producto orgánico aplicado. Analizando la estrategia de la aplicación de PURIN en cobertera y en fondo, complementada o no con cobertera mineral, se observan diferencias estadísticamente significativas del NmS en pre-cobertera y post-cosecha de la primera campaña (Figura 3). En pre-cobertera 2008-09 el tratamiento T4, con un mayor contenido de NmS, se diferencia estadísticamente del resto de tratamientos. Teniendo en cuenta que los tratamientos T3 y T4 han recibido aproximadamente la misma dosis de N en fondo este hecho sólo puede explicarse por el mayor contenido de nitrógeno mineral en el suelo del T4 en el inicio. En post-cosecha de 2008-09, los tratamientos T4 y T2 se diferencian estadísticamente del tratamiento T1. La aplicación de nitrógeno mineral en cobertera (T4) supuso un aumento estadísticamente significativo en la producción respecto al tratamiento control (T1); por el contrario las diferencias respecto a los tratamientos T2 y T3 no fueron estadísticamente significativas (Tabla 4).

Tabla 4. Producción de grano en kg grano ha^{-1}.

Tratamiento	Producción
T1	3642 b
T2	4043 ab
T3	4012 ab
T4	4331 a

Si se relaciona la suma del NmS antes de la fertilización de fondo y el nitrógeno aplicado durante el ciclo agrícola con el rendimiento en el momento de la cosecha, se obtiene una relación lineal con un

coeficiente de correlación elevado, hecho que indica la relación existente entre el nitrógeno aplicado y el rendimiento (Figura 4) siendo el aumento de producción estadísticamente significativo.

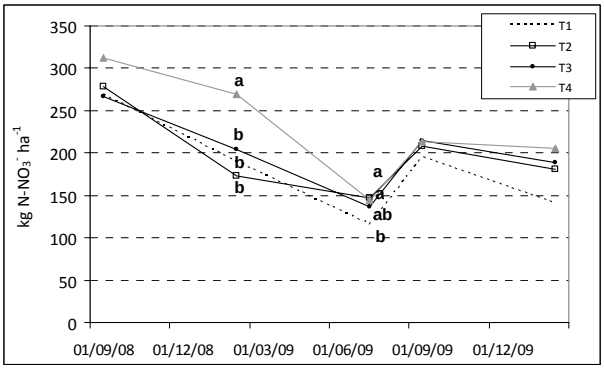


Figura 1. Evolución del contenido de nitrógeno en el suelo tratamientos con aplicación purín.

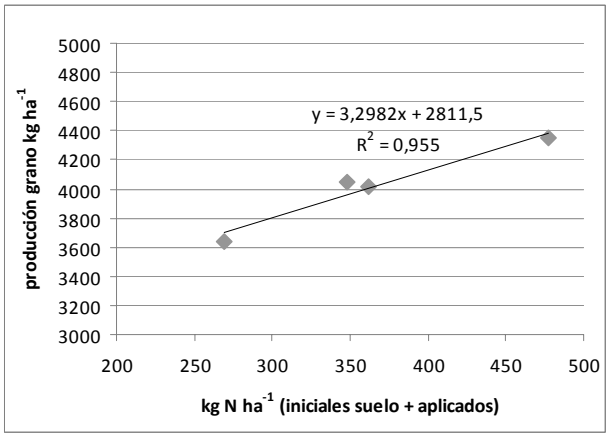


Figura 2. Relación entre el nitrógeno del suelo y la producción en los tratamientos con aplicación de purín.

En la estrategia de aplicación de GALLINAZA en fondo complementada o no con cobertera mineral no se observaron diferencias estadísticamente significativas en la evolución del NmS (Figura 5). A partir de la fertilización de cobertera de la campaña 2008-09, el tratamiento T6 tiende a un NmS mayor. Por otro lado, la aplicación de nitrógeno mineral en cobertera no supuso un aumento estadísticamente significativo en la producción aun que sí respecto al tratamiento control (Tabla 5). En el caso de la aplicación de gallinaza existe una relación entre la suma del NmS antes de la fertilización de fondo y nitrógeno aplicado durante todo el ciclo agrícola con el rendimiento en el momento de la cosecha (Figura 6).

Tabla 5. Producción de grano en kg grano ha^{-1}.

Tratamiento	Producción
T1	3642 b
T5	4383 a
T6	4630 a

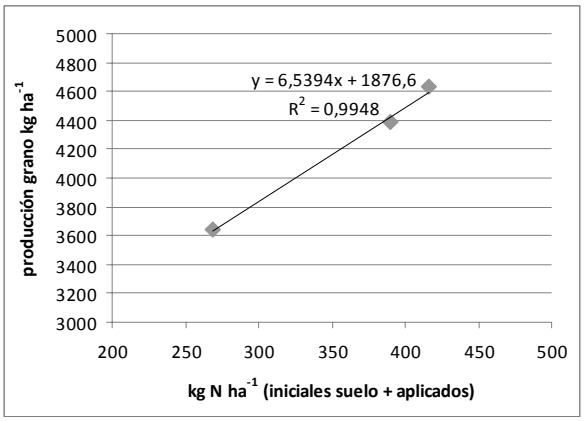


Figura 3. Relación entre el nitrógeno del suelo y la producción en los tratamientos con aplicación de gallinaza.

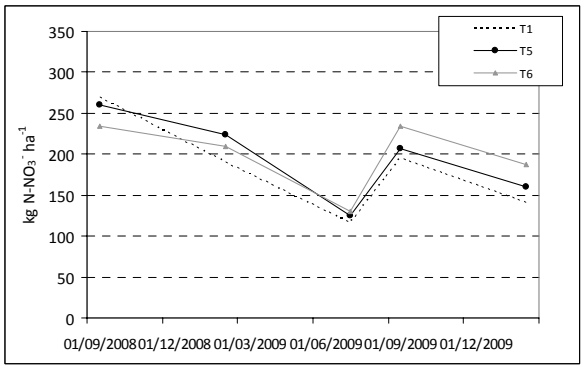


Figura 4. Evolución contenido nitrógeno en el suelo en los tratamientos de aplicación de gallinaza.

Tabla 6. Producción de grano en kg grano ha^{-1}.

Tratamiento	Producción
T1	3642 b
T7	3714b
T8	4444ª

En la estrategia de aplicación de ESTIERCOL DE CONEJO en fondo complementada o no con cobertera mineral no se observaron diferencias estadísticamente significativas en la evolución del NmS (Figura 8). Por otro lado, la aplicación de nitrógeno mineral en cobertera sí que supuso un aumento estadísticamente significativo en la producción (Tabla 6), este hecho puede ser debido a que el estiércol de conejo tiene una relación C/N mayor que el purín y la gallinaza (Buxadé C., 1996) por lo que una parte del nitrógeno será más lentamente disponible para el cultivo. Al contrario que en los anteriores casos, se observa una baja relación entre la suma del NmS antes de la fertilización de fondo y nitrógeno aplicado durante todo el ciclo agrícola con el rendimiento en el momento de la cosecha (Figura 7), posible consecuencia de la mayor relación C/N del estiércol de conejo.

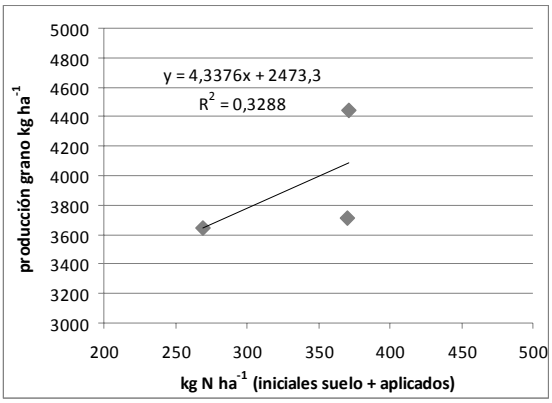


Figura 5. Relación entre el nitrógeno del suelo y la producción en los tratamientos con aplicación de estiércol de conejo.

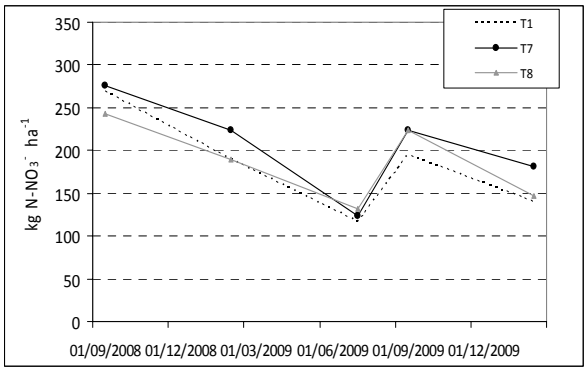


Figura 6. Evolución contenido nitrógeno en el suelo en los tratamientos de aplicación de estiércol de conejo.

En la estrategia de aplicación de LODO EDAR en fondo complementada o no con cobertera mineral no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los múltiples tratamientos respecto a la evolución del NmS (Figura 10). Aun así, a partir del primer muestreo de pre-cobertera de la campaña 2008-09, los tratamientos fertilizados (T9 y T10) evolucionan hacia un NmS mayor que el tratamiento control (T1). La aplicación de nitrógeno mineral en cobertera sí que supuso un aumento estadísticamente significativo en la producción en comparación con el tratamiento control (T1) (Tabla 7). En el caso de la aplicación de lodo existe una relación entre la suma del NmS antes de la fertilización de fondo y nitrógeno aplicado durante todo el ciclo agrícola con el rendimiento en el momento de la cosecha (Figura 9).

Tabla 7. Producción de grano en kg grano ha^{-1}.

Tratamiento	Producción
T1	3642 b
T9	4104ab
T10	4320[a]

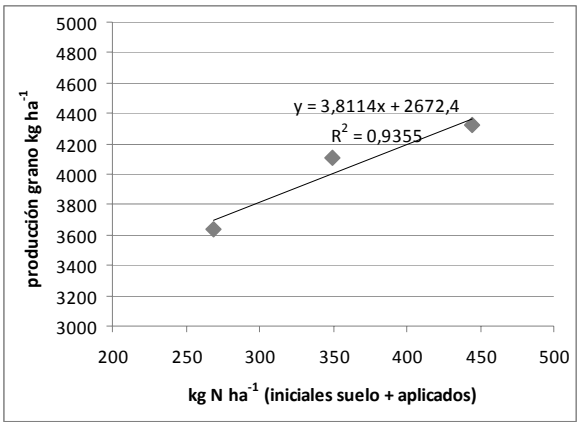


Figura 7. Relación entre el nitrógeno del suelo y la producción en los tratamientos con aplicación de lodo de EDAR.

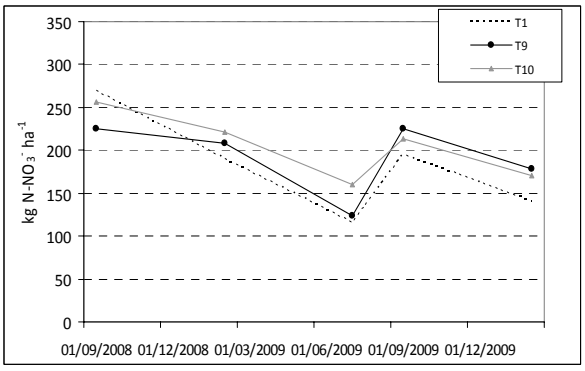


Figura 8. Evolución contenido nitrógeno en el suelo de los tratamientos con aplicación de lodo de EDAR.

CONCLUSIONES

Se ha partido de un contenido de nitrógeno mineral del suelo alto, aún así todos los tratamientos evolucionan disminuyendo su contenido. Este hecho indica que las dosis aplicadas en los distintos tratamientos son inferiores a las aplicadas históricamente por el agricultor.

Hay una tendencia a disminuir el contenido de nitrógeno del suelo lo que mejorará la observación de diferencias entre tratamientos en futuras campañas, sobretodo entre el tratamiento control y los tratamientos sin aplicación de nitrógeno mineral en cobertera.

En todos los tratamientos se produce un aumento considerable del contenido de nitrógeno mineral en el suelo en el periodo estival comprendido entre post-cosecha y pre-siembra. Este incremento es debido principalmente a la mineralización de la materia orgánica del suelo, lo cual va a permitir tener una cuantificación de la mineralización del N en estos sistemas agrícolas y con la aplicación de estos productos.

La relación C/N de los fertilizantes orgánicos empleados tiene un efecto en la respuesta del cultivo a la adición de fertilizante mineral en cobertera.

A excepción de los tratamientos con aplicación de estiércol de conejo, el hecho de aplicar 50 kg N ha^{-1} en forma de abono mineral en cobertera, como complemento a un aporte de 100 kg N ha^{-1} en forma de

fertilizante orgánico en fondo, no supuso un aumento de producción estadísticamente significativo, por lo que se puede afirmar que con los niveles de nitrógeno observados en el suelo, no existe respuesta a la fertilización de cobertera. Existe una relación entre la suma del nitrógeno mineral del suelo antes de la fertilización de fondo y el nitrógeno aplicado durante todo el ciclo agrícola con el rendimiento en el momento de la cosecha, aunque para estos primeros estadios, el incremento de producción en la mayoría de los casos no es estadísticamente significativo.

REFERENCIAS

Buxadé, C. (1996). *Zootecnia Bases de la producción animal. Tomo X*. Mundi-Prensa. Madrid.

Parera, J., Domingo, F., Canut, N., Serra, J. (2008). Determinación rápida de los nutrientes del purín de cerdo in situ en base a la lectura de la conductividad eléctrica (CE) para una correcta fertilización. *Actas del Primer Congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas*. 237-242.

Estudio de costes de fertilización con purín porcino en doble cultivo anual en mínimo laboreo y regadío

M.R. Yagüe[1,*], F. Iguácel[2], F. Orús[2], D. Quílez[1]

[1] Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón (CITA). Unidad de Suelos y Riegos. Unidad Asociada al CSIC.
[2] Centro de Transferencia Agroalimentaria de Aragón (CTA).

[*] Autor de contacto: mryaguue@aragon.es

Resumen
En los últimos años, el incremento de los costes de los factores de producción (fertilizantes minerales, energía, etc.) de los cultivos y la situación actual de mercado, han propiciado una mayor utilización del purín como fertilizante, y el aumento de la superficie con mínimo laboreo, ya que ambas actuaciones conducen a una disminución de los costes de producción. Esas dos actuaciones se han conjugado en un ensayo realizado en doble cultivo anual (cebada-maíz) durante tres campañas con los siguientes objetivos: (1) evaluar agronómicamente el purín como sustitución a la fertilización mineral y (2) estimar los costes de aplicación del purín en dos situaciones: (a) cuando la aplicación se contrata como un servicio externo (S_{ext}) y (b) cuando la realiza el agricultor (A_{gr}). Se ensayaron distintas estrategias de fertilización con purín en las que se utilizó como referencia las dosis de N mineral aplicadas habitualmente por el agricultor (MR, 104-120 kg N/ha en cebada y entre 200-240 kg N/ha en maíz). En cebada se sustituyó totalmente la fertilización mineral con purín, fraccionado en diferentes proporciones entre fondo y cobertera, mientras que en maíz la sustitución fue parcial, utilizándose purín en fondo complementado con N mineral en cobertera. Los resultados de los tres años, mostraron que en cebada las estrategias de fertilización con purín porcino fraccionado tuvieron la misma respuesta agronómica que la fertilización mineral (MR). En el caso del maíz el purín puede cubrir en su totalidad las necesidades de PK, pero como máximo un 75% de las necesidades de N. El coste de los fertilizantes minerales que pueden ser sustituidos por purín porcino, fue en cebada de 186±50 €/ha (todo el NPK) y en maíz de 331±83 €/ha (75% N+ PK). En la fertilización con purín porcino, el coste de su aplicación en cebada fue de 82±3 € en S_{ext} y de 112±4 €/ha en A_{gr}, y en el maíz de 108 ±3 €/ha en S_{ext} y de 149±7 €/ha en A_{gr}. Así, es posible sustituir totalmente en cebada y parcialmente en maíz el fertilizante mineral por purín porcino en condiciones de mínimo laboreo, siendo además económicamente rentable, en las condiciones del ensayo.

Palabras clave
Cereal; costes; equipos-aplicación; mínimo laboreo; purín porcino.

INTRODUCCIÓN

En el momento actual, el sector agrario se encuentra en un punto de inflexión en el que suceden cambios socio-económicos importantes que afectan a su rentabilidad económica, además de estar en el punto de mira de la sociedad como posible agente de contaminación. El agricultor percibe como sus costes de producción se incrementan (fertilizantes y energía) a un ritmo mayor que los precios percibidos por el producto final, por lo que los márgenes económicos se reducen, situando a muchas explotaciones agrarias en riesgo de subsistir. Los mayores costes de las explotaciones son el laboreo de la tierra y la fertilización, ambos factores tienen una gran incidencia en la dinámica de los nutrientes y también en la contaminación derivada de la pérdida de estos nutrientes. Por ello, se buscan alternativas a los métodos de laboreo y fertilización tradicionales. Un adecuado manejo de estas labores ayudaría a reducir costes de producción incrementando márgenes económicos y minimizando la contaminación. La finalidad es obtener sistemas agrarios sostenibles, económicamente y medioambientalmente.

En los últimos años la cabaña porcina en España se ha estabilizado entorno a 26 millones de cabezas (MARM, 2010), con un 20% de la producción de la Unión Europea, siendo el segundo país, tras Alemania. La aplicación del purín como fertilizante, en dosis agronómica y medioambientalmente adecuadas es el método más económico para gestionar el purín y constituye uno de los mejores ejemplos de reciclaje de nutrientes, en el sistema suelo-cadena trófica. Muchos estudios demuestran que el purín porcino puede sustituir total o parcialmente a la fertilización mineral sin descenso del rendimiento de los cultivos (Brechin y Mcdonald, 1994; Petersen, 1996, Jensen *et al*., 2000). En los últimos años, se ha ido incrementado la superficie de mínimo laboreo y siembra directa en el mundo debido a que estas técnicas reducen costes (Doran y Linn, 1994; Eghball y Gilley, 2001; Archer *et al*. 2008), y se obtienen rendimientos similares al laboreo tradicional (Eghall y Power, 1999; Singer *et al*., 2004). Los sistemas de laboreo en la agricultura tienen gran incidencia en la dinámica del N (Zibilske y Bradford, 2003; Angás *et al*., 2005; Galantini *et al*., 2007).

En España, los estudios de mínimo laboreo realizados hasta el momento se han enfocado a evaluar la influencia del no laboreo ó mínimo laboreo en el rendimiento de los cultivos respecto al laboreo tradicional (López *et al*., 1996, López y Arrué, 1997; Ángas *et al*., 2005; Bescansa *et al*., 2006), la reducción de costes por ahorro energético (Pérez de Ciriza *et al*., 2007), o la mejora de las características físicas del suelo como estructura, capacidad de almacenamiento de agua o reducción de la susceptibilidad de pérdidas de suelo por erosión (López *et al*., 1998). Pero no se ha encontrado bibliografía de estudios agronómicos y económicos en condiciones de mínimo laboreo ó siembra directa con aplicación de purín porcino como fertilizante. Por ello, surge la necesidad de evaluar estrategias de fertilización con purín porcino, agroambientalmente sostenibles, con prácticas agronómicas de mínimo laboreo en las condiciones edafoclimáticas del valle del Ebro, en cereales, y evaluar su rentabilidad económica. La aplicación de purín como fertilizante en siembra directa ó mínimo laboreo, presenta particularidades, como la imposibilidad de su incorporación al suelo tras la aplicación, para reducir las pérdidas de N por volatilización, o la posibilidad de inmovilización del N del purín al ser aplicado sobre el rastrojo de un cultivo precedente, que pueden afectar a la dinámica del N en el sistema y tener implicaciones en la nutrición del cultivo posterior.

Por ello, se realizó un ensayo de fertilización con purín porcino en condiciones de mínimo laboreo, con doble cultivo anual en regadío (cebada-maíz), con riego por aspersión y durante tres años consecutivos. Los objetivos fueron: (1) Estudiar la respuesta de la cebada y el maíz a diferentes estrategias de fertilización con purín porcino combinado con abonado mineral respecto a la fertilización mineral tradicional y (2) Valorar económicamente las mejores alternativas de fertilización con purín, con dos sistemas de gestión para la aplicación del mismo.

MATERIALES Y METODOS

Descripción del ensayo

El ensayo se realizo en el periodo comprendido entre diciembre de 2006 y diciembre 2009, en la localidad de Bujaraloz en riego por aspersión, completándose tres campañas cebada-maíz. El diseño experimental, fue en bloques al azar, con tres tratamientos y tres repeticiones por tratamiento. Se utilizó como dosis de N de referencia la dosis que aplica habitualmente el agricultor en la parcela que fue de 104-120 kg N/ha en cebada (DR_{cebada}) y entre 198-240 kg N/ha en maíz ($DR_{maíz}$). Estas dosis coinciden con las extracciones estimadas de la cebada para un rendimiento de 5,5 t/ha (100-120 kg N/ha) y del maíz para un rendimiento de 12 t/ha (208-247 kg N/ha) utilizando las extracciones unitarias de N dadas por el Canadian Fertilizer Institute (1998).

Además se utilizó como tratamiento de referencia para evaluar las producciones en los tratamientos con purín el tratamiento mineral del agricultor (MR). En cebada (var. Única), el agricultor realizó una aplicación en fondo de 26 kg N/ha, 48 kg P_2O_5/ha y 32 kg K_2O/ha (iniciador + triple 4-12-8), y otra en cobertera de 78 kg N/ha (en forma de N26), con una dosis total de N aplicado de 104 kg N/ha en la campañas 2006/07 y 2007/08. En la última campaña el N total aplicado se incremento hasta 120 kg N/ha. En las dos estrategias de fertilización con purín porcino para la cebada se aplicó la misma cantidad total de N (DR_{cebada}) pero con dos repartos diferentes (Tabla 1): PCob1: 1/3 de la DR en fondo con purín y 2/3 de la DR en cobertera y PCob2: 1/2 de la DR en fondo con purín y 1/2 de la DR en cobertera con purín.

En maíz (var. PR34 N44), el tratamiento de referencia MR se fertilizó en fondo con 30 kg N/ha, 90 kg P_2O_5/ha y 40 kg K_2O/ha (iniciador + 4-12-8), y el resto del N se aplicó en dos coberteras (aplicado con N26 en el agua de riego) en los estadios de 8 hojas (V8) y salida de penacho (R1). Se utilizaron diferentes estrategias de fertilización con purín (Tabla 1), aplicándose purín en fondo, que se complementaba con N mineral (aplicado con N26 en el agua de riego) en una ó dos coberteras. Las dosis de N aplicadas con el purín fueron diferentes cada año, con la finalidad de maximizar la aplicación de purín en fondo, y se presentan en la Tabla 1. Las dosis de purín a aplicar en todos los casos se establecieron en función del contenido de N amoniacal en el purín.

También se realizó un tratamiento control (N0), en ambos cultivos, en el que no hubo aplicación de fertilizante mineral ni purín, con la finalidad de constatar la respuesta a la fertilización y observar la capacidad productiva propia del suelo.

Tabla 1. Dosis de N aplicado (kg N/ha) en fondo y cobertera, en el tratamiento de referencia (MR) y en las dos tratamientos de fertilización con purín para cada cultivo y año de ensayo.

	2006/07				**2007/08**				**2008/09**			
	----------				kg N/ha				----------			
	Fondo		**Cobertera**		**Fondo**		**Cobertera**		**Fondo**		**Cobertera**	
Cebada	**Pu¶**	**M¶**	**Pu**	**M**	**Pu**	**M**	**Pu**	**M**	**Pu**	**M**	**Pu**	**M**
MR	-	26	-	78	-	26	-	78	-	30	-	90
PCob1	35	-	68	-	34	-	70	-	41	-	80	-
PCob2	53	-	51	-	50	-	52	-	62	-	56	-
	Fondo		**Cobertera**		**Fondo**		**Cobertera**		**Fondo**		**Cobertera**	
Maíz	**Pu**	**M**	**1ª**	**2ª**	**Pu**	**M**	**1ª**	**2ª**	**Pu**	**M**	**1ª**	**2ª**
MR	-	30	104	64	-	30	144	64		30	130	80
PCob1	134	-	-	64	234	-	-	64	110	-	65	40
PCob2	30	-	104	64	150	-	-	100	180	-	-	80

¶Pu: Aplicación con purín porcino, considerando N aplicado con el purín el N en forma amoniacal; M: Aplicación con fertilizante mineral.

Metodología y muestreos

Purín

En cada fecha de aplicación se tomaba una muestra de purín y se analizaba *in situ* mediante conductimetría para determinar el contenido de N amoniacal y ajustar las dosis a aplicar en cada tratamiento. Posteriormente se realizaba la determinación del N amoniacal con el método del Quantofix® en el laboratorio. Algunas de las muestras de purines fueron enviadas al laboratorio, la diferencia entre el contenido de N amoniacal medido mediante conductimetría y Quantofix® y el medido en el laboratorio fue inferior al 5%. Tras la aplicación del purín siempre se realizaba un riego ligero de unos 10-15 mm.

Suelo

Se realizo un muestreo de la capa superficial del suelo (0-0,30 m) antes de comenzar el ensayo (10/03/06). El suelo (Tabla 2) presenta una textura (USDA) franco-arcillo-limosa (28,7 % arena, 41,8 % limo y 29,4 % arcilla) es moderadamente básico, con una CE que no indica problemas de salinidad y un contenido medio de materia orgánica (2,45%). Destaca un contenido de fósforo alto (34,2 mg P/kg), que indicaría que no habría respuesta al abonado fosfórico. Al final de las tres campañas (30/11/09) se realizó una analítica de fertilidad de suelo y metales pesados (Cu y Zn) en los tratamientos MR y la estrategia de purín, PCob1, en las profundidades 0-0,30 y 0,30-0,60 m.

Tabla 2. Características del suelo iniciales 0-0,30 m de profundidad.

Parámetro	**Inicio (10/03/06)**
pH en agua (1:2,5)	8,24
Conductividad eléctrica (1:5; dS/m)	0,21
Materia orgánica (%)	2,45
Nitrógeno mineral (mg N-NO_3/kg)	13,59
Fósforo (Olsen, mg P/kg)	34,21
Potasio (Ext. Ac. Am, mg K/kg)	340
Carbonatos totales ($CaCO_3$, %)	34,18
Caliza activa (%)	11,05
Magnesio (meq/100g suelo)	4,33

Cultivo

Para determinar la producción en grano y materia seca aérea y poder establecer el índice de cosecha se realizo la cosecha manualmente. En el caso de la cebada, mediante aros con superficie de 0,5 m^2 y en maíz se cosecharon 1,5 m de longitud de dos líneas centrales de la parcela, correspondiente a una superficie de muestreo de 2.25 m^2. En estas muestras de material vegetal se determino el contenido N total de cada una de las partes de la planta, en el caso de cereal: paja y grano y en el caso de maíz: hojas+tallo, zuro y grano, un total de 54 muestras en cereal y 81 muestras en maíz anuales.

Prácticas agronómicas

Las prácticas agronómicas fueron las propias del mínimo laboreo para siembra de cebada sobre rastrojo de maíz y siembra directa sobre rastrojo de cebada. El control de plagas y malas hierbas fue el habitual de la zona.

Estimación de costes de fertilización

Costes de fertilización mineral: se calcularon teniendo en cuenta las dosis en base a los nutrientes N-P-K, tipo de fertilizantes utilizados por el agricultor (MR) y precios para cada año de ensayo referenciados en MARM (2010), no se contabilizó su aplicación en campo.

Costes de aplicación de purín: se estimaron con la composición media del purín utilizado en el ensayo, 4,5 kg N-NH_4, 3,5 kg P_2O_5 y 4,0 kg K_2O/m^3 en dos situaciones: a) cuando el servicio era contratado como servicio externo y b) cuando el purín es aplicado por el agricultor. El coste del servició externo (S_{ext}) es de 42,7±1,7 €/h como valor medio en los años del ensayo, las características del equipo le permiten realizar el transporte (10 km desde la granja de la parcela) y aplicación del purín en 45 minutos. En el caso de cuando la aplicación la realiza el agricultor con un equipo de 125 CV (considerando una amortización de 1250 h/año, los costes fijos y variables del equipo se obtuvieron de ASEA, 1993, y coste horario del agricultor se ha estimado por renta agraria anual) el tiempo de viaje estimado es de 58 minutos (Iguácel *et al*., 2007). En ambos casos la cuba es de, 11,8 m^3, era cedida por el ganadero y el purín a coste cero, como es la práctica habitual de la zona.

Análisis estadístico de los datos

Para valorar el efecto de los distintos tratamientos de fertilización realizadas sobre los parámetros agronómicos: rendimiento, biomasa total aérea, índice de cosecha y nitrógeno en las distintas partes de la planta y variables de físico-químicas del suelo se utilizó el análisis de varianza. En el caso de encontrar efectos significativos se compararon los tratamientos mediante la prueba de rango múltiple de Duncan utilizándose un nivel de significación p=0,05. Este análisis estadístico se realizó con el paquete estadístico SAS, versión 8.2 (SAS Institute, 1999-2001).

RESULTADOS Y DISCUSION

Rendimiento y nitrógeno total en planta

En el caso del cultivo de cebada el rendimiento, biomasa total aérea y N total en las distintas partes de la planta, no mostraron diferencias significativas (Tabla 3) entre los valores obtenidos con las dos estrategias de purín (PCob1 y PCob2) y el tratamiento del agricultor MR. Con ambas estrategias de fertilización con purín se cubren las necesidades totales de NPK de la cebada.

Tabla 3. Valores de rendimiento (Rend, 12% humedad), biomasa total aérea (BTA), índice de cosecha (IC), contenido de nitrógeno en grano (Ngrano), en hojas y tallo (Nht), del cultivo de cebada y maíz en cada año de ensayo.

		Cebada					Maíz					
	Tratamiento	**Rend**	**BTA**	**IC**	**Ngrano**	**Nht**	**Rend**	**BTA**	**IC**	**Ngrano**	**Nht**	**Nzuro**
		--- kg N /ha --			--- kg N /ha --		--- kg N /ha --			---------- kg N /ha --------		
2006/07	MR	5,8	14,7	0,39B	102	43	13,9A	26,4	0,60	161	68A	12
	PCob1	6,8	15,1	0,45A	102	35	10,6B	20,7	0,57	115	38B	10
	PCob2	6,2	14,1	0,43AB	101	40	14,0A	26,0	0,60	158	56A	11
	Tratamientos	NS[¶]	NS	S[¶]	NS	NS	S	NS	NS	NS	S	NS
	Tratamientos vs N0	NS	NS	S	NS	NS	S	S	S	S	S	S
	N0	6,5	17,4	0,37	86	49	4,6	10,7	0,50	40	21	5
2007/08	MR	5,6	11,1	0,53	78AB	22	13,4	23,7	0,62	191	45	7
	PCob1	5,7	12,5	0,49	84A	29	13,2	23,7	0,61	185	47	7
	PCob2	5,4	11,7	0,50	70B	24	13,8	25,3	0,60	189	46	7
	Tratamientos	NS	NS	NS	S	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	Tratamientos vs N0	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	N0	2,2	4,2	0,56	33	9	4,7	9,6	0,53	51	43	3
2008/09	MR	8,0	16,0	0,53A	117AB	45	14,4	26,0	0,62	SD[§]	SD	SD
	PCob1	7,9	15,0	0,55B	103B	37	15,6	27,5	0,62	SD	SD	SD
	PCob2	8,9	17,1	0,55B	132A	47	13,9	25,2	0,60	SD	SD	SD
	Tratamientos	NS	NS	S	S	NS	NS	NS	NS	SD	SD	SD
	Tratamientos vs N0	S	NS	S	S	S	S	S	S	SD	SD	SD
	N0	2,3	4,3	0,57	30	11	4,4	10,2	0,46	SD	SD	SD

[¶] NS: No significativo p> 0.05; S: efecto significativo p≤0.05. Letras mayúsculas diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamientos.

[§] SD: Sin Dato.

En el caso del maíz, se observó (Tabla 3) que en el tratamiento PCob1 en la campaña 2007 no se llegó al rendimiento en grano y N en planta obtenido en el tratamiento MR, mientras que el resto de combinaciones si se obtuvieron el rendimiento y contenido de N en planta del tratamiento de referencia MR. Así la mínima cantidad de N que debe ser aplicada en cobertera para obtener el rendimiento óptimo es alrededor de 80 kg N/ha (PCob2, 2009), es decir, la sustitución de N mineral por purín está en un máximo de 75% de las necesidades de N. Con esta dosis de purín se cubren todas las necesidades de P y K del maíz. Disminuir cobertera mineral a una cobertera menor de 80 kg N/ha, supone incrementar notablemente la aplicación de purín fondo (PCob1, 2007, Tabla 1), para mantener un rendimiento óptimo.

El tratamiento control (N0) en el que no hubo ningún aporte de fertilizante en los 3 años de duración de ensayo, mostró unos valores de producción bastante estables, de 2,2 t/ha en cebada y de 4,5 t/ha en maíz, por lo que la provisión de N mineral del suelo (potencial productivo) puede considerarse alta, en base a las extracciones de los dos cultivos podría estimarse entre 120-150 kg N mineral/ha y año.

Características del suelo

Se evaluó el efecto de la estrategia de fertilización PCob1 (mayor purín aportado respecto a la estrategia PCob2) sobre el suelo comparativamente al tratamiento mineral de referencia (MR). Se observaron concentraciones menores de $N\text{-}NO_3$ en el suelo en PCob1 (6,6 mg/kg) que en tratamiento MR (18,5 mg/kg) a la profundidad de 0,30-0,60 m. En la profundidad de 0-0,30 m los contenidos de $N\text{-}NO_3$ fueron altos y superiores en MR que en PCob1 (aunque no se observaron diferencias significativas). Se observa un ligero aumento de las concentraciones de potasio, Cu y Zn en PCob1 con respecto a MR, que se puede atribuir a la aplicación del purín, pero las diferencias no fueron significativas después de los tres años de ensayo (Tabla 4)

Tabla 4. Características del suelo al final del ensayo en el tratamiento de referencia (DR) y en la estrategia de fertilización con purín porcino (PCob1), en las profundidades 0-0,30 y 0,30-0,60 m.

Parámetro	**Final (30/11/09)**					
	0-0,30 m			**0,30-0,60 m**		
	MR	PCob1	*MR vs PCob1*	MR	PCob1	*MR vs PCob1*
pH en agua (1:2,5)	8,51	8,56	NS[¶]	8,53	8,83	NS
Conductividad eléctrica (1:5; dS/m)	0,21	0,19	NS	0,20	0,20	NS
Materia orgánica (%)	2,79	2,65	NS	1,57	1,37	NS
Nitrógeno mineral (mg $N\text{-}NO_3$/kg)	28,8	19,4	NS	18,5	6,6	S
Fósforo (Olsen, mg P/kg)	40,5	29,8	NS	9,1	7,8	NS
Potasio (Ext. Ac. Am, mg K/kg)	477	692	NS	231	367	NS
Magnesio (meq/100g suelo)	5,0	5,7	NS	7,1	7,4	NS
Cu (mg/kg)	0,98	1,15	NS	0,93	0,97	NS
Zn (mg/kg)	2,57	3,24	NS	1,33	1,43	NS

[¶] NS: No significativo $p > 0.05$; S: efecto significativo $p \leq 0.05$.

Destacar que la aplicación de purín, en estas dosis no supuso un incremento de salinidad, contenido de materia orgánica, P, y Mg respecto a MR. Estos resultados obtenidos tras 3 años de aplicación de purín, con 6 cosechas (3 cebada+ 3 maíz) muestran que el comportamiento del purín en el suelo no difiere significativamente de MR en los principales parámetros considerados (Tabla 4).

Evaluación de costes de aplicación de purín porcino como fertilizante

Los costes de fertilización mineral con los fertilizantes utilizados por el agricultor, y los precios referenciados en los datos del MARM (2010) se presentan en la Tabla 5. En el caso de la cebada se consideró la sustitución de todo el fertilizante mineral, con un coste medio de 186 ± 50 €/ha, por purín (104 UFN+PK). En el caso del maíz se calcularon los costes en dos situaciones, de sustitución parcial de N: 1) el 63% del N (aprox. 150 kg N /ha) y la totalidad del PK y 2) el 75% del N (aprox. 180 kg N/ha) y la totalidad del PK. En el primer caso (63% del N+PK) el coste medio del fertilizante que se sustituye es 331±83 €/ha y en el segundo caso (75% del N+PK) el coste es de 357±91 €/ha. El resto de N hasta completar las necesidades del maíz de N debe aplicarse con coberteras minerales. La alta desviación estándar del valor medio de los costes de los fertilizantes minerales fue debida al gran incremento de precios ocurrido en el año 2008.

Tabla 5. Costes de la fertilización mineral que es posible sustituir por purín en €/ha.

Campaña	Cebada		Maíz	
	NPK[¶]	Campaña	63% N+PK[§]	75% N+PK[§]
2006/07	144,4	2007	231,3	247,8
2007/08	149,4	2008	385,6	417,1
2008/09	228,0	2009	310,1	336,1
Media S/IVA	173,0±46,7	Media S/IVA	309,0±77,2	333,7±84,7
Media con/IVA	186,1±50,2	Media con/IVA	330,5±82,6	357,4±90,6

[¶] Calculo realizado con precios anuales de MARM, 2010.

La aplicación de purín independientemente de quién la realice (agricultor, ganadero o servicio externo) tiene un coste asociado, que es el coste de su aplicación (adquisición de purín se asume a coste cero). Las dosis aplicadas oscilaron entre 30-40 m^3/ha para un purín de cebo de composición media 4,5 kg N-NH_4 -3,5 kg P_2O_5- 4,0 kg K_2O/m^3. Los tiempos medios de cada aplicación, medidos durante la realización del ensayo, coinciden con los de Iguácel *et al*. (2007) en los casos de tractor de 150CV.

En el caso de la cebada, la aplicación del purín supuso un coste de 82 ± 3 €/ha (S_{ext}) y de 108 ± 8 €/ha (A_{gr}) lo que supone un ahorro de entre 104-78 €/ha (56-41 %) con respecto a la fertilización mineral tradicional (Tabla 6), para los dos tratamientos evaluados PCob1 y PCob2 (igual dosis de purín, diferente momento).

Tabla 6. Coste horario de la aplicación del purín y coste de la aplicación del purín, sustituyendo totalmente al fertilizante mineral en el caso de la cebada y parcialmente en maíz (63% N, totalidad PK y 75% N y totalidad de PK), cuando la aplicación es realizada como servicio externo (S_{ext}) y realizado por el propio agricultor (A_{gr}).

[¶]	Servicio Externo (S_{ext})-150 CV				Agricultor (A_{gr})-125 CV			
		Cebada	Maíz			Cebada	Maíz	
	Costes horarios	NPK t=1,93 h[¶]	63%N+PK t=2,25 h	75%N+PK t=2,57 h	Costes horarios (CF+CV) [§]	NPK t=2,44 h	63% N+PK t=2,85 h	75% N+PK t=3,25 h
	€/h	---------- € ----------			€/h	---------- € ----------		
2006	40,6	78,4			40,1	97,9		
2007	41,8	80,7	94,2	107,6	43,2	105,5	123,2	140,5
2008	44,1	85,1	99,1	113,6	46,5	113,4	132,4	151,0
2009	44,1	85,1	99,1	113,6	47,7	116,3	135,8	154,7
Media	42,7	82,3± 3,4	97,5±2,8	111,6 ± 3,5	44,7	108,3±8,3	130,5±6,5	148,7±7,4

[¶] Tiempos de viaje calculados para cada equipo según Iguácel *et al*., (2007) para una distancia de 10 km.
[§] Costes fijos y variables horarios calculados a partir ASAE (1993), coste horario del agricultor se ha estimado por renta agraria cada año.

Para el maíz los costes de aplicación de purín oscilaron entre 98 ± 3 €/ha (63% del N) y 112 ± 4 €/ha (75% de N) si la aplicación se contrata con un servicio externo y entre 131 ± 7 €/ha (63% del N) y 149 ± 7 €/ha (75% del N) si el purín lo aplica el agricultor (Tabla 6). Esto supone un ahorro máximo de entre 200 y 208 €/ha (48-50 % de los costes totales de fertilización mineral en maíz) dependiendo del sistema de aplicación.

Cuando se considera el año completo con el ciclo cebada-maíz el ahorro fue del 57% (S_{ext}) y 47 % (A_{gr}) de los costes totales de fertilización mineral NPK (186 €/ha en cebada y 413 €/ha en maíz). El ahorro en los costes de fertilización está estrechamente condicionado por la distancia entre la granja y la parcela y el contenido de nutrientes en el purín. Los valores de ahorro de costes obtenidos son válidos para una distancia de 10 km y riqueza de nutrientes del purín media 4,5 kg N-NH_4 -3,5 kg P_2O_5- 4,0 kg K_2O/m^3, estos amentarían si la distancia entre la granja y la parcela fuera más pequeña y cuando el purín contenga un mayor contenido de nutrientes por metro cúbico.

CONCLUSIONES

Los resultados de esta ensayo indican que es posible la sustitución total (cebada) ó parcial (maíz) de la fertilización mineral NPK por purín porcino, obteniéndose rendimientos similares. La aplicación de dosis de purín, (30-40 m^3; purín de cebo composición media de 4,5 kg $N\text{-}NH_4$ -3,5 kg P_2O_5- 4,0 kg K_2O/m^3) ajustadas a las extracciones de los cultivos, no afectaron a los contenidos de nutrientes en el suelo después de tres años de aplicación. El estudio económico comparativo realizado entre la fertilización mineral (NPK) y la fertilización con purines, mostró que en las condiciones en las que se llevo a cabo el ensayo con una distancia a la granja de 10 km, la fertilización con purines fue económicamente muy rentable, con un ahorro de más del 47% de los costes del fertilizante mineral.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA) con el proyecto RTA04-114 y el Departamento de Agricultura y Alimentación del Gobierno de Aragón a través de las actividades previstas en el marco del Programa de Desarrollo Rural para Aragón 2007-2013, proyecto demostración "Establecimiento de un plan de fertilización con purín porcino- sureste de la Hoya de Huesca y norte del área de Zaragoza". Los autores, también desean agradecer al agricultor del ensayo Gerardo Rozas el interés y disposición para realizar el ensayo.

REFERENCIAS

Angás, P., Lampurlanés, J., Cantero-Martínez, C. (2005). Tillage and N fertilization: Effects on N dynamics and Barley yield under semiarid Mediterranean conditions. *Soil and Tillage Research*., 87(1): 59-71.

Archer, D.W., Halvorson, A.D., Ruele, C.A. (2008). Economics of irrigated continuous corn under conventional till and no till in northern Colorado. *Agronomy Journal*., 100: 1166-1172.

ASAE. (1993). American Society of Agricultural Engineers. Agricultural machinery management data. D497.4. St Joseph, MI, USA.

Bescansa, P., Imaz, M.J., Pérez de Ciriza, J.J., Delgado, J., Irañeta, I., Díaz, E. (2006). Olite: un ensayo de larga duración sobre laboreo de conservación y calidad de suelos. Navarra Agraria: julio-agosto-Septiembre.15-22.

Brechin, J., McDonalds, G.K. (1994). Effect of form and rate of pig slurry on the growth, nutrient uptake, and yield of barley (c.v Galleon). *Australian Journal Experimental Journal of Agriculture*., 34: 505-510.

Eghball, B., Gilley, J.E. (2001). Phosphorus risk assessment index evaluation using runoff measurements. *Journal Soil Water Conservation*., 56: 202-206.

Eghball, B., Power, J.F. (1999). Composed and noncomposed manure application to conventional and no-tillage systems: corn yield and nitrogen uptake. *Agronomy Journal., J.* 91: 819-825.

Galantini, J.A., Suñer, L.G., Iglesias, O.J. (2007). Sistemas de labranzas en el fósforo: Efectos de largo sobre las formas de fósforo en el suelo. Disponible en: http://www.inta.gov.ar/ ediciones/ria/36_1/art4.htm

Iguácel, F., Yagüe, M.R., Orús, F., Quílez, D. (2007). Evaluación de costes de sistemas y equipos de aplicación de purín. Gobierno de Aragón. *Informaciones técnicas*. 179.pp 16.

Jensen, L.S., Petersen, I.S., Hansen, T.B., Nielsen N.E. (2000). Turnover and fate of 15N-labelled cattle slurry ammonium-N applied in the autumn to winter wheat. *European Journal of Agronomy*., 12: 23-35.

López, M.V., Arrúe, J.L. (1997). Growth, yield and water use efficiency of winter barley in response to conservation tillage in a semi-arid region of Spain. *Soil and Tillage Research*., 44: 35-54.

López, M.V., Arrúe, J.L., Sánchez-Girón, V. (1996). A comparison between seasonal changes in soil water storage and penetration resistence under conventional and conservation tillage systems in Aragón. *Soil and Tillage Research*., 37: 251-271.

López, M.V., Sabre M., Arrúe J.L., Gomes L. (1998). Tillage effects on soil surface conditions and dust emission by erosion in semiarid Aragón (NE Spain). *Soil and Tillage Research*., 45: 90-105.

MARM. (2010). Disponible en: http//www.marm.es.

Pérez de Ciriza, J.J., Yanguas, R., Delgado, J., Carro, P. (2007). Sistemas de laboreo en zonas cerealistas. Navarra agraria. Julio-Agosto:11-16.

Petersen, J. (1996). Fertilization of spring barley by combination of pig slurry and mineral nitrogen fertilizer. *Journal of Agricultural Science*., 127: 151-159.

SAS. (1999-2001). SAS Institute Inc 1999-2001 SAS/SAT. Software V 8.2. Cary, NC. USA.

Singer, J.W., Kohler, K.A., Liebman, M., Richard, T.L., Cambardella, C.A., Buhler, D.D. (2004). Tillage and Compost Affect Yield of Corn, Soybean, and Wheat and Soil Fertility. *Agronomy Journal*., 96: 531-537.

Zibilske, L.M., Bradford, J.M. (2003). Tillage Effects on Phosphorus Mineralization and Microbial Activity. *Soil Science*., 168(10): 677-685.

Utilización de purines como enmienda orgánica: Proyecto piloto en el Valle del Guadalentín

M. Gomez[1], M.D. Estevez[1], A. Faz[1], A.B. Olivares[2,*], V. Climent[2]

[1] UPCT. Universidad Politécnica de Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 53. 30203. Cartagena. Murcia.
[2] FECOAM. Federación de Cooperativas Agrarias de Murcia. C/ Caballero, 13. 30002. Murcia.

[*] Autor de contacto: aolivares@fecoam.es

Resumen
El manejo adecuado de purines es crucial en la interacción con la agricultura y el medio ambiente. Una opción interesante es la valorización agronómica de los purines para utilizarlos como fertilizante orgánico. Así, se ha establecido un sistema que pone en contacto a ganaderos con agricultores para recoger los purines almacenados, valorizarlos y aplicarlos a las tierras de cultivo. Este proyecto se ha desarrollado en el valle del Guadalentín, donde se concentra la mayor parte de las explotaciones porcinas intensivas de Murcia, al tiempo que posee una importante producción hortícola. Se trata de obtener ventajas para ganaderos y agricultores tanto por el manejo sostenible de los purines, como por utilizarlos como enmienda orgánica del suelo. De esta manera, se seleccionan puntos de sostenibilidad en cada explotación participante, para la recogida de muestras de suelo y purín, antes y después de la aplicación, y muestras de planta al final de cada ciclo de cultivo. Las muestras son analizadas por métodos estandarizados para caracterizarlas física y químicamente y determinar la idoneidad del suelo para la aplicación del purín. La dosis de aplicación están basadas en el contenido de N, según las normas para cada cultivo llamadas Guías de Agricultura de Producción Integrada, así como por el Real decreto 324/2000 que resume las condiciones de manejo de las granjas intensivas de porcino. Los resultados preliminares muestran que el aumento de N no tiene efecto acumulativo negativo en el suelo. Teniendo en cuenta las condiciones económicas se puede concluir que la utilización de purín supone un ahorro de cerca de un 40-50% comparado con la fertilización química pura. No obstante, la idoneidad de este sistema debe ser evaluada considerando otros nutrientes como el P.

Palabras clave
Enmienda orgánica; purín; sostenibilidad; valorización agronómica.

INTRODUCCIÓN

La tendencia actual hacia un sistema productivo de tipo intensivo lleva consigo un cambio en el manejo de los residuos, ya que se incrementa de forma importante el volumen final obtenido, apareciendo problemas de acumulación (Vervoot *et al*., 1998), y, por tanto, de almacenaje adecuado, lo que puede llegar a provocar contaminación de suelo y agua por el uso agrícola inadecuado o por el vertido directo, además de la aparición de olores molestos.

La utilización de estas deyecciones como fertilizante es la solución más usada, al requerir inversiones de bajo coste y proporcionar beneficios económicos, considerando los altos precios de los fertilizantes inorgánicos. No obstante, existen limitaciones a su uso en cuanto al almacenaje, transporte y aplicación de grandes cantidades se refiere.

Teniendo en cuenta el volumen de purín generado en la Región de Murcia, y la superficie total cultivable y considerando la legislación vigente, RD 261/1996, en la que se permite una aplicación máxima de 170 kg de N/ha y año, en zonas declaradas vulnerables, se estima que para aplicar los purines generados en la Región en un año, se necesitaría la mitad de la superficie cultivable dedicada al regadío.

Se confirma así la necesidad de desarrollar un sistema de gestión de purines que sea beneficioso para ganaderos y agricultores, que permita la retirada de excedentes de las explotaciones ganaderas y su valorización controlada como fertilizante en suelos agrícolas, de una forma sostenible para el medio ambiente. Por ello se ha creado un sistema de reutilización de purines tras su valorización, de forma que se han puesto en contacto agricultores que cuentan con tierras cultivables para utilizar el purín como abono, con ganaderos, cuyas explotaciones se encuentran próximas y que ceden su purín para dicho uso.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se centra en la Zona del Valle de Guadalentín, debido a que concentra el 50% de las explotaciones porcinas de la Región de Murcia. Para su desarrollo, se cuenta con la participación de agricultores (A) y ganaderos (G) cuyas explotaciones se encuentran próximas entre si, estimándose un radio medio inferior a 5 km de distancia. Se realiza la toma de muestras de purín, por triplicado, en las balsas de cada explotación porcina participante. Posteriormente, se analizan los purines de cada granja, con la finalidad de caracterizarlos y establecer la dosis de aplicación. De igual forma, se hace también un muestreo de suelo de las explotaciones agrícolas en la que se pretende aplicar el purín, de tal forma que se recogen muestras tanto de superficie (0-30cm), como de profundidad (30-60cm). Al mismo tiempo se toman muestras de suelo de *Zonas blanco*, o puntos en los que no se va a realizar aplicación, para tenerlos como referencia. Todas las áreas productoras y receptoras del purín, son visitadas y georreferenciadas mediante sistemas de información geográfica (SIG) y los Sistemas de Geoposicionamiento Global (GPS).

Las muestras de suelo y purín son procesadas en el laboratorio para su posterior análisis y caracterización físico-química, antes y después de la aplicación, mediante métodos estándar. Las dosis de aplicación se establecen, principalmente, en función de los datos de contenido de N (método descrito por Duchafour, 1970), siguiendo las directrices marcadas por la Legislación (RD 261/1996 y RD 324/2000). El sistema de distribución de purín elegido, debido las ventajas económicas y disponibilidad de maquinaria, es a través de cubas preparadas con la proporción indicada de purín. La aplicación se realiza con dispersores en forma de abanico, a modo de riego en cobertera, al inicio del ciclo de cultivo. En las muestras de suelo se incluye, además, el análisis de la clase textural (método de la pipeta de Robinson).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Según el RD 324/2000 las explotaciones ganaderas que pretenden utilizar los purines como abono órgano mineral, deben de cumplir con una serie de requisitos: como es acreditar, ante el órgano competente de la Comunidad Autónoma, que disponen de superficie agrícola suficiente, propia o concertada, para la utilización de los estiércoles como fertilizantes, de forma que en las *zonas vulnerables* no se podrá superar la cantidad e 170kg de N/ha/año (RD 261/1996) calculada esta dosis a partir de las indicaciones del anexo I del RD 324/2000. Para *zonas no vulnerables* la legislación permite la aplicación de hasta 210 kg de N/ha/año. En el presente estudio, se ha establecido como dosis máxima (Tabla 1) la fijada para zonas vulnerables a fin de no exceder la capacidad del suelo.

Tabla 1. Datos de localización y dosis de aplicación de los ganaderos (G) y agricultores (A) participantes en el Proyecto.

GANADERO		CONTENIDO DE N EN PURIN (g/L))	AGRICULTORES		SUPERFICIE EN ESTUDIO (ha)	DISTANCIA (metros)	DOSIS INDICADAS AÑO 2009 (L/ha/año)	L TOTALES
LORCA	G1	2,51	LORCA	A1	9,8	698,8	80.000	786.192
LORCA	G2	2,50	LORCA	A2	24,8	610,2	37.200	921.231
LORCA	G3	3,12	LORCA	A3	6,0	2.830,6	54.600	329.527
LORCA	G4	2,93	LORCA	A4	18,0	317,8	58.100	1.045.335
ALHAMA DE MURCIA	G5	6,64	ALHAMA DE MURCIA	A5	12,0	2.710,6	40.000	480,292
LORCA	G6	4,97	LORCA	A6	10,0	3.398,4	34.300	343
PUERTO LUMBRERAS	G7	4,25	PUERTO LUMBRERAS	A7	6,7	3.116,6	40.100	269.323
LORCA	G8	7,35	LORCA	A8	4,0	5.832,1	23.100	91.683
ALHAMA DE MURCIA	G9	1,46	ALHAMA DE MURCIA	A9	9,1	1.969,0	75.000	679.627
TOTANA	G10	1,18	TOTANA	A10	3,6	5.337,8	60.000	215.730

Los datos obtenidos permiten observar que el contenido de N es siempre superior en superficie (S) que en profundidad (P) (Figura 1). De igual forma, se observa como en el primer año de estudio, la diferencia de contenido de N entre las zonas con aplicación y las Zonas Blanco (sin aplicación de purín) no es estadísticamente significativa (Figura 1), de forma que se puede afirmar que no existe un efecto acumulativo de N por la aplicación de purín.

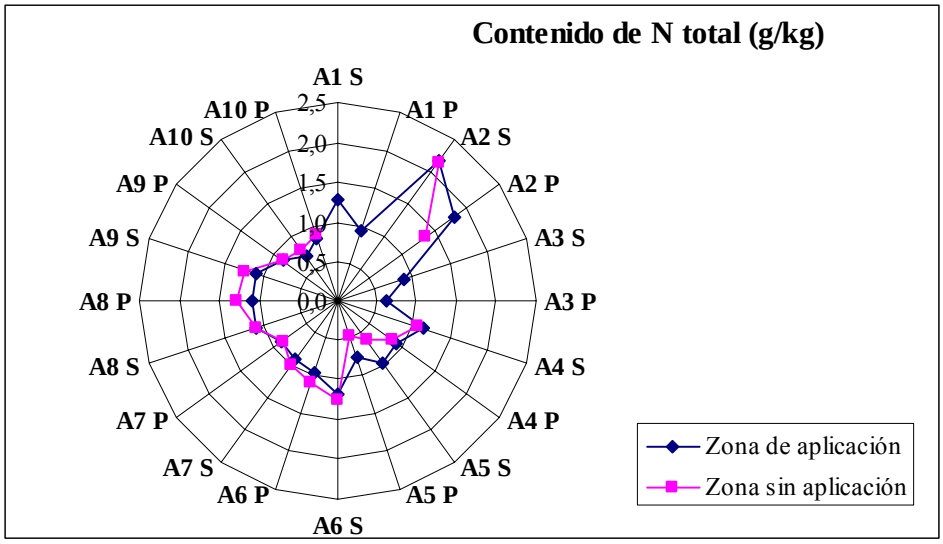


Figura 1. Representación radial del contenido de N en suelo tanto en las zonas de aplicación como en las denominadas zonas blanco, expresados en g de N por Kg de suelo.

De aquí deriva la importancia de la clase textural de los suelos tratados, puesto que cuando la textura es más arcillosa o compacta los suelos presentan una baja permeabilidad y dan lugar a bajos ratios de descomposición; con lo que la aplicación de purines en estos suelos puede ser beneficioso debido a la alta capacidad de retención de nutriente de los mismos.

Tabla 2. Clasificación textural de las muestras de suelo analizadas.

	Muestra	CLASE TEXTURAL
A1	S	FRANCO-ARCILLOSO
	P	FRANCO-ARCILLOSO
A2	S	FRANCO-ARCILLOSO
	P	FRANCO-ARCILLOSO
A3	S	ARENOSO-FRANCO
	P	ARENOSO-FRANCO
A4	S	ARCILLA-LIMOSA
	P	ARCILLA-LIMOSA
A5	S	FRANCO-ARCILLO-LIMOSO
	P	ARCILLA-LIMOSA
A6	S	ARCILLA-LIMOSA
	P	FRANCO-ARCILLOSO
A7	S	FRANCO-LIMOSO
	P	FRANCO-LIMOSO
A8	S	ARCILLA-LIMOSA
	P	FRANO-ARCILLO-LIMOSO
A9	S	FRANCO-ARCILLO-LIMOSO
	P	ARCILLA-LIMOSA
A10	S	FRANO-ARCILLO-LIMOSO
	P	FRANO-ARCILLO-LIMOSO

Como se puede observar en los datos presentados en la Tabla 2, en las explotaciones agrícolas en estudio la clase textural predominante es la arcillosa, con lo que se trata de suelos que aceptan este tipo de aplicación. No obstante, se deben tener en cuenta el contenido de otros nutrientes (P, C, metales pesados) también considerados en este estudio, tanto en purín como en el suelo, para optimizar dichas aplicaciones a largo plazo.

REFERENCIAS

Vanderholm, D.H. (1975). Nutrient losses from livestock waste during storage, treatment and handling. In: Managing livestock wastes. Proc. 3rd Int. Symposium on Livestock Wastes, Urbana-Champaign, Ill. 21-24 Apr. 1975. *Am. Soc. Agric. Eng., St. Joseph, Mich.,* 282-285

RD 324/2000, de 30 de abril.BOE: Ordenación de las explotaciones porcinas.

RD 261/1996: Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias

Duchaufour, PH. (1970). *Precis de Pedologie.* Masson. Paris. pp. 481.

Evaluación del efecto de la aplicación de subproductos orgánicos derivados del sector cárnico sobre el rendimiento de cultivo de trigo aplicados como fertilizantes de fondo

M. Ramírez, M. Pujolà, J. Comas*

Departamento de Ingeniería Agroalimentaria y Biotecnología. Universitat Politecnica de Catalunya Barcelona Tech. C/ Esteve Terrades, 8 Edificio D7, 08556 Castelldefels. España.

* Autor de contacto: jordi.comas-angelet@upc.edu

Resumen

Los residuos generados en el sector cárnico incluyen las deyecciones a nivel granja y los restos animales y aguas residuales del proceso de industrialización de la carne. Los lodos generados en el tratamiento de las aguas residuales son aprovechados como fertilizantes previo compostaje con residuos vegetales. En el Valle del Ebro (NE de España) la alta producción porcina ha ocasionado un exceso de purín cuyo vertido ha sobresaturado las necesidades fertilizantes de la zona. Para dar salida al purín, el tratamiento asociado a plantas de cogeneración ha permitido la obtención de un producto seco. Aunque el purín de cerdo secado térmicamente (P) es aplicado en cultivos de cereales solo o mezclado con compost de lodos de industria cárnica (CM), se carece de información sobre el aporte de N en ambos subproductos. El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto de una sola aplicación de P y la mezcla P+CM en la dinámica de mineralización de $N\text{-}NO_3^-$ del suelo y sobre el rendimiento de cultivo de trigo, en tres campañas. Los tratamientos aplicados fueron, purín de cerdo secado térmicamente en dosis de 2 Mg ha^{-1} (P2) y 6 Mg ha^{-1} (P6); mezcla de purín de cerdo secado térmicamente mas compost de lodos de industrias cárnicas en dosis de 2 Mg ha^{-1} (P+CM2) y 6 Mg ha^{-1} (P+CM6), y se compararon con un tratamiento mineral (M) y un control (C) sin aplicación. Los resultados muestran que la dinámica de mineralización fue distinta en cada campaña, sin embargo hay una disminución del contenido de $N\text{-}NO_3^-$ a través del tiempo que es más evidente en el tratamiento M, en la primer campaña y en la profundidad de 0-30 cm. En el rendimiento y componentes del rendimiento no se observaron diferencias entre tratamientos, excepto en el número de espigas por m^2. Los tiramientos en dosis altas pueden incrementar el rendimiento pero no significativamente del resto de tratamientos.

Palabras clave

Mineralización de Nitrógeno; Purín de cerdo secado térmicamente; Sector cárnico; Subproductos orgánicos.

INTRODUCCIÓN

La industria cárnica en España es uno de los principales sectores de la actividad industrial agroalimentaria, representa el 16,5 % del total de industrias del rubro y contribuye con el 2 % del PIB del país (CONFECARNE, 2009). En Cataluña (NE del país) se produce el 40% del ganado porcino del país, lo que genera alrededor de $8 \cdot 10^5$ m^3 de purín al año (Guillaumes *et al*., 2006). En el proceso de la industrialización de la carne se generan residuos sólidos constituidos por restos de animales así como aguas residuales que resultan de las actividades de los mataderos y zonas de despiece principalmente (Thassitou *et al*., 2001). El tratamiento de las aguas residuales generan lodos cuyo alto contenido de materia orgánica y nutrientes, principalmente nitrógeno (N) y fósforo (Bull *et al*., 1982) facilita su valoración como enmiendas o fertilizantes; normalmente los lodos son compostados con restos vegetales antes de ser aplicados a los suelos agrícolas.

En el Valle del Ebro, el purín de cerdo es aplicado en cultivos de maíz, trigo y alfalfa (Guillaumes *et al*., 2006) sin embargo, la limitación de su vertido para evitar la contaminación de aguas subterráneas por nitratos aunado a las grandes cantidades producidas ha ocasionado un excedente de N en la región

(Dosta *et al*., 2008). La exportación del purín a otros campos agrícolas cercanos es una alternativa para dar salida al exceso de N, sin embargo la principal limitante es el alto contenido de agua (alrededor de un 90%) que encarece su transporte. El tratamiento asociado con tecnología de cogeneración, impulsado por el subsidio económico aportado a través del Real Decreto 2818/1998 (Boletín Oficial del Estado, 1998) ha sido propuesto para tratar reducir el problema. La evaporación del agua haciendo uso de la energía térmica excedente del sistema permite obtener un producto deshidratado y concentrado que es fácil de transportar, almacenar y de comercializar, con una aportación de N, P_2O y K_2O estimada de 3-5-7.

El purín de cerdo secado térmicamente (P) y la mezcla con el compost de lodos de industria cárnica (CM) pueden ser aprovechados por sus características fertilizantes, además la mezcla de P con CM disminuye la pulverulencia del purín seco, haciendo más fácil su aplicación en campo. Actualmente ambos subproductos son aplicados en cultivos de cereales en el Valle del Ebro y aunque los estudios sobre su aportación fertilizante nitrogenada han sido iniciados, todavía hace falta investigar los beneficios agronómicos de su aplicación en condiciones naturales.

El objetivo de este estudio fue evaluar los efectos de la aplicación de purín de cerdo secado térmicamente y la mezcla con compost de lodos de industria cárnica, sobre la dinámica de mineralización del $N\text{-}NO_3^-$ en el suelo y sobre el rendimiento del cultivo de trigo, durante tres campañas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El experimento se llevó a cabo en Almacelles Lleida en la finca de *Sant Joan de Deu* durante tres campañas, 2006-2007, 2007-2008 y 2008-2009. El diseño experimental fue parcelas distribuidas al azar, con unidades experimentales de 10x10m. El tipo de suelo es un Petrocalcic Calxiperet (Soil Survey Staff, 1998). El suelo presentó las siguientes características, pH (1:2.5, suelo/agua), 8.1; conductividad eléctrica (1:2.5, suelo/agua), 0.8 dS m^{-1}; carbono orgánico (Walkley & Black 1934), 13.7 g C kg^{-1}; N Kjeldahl, 1662 mg kg^{-1}; P (Olsen), 41 mg kg^{-1}; K y Mg (extraído por acetato- NH_4^+), 196 mg kg^{-1} y 300 mg kg^{-1}, respectivamente. La textura del suelo es 380, 280 y 340 g kg^{-1} arena, limo y arcilla, respectivamente (Clasificación de USDA).

Los tratamientos aplicados fueron purín de cerdo secado térmicamente en dosis de 2 Mg ha^{-1} (P2) y 6 Mg ha^{-1} (P6); mezcla de purín de cerdo secado térmicamente mas compost de lodos de industrias cárnicas en dosis de 2 Mg ha^{-1} (P+CM2) y 6 Mg ha^{-1} (P+CM6), y se compararon con un tratamiento mineral (M) (67 kg de Urea $CO(NH_2)_2$, 217 kg de di-fosfato de Amonio $(NH_4)_2HPO_4$ y 233 kg ha^{-1} de potasio) y un tratamiento control (sin abonar) (C). Los tratamientos se aplicaron por triplicado como fertilizantes de fondo dos días antes de llevar a cabo la siembra, tomando como referencia las aportaciones de fósforo. Los subproductos se mezclaron al suelo manualmente a una profundidad de 0,20 m. Las aportaciones promedio de N fueron de 54,13 y 162.36 kg N ha^{-1} para el purín secado térmicamente (P) en 2 y 6 Mg ha^{-1} respectivamente y de 40,64 y 122 kg ha^{-1} en la mezcla purín secado térmicamente mas compost de lodo de industria cárnica (P+CM) en 2 y 6 Mg ha^{-1} propiamente.

El cultivo de trigo (variedad "Blau Tou Dollar") se sembró a una dosis de 200 kg ha^{-1} con una distancia de 0,15 cm entre líneas. Las fechas de siembra fueron 23 noviembre (2006), 5 de Diciembre (2007) y 3 de Enero (2009). Los muestreos de suelo se llevaron a cabo cada 20 días durante las tres campañas utilizando una sonda Veihmeyer (Veihmeyer, 1929) a dos profundidades 0-30 y 30-60 cm. El suelo se secó durante 48 h a 30ºC en una estufa de aire forzado y se tamizó (<2 mm). El $N\text{-}NO_3^-$ se extrajo del suelo usando una solución de $CaCL_2$ 0,01M (Kmecl, 2005), cuantificando por medio de Electroforesis

Capilar) (Hewlett-Packard 3D CE, Hewlett-Packard Company, Waldbronn, Germany).Una muestra de aproximadamente 50 g de suelo se utilizó para determinar la humedad a 105º C a peso constante.

La cosecha se llevo a cabo 8 y 12 de julio 2007 y 2008 respectivamente, y 26 de Junio 2009. Se recolectaron 10 líneas de 2 m de la parte central de cada unidad experimental. La espiga se separó de la paja, así como el grano de la espiga. Se contabilizó el número de espigas por m^2, número de granos por espiga y el peso de mil granos con un contador (Seed counter Pfeuffer, India). La humedad del grano se determinó con 300g de muestra de cada parcela (GAC II., Dickey John, Auburn, IL USA). En cada campaña se recolectaron muestras de cultivos aledaños (no incluidos en el experimento) con la finalidad de comparar los rendimientos comerciales (COM) del agricultor con nuestros datos.

En cada una de las campañas se realizó un análisis de varianza y comparación múltiple Student-New-Keuls usando el paquete estadístico SAS en la dinámica de evaluación de $N\text{-}NO_3^-$ y en el rendimiento y componentes de rendimiento con una significancia de $P<0.05$.

RESULTADOS

Humedad del suelo y dinámica de mineralización de $N\text{-}NO_3^-$

La humedad del suelo expresada en cm^3 de agua/cm^3 de espacio poroso del suelo muestra que las condiciones de humedad fueron similares en las tres campañas y en las dos profundidades (0-30 y 30-60 cm) (Figura 1).

Profundidad de 0-30 cm

Durante las tres campañas el comportamiento de $N\text{-}NO_3^-$ tiene una tendencia general parecida en la que se observa un pico máximo entre enero y febrero correspondiente al tratamiento mineral (M), indicando una mayor disponibilidad de $N\text{-}NO_3^-$ como resultado de la fácil transformación de NH_4 aportado por el fertilizante (Figura 2). En la campaña 2006-2007 se registraron valores de $N\text{-}NO_3^-$ entre 11 y 204 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1} en los tratamientos control (C) y mineral (M) respectivamente (Figura 2). En el mes de marzo se detectó un descenso de la cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ debido posiblemente a la absorción de N por el cultivo pero también asociado al bajo contenido de humedad (Figura 1 y 2).

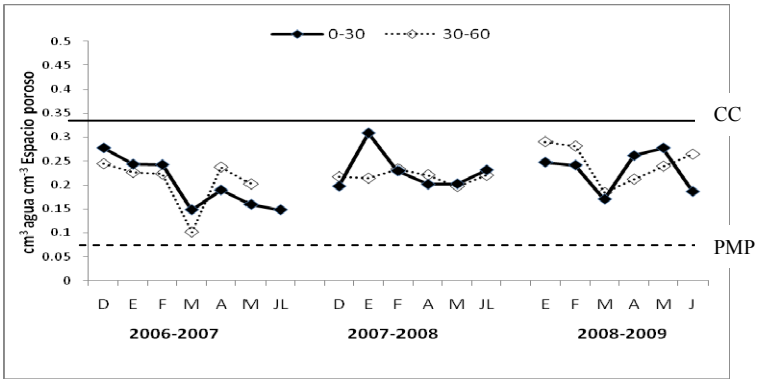


Figura 1. Humedad promedio mensual del suelo en profundidad de 0-30 y 30-60 cm (cm^3/cm^3 espacio poroso), durante las tres campañas. PMP, punto de marchitez permanente y CC capacidad de campo.

Durante la campaña 2007-2008 la cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ osciló entre 11 y 117 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1} en los tratamientos C y M respectivamente. (Figura 2). En la campaña 2008-2009 la cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ se registró entre 10 y 70 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1} en los tratamientos P2 y M. La dinámica y la cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ fueron similares a la campaña anterior, sin embargo en esta última campaña la cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ disminuyó en el mes de marzo, coincidiendo con el notable descenso de la humedad del suelo (Figura 1 y 2). El tratamiento M fue diferente significativamente del resto durante las tres campañas, mientras que en los tratamientos restantes no se detectaron diferencias significativas.

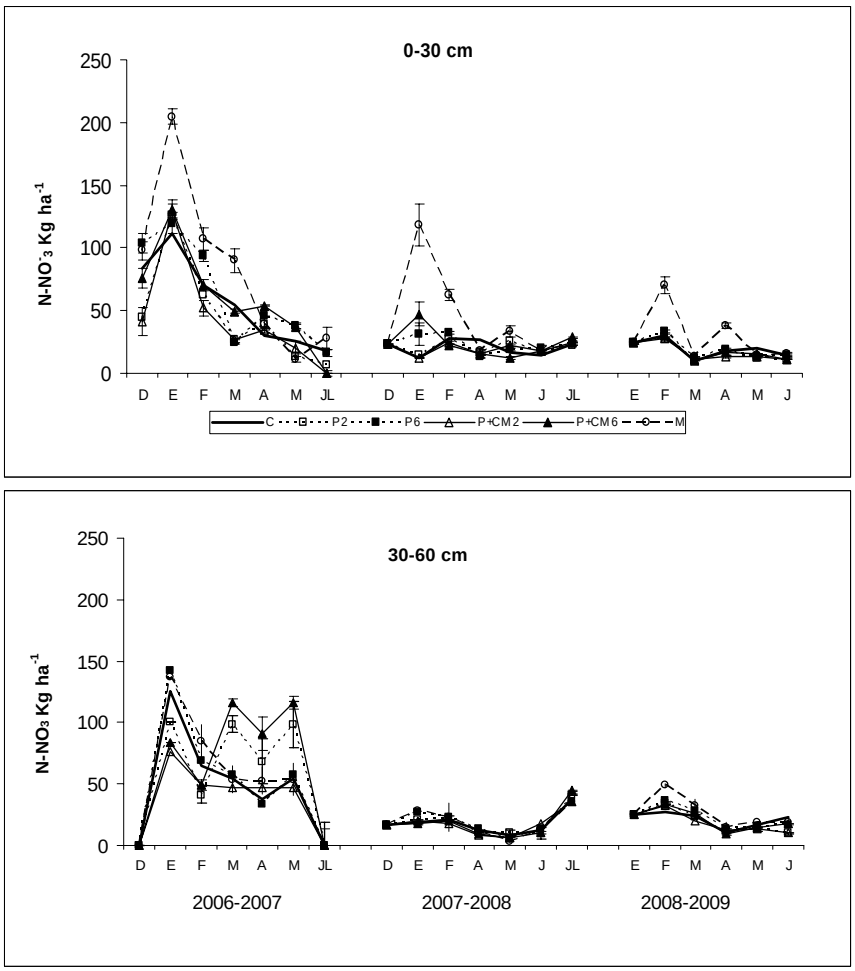


Figura 2. Dinámica de mineralización de $N\text{-}NO^-_3$, en los diferentes tratamientos en la profundidad de 0-30 y 30-60 cm. Control C, purín de cerdo secado térmicamente P2, P6 en 2 y 6 Mg ha^{-1} respectivamente y mezcla de purín de cerdo secado térmicamente con compost de lodo de industria cárnica P+CM2, P+CM6 en 2 y 6 Mg ha^{-1} respectivamente, Mineral M, durante las tres campañas. Promedio de $n=3$, ± error estándar.

Profundidad de 30-60 cm

El contenido de $N\text{-}NO_3^-$ registrado en la profundidad de 30-60 cm fue menor que el registrado en la profundidad de 0-30 cm. En las campañas 2007-2008 y 2008-2009 el contenido de $N\text{-}NO_3^-$ fue marcadamente más bajo que en la primer campaña (2006-2007). En la campaña 2006-2007 el contenido de $N\text{-}NO_3^-$ registrado fue entre 0-137 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1}. Se observó una tendencia a disminuir a través del tiempo excepto en los tratamientos M y en la mezcla P+CM6. Las campañas 2007-2008 y

2008-2009 registraron cantidades y comportamientos muy similares. La cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ fue inferior a los 50 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1}. Esto se explica ya que en ambas campañas la cantidad de nitratos es muy baja como resultado de la toma del N por el cultivo y/o por la poca disponibilidad de agua en el suelo.

En las tres campañas se registró una menor concentración de $N\text{-}NO_3^-$ en la profundidad de 30-60 cm, lo que podría indicar que las dosis aplicadas tanto del tratamiento M como de los diferentes subproductos, no representa riesgo alto por contaminación de NO_3^-, ya que las cantidades que se detectan al final del experimento en la profundidad de 30-60cm son nulas o muy bajas (16 kg $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1}) (Figura 2).

Componentes del Rendimiento y Rendimiento

Espigas por m^2

Los resultados muestran que el promedio de espigas por m^2 fue diferente en cada campaña. En la campaña 2006-2007 el mayor número de espigas contabilizado fue 787,8 en el tratamiento P2. No se encontraron diferencias significativas entre tratamientos. En las campañas 2007-2008 y 2008-2009 el mayor número de espigas fue 206,6 en el tratamiento COM y 573,7 en el tratamiento P2 respectivamente, tampoco hubo diferencias significativas entre tratamientos en ambas campañas (Figura 3). En la campaña 2006-2007 el número de espigas por m^2 está por arriba de lo reportado en la región, la campaña 2007-2008 por debajo y la campaña 2008-2009 está dentro del rango reportado (Abad *et al*., 2004; López-Bellido *et al*., 2006).

Granos por espiga

El número promedio de granos por espiga fue distinto en cada campaña (Figura 3). En la campaña 2006-2007 el mayor número de espigas fue 32,9 correspondiente al tratamiento P+CM6 sin embargo no hubo diferencias significativamente entre tratamientos. En la campaña 2007-2008 el mayor número de espigas fue 32,3 en el tratamiento M. No hubo diferencias significativas entre los tratamientos. En la campaña 2008-2009 el mayor número de espigas fue 37,4 en el tratamiento COM siendo diferente significativamente de los demás tratamientos (Figura 3). En las tres campañas el número de espigas fue menor al reportado por López-Bellido *et al*. (2006), 33-42 espigas, pero similares a lo reportado por Abad *et al*. (2004), 29-31 espigas.

Peso de mil granos

A diferencia de los componentes del rendimiento descritos anteriormente el peso promedio de mil granos presentó una respuesta más diferenciada en los distintos tratamientos (Figura 3). En la campaña 2006-2007 el mayor peso registrado fue 39,4 g en el tratamiento COM. En la campaña 2007-2008 el mayor peso fue 41,7 g en el tratamiento P+CM6 siendo diferente significativamente de los tratamientos C, P2 y M. En la campaña 2008-2009 el mayor peso se registró en COM y M, 47,9 y 47,3 g respectivamente. Se observan diferencias significativas entre tratamientos (Figura 3). El peso de mil granos durante las tres campañas tiende a ser ligeramente inferior al reportado por Abad *et al*. (2004) cuyos valores oscilan entre 41-66 g.

Rendimiento

El rendimiento promedio del grano expresado sobre MS en las tres campañas tuvo rendimientos distintos (Figura 4). En la campaña 2006-2007 el rendimiento más alto fue de 7760 kg de grano ha^{-1} correspondiente al tratamiento P+CM6, no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos (Figura 4). Los rendimientos en esta campaña fueron ligeramente más altos a los reportado para la zona (2500-6000 kg ha^{-1}, García del Moral *et al*., 2003; López-Bellido *et al*., 2006).

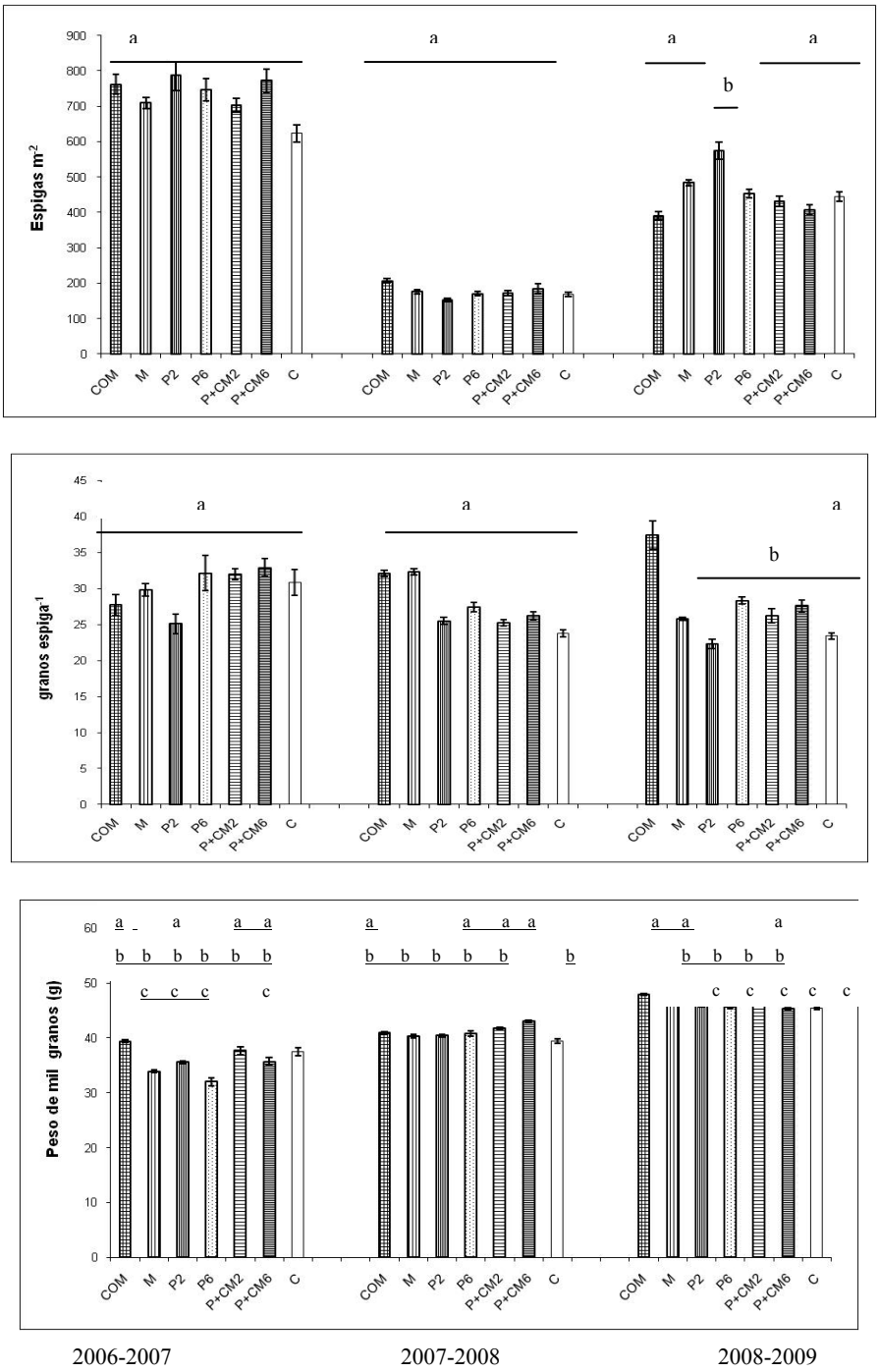


Figura 3. Componentes del rendimiento. Espigas por m^2, granos por espiga y peso de mil granos. COM, Comercial; M, mineral; P2 y P6, purín secado térmicamente en 2 y 6 Mg ha^{-1}, P+CM2 y P+CM6 mezcla de purín secado térmicamente mas compost de lodos de industrias cárnicas en 2 y 6 Mg ha^{-1} respectivamente; C, control. *Promedio de n=3, ± error estándar. Comparación de medias en cada campaña.*

Los valores altos obtenidos en esta primera campaña coinciden con el alto contenido de $N\text{-}NO_3^-$ en el suelo (Figura 2). Esto podría indicar que las condiciones edáficas fueron óptimas y permitieron el aprovechamiento de N por el cultivo.

En la campaña 2007-2008 el rendimiento más alto registrado fue 2370 kg de grano ha^{-1} correspondientes a COM, el cual fue estadísticamente distinto de los demás (Figura 4). En esta campaña el rendimiento fue marcadamente inferior al reportado para la región (García del Moral *et al*., 2003; López-Bellido *et al*., 2006) atribuido a una posible deficiencia de algún nutriente del suelo, ya que el contenido de humedad del suelo fue similar a las otras campañas, lo que descarta que la falta de agua hubiera sido la causa del bajo rendimiento.

En la campaña 2008-2009 el rendimiento se registró entre 5740 y 4050 kg de grano ha^{-1} en los tratamientos COM y C respectivamente. El rendimiento de COM fue similar a los tratamientos M y P6. El rendimiento obtenido fue similar al que se reporta en la región (García del Moral *et al*., 2003; López-Bellido *et al*., 2006), el bajo contenido de $N\text{-}NO_3^-$ en el suelo se puede atribuir a que ha sido asimilado por el cultivo (Figura 4).

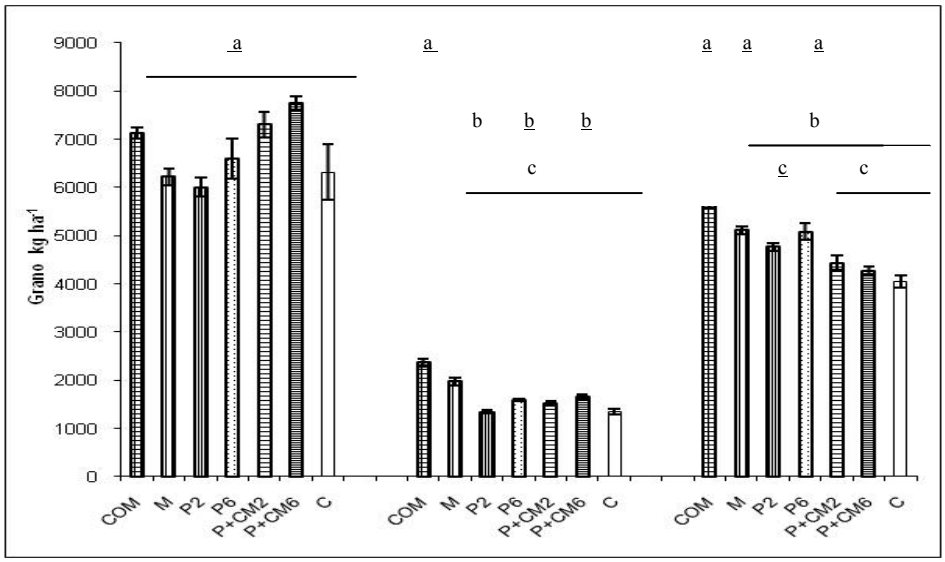


Figura 4. Rendimiento obtenido en los diferentes tratamientos en las tres campañas. COM, Comercial; M, mineral; P2 y P6, purín secado térmicamente en 2 y 6 Mg ha^{-1}, P+CM2 y P+CM6 mezcla de purín secado térmicamente mas compost de lodos de industrias cárnicas en 2 y 6 Mg ha^{-1}respectiavemnte, C, control. *Promedio de n=3,* ± *error estándar. Comparación de medias en cada campaña.*

CONCLUSIONES

La dinámica de mineralización de $N\text{-}NO_3^-$ en la profundidad de 0-30 cm permite ver un descenso gradual asociado a la demanda de N del cultivo en todos los tratamientos, llegando al final del cultivo a valores similares de $N\text{-}NO_3^-$ entre todos ellos. La cantidad de $N\text{-}NO_3^-$ de 30-60 cm es inferior que la de 0-30 cm detectándose al final del cultivo valores inferiores a los 16 kg de $N\text{-}NO_3^-$ ha^{-1}.

Los componentes del rendimiento y rendimiento del cultivo varía según la campaña, en general no se observaron diferencias significativas entre tratamientos a pesar de que en algunos casos las dosis altas suelen dar valores más altos, las diferencias entre campañas son debidas mayormente a las condiciones climáticas y edáficas de cada una más que al efecto del tratamiento aplicado.

REFERENCIAS

Abad, A., Lloveras, J., Michelena, A. (2004). Nitrogen fertilization and foliar urea effects on durum wheat yield and quality and on residual soil nitrate in irrigated Mediterranean conditions. *Field Crops Research.,* 87: 257-269.

Boletín oficial del Estado BOE. (1998). Real Decreto sobre producción de energía eléctrica por instalaciones abastecidas por recursos o fuentes de energía renovables, residuos y cogeneración. B.O.E. 312. 30 de Diciembre de 1998 (Real Decreto /1998, pp 44077

Bull, M.A., Sterrit, R.M., Lester, N. (1982). The treatment of wastewaters from the meat industry: A review. *Environmental Technology.,* 3(1): 117-126.

CONFECARNE (2009). Balance de la Industria Cárnica en 2009. Confederación de Organizaciones Empresariales del Sector Cárnico de España). (http://www.cticlarioja.es/documentos/file/ NP_Confecarne_43_01mar09_4893.pdf) (consultada mayo 2010).

Dosta, J., López-Palau, S., Mata-Álvarez, J. (2008). Study of the biological N removal over nitrite in aphysico-chemical-biological treatment of digested pig manure in a SBR. *Water Science & Technology.,* 58.1: 119-125.

García del Moral, L.F., Rharrabti, Y., Villegas, D., Royo, C. (2003). Evaluation of grain yields and its components in durum wheat under Mediterranean conditions: an ontogenic approach. *Agronomy Journal.,* 95:266-274.

Guillaumes, E., Carrasco, I., Villar, J. (2006). Response of wheat to additional nitrogen-fertilizer application after pig slurry on over-fertilized soils. *Agronomy for Sustainable Development.,* 26: 127-133.

Kmecl, M. A. (2005). Validation of analytical methods used for determination of nitrate in soil. *Accreditation and Quality Assurance.,* 10: 172-176.

López-Bellido, L., López-Bellido, R.J., López-Bellido, F. (2006). Fertilizer Nitrogen Effiency in Durum wheat under Rainfed Mediterranean conditions: Effect of Split application. *Agronomy Journal.,* 98: 55-62.

Thassitou, P.K., Arvanitoyannis I.S. (2001). Bioremediation: a novel approach to food waste management. *Trends in Food Science & Technology.,* 12: 185-196.

Veihmeyer, F.J. (1928). An improve soil sampling tube. *Soil Science.,* 27: 147-152.

APLIPUR, herramienta para la regulación de los equipos de aplicación de purines

J. Llop[1], J. Parera[2,*], J. Llorens[1], E. Gil[1]

[1] Departamento de Ingeniería Agroalimentaria y Biotecnología - Universidad Politécnica de Cataluña Campus Baix Llobregat - Avda. Canal Olímpic, 15 – 08860 Castelldefels (Barcelona).
[2] GESFER. Gestió de la Fertilització Agrària de Catalunya. Camp de Mart 35, 25004. Lleida.Fira Barcelona. Avenida Reina María Cristina, s/n. 08004 - Barcelona.

[*] Autor de contacto: jparera@gencat.cat

Resumen
La fertilización orgánica con deyecciones ganaderas tiene grandes ventajas como el aporte de nutrientes (NPK) y el aporte de materia orgánica, mejorando las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo agrícola. Pero la falta de conocimiento del contenido de nutrientes en el momento de la aplicación, y la gran variedad de sistemas y equipos de aplicación, dificultan mucho su dosificación para satisfacer las necesidades del cultivo. La utilización del purín como fertilizante orgánico permite aportar al cultivo las necesidades nutricionales necesarias a la vez que ofrece una solución a los acuciantes problemas de excedentes. No obstante una aplicación correcta (distribución uniforme de la dosis de nutrientes de acuerdo con las necesidades del cultivo) requiere el conocimiento exacto del contenido de nutrientes (NPK) del producto a distribuir y ajustar de forma adecuada el equipo de distribución a emplear. La regulación de los equipos de aplicación depende básicamente de tres factores: ancho de trabajo, velocidad de avance y caudal de salida del purín. La combinación de estos tres factores una vez caracterizado el equipo de aplicación permiten aplicar la cantidad de purín según la dosis programada. El presente artículo describe la herramienta informática *Aplipur* v.2.1, basada en programación Microsoft Excel®, para la ayuda en la regulación de los equipos de aplicación de purines, con información previa de la caracterización de cada equipo de aplicación.

Palabras clave
Purines; Aplicación de purines; Regulación.

INTRODUCCIÓN

El uso de las deyecciones ganaderas para la fertilización de los cultivos es una actividad que se ha realizado siempre en agricultura. Sin embargo, existe una limitación en cuanto a su aplicación mecanizada, determinada por las características específicas del producto así como la tecnología usada para la aplicación. En Cataluña la generación de deyecciones de ganado porcino es muy elevada y localizada, y ha derivado en un problema medioambiental en determinadas zonas. La aplicación en exceso de fertilización orgánica contribuye a la contaminación del agua e incrementa los costes de producción del cultivo (Krishnan *et al.,* 2006).

Para minimizar los problemas de contaminación es muy importante una correcta aplicación de los purines para conseguir una correcta fertilización. Para que esto suceda es necesario conocer el contenido de nitrógeno del purín, tener un conocimiento adecuado de los equipos de aplicación y efectuar una correcta regulación de estos (Teira, 2008). Dado que el contenido de nitrógeno del purín es muy variable según diferentes factores (tipo de explotación, gestión del agua de bebida, composición de los piensos, punto de extracción de la fosa, etc.) (Irañeta *et al.*, 2002), es necesario poder determinar *in situ* el contenido de nitrógeno en el momento de aplicación. A tal efecto, se ha encontrado una relación entre la conductividad eléctrica y el contenido de nitrógeno del purín porcino (Scotford *et al.*, 1998; Moral *et al.*, 2005; Parera *et al.*, 2008).

Una vez se conoce el contenido de nitrógeno del purín, el siguiente objetivo es calibrar la maquinaria de aplicación para poder aplicar según las necesidades de los cultivos. El Departamento de Ingeniería Agroalimentaria y Biotecnología de la *Universidad Politécnica de Cataluña* y el *Consorci de Gestió i Fertilització Agrària de Catalunya* (GESFER), han desarrollado una herramienta informática, *Aplipur*, con la que se pretende caracterizar los parámetros de la aplicación de forma fácil, adecuando la distribución y la dosificación a las necesidades del cultivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

La herramienta *Aplipur* está estructurado en tres partes: las características de la aplicación, la guía de regulación y un informe resumen de toda la aplicación. El programa corre sobre una hoja de cálculo (Microsoft, Excel®). La primera parte hace referencia a todos los parámetros de la aplicación relacionados con la máquina (ancho de trabajo, relación caudal – presión de la bomba, velocidad de avance, etc.), los parámetros relacionados con el purín (origen y contenido de nitrógeno) y la dosificación. A partir de estas determinaciones, se establecen las condiciones de trabajo ideales. Si las condiciones de trabajo no se ajustan a las características de la máquina, se entra en la segunda parte del programa, que permite modificar los parámetros de presión y velocidad hasta que las condiciones de trabajo sean favorables para trabajar. Con todo ello se realiza un informe para que técnicos y agricultores tengan información detallada de los parámetros de la aplicación.

Caracterización de los equipos de aplicación de purines

La elección de los equipos para la realización de los ensayos de campo se ha efectuado de forma que se hallen representadas las principales tecnologías mayoritariamente utilizadas. Teniendo en cuenta las diferentes tipologías de equipos existes se han elegido tres equipos a partir de los cuáles se establecerán las bases para el desarrollo del programa *Aplipur*. Las características de los cuales se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las máquinas estudiadas.

Característica	Máquina 1	Máquina 2	Máquina 3
Capacidad del depósito (m^3)	20	26	20
Ancho de trabajo (m)	2,8	8	4
Sistema de aplicación	Localizado tipo reja con 4 inyectores	Abanico/ Esparcidor	Localizado tipo reja con 6 inyectores
Imagen de cada maquina			

Un aspecto fundamental de los equipos de aplicación es el caudal. Con el fin de controlar la dosis es necesario conocer la relación caudal – presión de la bomba de cada equipo. La determinación de esta relación para cada uno de los equipos de aplicación estudiados se ha realizado mediante una serie de pruebas. El procedimiento realizado es el siguiente: a) cargar el depósito del equipo de aplicación con purín; b) pesar el equipo de aplicación; c) medir el tiempo de vaciado a una determinada presión; d) pesar el equipo de aplicación ya vaciado

La obtención del caudal de cada prueba se realizará según la fórmula 1.

$$Q = \frac{(P_{ll} - P_v)}{T_d} \times 60 \qquad [1]$$

Donde Q (m^3/min) es el caudal; P_{ll} (kg) es el peso del depósito lleno; P_v (kg) es el peso del depósito vacío; T_d (s) es el tiempo de descarga del depósito. Conociendo el volumen del depósito y su peso lleno, se establece la relación de densidad del purín. Este procedimiento se debe repetir a diferentes presiones y tantas veces como sea necesario con el fin de obtener una buena correlación caudal – presión. También es muy interesante anotar el régimen de trabajo (min^{-1}) del tractor en el que se consigue la presión. Lo ideal es que la prueba se realice en el campo para que las condiciones de ensayo se parezcan al máximo a la realidad. Se recomienda realizar las pruebas en una balsa de purín en la que se pueda vaciar el depósito con el sistema de aplicación de purines instalado (esparcidor, inyectores, tubos bajantes, etc.) ya que el caudal cambia según los elementos de distribución utilizados.

Determinación del contenido de nitrógeno del purín

Para determinar el contenido de nitrógeno del purín del depósito del equipo de aplicación, se ha utilizado el conductímetro *Fertimeter*®. Los sensores del Fertimeter® están instalados en el depósito de cada equipo y la pantalla con la lectura de la conductividad y del contenido de nitrógeno en la cabina del tractor. Las rectas que relacionan el contenido de nitrógeno y potasio del purín de cerdo con la conductividad eléctrica (CE) instaladas al conductímetro son las obtenidas del estudio que relaciona la CE del purín porcino con el contenido de nutrientes (NPK) de granjas de porcino en Catalunya (Parera *et al.*, 2008).

Guía de calibración

La guía de calibración del programa *Aplipur* tiene como premisa ajustar los parámetros para aplicar la dosis deseada. Los parámetros ajustados son la velocidad y el caudal. En el caso que esto no sea posible se ajustan los parámetros para realizar una aplicación que se aproxime tanto como pueda a la dosis establecida inicialmente.

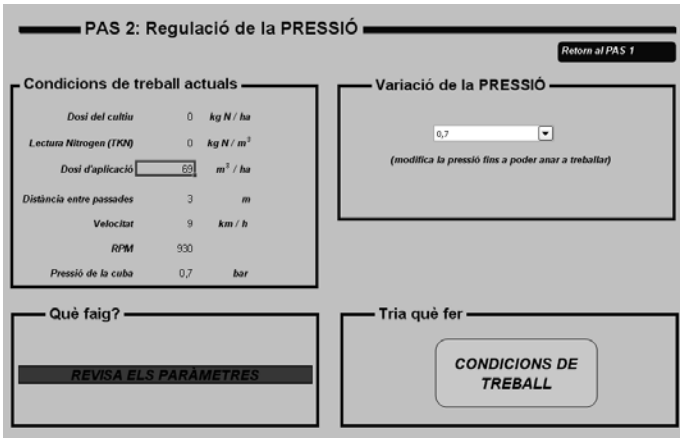


Figura 1. Captura pantalla del segundo paso de la guía de calibración.

RESULTADOS

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos de la caracterización de los distintos equipos de aplicación. También se muestra el desarrollo de la herramienta informática para la regulación de los equipos de aplicación. El programa *Aplipur* consta de diferentes hojas de cálculo. La primera es la portada y la segunda el menú inicial. La tercera pantalla hace referencia a las características de la aplicación, tales como las características del purín, la dosis de aplicación, las características del equipo de aplicación y la parcela de aplicación. La cuarta es la pantalla de guía de regulación, que además tiene dos sub pantallas que permiten la modificación de los parámetros velocidad y presión de la máquina. La penúltima pantalla resume las condiciones de trabajo básicas relativas a la máquina y en la última pantalla se genera un documento con el resumen de todo el proceso. En este documento consta información relativa al día y parcela de aplicación, características del purín, tipo de máquina utilizada, dosis de aplicación, cantidad de nitrógeno aplicado, velocidad de trabajo y presión del depósito.

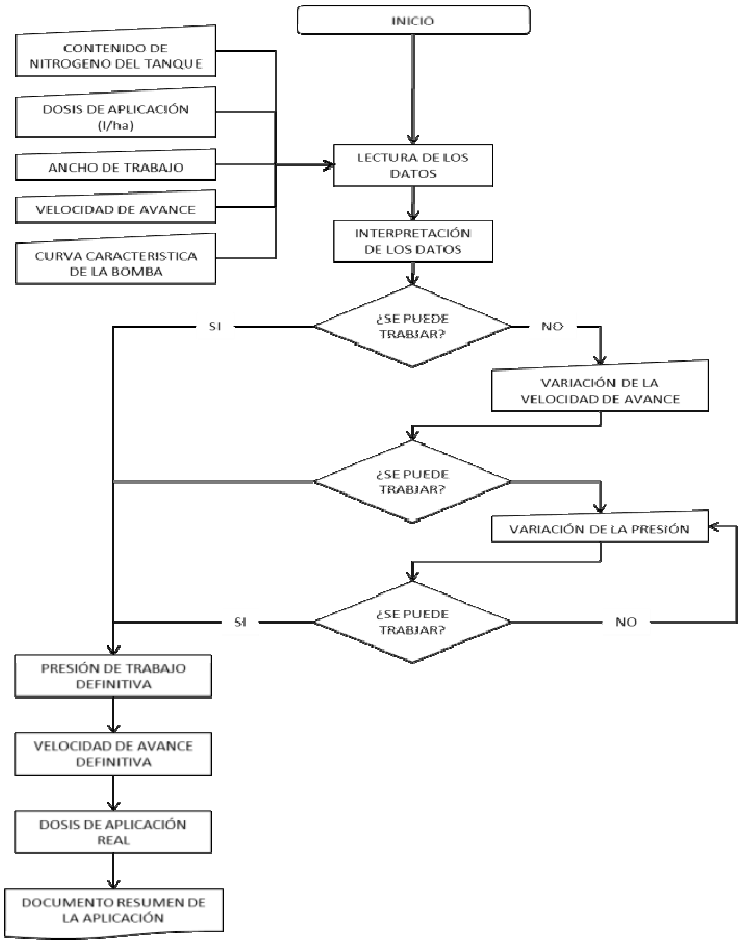


Figura 2. Diagrama de flujo del funcionamiento de la herramienta informática *APLIPUR*.

La herramienta informática tiene dos partes fundamentales: la introducción de los datos necesario para determinar la regulación y procesado de estos datos; y el ajuste de los parámetros velocidad y presión (Figura 2). Estos dos parámetros se irán modificando hasta que la máquina esté a punto para aplicar la dosis deseada. Eso implica que con según que equipos, a veces no se puede aplicar la dosis deseada. En

estos casos el programa avisa de que no se está aplicando la dosis correctamente y calcula la cantidad de purín aplicado por hectárea.

En la ejecución del programa es imprescindible obtener para cada equipo de aplicación la curva caudal – presión. En la Figura 3 y la Figura 4 se aprecian diferencias muy grandes entre los distintos equipos. Se puede observar que estos equipos no son capaces de subministrar caudales inferiores a 2,5 Tn/min mostrando la gran dificultad que existe para aplicar dosis de aplicación muy bajas. En este sentido se tiene que mejorar la capacidad de los equipos de trabajo en dosis pequeñas. También se pone de manifiesto la necesidad de desarrollar un sistema de caracterización individual. De ello se destaca necesidad de tener un conocimiento adecuado del equipo que se está utilizando. En la Figura 4 se observa que la relación es de régimen de giro – caudal, ya que la máquina 2 no disponía de manómetro.

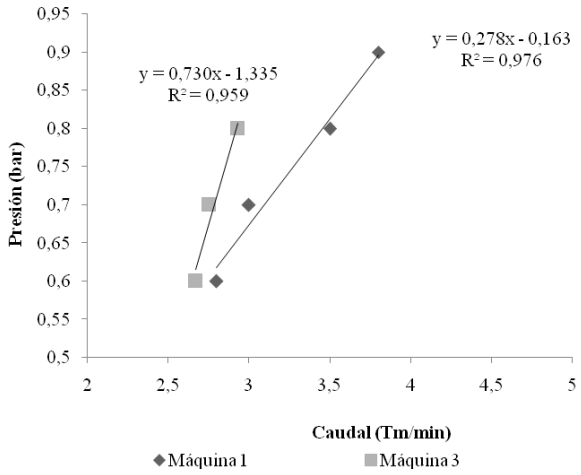


Figura 3. Representación gráfica de la relación presión – caudal de la bomba de la máquina 1 y la máquina 3.

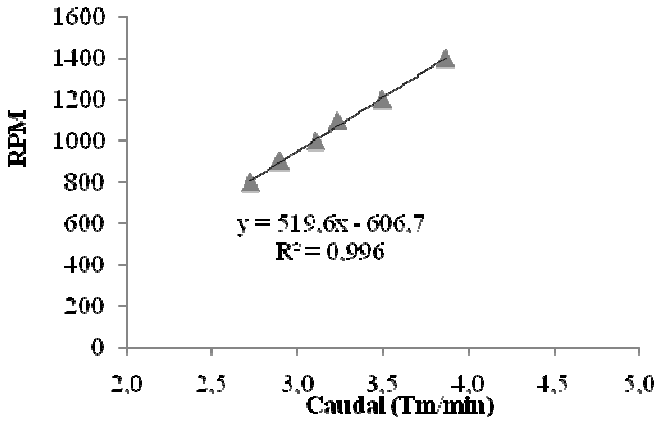


Figura 4. Representación gráfica de la relación régimen de giro del motor – caudal de la bomba de la máquina 2.

CONCLUSIONES

- Existe una gran variación de equipos de aplicación la regulación de los cuales es muy distinta.
- La aplicación de dosis de purín muy bajas es muy difícil con las máquinas estudiadas.
- *APLIPUR* es una herramienta fácil de usar y rápida para poder calibrar la maquinaria de aplicación de purines para emplear la dosis deseada.
- El estudio de los distintos equipos resalta la necesidad de mejorar los sistemas de aplicación actuales.

REFERENCIAS

Irañeta, I., Santos, A., Abaigar, A. (2002). Purín de porcino: ¿fertilizante o contaminante?. *Navarra Agraria*, 132: 9-24.

Krishnan, M., Foster, C.A., Strosser, R.P., Glancey, J.L., Sun, J.Q. (2006). Adaptive modeling and control of a manure spreader for precision agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*. 52: 1-10.

Moral, R., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C. and Rufete, B. (2005). Estimation of nutrient values of pig slurries in southeast Spain using easily determined properties. *Waste Management*., 25: 719-725.

Parera, J., Domingo, F., Canut, N. y Serra, J. (2008). Determinación rápida de los nutrientes del purín de cerdo in situ en base a la lectura de la conductividad eléctrica (CE) para una correcta fertilización. Libro de Actas del I congreso Español de Gestión Integral de Deyecciones Ganaderas. pp. 237.

Scotford, I.M., Cumby, T.R., White, R.P., Carton, O. T., Lorenz, F., Hatterman, U., Provolo, G. (1998). Estimation of the nutrient value of agricultural slurries by measurement of physical and chemical properties. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 71: 291-305.

Teira, R. (2008). *Informe per a la millora de la gestió dels purins procins a Catalunya*. Informes del CADS: 5. Generalitat de Catalunya. ISBN. 978-84-393-7712-2.

Sesión 3. *Tecnologías aplicables para el tratamiento de deyecciones ganaderas*

Anammox: ¿El proceso del futuro para la eliminación de amonio de los efluentes de los digestores de purines?

J.L. Campos*, M. Figueroa, I. Fernández, A. Mosquera-Corral, R. Méndez

Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Avda Lope Gómez de Marzoa, s/n. Campus Sur. 15782-Santiago de Compostela.

* Autor de contacto: joseluis.campos@usc.es

Resumen

El descubrimiento del proceso anammox abre nuevas alternativas más económicas para la eliminación de nitrógeno en aguas residuales con bajas relaciones DQO/N. En este proceso se combinan amonio y nitrito para producir nitrógeno gas por lo que se necesita una etapa de nitrificación parcial previa en la que se oxide el 50% del amonio a nitrito. Ambos procesos, nitrificación parcial y anammox, podrían realizarse también simultáneamente en una única unidad bajo condiciones microaerobias (sistema CANON). En el caso del tratamiento de purines, se podría sustituir un proceso convencional de nitrificación-desnitrificación por la combinación de un digestor anaerobio y un sistema de nitrificación parcial-anammox. Con ello la materia orgánica, en vez de consumirse durante la desnitrificación heterótrofa, se aprovecharía para generar biogás. Asimismo, se reducirían los costes de aireación un 60% y se generarían sólo el 15% de lodos. El proceso anammox se ve inhibido por la presencia de materia orgánica y antibióticos por lo que se debe garantizar que éstos sean eliminados en la etapa aerobia previa. También se deben evitar altas concentraciones de nitrito en el sistema. Para ello se regulará el tiempo de residencia hidráulico de la etapa nitrificante en el caso de emplear sistemas de dos etapas. Si se usa un sistema CANON, el nivel de nitrito se controlará limitando la cantidad de oxígeno suministrada. En la actualidad existen varios reactores anammox operando a escala piloto pero su aplicación al tratamiento de purines requiere un mayor estudio para definir las condiciones de operación adecuadas con el fin de mantener la estabilidad del proceso.

Palabras clave

Amonio; anammox; antibióticos; nitrificación parcial; nitrito.

INTRODUCCIÓN

Hace años la mayor parte de los biólogos asumieron que el ciclo biológico del nitrógeno estaba prácticamente completo (Strous and Jetten, 2004). Sin embargo, en las últimas décadas descubrimientos como la oxidación anaerobia del amonio (anammox) (Strous *et al*., 1999a) mostraron que hay una enorme diversidad de procesos biológicos implicados en este ciclo aún sin descubrir (Figura 1). Con el hallazgo de las bacterias anammox, además de nuevas alternativas para la eliminación del nitrógeno en las plantas de tratamiento, el pensamiento de que la desnitrificación en los océanos era debida principalmente a las bacterias heterótrofas ha cambiado. Las estimaciones actuales sugieren que el proceso anammox puede ser el responsable del 30-50% de la producción de N_2 en los océanos, siendo este porcentaje mucho mayor en zonas oceánicas con bajos niveles de oxígeno (Kuypers *et al*., 2005).

El nitrógeno aparece en la naturaleza en diferentes estados de oxidación. Las principales transformaciones biológicas existentes entre estas diferentes formas en que se encuentra el nitrógeno son la fijación, amonificación, asimilación, nitrificación, desnitrificación y anammox, realizadas cada una de ellas por un tipo determinado de microorganismos. La relación DQO/N del agua residual condicionará cual de estos procesos biológicos es el más adecuado para llevar a cabo la eliminación de nitrógeno:

- DQO/N >20: Eliminación por asimilación por bacterias heterótrofas.
- 20>DQO/N>5: Eliminación por asimilación, nitrificación y desnitrificación.
- DQO/N>5: Eliminación por nitrificación parcial-desnitrificación o nitrificación parcial-anammox.

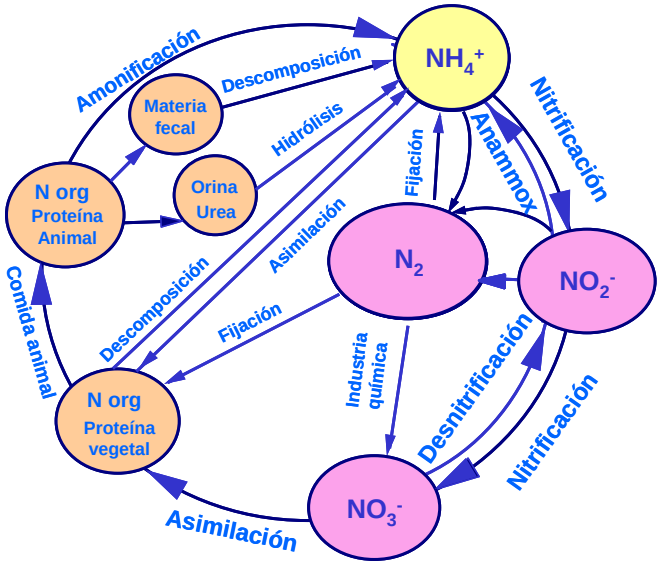


Figura 1. Ciclo del nitrógeno.

PROCESOS BIOLÓGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO

Nitrificación-desnitrificación

La eliminación del nitrógeno presente en las aguas residuales urbanas y en gran parte de las aguas industriales, se lleva a cabo tradicionalmente mediante la combinación de los procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación. La nitrificación es la oxidación a nitrato del amonio. Este proceso consta de dos etapas, la oxidación del nitrógeno amoniacal a nitrito y la oxidación de éste a nitrato (ecuaciones 1 y 2) y lo llevan a cabo bacterias autótrofas amonio y nitrito-oxidantes, respectivamente (Khin y Annachhatre, 2004).

$$NH_4^+ + 1{,}5\ O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2\ H^+ \quad [1]$$

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 \rightarrow NO_3^- \quad [2]$$

Durante la desnitrificación se reducen el nitrato y el nitrito formados a nitrógeno gas bajo condiciones anóxicas, consumiéndose materia orgánica (Ecuación 3). Este proceso lo llevan a cabo bacterias heterótrofas desnitrificantes.

$$8NO_3^- + 5CH_3COOH \rightarrow 8HCO_3^- + 6H_2O + 2CO_2 + 4N_2 \quad [3]$$

Dado que se necesitan condiciones aerobias y anóxicas para que ocurra la nitrificación y la desnitrificación, respectivamente, estos procesos deben ser separados en el espacio (en los sistemas continuos) o en el tiempo (en los sistemas discontinuos) (Figura 2).

Estos procesos se han aplicado con éxito para tratar la fracción líquida de purines obteniendo eficiencias de eliminación del 97 y 91% para el amonio y la DQO soluble, respectivamente, (Vanotti *et al*., 2007) pero presentan algunas desventajas relacionadas con los costes de operación: alto consumo de oxígeno, alta producción de lodo y no hay recuperación de energía en forma de biogás.

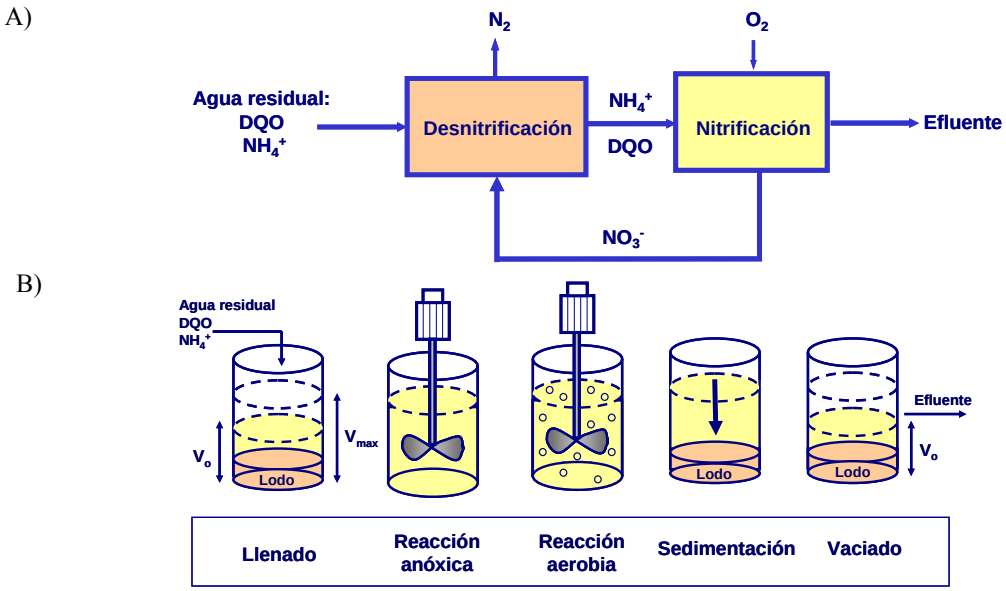


Figura 2.- Sistemas de nitrificación-desnitrificación: A) Proceso continuo; B) Proceso discontinuo.

Nitrificación parcial

La combinación de los procesos biológicos de nitrificación-desnitrificación para eliminar amonio es adecuada cuando se tratan aguas residuales con una composición caracterizada por una elevada relación DQO/N. Sin embargo, el coste de operación de esta alternativa aumenta cuando las aguas residuales tienen bajas relaciones DQO/N (p.e. efluentes de digestores anaerobios de purines). Para el tratamiento de estos efluentes primeramente se realizaría la nitrificación y luego la desnitrificación, siendo preciso añadir una fuente de materia orgánica externa (metanol, ácido acético, etc.) para completar este último proceso (Figura 3). En estos casos, la oxidación parcial a nitrito supondría un ahorro del 25% del oxígeno necesario durante la nitrificación, se necesitaría un 40% menos de materia orgánica durante la desnitrificación y, por otro lado, se produciría un 40% menos de lodo (Van Kempen *et al*., 2001) (Figura 4).

Para obtener la nitrificación parcial, el amonio tiene que ser convertido en nitrito por las bacterias oxidantes de amonio (BOA) mientras que se evitará que las bacterias oxidantes de nitrito (BON) lleven a cabo la conversión del nitrito formado a nitrato. Con este fin, primeramente, el sistema debe de ser operado bajo condiciones en las que las BOA crezcan más rápido que las BON. Y, después, se debe purgar biomasa del sistema a una velocidad de tal forma que la población con menor velocidad de crecimiento sea lavada pero la de mayor velocidad de crecimiento pueda desarrollarse. Esto se puede conseguir operando un sistema de mezcla completa sin retención de biomasa a temperaturas entre 25 y 40 ºC con un tiempo de residencia hidráulico de 1 d. Esta tecnología es conocida con el acrónimo de SHARON (Single reactor High Ammonia Removal Over Nitrite) y está siendo aplicada a nivel industrial para el tratamiento de las aguas de rechazo de los digestores anaerobios de lodos de EDARs (Hellinga *et al*., 1998; van Dongen *et al*., 2001).

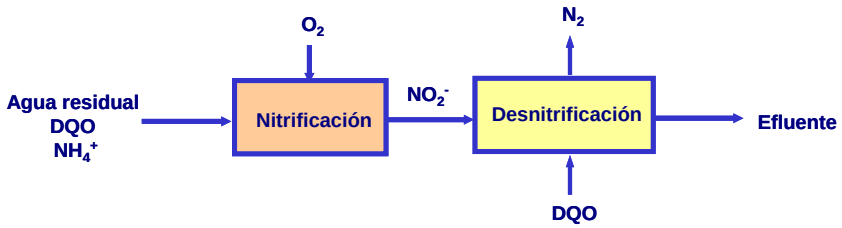


Figura 3. Proceso de nitrificación parcial-desnitrificación.

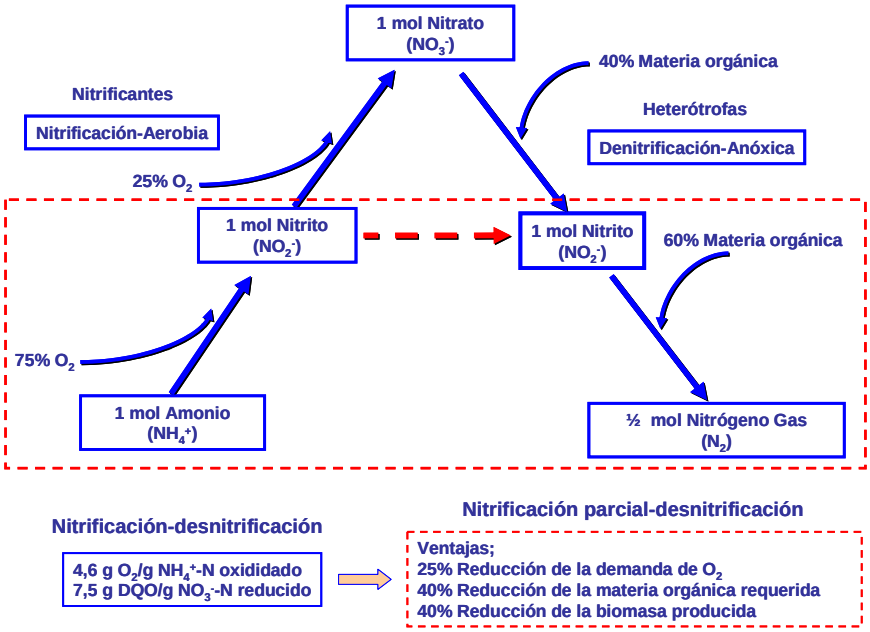


Figura 4. Esquema comparativo del proceso de nitrificación-desnitrificación convencional frente al de nitrificación parcial-desnitrificación.

Anceno *et al*. (2009) estudió la eficacia de eliminación de materia orgánica y nitrógeno contenido en los purines mediante dos configuraciones. La primera consistía en un reactor SBR en donde se llevaban a cabo los procesos de nitrificación-desnitrificación convencionales. En la segunda configuración parte del purín era alimentado a un reactor anaerobio y su efluente, junto con el purín restante, era tratado en un reactor SBR vía nitrificación parcial-desnitrificación. En ambas configuraciones se obtuvo una eliminación de la materia orgánica soluble del 85% para cargas de 1 kg DQO/L·d, mientras que las eficacias de eliminación de nitrógeno fueron del 70 y 62% para la primera y segunda configuración, respectivamente, operando a cargas de 0,15 g $N\text{-}NH_4^+$/L·d. La segunda configuración es más ventajosa ya que se obtiene un considerable ahorro en los costes de aireación y se recupera energía en forma de biogás en el reactor anaerobio.

Proceso anammox

El proceso anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation) fue descubierto hace aproximadamente una década en la Universidad Técnica de Delft (Holanda) durante la operación de una planta piloto desnitrificante, tratando aguas residuales de una industria de levaduras. Este proceso es llevado a cabo por un grupo de bacterias autótrofas capaz de oxidar el amonio a nitrógeno gas utilizando nitrito como aceptor de electrones, sin necesidad de aportar materia orgánica ni oxígeno (ecuación 4):

$$NH_4^+ + 1{,}3\ NO_2^- + 0{,}066\ HCO_3^- + 0{,}13\ H^+ \rightarrow N_2 + 0{,}26\ NO_3^- + 0{,}066\ CH_2O_{0,5}N_{0,15} + 2\ H_2O \quad [4]$$

Las bacterias que realizan el proceso anammox pertenecen al género Planctomycetes, siendo su temperatura y pH óptimos de 35 °C y 8.0, respectivamente. La productividad de estas bacterias es baja (Y= 0,038 g SSV/g N-NH_4^+) mientras que su tiempo de duplicación es alto (11 d). Esto tiene como implicación positiva una baja producción de lodos, lo que reduce los costes de operación. Sin embargo, la contrapartida será una larga puesta en marcha de los sistemas anammox por lo que se debe arrancar el proceso en reactores que tengan buena retención de biomasa. Otra característica de estos microorganismos es que su actividad se ve inhibida en presencia de oxígeno, nitrito, materia orgánica o antibióticos (Dapena-Mora *et al*., 2004; 2007).

Para poder aplicar el proceso anammox es necesario disponer de un efluente con concentraciones adecuadas de nitrito y amonio. El amonio está presente en las aguas residuales mientras que el nitrito no suele aparecer, por lo que es preciso oxidar previamente el 50% del amonio a nitrito. Durante la nitrificación parcial también se lleva a cabo la oxidación de la materia orgánica que pudiera estar presente en el agua residual, evitando su posible efecto negativo en la etapa anammox.

Cuando se necesita tratar aguas con alto contenido en amonio pero con baja concentración de materia orgánica, la combinación de la nitrificación parcial y el proceso anammox presenta las siguientes ventajas frente al proceso convencional de nitrificación-desnitrificación (Figura 5): 1) Ahorro de un 60% del oxígeno requerido; 2) No necesita fuente de materia orgánica; y 3) Genera sólo el 15% de lodos (Fux y Siegrist, 2004).

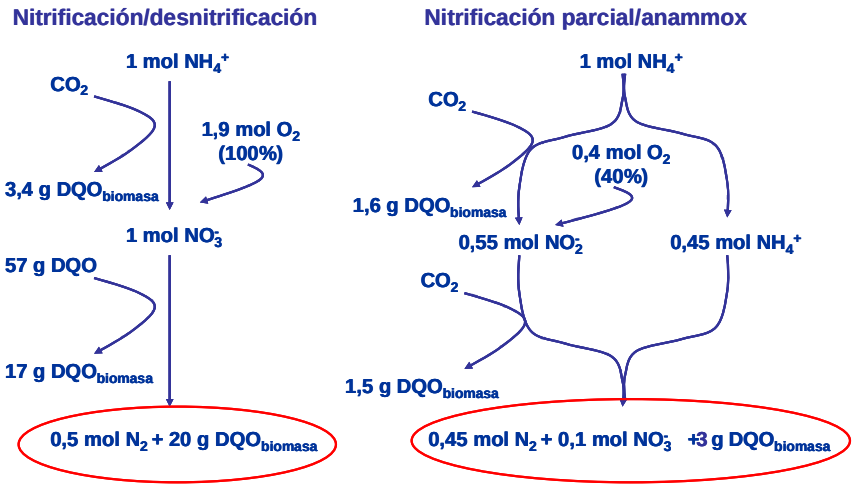


Figura 5. Comparación del proceso de nitrificación-desnitrificación con el proceso de nitrificación parcial-anammox durante el tratamiento de aguas residuales con baja DQO/N.

Proceso CANON

En condiciones limitadas de oxígeno (menos del 0,5% de saturación de aire) se podría obtener un cultivo mixto de bacterias oxidantes de amonio y anammox. Este cultivo convertiría directamente el amonio a nitrógeno gas con nitrito como intermediato (Figura 6). Las nitrificantes consumirían el oxígeno, generando nitrito y un ambiente anóxico para los microorganismos anammox. De esta forma se podría eliminar amonio de aguas residuales en un sólo reactor en condiciones autotróficas. Este proceso se ha denominado con varios acrónimos: OLAND (Oxygen-Limited Aerobic Nitrification and Denitrification) (Windey *et al*., 2005), deamonificación aerobia (Wett, 2006) y CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) (Sliekers *et al*., 2002; 2003). Los dos primeros nombres están basados en la idea original de que la desnitrificación era llevada a cabo por las propias bacterias oxidantes de amonio. Sin embargo, actualmente se ha demostrado que las bacterias anammox son las

responsables de la desnitrificación, por lo que el último acrónimo es el más adecuado para describir este proceso.

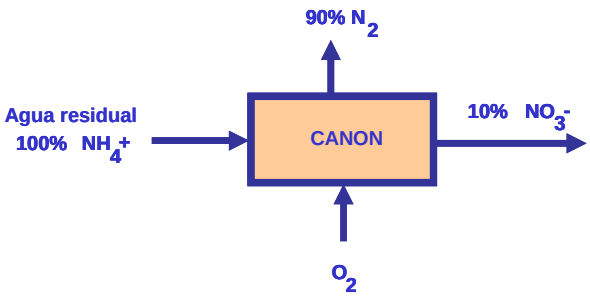


Figura 6. Esquema del proceso CANON.

Son posibles dos estrategias para poner en marcha un sistema CANON: 1) Inocular un reactor anammox con biomasa nitrificante y suministrar aire para mantener condiciones microaerobias o 2) operar un reactor nitrificante bajo condiciones limitantes de oxígeno para obtener la relación molar amonio/nitrito deseada en el sistema y luego inocular biomasa anammox (Pynaert *et al*., 2004; Gong *et al*., 2007). La segunda estrategia parece la más adecuada porque cuando se aplica la primera estrategia se observa un importante descenso de la actividad anammox (Sliekers *et al*., 2002; 2003; Liu *et al*., 2008). Además, con la segunda opción, sólo se necesita una pequeña cantidad de biomasa anammox para arrancar el proceso CANON.

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO ANAMMOX

pH

Strous (2000) estudió el efecto del pH sobre la actividad de la biomasa anammox, encontrando que ésta estaba activa en un intervalo de de pH de 6,7-8,3 y su óptimo era de 8. Egli *et al*. (2001) observaron actividad anammox incluso a valores de pH de 8,5-9,0. La diferencia encontrada en el intervalo de operación por ambos autores podría deberse al hecho de trabajar con géneros distintos: *Candidatus Brocadia Anammoxidans* en el caso de Strous (2000) y *Candidatus Kuenenia Stuttgartiensis* en el caso de Egli *et al*. (2001). Ahn *et al*. (2004) aplicaron con éxito un reactor anammox para tratar un efluente de un digestor anaerobio de purines a pesar de que su pH era de 9,3-9,5.

Efecto de la temperatura

Se han estimado las velocidades específicas de consumo de substrato para la biomasa anammox a diferentes temperaturas, observando que la temperatura óptima de operación era de 40 ± 3 ºC (Strous *et al*., 1999b). Entre 20 ºC y 37 ºC la dependencia entre la actividad específica y la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius, siendo la energía de activación de 70 kJ/mol. A temperaturas inferiores a 10ºC, la actividad anammox era nula (Figura 7).

Se ha intentado seleccionar poblaciones anammox en condiciones termofílicas (55 ºC) sin éxito, lo que implicaría que este proceso no podría aplicarse directamente como postratamiento en el caso de que la digestión del purín se llevara a cabo en estas condiciones (Toh *et al*., 2002). Por otra parte, trabajos recientes han mostrado que, si adapta lentamente la biomasa anammox a bajas temperaturas, es posible aplicar de forma estable este proceso a temperaturas en torno a 18- 20 ºC (Isaka *et al*., 2007; Dosta *et al*., 2008). La disminución de la capacidad de tratamiento respecto de la que se podría alcanzar operando a la temperatura óptima tendría que ser compensada con una mayor concentración de biomasa en el sistema. Este es el caso de los sistemas granulares. Con estos sistemas se ha logrado

alcanzar cargas de 1.1 g N/L·d a dichas temperaturas (Vázquez-Padín *et al*., 2009). Estos resultados abren alternativas a la eliminación de nitrógeno en el caso de que la digestión anaerobia se llevara a cabo en lagunas a temperatura ambiente. De hecho ya se ha detectado la presencia de microorganismos anammox tanto en lagunas en donde se ha observado la eliminación de nitrógeno (Dong y Sun, 2007) como en sistemas de lodos activos que trataban purines (Waki *et al*., 2010).

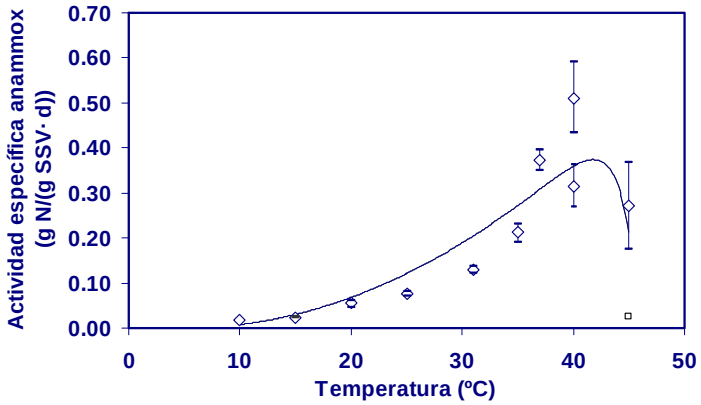


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la actividad específica anammox.

Efecto de la materia orgánica

Van de Graaf *et al*. (1996) estudiaron el efecto de la materia orgánica sobre el proceso anammox. Durante los ensayos discontinuos, estos autores encontraron que compuestos orgánicos como el acetato, propionato, glucosa, fructosa o lactosa no tenían efecto o incluso aumentaban la actividad anammox cuando se añadían en bajas concentraciones (1-5 mM). Estos resultados fueron similares a los encontrados por Dapena-Mora *et al*. (2007). Sin embargo, en los ensayos continuos, los compuestos orgánicos provocaban descensos de la actividad hasta el 28% dado que favorecen el crecimiento de bacterias desnitrificantes heterótrofas que compiten con las anammox.

Esto sugiere que se debe evitar la entrada continua de materia orgánica al reactor anammox. En este sentido la combinación de una etapa de nitrificación parcial y otra anammox sería más recomendable que el empleo del proceso CANON, ya que de esta forma la materia orgánica presente en el efluente del digestor anaerobio se oxidaría conjuntamente con el amonio en la primera etapa evitando su efecto sobre el proceso anammox. Dong y Tollner (2003) también observaron, mediante ensayos en discontinuo, que la eliminación de nitrógeno del efluente de un digestor anaerobio era llevada a cabo básicamente por bacterias desnitrificantes heterótrofas, sugiriendo que las bacterias anammox eran menos competitivas en presencia de materia orgánica. Tang *et al*. (2010) encontraron resultados similares, observando una pérdida importante de la actividad anammox cuando el sistema se alimentaba con un medio sintético cuyas relaciones DQO/N-NO_2^- eran mayores a 0,5. Estos resultados contrastan con los observados por Ahn *et al*. (2004). Estos autores trataron purín (18000- 25600 mg DQO/L y 2150 mg N-NH_4^+/L) en un reactor UASB. Para promover la eliminación de nitrógeno, inocularon el reactor con biomasa anammox y adicionaron nitrito (1800- 2500 mg N/L) a este purín, observando que el nitrógeno era eliminado en un 80% por el proceso anammox y sólo el 20% mediante desnitrificación heterótrofa. Esta resistencia de las bacterias anammox a la presencia de materia orgánica también fue encontrada por Güven *et al*. (2005).

Molinuevo *et al*. (2009) alimentaron un reactor anammox con una mezcla de purín previamente tratado mediante digestión anaerobia y agua sintética y observaron que la capacidad del sistema descendía un

80% cuando la concentración de materia orgánica del influente era de 142 mg DQO/L. En cambio este efecto no se observaba, incluso a concentraciones de entrada de 242 mg DQO/L, si el influente era tratado previamente con una unidad de nitrificación parcial. Esto se debe a que la materia orgánica a la salida de dicha unidad puede ser considerada como no biodegradable por lo que no va a poder ser usada por las bacterias desnitrificantes heterótrofas.

Aunque el sistema de nitrificación parcial puede ser empleado para eliminar la materia orgánica, hay que tener en cuenta que un exceso de materia orgánica en dicho sistema puede también causar la pérdida de su eficacia por la competencia entre las bacterias heterótrofas aerobias y las amonio oxidantes. Para mantener la estabilidad de la nitrificación es recomendable que la relación C/N a la entrada de la unidad aerobia se mantenga en valores inferiores a 0,3 (Mosquera-Corral *et al*., 2005).

Antibióticos

Debido al amplio empleo terapéutico de antibióticos en los distintos tipos de ganado, es esperable su presencia en los purines en concentraciones considerables (Huang *et al*., 2001). Existen varios trabajos acerca de los efectos de estos compuestos sobre la digestión anaerobia de purines (Massé *et al*., 2000; Chelliapan *et al*., 2006) y, en general, se ha encontrado que dichos efectos no son críticos para la eficacia del reactor. Fernández *et al*. (2009) evaluaron como afectaba la presencia de cloranfenicol y hidrocloruro de tetraciclina a la eficacia del proceso anammox a corto y largo plazo. Estos autores determinaron valores de IC50 para el hidrocloruro de tetraciclina y el cloranfenicol de 220 y 380 mg/L, respectivamente, durante los ensayos discontinuos. Durante los ensayos en continuo observaron que la eficacia del sistema anammox descendía notablemente en presencia de 50 mg/L de hidrocloruro de tetraciclina y 20 mg/L de cloranfenicol. Por lo que se recomienda operar el digestor anaerobio o el reactor de nitrificación parcial previos en condiciones tales que puedan degradar estos compuestos y, así, no lleguen a afectar a esta unidad (Chelliapan *et al*., 2006; Arikan *et al*., 2006; Campos *et al*., 2001).

Nitrito y amonio

El proceso anammox es inhibido por sus substratos, siendo el efecto inhibitorio del nitrito mayor que el del amonio. Dapena *et al*. (2007) estudiaron el efecto inhibitorio de estos compuestos en ensayos discontinuos, encontrando que las concentraciones que causaban un 50% de inhibición (IC50) eran 335 y 770 mg N/L para el nitrito y amonio, respectivamente. Cho *et al*. (2010) encontraron un valor de IC50 similar (400 mg N/L) para el nitrito usando también ensayos discontinuos.

Fernández *et al*. (2008) estudiaron los posibles efectos de estos compuestos en continuo, observando que el sistema anammox perdía totalmente su eficacia a concentraciones mayores de 200 y 500 mg N/L para el nitrito y amonio, respectivamente. Valores encontrados como inhibitorios para el nitrito en otros trabajos en continuo están en el intervalo de 70 a 100 mg N/L (Fux *et al*., 2004; Jung *et al*., 2007; Strous *et al*., 1999b). Por lo tanto se debería de evitar la entrada de sobrecargas al reactor y mantener un adecuado porcentaje de oxidación de amonio a nitrito con el fin de evitar la presencia de este compuesto en el sistema anammox.

Efecto de la potencia de agitación

Para mantener un nivel de mezcla adecuado en los sistemas anammox se pueden emplear agitadores mecánicos y la recirculación del propio biogás producido. En todo caso la potencia de agitación debe controlarse con el fin de evitar un efecto negativo sobre la actividad de la biomasa (Arrojo *et al*., 2006). Estos autores observaron que la biomasa anammox era muy resistente al estrés mecánico pero no era aconsejable aplicar una potencia de agitación mecánica superior a 0,09 kW/m^3 (Figura 8). Arrojo *et al.* (2008) encontraron también que la biomasa anammox era menos resistente a las fuerzas de estrés

causadas por una mezcla por flujo de gas (gas-lift). En este caso los autores aconsejaban no operar con potencias de agitación superiores a 0,02 kW/m^3.

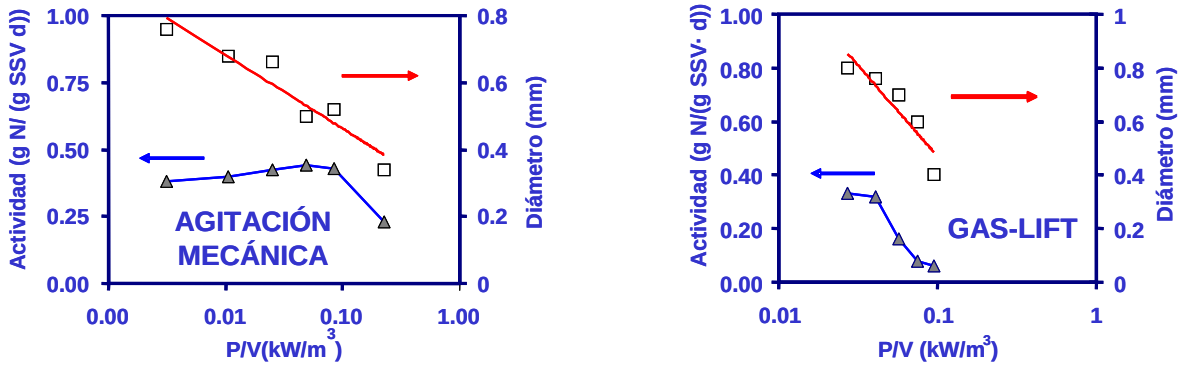


Figura 8. Efectos de la agitación mecánica y por flujo de aire sobre la actividad específica anammox.

APLICACIONES DEL PROCESO ANAMMOX

La posible aplicación del proceso anammox en el tratamiento de purines ha despertado grandes expectativas, centrándose los primeros trabajos realizados en esta línea en estudios en discontinuo (Dong y Tollner, 2003; Waki *et al*., 2007). Dichos trabajos han mostrado la factibilidad de aplicar este proceso para el tratamiento de purines pero hasta ahora son pocos los estudios en los que se ha evaluado la aplicación en continuo.

Yamamoto *et al*. (2008) usaron un sistema de nitrificación parcial-anammox para llevar a cabo el tratamiento del efluente de un digestor anaerobio de purines. Para asegurar una correcta operación en el reactor nitrificante, separaron previamente los sólidos en suspensión contenidos en el efluente y realizaron una dilución de forma que la concentración de amonio de entrada era de 1000- 1200 mg N-NH_4^+/L. Dicho sistema operó de forma estable durante 150 días a velocidades de carga nitrogenada de 1 g N/L·d, obteniendo una oxidación parcial a nitrito del 60% y también un 44% de degradación de la materia orgánica a la entrada. Al efluente de este reactor se le añadió coagulante con el fin de evitar la entrada de sólidos al reactor anammox y también se diluyó hasta obtener una corriente que contenía en torno a 200 mg N/L. Estos autores habían alimentado previamente el reactor anammox con un medio sintético alcanzando cargas de 1 g N/L·d pero cuando este sistema se alimentó con el efluente del reactor nitrificante observaron un efecto inhibitorio que causó que la capacidad máxima del sistema disminuyese a 0.22 g N/L·d. Este descenso de la actividad anammox fue achacado a la presencia de coagulantes. Hwang *et al*. (2005; 2006) realizaron el tratamiento de un efluente de características similares con un sistema SHARON-anammox (Figura 9). En este caso la separación de sólidos se llevó a cabo mediante decantadores. La carga y la eficacia alcanzada por el reactor SHARON fueron similares a las del trabajo de Yamamoto *et al*. (2008) pero, en este caso, el reactor anammox logró tratar cargas de 0.72 g N/L·d. La eficacia global de eliminación de nitrógeno obtenida por estos autores fue del 66.7%.

Karakashev *et al*. (2008) estudiaron diversas tecnologías para llevar a cabo el tratamiento de purines proponiendo como más adecuado el siguiente tren de tratamiento: digestor anaerobio termófilo (55 ºC), decantación, reactor UASB para llevar a cabo la post-digestión (55 ºC), oxidación parcial (35 ºC) y sistema anammox (35 ºC) (Figura 10). Con este tratamiento se lograban alcanzar eficacias de eliminación de materia orgánica, nitrógeno y fósforo del 96%, 88% y 81%, respectivamente. Este

sistema es muy prometedor pero hasta ahora sólo se han llevado a cabo experimentos con purín diluido (1:3) con el sistema anammox.

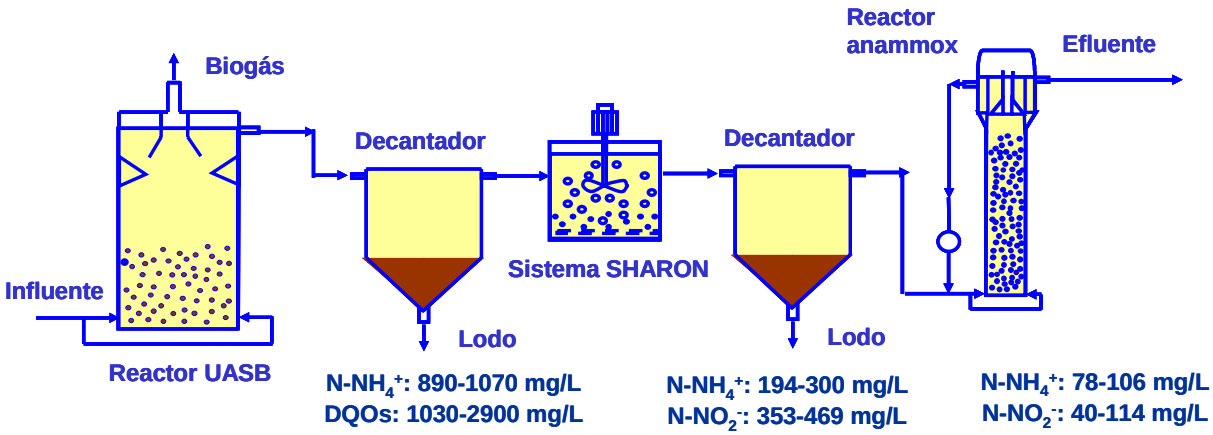


Figura 9. Aplicación del proceso de nitrificación parcial-anammox al tratamiento de purines

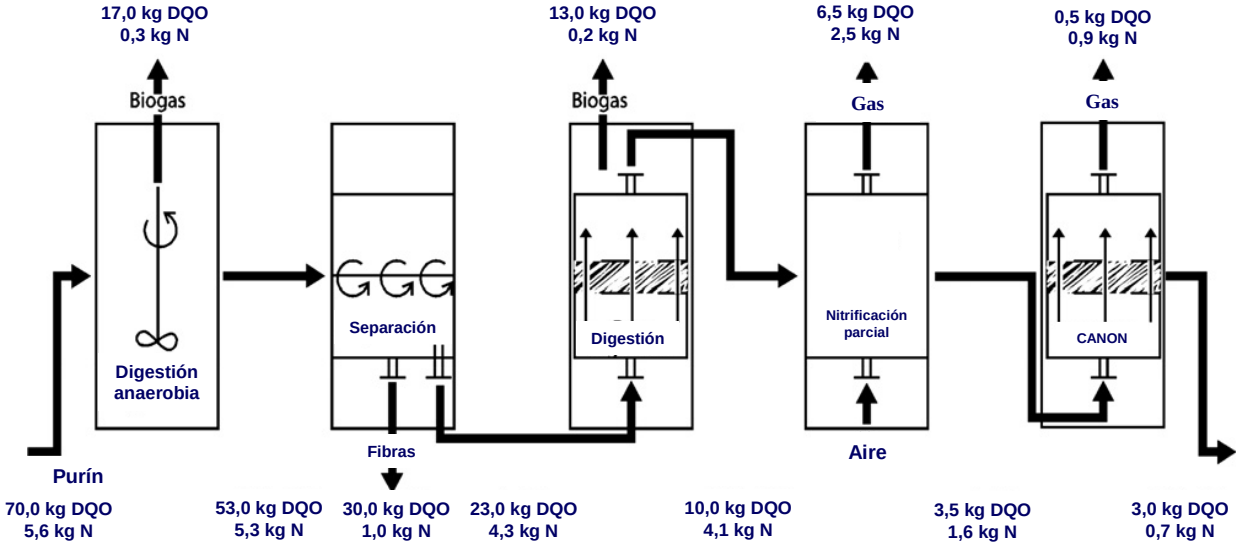


Figura 10. Concepto PIGMAN para el tratamiento de purines.

Figueroa *et al*. (2010) propusieron la combinación de un sistema granular aerobio y un sistema CANON para tratar la fracción líquida del purín (diluido 1:6) a temperatura ambiente (Figura 11). El sistema granular aerobio era empleado para eliminar la materia orgánica, obteniendo eficacias del 85% cuando se operó a una carga de 7,5 kg DQO/L·d. Para promover la formación de la biomasa granular, este sistema trabaja en ciclos en los que se tiene que garantizar la total eliminación de la materia orgánica biodegradable. Con esto se puede garantizar la ausencia de materia orgánica en el sistema CANON, evitando posibles efectos negativos sobre la nitrificación parcial y el proceso anammox. El proceso CANON opera en condiciones limitadas de oxígeno lo que evita la posterior oxidación del nitrito formado por las BAO a nitrato y, por otra parte, permite el adecuado desarrollo de la biomasa anammox. En este trabajo para conseguir los niveles de oxígeno adecuados (0,3 mg O_2/L) se usó un

sistema de pulsación de aire con lo que también se optimizaban los costes derivados de la aireación (Figura 12). El sistema CANON fue capaz de eliminar 0,4 g $N\text{-}NH_4^+$/L·d con concentraciones de entrada de amonio de 300 mg $N\text{-}NH_4^+$/L.

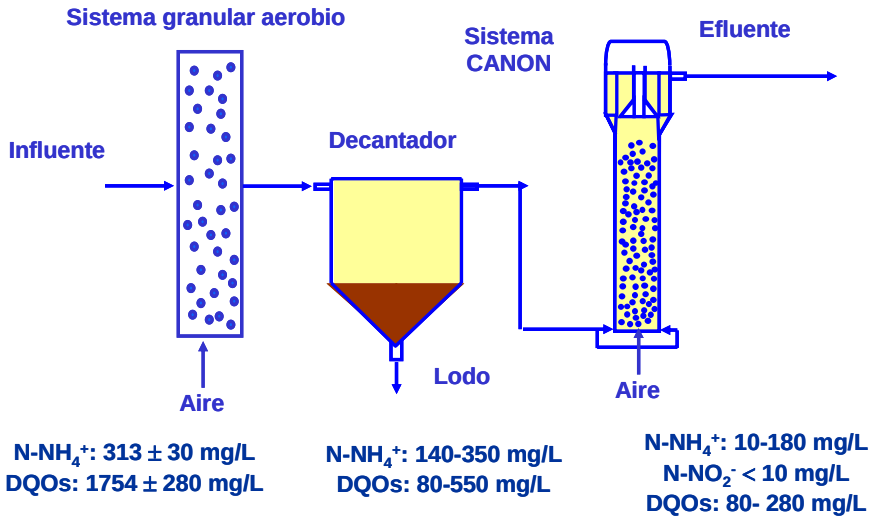


Figura 11. Tratamiento de purines mediante la combinación de un sistema granular aerobio y un sistema CANON.

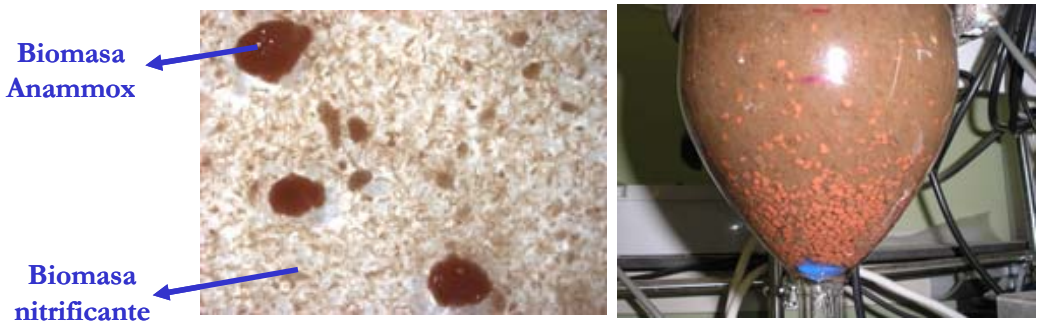


Figura 12. Detalle del sistema CANON

PERSPECTIVAS DEL PROCESO ANAMMOX

El proceso anammox se podría considerar la etapa limitante para llevar a cabo la eliminación autótrofa de nitrógeno de purines debido al lento crecimiento de las bacterias que llevan cabo este proceso y a que se ve afectado negativamente por la presencia de compuestos que pueden estar presentes habitualmente en los purines (materia orgánica, nitrito, antibióticos, etc.).

El lento crecimiento de la biomasa anammox ha causado que sea difícil conseguir altas cantidades de esta biomasa para llevar a cabo el arranque de unidades a escala industrial. De hecho, en la actualidad sólo se encuentran en operación cuatro plantas anammox a escala industrial (Abma *et al.*, 2007), tres de las cuales se sitúan en los Países Bajos y la cuarta en Japón (Tabla 1). Las cuatro han alcanzado la capacidad deseada tratando aguas de diferentes procedencias, lo que indicaría la amplia aplicabilidad del proceso. Es importante señalar también que los tiempos de puesta en marcha se han ido acortando significativamente a medida que ha ido aumentando la experiencia con el proceso así como la disponibilidad de inóculo, pasando de los más de tres años necesarios para poner en marcha la primera planta (con un volumen de 72 m^3) a sólo 2 meses para la más reciente (Van der Star *et al.*, 2007).

Además de estas plantas, bajo la denominación de deamonificación (DEMON) existen también otras dos plantas a escala industrial en Austria (500 m^3, 300 kgN/d) y Suiza (400 m^3, 250 kgN/d) tratando el sobrenadante de digestores de lodos (Wett, 2006; 2007). La duración de puesta en marcha de la planta situada en Austria fue de 2,5 años mientras que la ubicada en Suiza, que fue inoculada con lodo de la primera, tardó sólo 50 días en alcanzar su carga de diseño.

Tabla 1. Plantas anammox a escala industrial (Abma *et al.*, 2007).

Proyecto	Aplicación	Capacidad de diseño (kg N/d)	Capacidad alcanzada (kg N/d)	Período de puesta en marcha
Waterboard Hollandse Delta, Países Bajos (2 unidades)	Municipal (agua de rechazo)	490	750	3,5 años
IWL, Países Bajos (2 unidades)	Curtido	325	150[1]	1 año
Waterstromen, Países Bajos (1 unidad)	Procesado de patatas	1200	700[1]	6 meses
Mie prefecture, Japón (2 unidades)	Semiconductores	220	220	2 meses

[1] *No se pudo alcanzar la capacidad de diseño por no haber más nitrógeno disponible.*

Los trabajos llevados a cabo con purines han demostrado que el proceso anammox puede ser aplicado a estos efluentes pero es necesario combinarlo con otros tratamientos previos para mantener su estabilidad. En el caso de que se use un tratamiento anaerobio es preferible utilizar un sistema de dos unidades para llevar a cabo los procesos de nitrificación parcial-anammox debido a que de esta forma se eliminaría la materia orgánica procedente del efluente del digestor anaerobio en la etapa nitrificante. Si la materia orgánica se degrada en una unidad aerobia, se podría aplicar el proceso CANON para llevar a cabo la eliminación de nitrógeno.

Dado que el nitrito ejerce un efecto inhibitorio sobre la actividad anammox, se deberá controlar la concentración de este compuesto. Cuando se usa un sistema de dos etapas, la concentración de nitrito podrá regularse variando el tiempo de residencia hidráulico del reactor nitrificante. Si se emplea un sistema de una sola unidad, la generación de nitrito se controlará mediante el nivel de oxígeno en el reactor.

En cuanto al efecto de los antibióticos, debería evitarse la entrada de estos compuestos en los reactores en los que llevara a cabo el proceso anammox mediante su degradación previa en unidades aerobias.

CONCLUSIONES

El uso del proceso anammox para eliminación de nitrógeno en purines permitiría un importante ahorro de costes de operación dado que se puede independizar la eliminación de materia orgánica y nitrógeno. La materia orgánica se podría eliminar totalmente mediante digestión anaerobia generando biogás mientras que para eliminar el nitrógeno sería necesario oxidar solo el 50% del amonio a nitrito.

La aplicación del proceso anammox ha estado limitada por la dificultad de disponer de la cantidad de biomasa suficiente para poner en marcha los reactores anammox. Dado que actualmente hay varias plantas operando a escala industrial, la disponibilidad de inóculo es mayor, lo que facilitará la expansión de esta tecnología.

La depuración de purines mediante el proceso anammox se ha aplicado satisfactoriamente a nivel laboratorio pero es necesario un mayor conocimiento en este campo con el fin de establecer las condiciones de operación idóneas del proceso.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el MEC a través de los proyectos: TOGRANSYS CTQ2008-06792-C02-01/PPQ y NOVEDAR_Consolider CSD2007-00055.

REFERENCIAS

Abma, W., Schultz, C., Mulder, J.M., van Loosdrecht, M., van der Star, W., Strous, M., Tokutomi, T. (2007). The advance of Anammox. *Water 21,* Feb: 36-37.

Ahn, Y.H., Hwang, I.S., Min, K.S. (2004). ANAMMOX and partial denitritation in anaerobic nitrogen removal from piggery waste. *Water Science and Technology,* 49(5-6): 145-153.

Anceno, A.J., Rouseau, P., Béline, F., Shipin, O.V., Dabert, P. (2009). Evolution of N-converting bacteria during the start-up of anaerobic digestion coupled biological nitrogen removal pilot-scale bioreactors treating high-strength animal waste slurry. *Bioresource Technology,* 100: 3678-3687.

Arikan, O.A., Sikora, L.J., Mulbry, W., Khan, S.U., Rice, C., Foster, G.D. (2006). The fate and effect of oxytetracycline during the anaerobic digestion of manure from therapeutically treated calves. *Process Biochemistry,* 41: 1637-1643.

Arrojo, B., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R. (2006). Effects of mechanical stress on Anammox granules in a sequencing batch reactor (SBR). *Journal of Biotechnology,* 123: 453-463.

Arrojo, B., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A. Campos, J.L., Méndez, R. (2008). Influence of gas flow-induced shear stress on the operation of the Anammox process in a SBR. *Chemosphere,* 72: 1687-1693.

Campos, J.L., Garrido, J.M., Méndez, R., Lema, J.M. (2001). Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. *Applied Biochemistry and Biotechnology,* 95: 1-10.

Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P.J. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Research,* 40: 507-516.

Cho, S., Takahashi, Y., Fujii, N., Yamada, Y., Satoh, H., Okabe, S. (2010). Nitrogen removal performance and microbial community analysis of an anaerobic up-flow granular bed anammox reactor. *Chemosphere,* 78: 1129-1135.

Dapena-Mora, A., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Jetten, M.S.M., Méndez, R. (2004). Stability of the Anammox process in a gas-lift reactor and a SBR. *Journal of Biotechnology,* 110: 159-170.

Dapena-Mora, A., Fernández, I., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Méndez, R., Jetten, M.S.M. (2007). Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme and Microbial Technology,* 40: 859-865.

Dong, X., Tollner, E.W. (2003). Evaluation of Anammox and denitrification during anaerobic digestion of poultry manure. *Bioresource Technology,* 86: 139-145.

Dong, Z., Sun, T. (2007). A potential new process for improving nitrogen removal in constructed wetlands—Promoting coexistence of partial-nitrification and ANAMMOX. *Ecological engineering,* 31: 69-78.

Dosta, J., Fernández, I., Vázquez-Padín, J.R., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Mata, J., Méndez, R. (2008). Short- and long-term effects of temperature on the Anammox process. *Journal of Hazardous Materials,* 154: 688-693.

Egli, K., Franger, U., Álvarez, P.J.J., Siegrist, H., Vandermeer, J.R., Zehnder, A.J.B. (2001). Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contractor treating ammonium-rich leachate. *Archives of Microbiology,* 175: 198-207.

Fernández, I., Dosta, J., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A. and Méndez, R. (2008). Short- and long-term effects of ammonia and nitrite on the Anammox process. Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, Palma de Mallorca, 21-25 Septiembre.

Fernández, I., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R. (2009). Operation of an Anammox SBR in the presence of two broad-spectrum antibiotics. *Process Biochemistry,* 44: 494-498.

Figueroa, M., Val del Río, A., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Méndez, R. (2010). Treatment of high loaded swine slurry in an aerobic granular reactor. IWA conference on Sustainable Solutions for Small Water and Wastewater Treatment Systems (S2Small 2010), Girona, 19-22 Abril.

Fux, C., Siegrist, H. (2004). Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/anammox: environmental and economical considerations. *Water Science and Technology,* 50(10): 19-26.

Gong, Z., Yang, F.L., Liu, S.T., Bao, H., Hu, S.W., Furukawa, K.J. (2007). Feasibility of a membrane aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox. *Chemosphere,* 69: 776-784.

Güven, D., Dapena, A., Kartal, B., Schmid, M., Maas, B., Méndez, R., Op den Camp, H.J.M., Jetten, M.S.M., Strous, M., Schmid, I. (2005). Propionate Oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology,* 71: 1066-1071.

Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., Van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1998). The Sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology,* 37(9): 135-142.

Huang, C.-H., Renew, J.E., Pinkston, K., Sedlak, D.L. (2001). Occurrence and Fate of Antibiotic Compounds in Municipal Wastewater and Animal Waste. 74th Water Environment Federation Annual Conference & Exposition (WEFTEC), Atlanta, GA, 13-17 Octubre.

Hwang, I.S., Min, K.S., Choi, E., Yun, Z. (2005). Nitrogen removal from piggery waste using the combined SHARON and ANAMMOX process. *Water Science and Technology,* 52(10/11): 487-494.

Hwang, I.S., Min, K.S., Choi, E., Yun, Z. (2006). Resource recovery and nitrogen removal from piggery waste using the combined anaerobic processes. *Water Science and Technology,* 54(8): 229-236.

Isaka, K., Sumino, T., Tsuneda, S. (2007). High nitrogen removal performance at moderately low temperature utilizing anaerobic ammonium oxidation reactions. *Journal of Bioscience and Bioengineering,* 103(5): 486-490.

Karakashev, D., Schmidt, J.E., Angelidaki, I. (2008). Innovative process scheme for removal of organic matter, phosphorus and nitrogen from pig manure. *Water Research,* 42(15): 4083-4090.

Khin, T., Annachhatre, P. (2004). Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances,* 22: 519-532.

Kuypers, M.M.M., Lavik, G., Woebken, D., Schmid, M., Fuchs, B.M., Amann, R., Jorgensen, B.B., Jetten, M.S.M. (2005). Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* 102: 6478-6483.

Jung, J.Y., Kang, S.H., Chung, Y.C., Ahn, D.H. (2007). Factors affecting the activity of anammox bacteria during start up in the continuous culture reactor. *Water Science and Technology,* 55(1/2): 459-468.

Liu, S., Yang, F., Gong, Z., Su, Z. (2008). Assessment of the positive effect of salinity on the nitrogen removal performance and microbial composition during the start-up of CANON process. *Applied Microbiology and Biotechnology,* 80: 339-348.

Massé, D.I., Lu, D., Masse, L., Droste, R.L. (2000). Effect of antibiotics on psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology,* 75: 205–211.

Molinuevo, B., García, M.C., Karakashev, D., Angelidaki, I. (2009). Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: Effect of organic matter content on process performance. *Bioresource Technology,* 100(7): 2171-2175.

Mosquera-Corral, A., González, F., Campos, J.L., Méndez, R. (2005). Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochemistry,* 40: 3109-3118.

Pynaert, K., Smets, B.F., Beheydt, D., Verstraete, W. (2004). Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition. *Environmental Science and Technology,* 38: 1228-1235.

Sliekers, O., Derwort, N., Campos-Gomez, J.L., Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. (2002). Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in a single reactor. *Water Research,* 36: 2475-2482.

Sliekers, A.O., Tirad, K.A., Abma, W., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. (2003). CANON and Anammox in a gas-lift reactor. *FEMS Microbiology Letters,* 218: 339-344.

Strous, M., Fuerst, J.A., Kramer, E.H.M., Logemann, S., Muyzer, G., Pas-Schoonen, K.T., Webb, R., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. (1999a). Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature,* 400: 446-449.

Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. (1999b). Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology,* 65: 3248-3250.

Strous, M. (2000). Microbiology of anaerobic ammonium oxidation. PhD Thesis, Technical University of Delft, Holanda.

Strous, M., Jetten, M.S.M. (2004). Anaerobic oxidation of methane and ammonium. *Annual Review of Microbiology,* 58: 99-117.

Tang, C.J, Zheng, P., Wang, C.H, Mahmood, Q. (2010). Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor. *Bioresource Technology,* 101: 1762-1768.

Toh, S.K, Webb, R.I., Ashbolt, N.J. (2002). Enrichment of autotrophic anaerobic ammoniumoxidizing consortia from various wastewaters. *Microbial Ecology,* 43: 154-167.

Van de Graaf, A.A., de Bruijn, P., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M., Kuenen, J.G. (1996). Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology (UK),* 142: 2187-2196.

Van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M. (2007). Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Research,* 41: 4149-4163.

Van Dongen, U., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M. (2001). The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Science and Technology,* 44(1): 153-160.

Van Kempen, R., Mulder, J.W., Uijterlinde, C.A., van Loosdrecht, M.C.M. (2001). Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science and Technology,* 44(1): 145-152.

Vanotti, M.B., Szogi, A.A., Hunt, P.G., Millner, P.D., Humenik, F.J. (2007). Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine lagoons in the USA. *Bioresource Technology,* 98(17): 3184-3194.

Vázquez-Padín, J.R., Fernández, I., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R. (2009). Applications of Anammox based processes to treat anaerobic digester supernatant at room temperature. *Bioresource Technology,* 100: 2988-2994.

Waki, M., Tokutomi, T., Yokohama, H., Tanaka, Y. (2007). Nitrogen removal from animal waste treatment water by anammox enrichment. *Bioresource Technology,* 98: 2775-2780.

Waki, M., Yasuda, T., Suzuki, K., Sakai, T., Suzuki, N., Matsuba, K., Yokohama, H., Ogino, A., Tanaka, Y., Ueda, S., Yamagishi, T., Suwa, Y., Suzuki, R., Takeuchi, M. (2010). Rate determination and distribution of anammox activity in activated sludge treating swine wastewater. *Bioresource Technology,* 101: 2685-2690.

Wett, B. (2006). Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water. *Water Science and Technology,* 53(12): 121-128.

Wett, B. (2007). Development and implementation of a robust deammonification process. *Water Science and Technology,* 56(7): 81-88.

Windey, K., de Bo I., Verstraete, W. (2005). Oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater. *Water Research.* 39: 4512-4520.

Yamamoto, T., Takaki, K., Koyama, T., Furukawa, K. (2008). Long-term stability of partial nitritation of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox. *Bioresource Technology,* 99: 6419-6425.

Evolución de las características de las fracciones sólida y líquida del estiércol de vacuno lechero en un estercolero.

N. Muñoz[1], B., Gómez[1], C. Rico[2], J.L. Rico, [1], I. Tejero[2]

[1] Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria. Los Castros s/n. 39005 Santander.
[2] Dpto. Ciencias y Técnicas del Agua y Medio Ambiente. Universidad de Cantabria. Los Castros s/n. 39005 Santander.

[*]Autor de contacto: ricoj@unican.es

Resumen
Estiércol de vacuno lechero (EE) fue almacenado durante un periodo de tiempo previamente fijado y posteriormente tamizado, obteniendo una fracción sólida tamizada (FST) y otra liquida (FLT), siendo esta tratada mediante un proceso de coagulación-floculación y posterior centrifugación, obteniendo una nueva fracción sólida tamizada floculada y centrifugada (FSTFC) y otra líquida (FLTFC). Las muestras fueron sometidas al proceso de separación recién recogidas y a los 1.5, 3 y 4.5 meses de almacenamiento. Para las cuatro muestras sometidas a pretratamiento la masa de la fracción sólida final (FSF = FST + FSTFC), alcanzó hasta el 39% de la masa final del estiércol pretratado habiendo sido transferidas a la FSF el 88%, 91%, 74% y 99% de materia seca (ST), materia volátil, nitrógeno orgánico total y fósforo total, respectivamente. Con el tiempo de almacenamiento aumentó el porcentaje transferido a la FSF de todos los componentes. En cada uno de los cuatro procesos de separación, las muestras de todas las fracciones separadas y del EE fueron digeridas anaeróbicamente a 35, 50 y 55ºC. Las temperaturas óptimas de digestión fueron 55ºC para la FST; 50ºC para EE y FSTFC; 35ºC para FLT y FLTFC. La digestión por separado de FLTFC a 35ºC y la FSF a 50ºC permite obtener mayor producción de metano por kg de EE. Con el tiempo de almacenamiento disminuye la producción de metano de cada una de las fracciones separadas por kg EE, excepto para la FLTFC.

Palabras clave
Biogás; digestión anaerobia; estiércol de vacuno lechero; poliacrilamida; separación sólido-líquido.

INTRODUCCIÓN

La industria ganadera es la principal emisora de gases de efecto invernadero dentro del sector primario en Europa, principalmente en forma de CH_4 y N_2O. Las emisiones procedentes de este sector en Europa supusieron aproximadamente el 7% de las emisiones totales en Europa de gases de efecto invernadero (Gugele *et al.*, 2002). La tecnología de digestión anaerobia reduce la contaminación y además constituye una fuente de energía renovable. En la actualidad, las pequeñas instalaciones unitarias de digestión anaerobia en los países en vías de desarrollo representan los casos más comunes (Batzias *et al.*, 2005). En varios países africanos los sistemas de producción de biogás se encuentran dispersos en la mayoría de las regiones, en los cuales se utilizan principalmente los estercoleros como sistemas de digestión anaerobia (Akinbami *et al.*, 2001).

La digestión anaerobia del estiércol reduce los olores asociados al manejo del estiércol y permite recuperar los nutrientes contenidos en el estiércol, lo cual junto a los beneficios económicos por la venta de electricidad ha vuelto a impulsar el interés en esta tecnología (Chynoweth *et al.*, 2001). El éxito de las plantas centralizadas de digestión anaerobia, principalmente en Dinamarca y Alemania, constituyen claros ejemplos (Maeng *et al.*, 1999).

A pesar de las evidentes ventajas medioambientales asociadas a la digestión anaerobia del estiércol, Albertson *et al.* (2006) sostienen que todavía no se han alcanzado todos los beneficios de esta tecnología debido a los costes asociados al proceso. Por esta razón, estos autores proponen el uso de reactores anaerobios de bajo coste para el aprovechamiento del biogás empleando mezclas de estiércol con otros residuos orgánicos.

La separación del estiércol en fracciones las fracciones sólida y líquida es un proceso adecuado de pretratamiento que permite obtener una fracción sólida más manejable y rica en nutrientes y una fracción líquida más fácilmente tratable mediante digestión anaerobia. Powers *et al.* (1995) encontraron que en el estiércol de vacuno lechero el 60% de ST, el 86% del NKT y el 94% del Fósforo total (TP) se encontraba en partículas que pasaban a través de un tamiz de 0,5 mm.

El objetivo del presente trabajo fue determinar la evolución en la distribución de los componentes y producción metanogénica del estiércol y las diversas fracciones separadas mediante procesos físico-químicos con el tiempo de almacenamiento para conocer el momento adecuado para seleccionar el momento y la tecnología a emplear en la separación de las fracciones sólida (SF) y líquida (LF).

MATERIALES Y MÉTODOS

Almacenamiento de estiércol: Ensayos de laboratorio.

El estiércol (EE) fue recogido, a finales de enero, del establo con 230 vacas en producción lechera en una granja con un total de 500 vacas situada en Loredo (Cantabria). Cuatro muestras de 20 kg del EE fueron introducidas en cuatro bidones de 25 litros, intentando que las muestras fuesen similares en su composición. El estiércol de uno de los bidones fue caracterizado de inmediato (0M) y los otros tres bidones se guardaron abiertos a temperatura ambiente para caracterizarse cada 45 días (1,5M, 3M, 4,5M).Las muestras estuvieron expuestas a los cambios de temperatura, siendo las temperaturas máxima y mínima de 25 y 5ºC, respectivamente durante todo el periodo de almacenamiento.

Los días 0, 45, 90 y 135, se procedió a separar las diferentes fracciones sólidas y líquidas del estiércol de cada uno de los bidones (0M, 1,5M, 3M y 4,5M). La primera operación de separación se realizó con un tamiz estático horizontal a escala laboratorio, con una malla de 0,8 mm, del cual se obtuvieron la fracción sólida tamizada (FST) y la fracción líquida tamizada (FLT). La FLT fue separada, mediante coagulación-floculación, empleando dosis del 2% de los ST de $FeCl_3$ y *Fennopol K504* a partir de disoluciones de 50 y 1,0 g/l, respectivamente. Los reactivos fueron añadidos al estiércol empleando dos vasos de precipitado de 1000 ml, utilizando el método *pouring*. Cuando se observaba que los flóculos estaban formados se dejaba reposar la mezcla durante 5 minutos para proceder a la centrifugación y obtener las fracciones sólida y líquida floculadas y centrifugadas (FLTFC y FSTFC). Para cada uno de los tiempos de almacenamiento en el estercolero se determinó la composición en ST, SV, NKT, P_{total}, ácidos grasos volátiles (AGV) y su distribución en cada una de las fracciones obtenidas.

Se ensayó para cada una de estas fracciones separadas su productividad metanogénica en discontinuo a las temperaturas de 35, 50 y 55ºC. La determinación de la productividad metanogénica se realizó por duplicado, introduciendo entre 100-800 g de cada una de las muestras, dependiendo de la previsión de producción de biogás, en matraces de vidrio, de 250, 500 o 1000 ml, cuyo tapón estaba conectado a un gasómetro tipo frasco Mariotte, relleno con una solución ácida saturada de CO_2. Al inicio del ensayo se eliminó el aire, mediante vacío, y se pasó biogás. Todas las medidas vienen expresadas para una temperatura de 20ºC y una presión estándar de 760 mm Hg. En todos los matraces se añadieron 50 g de biomasa anaerobia estabilizada y aclimatada a la temperatura de operación. Al término del ensayo de producción metanogénica para la muestra 0M, se separaron mediante centrifugación las fracciones

líquida y sólida, de esta última se tomaron los 50 g de biomasa para el ensayo de producción metanogénica de la muestra 1.5M, y así para las sucesivas muestras. Se utilizaron blancos para cada una de las temperaturas y no se empleo agitación. Los matraces se introdujeron en baños termostatizados a 35, 50 y 55ºC.

Métodos Analíticos.
La concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) se determinó mediante cromatografía de gases utilizando una columna de acero inoxidable e interior de vidrio de 2m × 1/8" relleno con AT 1000 sobre (Chromosorb W.A.W 80/100), en un equipo HP 6890 P con detector de ionización a la llama (FID) y nitrógeno como gas portador. Para determinar la composición del biogás se utilizó una columna T 2m Poropak, en un equipo HP 6890 GC con un detector TCD con Helio como gas portador. Todos los demás análisis se llevaron a cabo según APHA (1995).

Cálculos
Para la determinación del porcentaje de masa o componentes presentes en la FST obtenidas por tamizado del EE, el cálculo fue a partir del contenido en sólidos del EE. Para las fracciones obtenidas mediante floculación-centrifugación y la global, el cálculo del porcentaje se realizo en base a las masas y composición de las fracciones obtenidas.

$$\%X_{FSTFC} = \frac{M_{FSTFC} X_{FSTFC}}{M_{FST} X_{FST} + M_{FSTFC} X_{FSTFC} + M_{FLTFC} X_{FLTFC}}$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Composición química del EE, fracciones sólida y líquida; evolución con el tiempo.
Al tratarse de depósitos de almacenamiento tamaño laboratorio, los bidones pudieron ser bien homogeneizados y las muestras respondieron a composición prácticamente constante, excepto para la muestra 4.5M en la que la concentración SV y AGV había disminuido indicando que la metanización había comenzado.

La Tabla 1 muestra los resultados del proceso de separación, la distribución de masas y la concentración de ST, SV, NKT y P_{total} de cada una de las fracciones obtenidas a partir de 1 kg de estiércol en los cuatro ensayos realizados. Hay que tener en cuenta que en la primera de las fracciones, la de mayor tamaño, el contenido en ST pasó de 10-12% del EE a valores entre 16-19%, lo que significa que tenía todavía un importante contenido de humedad y puede falsear los resultados en cuanto a la distribución por tamaño de partícula de la Tabla 2. Si el tamizado se hubiese hecho en un tamiz tipo "screw press" la masa de la FST habría sido un 20% de la del EE con un 25% de ST. Lo mismo se puede decir para la fracción intermedia con un contenido en ST entre 11.5-9.5%.

Como puede observarse en la Tabla 1, a partir de 1000 g de muestra inicial de EE, el porcentaje de distribución de masas en el tamizado para la FLT estuvo comprendido entre el 64-70%. En la operación de tamizado el contenido en ST aumentó en la FST respecto al EE entre el 1,3 y 1,6 y el contenido en SV entre 1,4 y 1,7. Este mayor incremento en la relación para los SV respecto al de ST, indica que en la FST se retiene un mayor porcentaje de SV y por lo tanto, la otra fracción separada (FLT) está mineralizada. El aumento en la concentración fue menor que el valor obtenido partiendo de un EE con 55 g ST/kg, referido por Møller *et al.* (2002), Valores similares fueron obtenidos cuando se operó con un equipo *screw press* a escala industrial con EE tomado del estercolero de la granja.

El proceso de coagulación-floculación tuvo como objetivo la eliminación de los sólidos menores de 0,8 mm que no habían sido separados en el tamizado y tampoco podían ser separados mediante centrifugación. En la floculación seguida de centrifugación la relación en la concentración de ST y SV de la FSTFC respecto a la FLT, fracción de la que se partía, aumentó entre 1,1 y 1,3, y 1,2-1,4 respectivamente. Este resultado vuelve a indicar la mineralización de la FLTFC respecto a la FLT original en el proceso de floculación y un contenido alto en humedad. De la Tabla 1 se pueden deducir el % de SV para las diferentes muestras y resultó estar ordenado en forma decreciente: FST, EE, FSTFC, FLT y FLTFC. El % de SV estuvo comprendido entre el 58% de la FLTFC 3M y el 93% de la FST 3M. Para esta muestra el contenido en AGV fue la más alta de las cuatro muestras, lo que significa que fue la muestra para la que se produjo una mayor pérdida de materia volátil en la determinación de la ST y SV, Derikx *et al.* (1994) refirieron las perdidas en AGV durante la determinación de los SV por secado. Rico *et al*. (2007) refieren las características de las fracciones separadas del estiércol de vacuno mediante procesos físico-químicos.

Tabla 1. Distribución de masas y composición en EE y las distintas fracciones separadas.

	ENSAYO	Masa (g)	ST (g/kg)	SV (g/kg)	N-NKT (mg/kg)	Pt (mg/kg	DQO_{AGV} (mg/kg)
EE	**0 M**	1000	118,4	96,51	4770	1094	4590
	1.5M	1000	116,3	91,12	4881	1073	9112
	3M	1000	118,5	95,37	4817	1094	10301
	4.5M	1000	107,4	79,36	5080	907	7780
FST	**0 M**	354	154,7	115,04	5286	1332	
	1.5M	302	186,6	160,8	6005	1662	
	3M	343	175,9	162,8	4928	1506	
	4.5M	353	160,3	129,8	5524	1060	
FLT	**0 M**	646	98,37	59,97	4727	906	7105
	1.5M	698	84,56	61,97	4438	728	13047
	3M	652	89,82	62,42	4721	857	15677
	4.5M	647	77,76	54,31	4730	678	12019
FSTFC	**0 M**	334	132,1	77,14	5340	1450	
	1.5M	454	96,62	73,70	4153	887	
	3M	392	111,8	78,71	4463	947	
	4.5M	400	96,94	72,19	4800	1060	
FLTFC	**0 M**	1302	14,93	9,969	976	62	2472
	1.5M	1448	10,51	6,660	987	37	6547
	3M	1311	11,26	6,550	947	14	7858
	4.5M	1171	10,84	6,706	1175	4	6641

La distribución del NKT en la operación tamizado llevó a que en la FST el porcentaje de NKT respecto al EE estuviese comprendida entre un 36-38%. Este resultado nos indica que el NKT está repartido casi por igual entre las partículas con tamaño mayor o menor de 0,8 mm. En la FSTFC se retuvo un porcentaje similar, quedando en la FLTFC un 26% del NKT contenido en el EE. La coagulación-floculación seguida de centrifugación permite obtener una FSTFC cuya concentración en NKT es 4 veces superior a la de FLTFC; en lo reportado por Møller *et al.* (2002) está relación tuvo un valor medio de 2,4, lo que indica que la coagulación-floculación permite trasferir a la fracción sólida parte del nitrógeno que se encontraba en forma coloidal, el cual no podía ser separado únicamente mediante centrifugación. Se puede deducir que la digestión anaerobia de la FLTFC tendrá menos problemas de inhibición por amoniaco, al ser su concentración unas 4,4 veces inferior a la del EE.

Para el P_{total} la distribución obtenida en el tamizado permitió obtener una FST en la que la concentración de P_{total} respecto a la existente en el EE retuvo entre un 41-47% mientras que para la FLT esta relación osciló entre 47-53%. La separación de la FLT mediante coagulación-floculación y posterior centrifugación, permitió obtener una FSTFC que retuvo entre un 45-50% del P_{total} presente en el EE. La relación entre la concentración de P_{total} entre las fracciones FSTFC y FLTFC fue 24 para la muestra 0M y 300 para la 4.5M. Según Møller *et al.* (2002) esta relación también aumenta con el tiempo de almacenamiento y los valores que reportan son 13 y 25 para 2 y 16 semanas de almacenamiento, respectivamente. La mucha mayor transferencia de P_{total} a la FSTFC es debido a la adición como coagulante de $FeCl_3$ que lleva a la precipitación de fosfato disuelto como $FePO_4$.

La Tabla 2 muestra la composición de los AGV en la FLTFC para cada muestra. Se puede observar como todos los AGV aumentaron su concentración hasta la muestra 3M, para luego disminuir en la 4.5M. Los AGV más abundantes fueron AcH, PrH y BuH por este orden. El mayor aumento en la concentración de AGV se produjo al pasar de la muestra 0M al 1.5M, un valor del 183% por kg de EE.

Tabla 2. Distribución de ácidos grasos volátiles en la FLTFC.

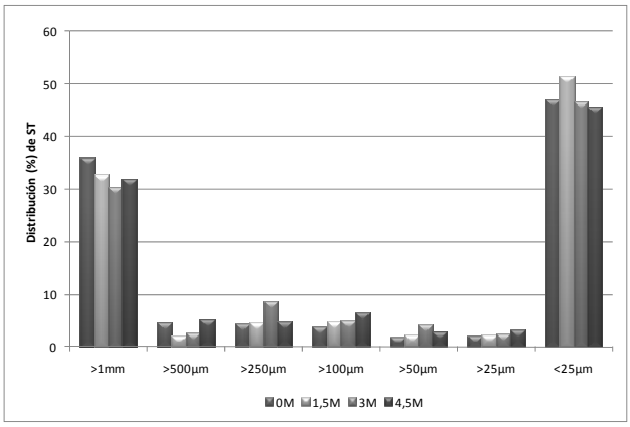
(mg/L)	**0M**	**1.5M**	**3M**	**4.5M**
AcH	1564	3511	3775	3236
PrH	295	841	1017	830
IBuH	0	149	195	189
BuH	172	546	843	661
IVaH	12	80	111	119
VaH	11	66	92	74
DQO_{AGV}	2472	6574	7858	6641

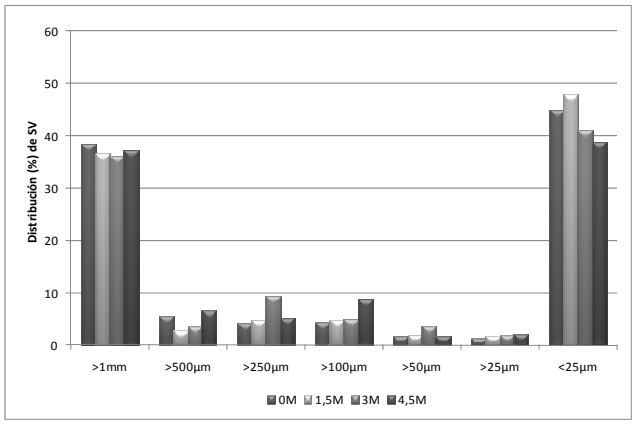
Los valores no muy altos de AGV pudieron ser debidos principalmente a dos factores. Uno de ellos puede ser consecuencia de mantener los bidones abiertos en la granja y a temperatura ambiente, permitiendo la oxidación de los AGV localizada en la parte superior de los bidones. Por otro lado, la temperatura máxima y mínima de los periodos de almacenamiento de cada muestra fueron 12-5ºC; 19-6ºC y 25-7ºC para las muestras 1.5M, 3M, 4.5M, respectivamente. La concentración de los AGV fue aumentando hasta la muestra 3M. Para la muestra 4.5M se había producido el inicio de la metanización, alcanzando el pH un valor de 7,2, descendiendo el contenido en AGV.

Eficiencia de la transferencia de componentes en los procesos de separación sólido-líquido: Evolución con el tiempo de almacenamiento.

En la Figura 1 y 2 se representa el % de ST y SV en la distribución de tamaño de partícula del EE en las cuatro muestras y se puede comparar las diferencias entre aplicar un proceso físico (tamizado) y un proceso físico-químico (floculación-coagulación, centrifugación). Se observa que al flocular, la mayor parte de las partículas < 25 μm no pasan a la fracción liquida FLTFC, al quedar retenidas en la FSTFC, como partículas de mayor tamaño.

En la Tabla 1 se presentaron las masas de cada una de las fracciones obtenidas en los procesos de separación, partiendo de 1000 g de EE, la masa de la FLT estuvo comprendida entre el 65 y el 70% de la masa inicial de EE. En el proceso de coagulación-floculación y centrifugación la masa de FLTFC estuvo entre el 75-80% de la masa total (FSTFC+FLTFC) de este proceso. La masa de la FSF varió entre el 34-39%.





Figuras 1 y 2.Distribución del porcentaje de ST y SV por tamaño de partícula de EE

En la Tabla 3 se presentan los porcentajes de los componentes retenidos en tres fracciones en base al tamaño de partícula. Se puede comprobar cómo el porcentaje de ST que se separa mediante tamizado fue aumentando con el tiempo de almacenamiento desde un 46,3% para la muestra 0M, hasta el 52,7% para la muestra 4.5M. Para las fracciones FSTFC y FLTFC el contenido en ST también aumento con el tiempo desde 69,4 hasta 75,3%. El contenido en ST de las partículas más pequeñas disminuyó de forma clara con el tiempo de almacenamiento. El contenido de ST en la fracción sólida final (FSF=FST+FSTFC) fue el 83,6% en la muestra 0M, y aumentó con el transcurso del tiempo hasta alcanzar el valor de 88,2% para la muestra 4.5M. Respecto al porcentaje de los SV transferidos a las fracciones sólidas, sus valores fueron similares a los encontrados para la ST; el porcentaje retenido en la FSF fue 86,4% para la muestra 0M, y aumentó durante el tiempo de almacenamiento, alcanzando para la muestra 4.5M el 91%.

Tabla 3. Distribución de componentes en las distintas fracciones separadas.

	ENSAYO	ST (%)	SV (%)	NKT (%)	P_{total} (%)
FST	**0 M**	46,3	49,4	38,0	45,5
	1.5M	48,8	52,8	36,9	49,0
	3M	50,7	58,6	36,1	48,3
	4.5M	52,3	55,5	37,1	53,0
FSTFC	**0 M**	37,3	37,0	36,2	46,7
	1.5M	38,0	36,6	37,2	45,0
	3M	36,9	32,4	37,4	50,0
	4.5M	35,9	35,0	36,6	46,5
FLTFC	**0 M**	16,4	13,6	25,8	7,8
	1.5M	13,2	10,6	26,0	6,1
	3M	12,4	9,0	26,5	1,7
	4.5M	11,8	9,5	26,2	0,5

El porcentaje de NKT en la FST obtenida mediante tamizado estuvo entre el 35,1-39,2%.Mediante coagulación-floculación y centrifugación, la FLTFC obtenida contenía un porcentaje de NKT que osciló entre el 41,1-41,7% del presente en las dos fracciones separadas FSTFC y FLTFC. Ahora se ve que el NKT está en mayor proporción en la fracción FSTFC. En la FSF el porcentaje de NKT retenido estuvo entre el 73,5-74,2. El que la FLTFC sólo contenga entre 25,8-26,5% del NKT, permitiría que

después de ser sometida a un proceso de digestión anaerobia la superficie requerida para cumplir lo estipulado en el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias (170 kg NKT/ha·año), sería cuatro veces menor que para el EE.

Para el P_{total} la distribución en la operación de tamizado tuvo un porcentaje en la FST entre 44,4-53,2 %, que fue aumentando con el tiempo de almacenamiento. En la FSTFC obtenida mediante el proceso físico-químico, el porcentaje de P_{total} transferido a esta fracción fue aumentando con el tiempo y supuso un valor entre 85,8 y 99,0 del existente en estas dos fracciones. En la FSF el % de P_{total} aumentó desde el 92,2% de la muestra 0M hasta el 99,5% para la muestra 4,5M (Figura 3).

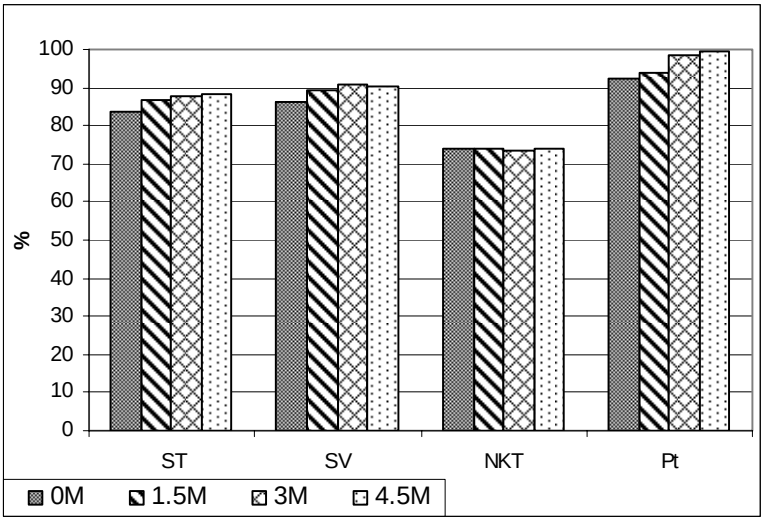


Figura 3- Porcentaje de ST, SV, NKT y Ptotal en la FSF.

Productividad de metano del estiércol.

La producción de metano basada en 1 kg de EE se calculó de acuerdo al balance de masas de los procesos de separación según los datos de la Tabla 1. La Tabla 4 presenta y compara la producción de metano de 1 kg de EE para tomas las muestras a 35ºC, 50ºC y 55ºC. Para la muestra 0M solo se realizó la digestión anaerobia a 35 y 55ºC.

Tabla 4. Producción de metano del estiércol para todas las muestras (L CH_4/kg EE).

Muestra/ Temperatura	0M	1.5M	3M	4.5M
35ºC	19,4	15,5	15,9	11,8
50ºC		16,9	17,1	13,2
55ºC	16,0	14,4	13,8	9,31

Se puede observar en la Tabla 4, que los valores más altos se alcanzaron para la muestra 0M, para la muestra que había estado almacenada 45 días hubo un descenso importante en la producción de metano, no se encontró a que atribuir este descenso. El estiércol era igual que el de la muestra 0M y la biomasa se separó, mediante centrifugación, de la muestra 0M una vez terminado el proceso de metanización. Para la muestra 3M, la producción metanogénica aumentó ligeramente, excepto para la digestión a 55ºC. Para la muestra con 4.5M de almacenamiento, como respuesta a su pérdida de materia biodegradable al haberse iniciado la metanización, la producción disminuyó. Se puede deducir para las tres últimas muestras que la mayor producción se alcanza operando a 50ºC, después a 35ºC y la menor producción se produce operando a 55ºC. Una temperatura más alta favorece la hidrólisis, pero a la vez

facilita la vaporización del material volátil (AGV). Teniendo en cuenta estos dos factores parece que es la operación a 50ºC, la que logra un mejor equilibrio entre ambos. En la Figura 4 se presenta la evolución de la producción acumulada de metano, cada 5 días, para las tres temperaturas de la muestra 3M. Se puede apreciar como desde el inicio la producción es mayor para la muestra digerida a 50ºC, en segundo lugar la de 55ºC y por último la digerida a 35ºC. Pero a partir del día 15 la muestra digerida a 35ºC supera en producción metanogénica a la digerida a 55ºC.

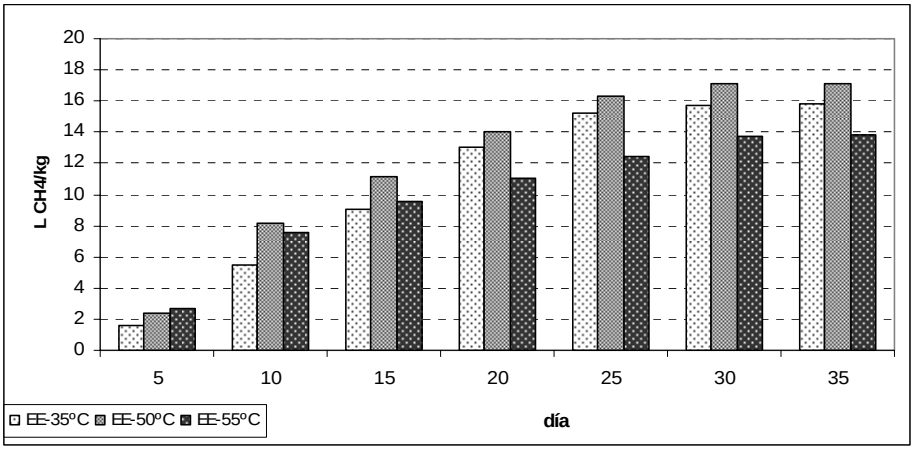


Figura 4- Producción acumulada de CH_4 del EE (3M).

En la Tabla 5 se representa la producción de la FST y FLT obtenidas a partir de EE mediante tamizado. La producción metanogénica está reflejada por kg de EE, teniendo en cuenta los datos de la Tabla 1.

Tabla 5. Producción volumétrica de FST y FLT (L CH_4/kg EE).

	0M			**1.5M**			**3M**			**4.5M**		
	FST	**FLT**	**Total**	**FST**	**FLT**	**Total**	**FST**	**FLT**	**Total**	**FST**	**FLT**	**Total**
35ºC	9,10	10,9	20,0	7,28	9,07	16,4	5,45	8,67	14,1	4,62	6,66	11,3
50ºC	ND	ND	ND	7,88	7,99	13,1	8,20	7,16	15,4	7,59	5,59	13,1
55ºC	10,4	5,41	15,8	8,44	6,03	14,5	8,51	4,36	12,9	6,35	2,14	8,49
Optima	10,4	10,9	21,3	8,44	9,07	17,5	8,51	8,67	15,2	7,59	6,66	14,2

Para la FST la mayor producción de metano se logra operando a 55ºC, mientras que para FLT la temperatura es 35ºC. No se produce incremento en la producción de metano con la digestión por separado de FST y FLT a una misma temperatura, pero si se toman los valores obtenidos para las temperaturas óptimas de digestión, 55ºC (FST) y 35ºC (FLT), que aparecen en la última fila, se obtienen mejores resultados y se ahorraría energía, aunque serían necesarios dos digestores.

En la Figura 5 se presenta los valores acumulados diarios en la digestión de la FST para la muestra 3M. Se puede observar que la diferencia en la producción de metano al operar la FST a 55 ó 50ºC es pequeña.

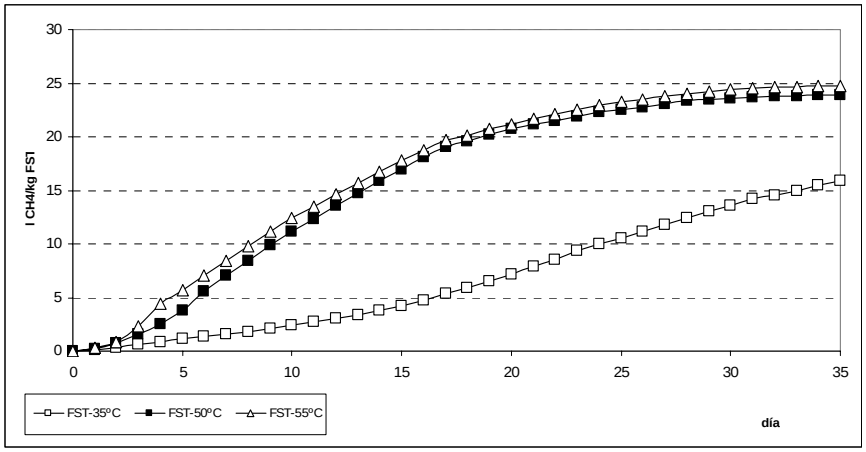


Figura 5- Producción acumulada de CH_4 de la FST (3M).

Operando a 35ºC al aumentar el tiempo de retención va disminuyendo la diferencia entre la producción de metano con la obtenida a 50 y 55ºC.

En la Tabla 6 se presentan los valores de la producción de metano de las fracciones FSTFC y FLTFC, separadas de la FLT mediante floculación y centrifugado. La fracción líquida FLTFC sólo fue digerida a 35ºC, porque se había comprobado en experiencias previas que a 50 y 55ºC, la producción metanogénica era despreciable.

Tabla 6. Producción volumétrica de FSTFC, FLTFC (L CH_4/kg EE).

	0M			**1.5M**			**3M**			**4.5M**		
	FSTFC	**FLTFC**	**Total**	**FSTFC**	**FLTFC**	**Total**	**FSTFC**	**FLTFC**	**Total**	**FSTFC**	**FLTFC**	**Total**
35ºC	5,97	3,31	9,28	5,04	4,33	9,37	4,08	4,31	8,39	3,32	3,45	6,77
50ºC	ND	ND	ND	7,89	ND	9,82	5,29	ND	9,60	4,12	ND	7,57
55ºC	6,31	ND	9,62	4,25	ND	8,58	4,39	ND	8,70	3,36	ND	6,81
Optima	6,31	3,31	9,62	5,49	4,33	9,82	5,29	4,31	9,60	4,12	3,45	7,57

Excepto para la muestra 0M, la producción metanogénica, como se puede comprobar comparando los valores de las Tablas 5 y 6, fue mayor con la digestión por separado de la FSTFC (50ºC) y FLTFC (35ºC) que la digestión anaerobia de FLT (35ºC).

Cuando la mayor producción se consigue a una temperatura alta, al aumentar el tiempo de retención aumenta la producción obtenida a las temperaturas más bajas. Cuando la mayor producción se consigue a una temperatura baja, la producción metanogénica no aumenta para las temperaturas más altas con el tiempo de retención. La producción de metano por kg de muestra disminuye al aumentar el tiempo de almacenamiento de la muestra. La producción de metano por kg de EE aumenta respecto a la digestión del EE cuando la FLT se digirió a 35ºC y la FST a 55ºC, excepto para la muestra 3M, la de mayor contenido en AGV. Cuando la FLT fue separada en FLTFC y FSTFC, para todas las muestras la producción metanogénica fue mayor en la digestión de las fracciones separadas. La digestión de la FLTFC, la fracción separada con mayor masa, requiere tiempos de retención muy cortos, inferiores a un día en un reactor UASB (García *et al.*, 2008), lo que permite disminuir el tamaño del reactor. Las fracciones sólidas podrían ser tratadas en un reactor a 50 ó 55ºC, dependiendo del contenido en humedad de la FSTFC. Por otra parte la digestión del EE, conllevaría una posterior separación de las fracciones sólida y líquida, necesaria para la gestión del estiércol de vacuno lechero en las granjas intensivas con una superficie agraria inferior a la que determina la legislación (RD 261/1996).

CONCLUSIONES

La separación de las fracciones sólida-líquida del estiércol de vacuno lechero, mediante procedimientos mecánicos y físico-químicos permite obtener una FSF a la que se ha transferido hasta el 88%, 90%, 74% y 99% de ST, SV, NKT y P_{total}, respectivamente del contenido del estiércol de vacuno pretratado. Al aumentar el tiempo de almacenamiento del estiércol, aumentó el contenido de todos los componentes trasferidos a la FSF.

La metanización del EE y de las diferentes fracciones permite deducir que al aumentar el contenido en sólidos suspendidos la temperatura óptima de digestión también aumenta, siendo ésta 55ºC para la FST; 50ºC para el EE y la FSTFC; 35ºC para la FLT y FLTFC. La digestión por separado de las fracciones sólidas (FST y FSTFC) y la FLTFC a 50 y 35ºC, respectivamente, aumenta la producción de metano por kg de EE. El aumento en el tiempo de almacenamiento disminuye la producción de metano por kg de EE y por kg de las fracciones separadas excepto de la FLTFC.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria por la financiación de este trabajo de investigación**.**

REFERENCIAS

APHA, AWWA, WEF (ed.). (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. 19th ed. Washington DC, USA.

Akinbami, J., Ilori, M., Oyebisi, T., Akinwumi, I., Adeoti, O. (2001). Biogas energy use in Nigeria: current status, future prospects and policy implications. *Renewable Sustainable Energy Rev.,* 5: 97-112.

Albertson, M., Pruden, A., Oliver, R. (2006). Enhanced anaerobic digestion of biomass waste for optimized production of renewable energy and solids for compost. *International Congress Series* 1293: 221-229.

Batzias, F., Sidiras, D. and Spyrou, E. (2005). Evaluating livestock manures for biogas production: a GIS based method. *Renewable Energy,* 30: 1161-76.

Chynoweth, D., Owens, J., Legrand, R., (2001). Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy,* 22: 1-8.

Derikx, P.J.L., Willer, H.C., Ten Have, P.J.W. (1994). Effect of pH on the behaviour of volatile compounds in organic manures during drymatter determination. *Bioresour. Technol*., 49: 41–45.

Gugele, B., Ritter, M., Mareckova, K. (2002). Greenhouse gas emission trends in Europe, 1990-2000. Topic report 7/2002. European Environment Agency, Copenhagen.

Maeng, H., Lund, H., Hvelplund, F. (1999). Biogas plants in Denmark: technological and economic developments. *Applied Energy,* 64: 195-206.

Møller, H.B., Sommer, S.G., Ahring, B.K. (2002). Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions. *Bioresour. Technol*., 85: 189–196.

Powers, W.J., Montoya, R.E., Van Horn, H.H., Nordstedt, R.A., Bucklin, R.A. (1995). Separation of manure solids from simulated flushed manures by screening or sedimentation. *Appl. Eng. Agric*., 11 (3): 431– 436.

Rico, J.L., García, H., Rico, C. and Tejero, I. (2007). Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresour. Technol*., 98: 971-979.

Separación in situ de heces y orina mediante cinta de deyecciones bajo slat en alojamientos de cebo de ganado porcino

I., Ovejero,[1,*], A. Mateos[1]; F. Alonso[1], M. López[2], R. Calero[2], S., Iglesias[2], J. Vázquez[1], E. Sánchez[1], M.A. Garcimartín[1]

[1] Grupo de Investigación: Instalaciones Agroganaderas y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Madrid.
[2] Dirección Adjunta de I+D+i, Grupo TRAGSA.

[*] Autor de contacto: ismael.ovejero.rubio@upm.es

Resumen
Para evitar la producción de purín y facilitar la gestión de las deyecciones, se han propuesto distintas soluciones basadas en la separación de heces y orina mediante cintas móviles situadas bajo el enrejillado del alojamiento. Entre ellas, se encuentra la integrada en el Laboratorio de Bienestar Porcino (LBP) de la E.T.S.I. Agrónomos (Universidad Politécnica de Madrid). El LBP consta de cuatro salas independientes, dos de ellas dotadas con cintas de deyecciones planas, y las otras dos, con cintas cóncavas, y ventiladas por extracción con las salidas del aire situadas bajo el enrejillado. Se han llevado a cabo dos ensayos en el LBP (cada uno de ellos abarcó un ciclo de cebo completo con 168 animales), en los que se han estudiado los efectos del tipo de cinta, de su inclinación y de la frecuencia de extracción de las deyecciones sobre la materia seca del estiércol producido y sobre la generación de estiércol y de orina. Paralelamente se controló la temperatura del aire a la entrada, en el interior y a la salida del alojamiento. Si bien con cintas de deyecciones planas se obtienen mejores resultados que con cintas cóncavas, con ambas se logró una separación eficaz de heces y orina, y se disminuyo la producción de purín. La materia seca del estiércol producido fue notablemente mayor que la de las heces frescas, y las cantidades de estiércol y de orina generadas fueron muy inferiores a las consideradas habituales. La ventilación forzada con las salidas del aire situadas bajo el enrejillado permitió reducir la cantidad de residuos generados.

Palabras clave
Cebo de cerdos; estiércol; separación *in situ* de heces y orina.

INTRODUCCIÓN

Al igual que ocurre en los demás países desarrollados (y, en especial, en los de la Unión Europea -UE), el subsector español de producción porcina afronta retos importantes: por un lado, la mejora del bienestar de los animales; por otro, la limitación del impacto medioambiental.

Para evitar la producción de purín y facilitar la gestión de las deyecciones, se han propuesto distintas soluciones basadas en la separación de heces y orina mediante cintas móviles situadas bajo el enrejillado del alojamiento. Entre ellas, se encuentra la propuesta por Vázquez *et al*. (2001), integrada en el Laboratorio de Bienestar Porcino (LBP) de la E.T.S.I. Agrónomos (Universidad Politécnica de Madrid).

En esta comunicación, se describe el LBP con sistema de separación *in situ* de heces y orina mediante dos tipos de cinta de deyecciones bajo *slat* y con ventilación forzada con las salidas del aire situadas bajo el enrejillado. Se incluye también un resumen de los resultados obtenidos, en los distintos ensayos realizados, que muestran la eficacia de esta solución integral de alojamiento de cerdos de cebo para disminuir la producción de purín, y las diferencias entre los dos tipos de cinta utilizados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instalaciones

El LBP, descrito por Ovejero *et al.* (2004), cuenta con dos niveles (piso superior: alojamiento de los animales; piso inferior: cintas de deyecciones y pasillo de ventilación) y consta de cuatro salas independientes: en cada una hay seis boxes con suelo parcialmente enrejillado (40% de la superficie total del box). La separación *in situ* de las deyecciones sólidas y líquidas se logra mediante las cintas ubicadas bajo el enrejillado: dos salas cuentan con cintas planas, con inclinación transversal de hasta 6° (Figura 1.a.), y las dos restantes, con cintas cóncavas con inclinación longitudinal de 1° (Figura 1.b.). Las salas se ventilan mecánicamente por extracción: las entradas de aire se sitúan en la parte superior del muro que separa la sala y el pasillo general de la nave, y los extractores se ubican en los extremos de un pasillo de ventilación situado en el piso inferior.

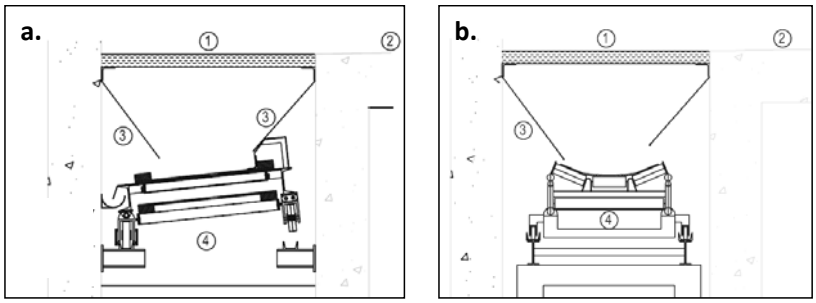


Figura 1. Esquemas de las cintas de deyecciones: a, cinta plana; b, cinta cóncava. 1. Suelo enrejillado. 2. Suelo continuo. 3. Deflectores. 4. Cinta.

Ensayos

Se han controlado dos cebos (PV inicial: 25 kg; PV final: 120 kg), con 168 animales en cada caso (42 animales/sala; 7 animales/box; 1,05 m^2/animal). En el primer cebo (ensayo 1), con machos enteros, se estudiaron los efectos del tipo de cinta y del número de extracciones por día sobre la materia seca del estiércol producido y sobre la generación de estiércol y de orina. En el segundo cebo (ensayo 2), con machos castrados, se estudiaron los efectos del tipo de cinta y del ángulo de inclinación transversal (cintas planas) sobre las variables citadas. Las determinaciones de materia seca de las deyecciones y de la producción de estiércol se realizaron semanalmente, y las del volumen de orina generado, diariamente.

Asimismo, en semanas elegidas, se realizaron mediciones cada minuto de la temperatura del aire a la entrada, en el interior y a la salida del alojamiento.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En ambos ensayos, el estiércol producido en las salas con cinta plana tuvo un contenido en materia seca (MS) muy superior al obtenido en las salas con cinta cóncava. Para el conjunto del cebo, en el ensayo 1, con una extracción por día, el contenido en MS fue del 31,20 % para las cintas planas y del 23,75 % para las cóncavas ($p < 0,05$); en el ensayo 2, con dos extracciones diarias, los valores de MS fueron, respectivamente, del 31,28 % y del 25,33 % ($p < 0,05$).

Los resultados del ensayo 1 pusieron de manifiesto el efecto positivo del aumento del número de extracciones diarias sobre la MS de estiércol tras superar los animales los 65 kg de PV: en las cintas planas, la MS fue del 34,47 % con dos extracciones y del 31,04 % con una sola ($p < 0,05$); en las cóncavas, del 26,45 % con tres extracciones y del 22,90 % con una ($p < 0,05$).

En el ensayo 2, con dos extracciones diarias, la MS del estiércol fue mayor con una inclinación transversal de 6° que con una de 4°: 32,65 % *vs* 29,91 % para el conjunto del periodo de cebo ($p < 0,05$); 31,01 % *vs* 28,24 % para la fase de crecimiento (PV < 80 kg) ($p < 0,05$); 34,57 % *vs* 31,87 % para la fase de acabado (PV > 80 kg) ($p < 0,05$).

En la Tabla 1 aparecen los valores de estiércol y de orina generados en las cuatro salas.

Tabla 1. Cantidades de estiércol y de orina generadas en las distintas salas.

	Sala 1 Cinta plana	**Sala 2** Cinta cóncava	**Sala 3** Cinta cóncava	**Sala 4** Cinta plana
Ensayo 1				
Estiércol				
-g total /kg PV y día	12,628	17,593	17,849	12,777
-g MS/kg PV y día	4,368	4,726	5,423	4,562
Orina				
-mL/kg PV y día	19,897	14,120	14,488	17,861
-g MS/kg PV y día	0,507	0,500	0,438	0,558
Ensayo 2				
Estiércol				
-g total /kg PV y día	20,992	26,811	26,885	20,316
-g MS/kg PV y día	6,553	6,989	7,184	6,880
Orina				
-L/kg PV y día	18,662	18,733	24,397	23,401
-g MS/kg PV y día	0,483	0,423	0,508	0,556

Tanto en las salas con cintas planas como en las equipadas con cintas cóncavas, las cantidades de estiércol y de orina generadas son muy inferiores a las indicadas por ASAE (1998) para la producción de heces y orina por los cerdos (en conjunto, 84 ± 24 g/kg PV y día).

Las pequeñas cantidades de orina generadas con este sistema de alojamiento y el elevado contenido en MS del estiércol obtenido (MS de las heces frescas: 22,63 – 23,54 %) se debieron, en gran medida, al sistema de ventilación: el aire, en su recorrido por el piso inferior, evaporó agua de las deyecciones sólidas y de las líquidas. La evolución de la temperatura del aire de ventilación de cada sala, desde la entrada hasta la salida, pone de manifiesto este hecho (como ejemplo de lo indicado, véase la Figura 2).

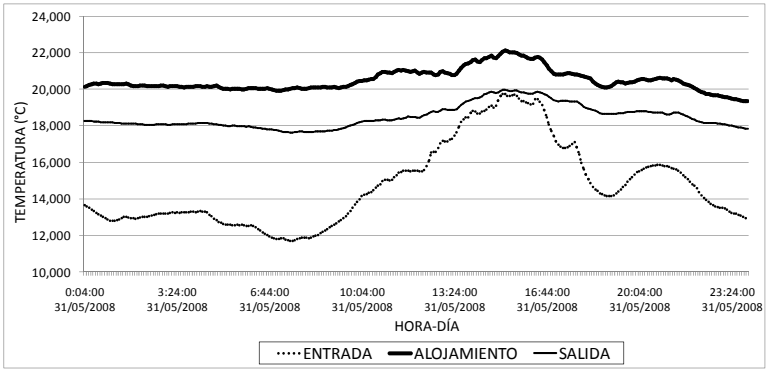


Figura 2. Temperaturas del aire a la entrada, en el interior (zona ocupada por los animales: alojamiento) y a la salida de la Sala 1 a lo largo del día 31-mayo-2008 (ensayo 1).

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se derivan las siguientes conclusiones:

- La solución propuesta por Vázquez *et al*. (2001) separa eficazmente *in situ* heces y orina, y permite obtener estiércol en lugar de purín.
- Con cintas de deyecciones planas se obtienen mejores resultados que con cintas cóncavas.
- La disposición de las cintas (ángulo de inclinación) y la frecuencia de extracción de las deyecciones influyen sobre el contenido en MS del estiércol producido.
- La ventilación forzada con las salidas del aire situadas bajo el enrejillado permite reducir la cantidad de residuos generados.

REFERENCIAS

ASAE (1998). D384.1. Manure production and characteristics. Pp. 646-648 en: ASAE Standards 1998. Standards Engineering Practices Data. ASAE, St. Joseph, MI, EE UU.

Ovejero, I., Daza, A., Garcimartín, M.A., Vázquez, J. (2004). Design of an experimental fattening pig housing. Part 1: climatic control. New Trends in Farm Buildings- International Symposium of the C.I.G.R. Proceedings: PDF nº (FB04-222). Evora, Portugal.

Vázquez, J., Garcimartín, M.A., Ovejero, I., Daza, A. (2001). A new integral system for waste management in pig housing, based on a special and adjustable floor belt under partial slat, to avoid slurry production. Proceedings of VI International Livestock Environment Symposium. Louisville. Kentucky. USA.

Uso de la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS) en la estimación de parámetros de interés en el control de procesos de compostaje de digestatos ganaderos

L. Gálvez-Sola[1], M.A. Bustamante[1], A. Restrepo[1], R. Moral[1,*], J.A., Alburquerque[2], C., Paredes[1], J. Moreno-Caselles[1], A. Pérez-Espinosa[1], M.D. Pérez-Murcia[1]., M.P., Bernal[2]

[1]Grupo de Investigación Aplicada en Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández (UMH). Ctra. Beniel Km 3,2, 03312, Orihuela (Alicante).
[2]Departamento de Conservación de Suelos y Agua y Manejo de Residuos Orgánicos, Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, CSIC. Campus Universitario de Espinardo 30100, Espinardo (Murcia).

*Autor de contacto: raul.moral@umh.es

Resumen
La obtención de biogás a partir de la digestión anaerobia de estiércoles ganaderos se ha convertido en una actividad prometedora en cuanto que se consigue obtener una fuente de energía de estos residuos orgánicos. Además, los digestatos resultantes pueden ser compostados con el fin de obtener un material estabilizado utilizable como abono o enmienda orgánica en agricultura. Para llevar a cabo este objetivo, es necesario controlar el proceso de compostaje y las características finales del material obtenido y comprobar su calidad y aplicabilidad, así como si dicho material cumple la normativa vigente. En este aspecto, la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS) puede darnos estimaciones rápidas de diversos parámetros de interés en procesos de compostaje de digestatos ganaderos, sin destrucción de la muestra analizada y sin el uso de reactivos químicos. En este estudio, la espectroscopía NIRS fue utilizada para obtener calibraciones fiables en compost derivados de digestatos ganaderos, para estimar parámetros como el pH, la conductividad eléctrica, el contenido en materia orgánica, carbono, nitrógeno, etc., sin recurrir a las técnicas tradicionales de laboratorio. Se desarrollaron diferentes compost a escala compostera y pila semi-industrial. Los compost fueron elaborados mayoritariamente con digestatos de vacuno y porcino, usándose otros materiales como agentes co-compostantes (restos de poda de viñedo y orujo desalcoholizado, entre otros residuos orgánicos). Las diferentes calibraciones se obtuvieron con el modelo de regresión PLS (*partial least square*), probando además diferentes pretratamientos de señal. Posteriormente se realizó el procedimiento de validación cruzada para comprobar la robustez de las calibraciones resultantes. Los resultados obtenidos muestran predicciones con coeficientes de determinación superiores a 0,95 y bajos errores de estimación para la mayoría de parámetros estudiados.

Palabras clave
Compost; digestatos ganaderos; espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS); caracterización química; regresión PLS.

INTRODUCCIÓN

La generación de deyecciones ganaderas en España superó los 90 millones de toneladas en el año 2003 destacando las deyecciones de ganado bovino (46%) y porcino (26%) entre las especies generadoras (MAPA, 2005). Los purines producen impactos en la atmosfera tales como la generación de olores, la emisión de gases acidificantes y de efecto invernadero y la emisión de microorganismos en forma de aerosoles. La digestión anaerobia constituye una de las principales alternativas para gestionar estos residuos y se basa en la conversión anaeróbica de materia orgánica, la obtención de biogás y un sustrato digerido llamado digestato. Aunque el digestato presenta un valor fertilizante alto, este material presenta algunas características negativas, como por ejemplo, su fitotoxicidad o su bajo nivel de higienización y estabilidad biológica (Poggi-Varaldo *et al.*, 1999), que lo hacen desaconsejable en su

uso como enmienda del suelo en su forma básica. Por tanto, el compostaje puede constituir un tratamiento adecuado para estabilizar el digestato y para mejorar sus propiedades antes de su uso como fertilizante o como enmienda orgánica minimizando posibles riesgos asociados.

Actualmente, la legislación ambiental europea incluye al compostaje como una operación destinada a recuperar los residuos orgánicos (Council of the European Communities, 2008). Tanto a nivel europeo como estatal se han desarrollado leyes y documentos con recomendaciones con el fin de regular este tipo de enmiendas orgánicas estableciendo los límites en contenidos de materia orgánica y metales pesados, niveles de microorganismos patógenos y el valor de la relación C/N en los compost. En España, la Orden APA/863/2008, de 25 de Marzo, por la que se modifican los anexos I, II, III y IV del Real Decreto 824/2005, de 8 de Julio, sobre productos fertilizantes y afines, establece que en enmiendas orgánicas del tipo compost, el contenido mínimo de materia orgánica total ha de ser del 35% y la relación C/N inferior a 20. Además, en el etiquetado del producto debe aparecer los valores de pH, conductividad eléctrica, relación C/N, entre otras. También debe declararse y garantizarse el contenido en nitrógeno total, P_2O_5 total y K_2O total (siempre y cuando superen el 1%) y el contenido en carbono orgánico (BOE, 2008).

Por otra parte, la espectroscopia en el infrarrojo cercano o NIRS (*Near Infrared Reflectance Spectroscopy*) es una herramienta emergente empleada para la rápida determinación de componentes orgánicos en diversos sectores, tales como el alimentario, la industria farmacéutica o el sector ambiental. Esta técnica es bien conocida por su capacidad para analizar sustancias orgánicas de una forma muy rápida (1 minuto aproximadamente), no siendo necesario el uso de reactivos químicos, sin destrucción de la muestra analizada, sin la producción de contaminantes, ya que no se usan reactivos químicos o tóxicos y es una técnica barata (tan sólo requiere la inversión inicial en el espectrofotómetro). Esta aplicación no requiere tratamiento previo de la muestra, salvo el secado, triturado y mezclado en el caso de que la matriz a analizar sea sólida. El principio de funcionamiento de la técnica NIRS se basa en que la energía absorbida en la región del infrarrojo cercano por una muestra produce que los enlaces covalentes entre C-H, C-C, C-N, O-H y N-H, principales componentes de las sustancias orgánicas, vibren en distintas formas (Burns y Ciurzak, 1992; Ludwig y Khanna, 2001). Esta fracción del infrarrojo comprende las longitudes de onda entre 780 y 2500 nanómetros (12500-4000 cm^{-1}, expresados como número de onda). Con los datos de absorbancia de cada muestra obtenidos con NIRS y los datos analíticos de las mismas muestras determinados en laboratorio mediante técnicas estandarizadas o clásicas, se ha de obtener una calibración precisa mediante modelos de regresión. Numerosos estudios han demostrado la gran utilidad del NIRS como herramienta efectiva para predecir parámetros químicos o nutritivos en compost elaborados a partir de diversos residuos orgánicos, como en los estudios de Ko *et al.* (2004), Malley *et al.* (2005), Fujiwara y Murakami (2007), Albrecht *et al.* (2008), Vergnoux *et al.* (2009) y Galvez-Sola *et al.* (2010).

Por lo tanto, el objetivo de este estudio es comprobar la utilidad de la herramienta NIRS para estimar diversos parámetros de interés para el control del proceso en muestras de compost a base de digestatos ganaderos y otros residuos, tales como el pH, la conductividad eléctrica, los contenidos en materia orgánica total, carbono orgánico total, nitrógeno total, fósforo, potasio y la relación carbono/nitrógeno.

MATERIALES Y METODOS

Muestras de compost

Para este estudio, se han utilizado 73 muestras de compost elaborados mayoritariamente a partir de la fase sólida de digestatos (FSD) porcinos o vacunos. La composición de las diferentes pilas de compost se detalla a continuación (proporciones sobre peso seco):

- Pila 1: 75% FSD purín porcino + 25% paja de cereal.
- Pila 2: 75% FSD purín porcino + 25% paja de cereal (riego f. líquida digestato).
- Pila 3: 75% FSD purín porcino + 25% orujo desalcoholizado.
- Pila 4: 75% FSD purín porcino + 25% restos de poda de viña.
- Pila 5: 75% FSD purín porcino + 25% restos de cosecha de pimiento.
- Pila 6: 100% FSD purín y estiércol vacuno.
- Pila 7: 75% FSD purín y estiércol vacuno + 25% restos de poda de viña.
- Pila 8: 60% FSD purín y estiércol vacuno + 40% restos de poda de viña.

Los ensayos de compostaje se desarrollaron en la planta piloto (COMPOLAB) de la Escuela Politécnica Superior de Orihuela (EPSO, Universidad Miguel Hernández de Elche). La planta dispone de un control automatizado que permite someter las pilas a un régimen de ventilación definido mediante el uso de un temporizador. Así mismo y mediante dos sondas de temperatura colocadas en cada pila, se controla este parámetro impidiendo que supere un valor prefijado (65°C en este ensayo) mediante la activación del ventilador en continuo. Las pilas 6, 7 y 8, fueron compostadas a escala semi-industrial (2500 Kg) mediante el sistema *Rutgers* de pila estática y aireación forzada con control de temperatura, con el sistema descrito anteriormente. Las pilas 1 a 5 provienen de ensayos en composteras comerciales (500 L de capacidad), con aireación natural y volteos periódicos. En todos los casos, la fase bio-oxidativa se dio por finalizada cuando la temperatura de las pilas fue estable y cercana a la temperatura ambiente. Posteriormente, las pilas se dejaron madurar durante 1 ó 2 meses (dependiendo de la escala de la pila). La humedad de las pilas fue controlada semanalmente, añadiendo la cantidad de agua necesaria para que el contenido de humedad no descendiera del 40% y no superara el 60%. Las muestras de compost, se obtuvieron mezclando entre 7 submuestras provenientes de diferentes partes de la pila y tomadas cada semana.

Métodos analíticos

Las muestras fueron secadas a 60ºC previamente a su molido para después secarlas nuevamente a 105 ºC antes de su análisis. El pH y la conductividad eléctrica (CE) se determinaron en el extracto acuoso 1:10 (p/v). El contenido en materia orgánica total (MOT) se determinó por calcinación a 430 ºC durante 24 horas (Navarro *et al.*, 1993). El análisis del carbono orgánico total (COT) y el nitrógeno total (NT) se realizó por combustión seca a 950 ºC usando el analizador elemental Leco Truspec CN (Leco Corp., ST. Joseph, MI, USA), según Navarro *et al.* (1991) y Pareces *et al.* (1996). La mineralización de las muestras se llevó a cabo mediante digestión nítrico-perclórica, donde a partir del mineralizado resultante se determinó el contenido en fósforo mediante colorimetría (Kitson y Mellon, 1944) y el contenido en potasio por fotometría de llama (Jenway PFP7 Flame Photometer, Jenway Ltd., Felsted, Dunmow, Essex, UK). Todas estas determinaciones analíticas se hicieron por cuadruplicado.

Análisis NIRS

Los análisis mediante NIRS se realizaron usando un espectrofotómetro NIR con transformada de Fourier (MPA, Bruker Optik GMBH, Alemania) en el rango de números de onda comprendido entre 12000 y 3800 cm^{-1}. Cada muestra se escaneó tres veces con el software Opus 6.0 (© Bruker Optik), registrando los valores de absorbancia. Los tres espectros de cada muestra se promediaron, usando dicho espectro promedio en el proceso de calibración y validación. En la Figura 1 se muestra gráficamente la imagen de los espectros obtenidos.

El modelo de regresión usado para el paso de calibración fue el PLSR (*Partial Least Square Regression*). Con el fin de mejorar la correlación entre los datos espectrales y los valores analíticos, los

espectros fueron sometidos a diversos pretratamientos, en este caso fueron: normalización vectorial (NV), corrección de dispersión multiplicativa (CDM), primera derivada (1D), normalización de mínimo-máximo (N min-max) y eliminación de desnivel constante (EDC).

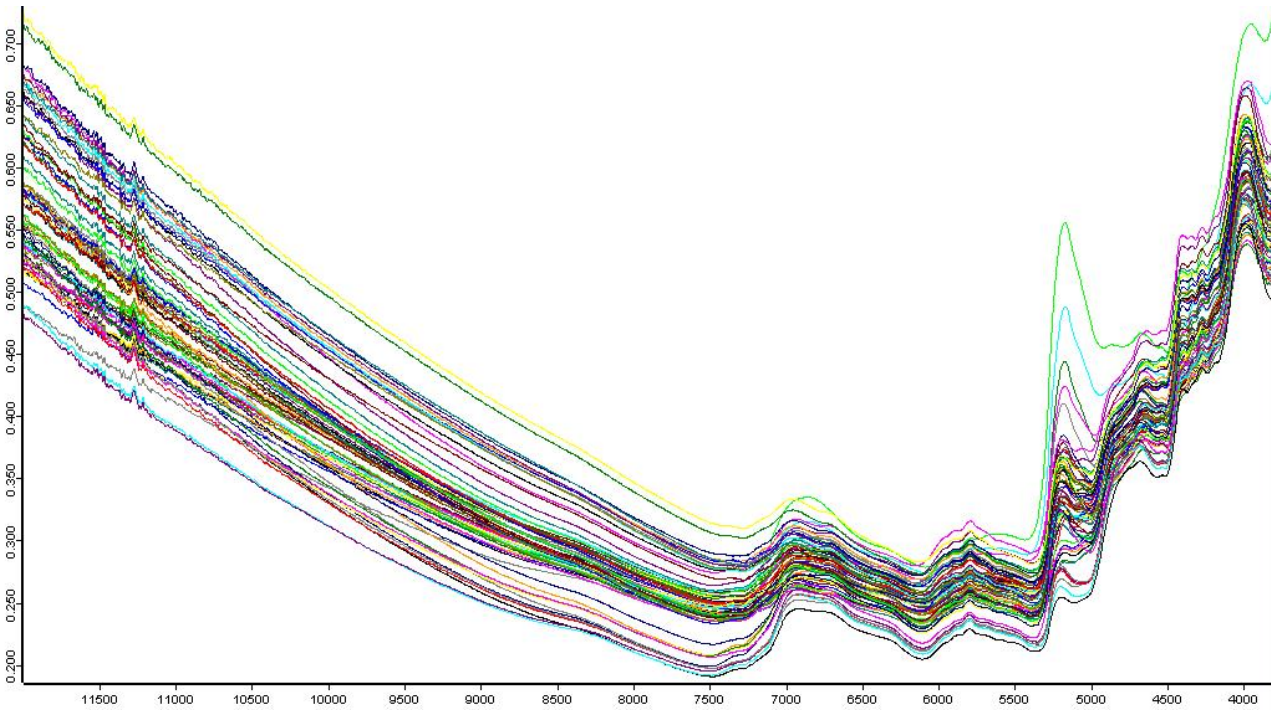


Figura 1. Espectros NIR de las muestras de compost (número de onda en abscisa y absorbancia en ordenada).

El paso de validación se llevó a cabo usando el método de validación cruzada. En dicho proceso, las muestras son usadas tanto para calibrar como para validar. Una muestra se elimina del conjunto de calibración y se calibra el modelo sin dicha muestra, donde el valor de dicha muestra eliminada es estimado con la calibración resultante y comparado con el valor obtenido mediante técnicas clásicas. El mismo proceso se repite con el resto de muestras. Al final del proceso, los valores de las diferencias entre el valor real y el estimado se computan para obtener el RMSECV (*Root Mean Square error of Cross Validation*). Para evaluar la validez de la metodología aplicada, se utilizaron varios parámetros estadísticos: R^2: coeficiente de determinación para la calibración; RMSEE: (*Root Mean Square Error of Estimation*): error cuadrático medio de estimación en el paso de calibración; r^2: coeficiente de determinación para la validación; RMSECV: (*Root Mean Square Error of Cross Validation*): error cuadrático medio de la estimación en el paso de validación cruzada; RPD: se calcula como la desviación típica dividido por el error estándar de predicción; F: número de factores o componentes principales; Bias: es la diferencia entre el valor de la media real y la media estimada en la validación.

Normalmente, se considera como útil una calibración cuyo R^2 sea mayor a 0,75 pero será mejor cuanto más se aproxime a 1. Los errores obtenidos tanto en calibración como en la validación han de ser lo más pequeños posibles, decidiendo el observador si son aceptables o no. A ser posible, no han de ser mayores al error que se comete en los métodos estandarizados de análisis. EL RPD es otro parámetro estadístico a considerar a la hora de evaluar las estimaciones obtenidas. Un RPD mayor o igual a 2,25 nos indica una calibración válida. Para facilitar la comparación de nuestros resultados con los de otros autores y para clasificar la calidad de las estimaciones obtenidas, se evaluaron las calibraciones según la guía o directrices que aportó Malley *et al.* (2004) para evaluar las calibraciones con muestras de tipo ambiental, tal y como se describe a continuación: calibraciones excelentes R^2>0,95 y RPD>4,00;

calibraciones buenas R^2=0,90-0,95 y RPD=3-4; calibraciones moderadamente buenas R^2=0,80-0,90 y RPD=2,25-3,00; calibraciones moderadamente útiles R^2=0,70-0,80 y RPD= 1,75-2,25. Algunas calibraciones con R^2<0,75 pueden ser útiles con objetivos de monitorización.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el análisis de los composts utilizando métodos estandarizados (Tabla 1), mostrando los valores mínimos y máximos obtenidos para cada parámetro (rango), así como su valor medio y desviación estándar.

Tabla 1. Rango de concentración y valores medios de los parámetros estudiados (sobre peso seco).

Parámetro	Rango	Valor medio	DS
pH	6,42-8,50	7,13	0,54
CE (dS/m)	3,03-8,88	5,31	1,35
MOT (%)	59,6-90,3	74,5	7,72
COT (%)	30,3-50,6	38,7	4,80
NT (%)	0,97-3,32	2,55	0,53
C/N	9,1-51,1	16,6	7,36
P (mg/kg)	2294-37836	15636	12425
K (g/kg)	2,80-20,23	11,50	4,64

CE: conductividad eléctrica; MOT: materia orgánica total; COT: carbono orgánico total; NT: nitrógeno total; DS: desviación estándar.

Los resultados obtenidos en las diferentes calibraciones y validaciones para cada parámetro obtenidas mediante NIRS se pueden comprobar en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos en la calibración y validación con NIRS.

Parámetro	Calibración			Validación				F	PT
	R^2	RMSEE	RPD	r^2	RMSECV	RPD	Bias		
pH	0,98	0,08	7,55	0,95	0,12	4,42	-0,0042	13	1D
CE (dS/m)	0,97	0,25	6,2	0,87	0,48	2,78	-0,0134	20	CDM
MOT (%)	0,99	0,83	11	0,96	1,52	5,06	-0,0012	20	NV
COT (%)	0,96	1,06	4,99	0,92	1,32	3,61	0,0194	13	---
NT (%)	0,99	0,05	11,4	0,93	0,13	3,88	0,0015	16	EDC
C/N	0,99	0,42	19,8	0,95	1,69	4,33	-0,0455	15	CDM
P (mg/kg)	0,99	1070	13	0,98	1400	8,81	2,37	14	N min-max
K (g/kg)	0,97	0,89	5,95	0,92	1,29	3,58	0,031	16	---

CE: conductividad eléctrica; MOT: materia orgánica total; COT: carbono orgánico total; NT: nitrógeno total; R2: coeficiente de determinación en la calibración; RMSEE: root mean square error of estimation; RPD: calculado como la desviación estándar dividida por el error estándar de la predicción; r2: coeficiente de determinación en la validación; RMSECV: root mean square error of cross validation; Bias: diferencia entre la media del valor real y la media del valor estimado en las muestras de validación; F: número de factores o componentes principales; PT: pretratamiento; 1D: primera derivada; CDM: corrección de dispersión multiplicativa; NV: normalización vectorial; EDC: eliminación de desnivel constante; N min-max: normalización de mínimo-máximo.

Como se puede apreciar, la mayoría de coeficientes de determinación en la calibración tuvieron un valor de 0,99, a excepción del pH, CE, COT y K, con valores de R^2 de 0,98, 0,97, 0,96 y 0,97 respectivamente. En cuanto al RMSEE obtenido en cada caso también podemos decir que fueron satisfactorios, ya que muestran valores bajos. El RPD, parámetro indicativo de la calidad de las calibraciones, ha sido alto, superando el valor de 4 en todos los parámetros. Así pues, teniendo en cuenta la guía proporcionada por Malley *et al.* (2004) todas las calibraciones obtenidas pueden considerarse como excelentes.

En cuanto a la validación, las mejores fueron para los parámetros pH, MOT, relación C/N y P. Para el resto de parámetros estudiados los resultados fueron igualmente satisfactorios, ya que los valores del RMSECV son bajos, excepto para la CE en relación al error de análisis de laboratorio que generalmente se obtiene para este parámetro. Todos los parámetros mostraron un r^2 superior a 0,9, excepto para la CE, que fue de 0,87. Para pH, CE, MOT y relación C/N el Bias obtenido tuvo signo negativo, lo que quiere decir que para estos parámetros, la posible estimación por NIRS tenderá a ser menor que su valor medido por técnicas clásicas.

El número de factores o componentes principales obtenidos han sido elevados, debido a las diferencias en la composición de las pilas utilizadas para la elaboración de este estudio. Por otra parte, el rango de números de onda que ha aportado información respecto a los parámetros estimados fue el comprendido entre 9049 cm^{-1} y 4247 cm^{-1}. Respecto a los pretratamientos utilizados, no se puede afirmar que exista uno claramente adecuado para este tipo de muestras. Además, en las calibraciones para COT y K los mejores resultados se han obtenido sin la necesidad de utilizar un pretratamiento previo de la señal.

Otros autores obtuvieron resultados no tan precisos como los conseguidos en este estudio siendo también calibraciones para muestras de compost a base de estiércoles. Por ejemplo, Malley *et al.* (2005) desarrollaron calibraciones con el modelo PLSR para pH (r^2=0,89, RPD=2,98), carbono orgánico (r^2=0,91, RPD=3,30), nitrógeno total (r^2=0,74, RPD=2,14), relación C/N (r^2=0,87, RPD=2,91), P (r^2=0,61, RPD=1,59) y K (r^2=0,83, RPD=2,43) en compost a base de estiércol vacuno. Huang *et al.* (2008) obtuvieron un coeficiente de determinación en la validación para K de 0,68, con RPD=1,79 en muestras de estiércol compostado usando el mismo modelo de regresión.

En la Figura 2 y Figura 3 se muestran las gráficas resultantes de los procesos de calibración y validación respectivamente, donde puede apreciarse la precisión de esta técnica en la estimación de los parámetros estudiados frente a los valores reales de los mismos obtenidos por técnicas de análisis estandarizadas.

La importancia de poder estimar rápidamente estos parámetros mediante la técnica NIRS no solo trasciende a la necesidad de cumplir con la normativa. Los parámetros estimados son también importantes durante el proceso de compostaje, ya que son factores cuya fluctuación puede afectar al propio proceso. En este sentido, podríamos estimar parámetros de seguimiento durante todo el proceso y todas decisiones de manejo en caso de ser necesario, para que sus valores se encuentren en los intervalos considerados correctos para cada fase del proceso (Jeris *et al.*, 1973). Uno de ellos es el pH, el cual influye directamente en el compostaje debido a su acción sobre la dinámica de los procesos microbianos. Su medida en laboratorio sobre el extracto acuoso de las muestras tomadas de la pila es solo una aproximación del pH in situ (Sunderberg *et al.*, 2004), y mediante el seguimiento del pH por NIR se puede obtener una medida indirecta del control de la aireación de la mezcla, ya que si algún momento se crean condiciones anaeróbicas, se liberan ácidos orgánicos que provocan el descenso del pH. La relación C/N es otro parámetro a considerar, no sólo al inicio del compostaje. Esta relación influye en la velocidad del proceso y en la pérdida de amonio durante el compostaje. Si la relación C/N es mayor de 40 la actividad biológica disminuye y los microorganismos deben oxidar el exceso de carbono con la consiguiente ralentización del proceso, debido a la deficiente disponibilidad de N para la síntesis proteica de los microorganismos. Tras el C y el N, el P es el nutriente más importante, por lo que también debe estar presente en unas cantidades mínimas para que el proceso se lleve a cabo correctamente. Éstos y otros micronutrientes tienen un papel importante en la síntesis de las enzimas, en el metabolismo de los microorganismos y en los mecanismos de transporte intra y extracelular (Miyatake *et al.*, 2006).

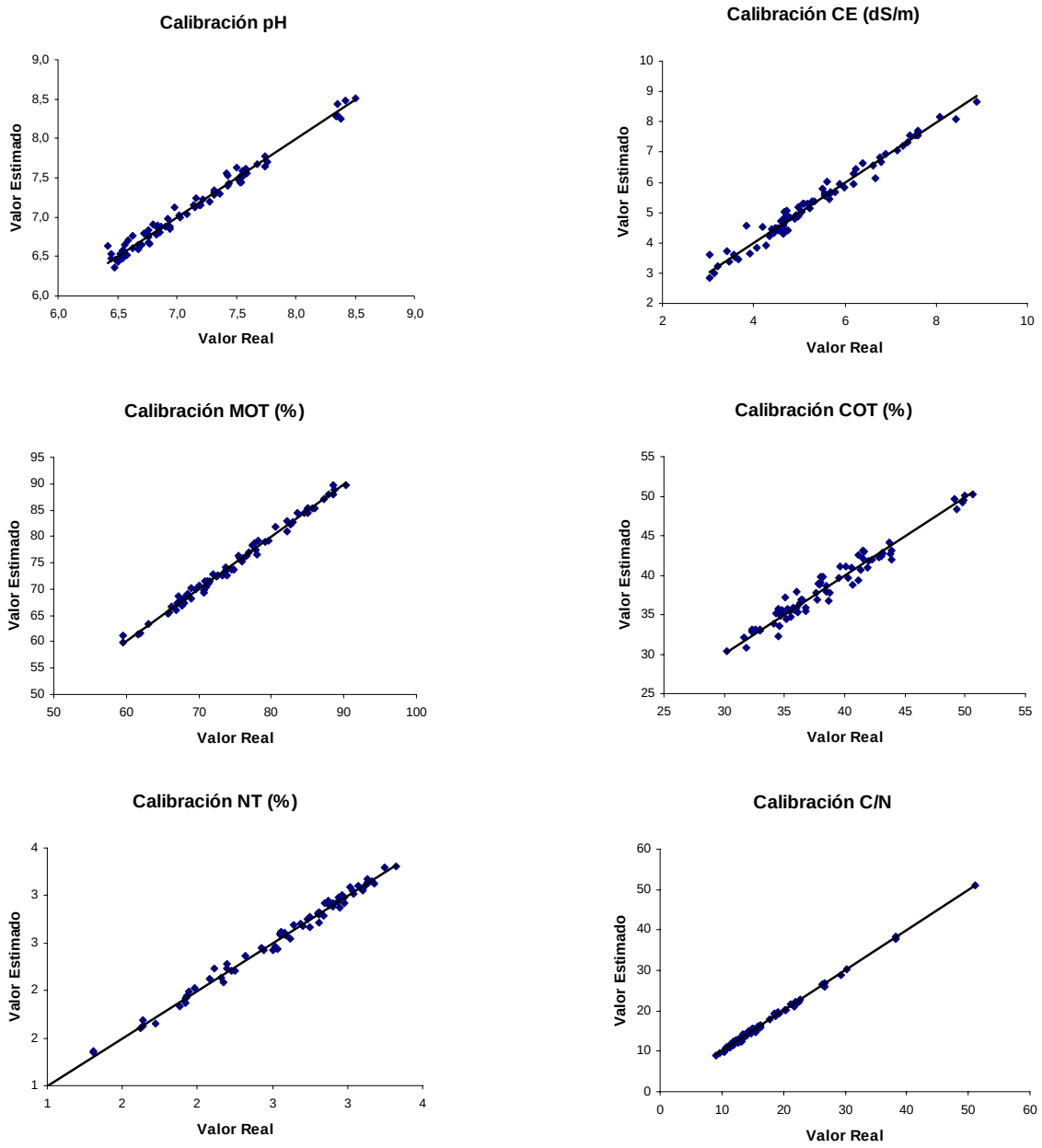


Figura 2. Graficas de calibración de los diferentes parámetros estudiados.

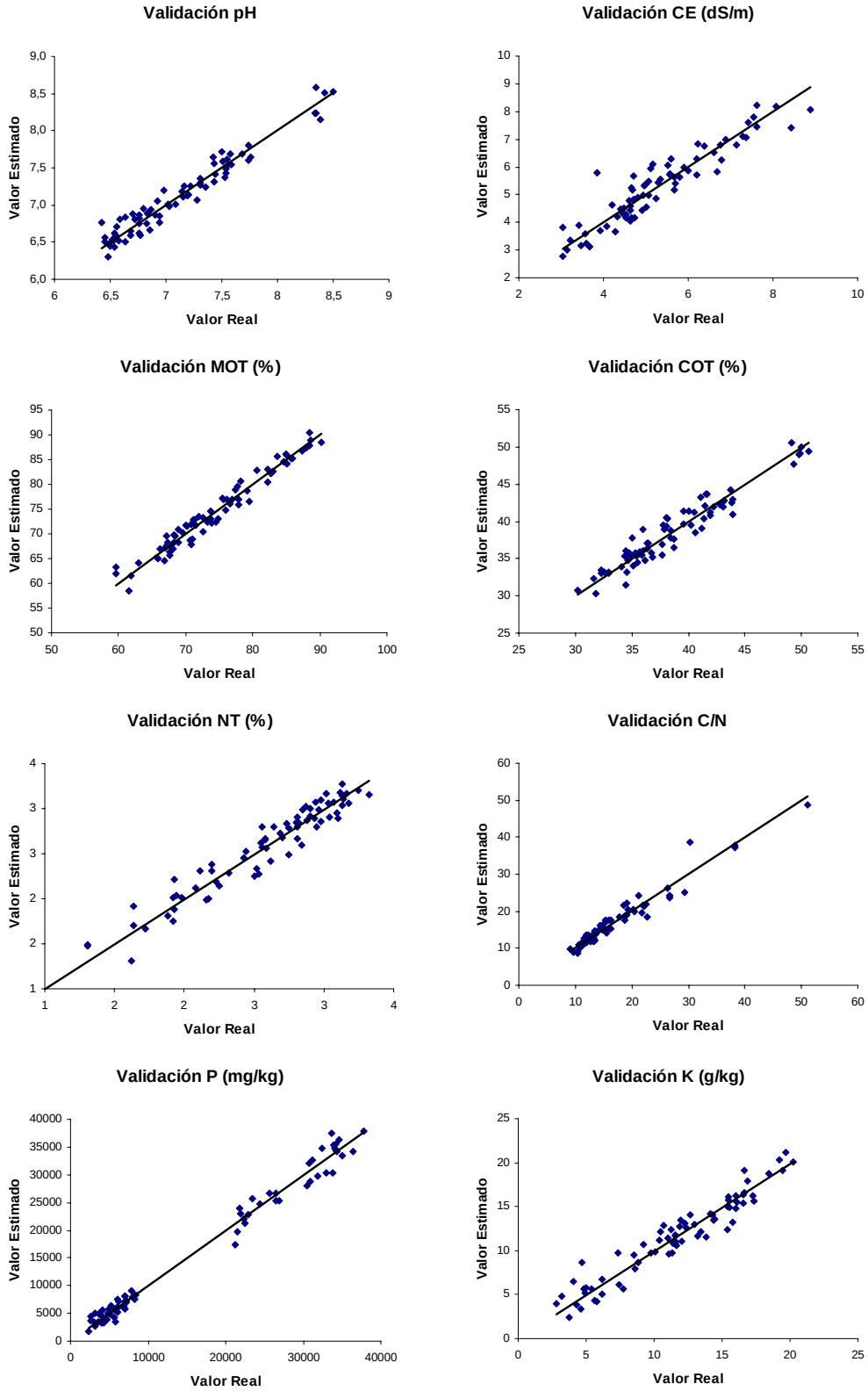


Figura 3. Graficas de validación de los diferentes parámetros estudiados.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS) es una herramienta útil para estimar el pH, la conductividad eléctrica, el contenido en materia orgánica total, carbono orgánico total, nitrógeno total, relación C/N, fósforo y potasio en muestras de composts a base de digestatos de estiércoles y purines bovinos y porcinos. La información que se puede obtener mediante esta metodología mejora el conocimiento y el seguimiento del proceso de compostaje usualmente controlado mediante la temperatura y la humedad y especialmente ayuda a verificar el cumplimiento de requisitos de calidad del compost, de manera que puede ser una alternativa económica y ambientalmente positiva en la monitorización del proceso de compostaje y para caracterizar el compost obtenido de forma rápida, efectiva y fiable.

REFERENCIAS

Albrecht, R., Joffre, R., Gros, R., Le Petit, J., Terrom, G., Périssol C. (2008). Efficiency of near-infrared reflectance spectroscopy to assess and predict the stage of transformation of organic matter in the composting process. *Bioresource Technology*, 99: 448-455.

BOE. Orden APA/863/2008, de 25 de Marzo, por la que se modifican los anexos I, II, III y IV del Real Decreto 824/2005, de 8 de Julio, sobre productos fertilizantes y afines. *Boletín Oficial del Estado*. 79: 18145-18180.

Burns, D.A. y Ciurczak, E.W. (1992). Handbook of near-infrared analysis. Volume 13. En: *Practical Spectroscopy Series*. Marcel Dekker. Inc., New Cork.

Council of the European Communities. (2008). Council directive on waste and repealing certain Directives. *Off J Eur Communities*, L 312: 27-33.

Fujiwara, T. y Murakami, K. (2007). Application of near infrared spectroscopy for estimating available nitrogen in poltry manure compost. *Soil Science and Plant Nutrition*, 53: 102-107.

Galvez-Sola, L., Moral, R., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Bustamante, M.A., Martinez-Sabater, E., Paredes, C. (2010). The potencial of near infrared spectroscopy (NIRS) for the estimation of agroindustrial compost quality. *Science of the Total Environment*, 408: 1414-1421.

Huang, G., Han, L., Yang, Z., Wang, X. (2008). Evaluation of the nutrient metal content in Chinese animal manure compost using near infrared spectroscopy (NIRS). *Bioresource Technology*, 99: 8164-8169.

Jeris, J.S. y Regan, R.W. (1973). Controlling environmental parameters for optimum composting. Part II. *Compost Science*, 14: 8-15.

Kitson, R.E., Mellon, M.G. (1944). Colorimetric determination of P as a molydovanato phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed*., 16: 379-383.

Ko, H.J., Choi, H.L., Parks, H.S., Lee, H.W. (2004). Prediction of heavy metal content in compost using near-infrared reflectance spectroscopy. *Asian-Australian Journal of Animal Sciences*, 17: 1736-1740.

Ludwig, B., Khanna, P.K. (2001). Use of near infrared spectroscopy to determine inorganic and organic carbon fractions in soil and litter. En: Lal R., Kimble J.M., Follett R.F., Stewart B.A., editors. *Assessment Methods for Soil Carbon*. Boca Raton, FL: CRC/Lewis Publishers, pp.361-370.

Malley, D.F., Ben-Dor, E., Martin, P.D. (2004). Application in analysis of soil. En: Robert C., Workman J., Reeves J.B., editors. *Near Infrared Spectrocopy in Agriculture*. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America and Crop Science Society of America, Madison, WI, pp.729-784.

Malley, D.F., McClure, C.; Martin, P.D.; Buckley, K., McCaughey, W.P. (2005). Compositional analysis of cattle manure during composting using a field-portable near-infrared spectrometer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36: 455-475.

MAPA. (2005). *Anuario de Estadística Agroalimentaria 2004*. Subdirección General de Estadísticas Agroalimentarias. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

Miyatake, F. y Iwabuchi, K. (2006). Effect of compost temperature on oxygen uptake rate, specific growth rate and enzymatic activity of microorganisms in diary cattle manure. *Bioresouce Technology*, 97: 961-965.

Navarro, A.F., Cegarra, J., Roig, A., Bernal, M.P. (1991). An automatic microanalysis method for the determination of organic carbon in wastes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22: 2137-2144.

Navarro, A.F., Cegarra, J., Roig, A., García, D. (1993). Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. *Bioresource Technology*, 44: 203-207.

Paredes, C., Bernal, M.P., Roig, A., Cegarra, J., Sánchez-Monedero, M.A. (1996). Influence of the bulking agent on the degradation of olive-mill wastewater sludge Turing composting. *International Biodeterioration & Biodegradation,* 38: 205-210.

Poggi-Varaldo, H.M., Trejo-Espino, J., Fernandez-Villagomez, G., Esparza-Garcia, F., Caffarel-Mendez, S., Rinderknecht-Seijas, N. (1999). Quality of anaerobic compost from paper mill and municipal solid wastes for soil amendment. *Water Science Technology*, 40: 179-186.

Sunderberg, C., Smars, S., Jonsson, H. (2004). Low pH as an inhibiting factor in the transition from mesophilic to termophilic phase in compostig. *Bioresource Technology*, 95(2): 145-150.

Vernoux, A., Guiliano, M., Le Dréau, Y., Kister, J., Dupuy, N., Doumenq, P. (2009). Monitoring of the evolution of an industrial compost and prediction of some compost properties by NIR spectroscopy. *Science of the Total Environment*, 407: 2390-2403.

Las deyecciones ganaderas en Canarias: de la importancia de lo social en la búsqueda de soluciones

Dupuis, I.

Acanto Agroambiental. Rbla Fdez de la Cruz, 20 – 38250 Bajamar - Tenerife

Contacto: dirección@acantoagroambiental.es

Resumen
La problemática de la gestión de las deyecciones ganaderas plantea peculiaridades en zonas en donde la cabaña es reducida y dispersa, peculiaridades que impiden el traslado de soluciones y tecnologías desarrolladas en otras zonas. Esas deyecciones, aunque reducidas, requieren igualmente de una correcta gestión para evitar problemáticas ambientales. Por ello, encontrar soluciones adaptadas requiere previamente un análisis detenido de las características, incluidas las prácticas ganaderas y agrícolas asociadas. Esta comunicación aporta elementos de reflexión sobre la importancia de lo social en la búsqueda de soluciones, presentando dos vías que se han desarrollado en Canarias, y más particularmente en la isla de Gran Canaria: instalaciones individuales de tratamiento de las deyecciones que se basan en parte en los principios de la digestión anaerobia con o sin filtros verdes; y un programa original de fertilización orgánica. Sin duda, esas dos experiencias se alejan de las formas de enfrentar esa problemática en zonas de alta densidad ganadera. Pero responden a una serie de elementos que son constitutivos no solo del sector ganadero de la Isla, en un sentido estructural, sino de la cultura del propio sector y del resto de la sociedad. En efecto, en un contexto de alta densidad de población, la actividad ganadera, y agrícola cuando fertiliza con estiércoles y purines, suele ser mal acogida por el resto de la sociedad en cuanto sea productora de olores considerados molestos.

Palabras clave
Biodigestores; fertilización orgánica; innovación; percepción; olores.

INTRODUCCIÓN

La problemática de la gestión de las deyecciones ganaderas plantea peculiaridades en zonas en donde la ganadería es reducida y dispersa en un territorio de difícil orografía, peculiaridades que impiden el traslado de soluciones y tecnologías desarrolladas en otras zonas. Este es el caso de las Islas Canarias[1], donde la ganadería, aunque reducida en relación a la de otras zonas peninsulares – no representaba ni el 1% de la cabaña española en 1999 (INE, 1999), provoca problemáticas ambientales que requieren igualmente una correcta gestión.

La situación de la ganadería – que cuenta con 18.000 bovinos, 368.000 cabras, 94.000 ovejas, 61.000 cerdos, 3.8 millones de aves y 91.000 conejos (Gobierno de Canarias, 2009) –, y por tanto de las deyecciones, varía considerablemente entre las 7 islas del Archipiélago. Esta variación se debe en parte a la diversidad de los sistemas agrarios. Nos referimos aquí al conjunto de los elementos que configuran la actividad agraria dentro de una misma isla, el peso relativo de cada cultivo y cada especie, y más peculiarmente la relación cuantitativa y cualitativa entre agricultura y ganadería.

[1] Excepto para las islas de Fuerteventura y Lanzarote, las pendientes suelen ser muy fuertes en Canarias, limitando o impidiendo cualquier actuación sobre el territorio (Dupuis, 2003, p. 50)

Ya que resulta imposible describir, por las limitaciones de este tipo de comunicación, el conjunto de estas situaciones, nos centramos aquí en Tenerife y Gran Canaria. Aún así, reduciendo el ámbito geográfico, esta comunicación pretende aportar elementos de reflexión sobre esa problemática desde la perspectiva de las ciencias sociales, exponiendo, a través de los ejemplos, los criterios y elementos extensibles a otras zonas que presenten características similares. Además de dar a conocer las dificultades – de orden territorial, social y sectorial -, se comentan dos vías que se vislumbran actualmente como soluciones viables de gestión: unas instalaciones individuales de tratamiento de las deyecciones que se basan en parte en los principios de la digestión anaerobia y un programa original de fertilización orgánica[2].

MATERIALES Y MÉTODOS

La práctica ausencia de información respecto de las deyecciones ganaderas en la región canaria, en el año 2010, revela en parte una percepción discutible de este sector, destacando la urgente necesidad de estudios cualitativos, que permitan un conocimiento más exhaustivo tanto de la situación real (generación de deyecciones de las razas ganaderas locales, composición química, estado de las granjas...) como de los mecanismos en juego (presencia y características de las camas de ganado, parte de las deyecciones utilizada como fertilizante, precios de venta y/o precios de gestión, prácticas de manejo, percepciones según franjas de ganaderos y agricultores...).

Por ello, la presente comunicación tiene un carácter eminentemente exploratorio, al basarse esencialmente en la observación y trabajo de campo realizados durante varios años en Canarias por la autora, especializada en la temática de los residuos agrarios. El trabajo se completa con un análisis de las fuentes estadísticas existentes.

RESULTADOS

Un sector ganadero heterogéneo y poco articulado

En el archipiélago atlántico, el proceso de intensificación de la ganadería y agricultura ha seguido la misma tendencia general que la europea, marcada por un alejamiento entre ganadería y agricultura. No es un hecho original en el contexto de la especialización de la actividad agraria observado en la Unión Europea pero, en esas islas donde predomina netamente la desconexión entre oferta y demanda, ha llevado a que la materia orgánica, y en particular las deyecciones ganaderas, representen un verdadero problema.

Las explotaciones, ganaderas y agrícolas, suelen ser muy pequeñas: 6,2 unidades ganaderas (UG) de media por explotación, repartidas en unas 10.500 explotaciones con animales, o sea la media regional más baja de toda España (media nacional: 19,8 UG por explotación). De las explotaciones agrícolas, el 67% no llega a una hectárea de superficie cultivada (INE, 2002) y están compuestas por numerosas parcelas, que suelen encontrarse alejadas unas de las otras. La mayor parte de la ganadería se desarrolla en estabulación[3]. Independientemente de las especies, son pocas las granjas equipadas de instalaciones

[2] Se ha descartado voluntariamente entrar en esta comunicación en el debate sobre la consideración legal de esos restos, ya que, según las circunstancias, tendrían carácter de residuo, subproducto (en el sentido de la Directiva 2008/98 de Residuos) o de subproducto SANDACH (Reglamento 1069/2009).

[3] La ganadería extensiva es escasa: en caprino sólo se encuentra en algunas zonas reducidas de las islas de Fuerteventura, La Palma, zonas aisladas o altas de Tenerife y los altos de Gran Canaria, y resulta relativamente importante en ovino en El Hierro (Dupuis, 2010).

de almacenamiento (1 de cada 4 -5, según los datos del INE, 2002[4]), y menos de sistemas de tratamiento. El uso de cama para ganado es reducido, por los altos costes que supone[5].

Las tierras asociadas a las granjas son escasas y, cuando la hay, la base territorial es muy reducida en comparación al número de animales, o sea que el ganadero no tiene dónde esparcir los estiércoles a modo de fertilizante. Por lo tanto, cuando son reutilizados, suele ser entregándolos a otra explotación agrícola o a un "transportista". Globalmente, se puede decir que los ganaderos no suelen haber integrado la forma correcta de dar salida a los estiércoles en sus estrategias de producción.

Por otra parte, las Islas Canarias reciben entre 9 y 10 millones de turistas al año, y sobre su limitado territorio viven 2,1 millones de personas (ISTAC, 2009), es decir un exiguo territorio muy poblado donde la cercanía entre las zonas habitadas y las fincas y granjas representa un **conflicto social** de gran importancia, que frena o paraliza las actividades agrarias. Los (malos) olores que provoca la actividad ganadera, tanto en granja como en el abonado orgánico, provocan frecuentes presiones y sanciones al sector.

Dificultades relacionadas con la fertilización orgánica

En Tenerife, según un estudio realizado para el Plan Territorial Especial de Ordenación de Residuos (PTEOR), se generan anualmente unas 300.000 toneladas entre estiércoles, purines y gallinaza (Price Waterhouse Coopers, 2004)[6]. Por su parte, el Plan Territorial Especial de Ordenación de Residuos de Gran Canaria (PTER), que aún se encuentra en fase de avance, aporta la cifra de 128.772 toneladas exclusivamente para el ganado porcino y avícola, sin llegar a estimar los demás estiércoles (Cabildo de Gran Canaria, 2009)[7]. Aunque en ambos casos se desconozca la parte de este volumen reutilizada como fertilizante, se puede hacer la hipótesis de que gran parte de los volúmenes generados están gestionados de forma incorrecta.

Sin embargo, los estudios, al menos para Tenerife, muestran que la aportación nitrogenada del conjunto de los estiércoles, incluidos los purines, es menor que la necesidad en fertilización de las tierras, unas 19.576 has (Price Waterhouse Coopers, 2004). Según el PTEOR, la disponibilidad en nitrógeno sólo abastecería 13.000 has. Sólo se trata de una información orientativa y teórica, ya que el estudio no toma en cuenta las condiciones sociales y técnicas necesarias para abonar con estiércol o purín[8].

[4] Este dato sólo existe para las explotaciones incluidas en la categoría del censo agrario de España "con tierras". Evidentemente, las explotaciones "sin tierras" menos aún suelen estar previstas de un lugar para almacenar los estiércoles. Aún que sea sorprendente, este valor es muy similar a la media nacional.

[5] La baja disponibilidad de materiales para cama explica unos precios elevados de la pinocha (hoja de los pinos), monte picado (restos silvícola), astilla y serrín de restos de madera de pequeñas industrias de carpintería... A título orientativo, un camión de 20m^3 de astilla cuesta unos 270 € en 2010, aunque el precio varía según la distancia entre la materia prima y la finca.

[6] La cifra que aportamos aquí es de 30.000 toneladas menos que la del estudio mencionado. Esto se debe a un error de cálculo para el porcino de reproducción.

[7] Los volúmenes de Tenerife y Gran Canaria no son comparables, ya que han sido calculados en base a índices diferentes. Lo que muestra, una vez más, las lagunas existentes, ya que los valores de índices oficiales, o no, varían sustancialmente. En el marco de un informe sin publicar de la propia autora, se mostró que podía existir un factor 7 entre índices de varias fuentes oficiales.

[8] En Gran Canaria, no se dispone de datos al respecto, pero el análisis somero de los datos estadísticos, agrícolas y ganaderos, parece indicar que la disponibilidad en nitrógeno supera la demanda, con unas 490.000 t/año para el conjunto de las especies en 2008 (estimación propia) para unas 9.567 has.

Más allá de una demanda potencial, el discurso del sector ganadero tinerfeño indica que sobran los estiércoles, que constituyen uno de sus mayores problemas en relación a los residuos. Pero los agricultores subrayan precisamente lo contrario, o sea, que, según ellos, faltan. Esta contradicción se resuelve en parte cuando se toma en consideración la cuestión de la calidad. En efecto, la manipulación de los estiércoles, por parte de los agricultores y ganaderos, suele ser inadecuada. Por ejemplo, la poca frecuencia de la retirada de los mismos y la falta de espacios para madurarlos tiene como consecuencia la agravación de los malos olores. El hecho de que el ganadero no sea el mismo usuario de este material ha llevado a una pérdida del saber hacer en la materia (Cubas & al., 2004). Prueba de ello, es que sea frecuente que entre los estiércoles haya cualquier tipo de basura no orgánica: colillas, botes, restos de medicamentos veterinarios, plásticos etc. No sabemos en qué medida la cuestión de la calidad se extiende a las demás Islas, lo cierto es que, en Tenerife, afecta considerablemente la demanda, ya obstaculizada por todos los elementos que describimos anteriormente. Evidentemente, la demanda y el manejo varía según las especies, aunque la gallinaza y los purines de cerdo son los que más dificultades tienen para encontrar salidas (legales)[9].

Esta cuestión no tendría mayor relevancia si los agricultores tuvieran costumbre de fertilizar las tierras con estiércoles. Pero esta práctica tradicional se ha perdido hace varias décadas, hacia los años 1960 en platanera, según Nuez Yánez (2007). Las razones son múltiples. El retroceso de la agricultura no es el único factor, aunque haya sido muy marcado desde entonces; la superficie cultivada regional ha disminuido de 100.748 has en 1972 (INE, 1972) a 46.000 has en 2004[10]. La exigüidad de las parcelas,[11] además del hecho de que muchas no disponen de acceso rodado, ha impedido la mecanización de esta labor desde entonces. La introducción del riego localizado ha llevado rápidamente a la fertirrigación, facilitando considerablemente la fertilización basada en abonos líquidos químicos importados. La extensión de los cultivos sin suelo también conlleva la desaparición de suelo fertilizable. El elevado coste de mano de obra necesaria para realizar esta labor juega también un papel fundamental en la pérdida de esta práctica.

La falta de demanda de estiércoles contrasta grandemente con el consumo medio de fertilizantes químicos (nitrógeno, fosfato y potasio) por hectárea fertilizable en Canarias. Según el Ministerio de Medio Ambiente (2009) se utilizarían unos 390kg/ha de fertilizantes de síntesis, contra 134,7kg/ha de media nacional. Este consumo tan elevado, el mayor de toda España, se debe en parte al carácter altamente intensivo de la agricultura, donde la climatología permite campañas largas, varias cosechas anuales, y en la que los cereales y forrajes representan una parte ínfima de la superficie cultivada. A partir de 2008, el alza de los precios de los fertilizantes de síntesis ha llevado a ciertos agricultores a reconsiderar la fertilización orgánica.

Otro de los obstáculos detectados radica en un problema de cumplimiento de los tratos acordados entre las partes. Las anécdotas son corrientes sobre que determinado agricultor no recibió lo que había acordado, tanto en calidad como en cantidad. La "comercialización" de este producto suele estar en manos de intermediarios y transportistas que retiran los estiércoles, los mezclan con los de otras

[9] Aunque hayamos observado, a lo largo de diversos trabajos de campo, realizados entre 2004 y 2007 en Tenerife, que las dificultades de evacuación de los estiércoles afecta también a ciertas granjas de vacuno (Dupuis, 2005).

[10] Dato oficial del Gobierno de Canarias 51.192 has corregido por la autora, ya que las estadísticas oficiales sobrevaloran el peso del viñedo desde 2001 (Dupuis, 2003, p. 445). Las estadísticas para el año 2008 muestran resultados similares, aunque no cabe duda que la superficie cultivada ha retrocedido desde entonces.

[11] Los datos existentes en el Censo agrario de España no reflejan la parcela cultural. La exigüidad de la parcela cultural se debe en buena parte a unas pendientes muy abruptas en muchas partes del Archipiélago, lo que obliga a construir terrazas para cultivar.

especies y algún que otro material vegetal, y luego lo venden a un agricultor. Este agricultor suele desconocer la procedencia de la materia orgánica y hasta su composición.
La inadecuación de la demanda con la oferta da pie a que determinados agricultores prefieran comprar estiércoles embolsados importados en vez de abastecerse con los estiércoles locales. Entre las 50.178 toneladas de abonos importados a Canarias en 2008, los fertilizantes orgánicos representan cerca del 7%, unas 3.461 toneladas (ISTAC, 2009)[12]. Si bien los propios agricultores suelen considerar estos abonos como estiércoles mal compostados, siguen usándolos por su bajo precio y por la forma en que se presentan: el embolsado en unos sacos de 25 a 40 kg. supone una manipulación más cómoda que los estiércoles localmente disponibles.

A todo esto se añade una dimensión social nada favorable: muchos agricultores rehúyen de los estiércoles (locales) por los problemas que les supone con la vecindad. En Canarias, el problema de la cercanía de las zonas habitadas es muy agudo, y es cada vez más frecuente que un agricultor sufra una sanción por ser considerada actividad molesta el abonar con estiércol, al producir "malos olores".

Por último, el propio proceso de transporte es igualmente complicado, por dos razones. Por una parte, el tráfico muy denso y la mala calidad de las carreteras en zonas rurales aumenta considerablemente el coste del transporte. Por otra parte, sigue habiendo una confusión acerca de la consideración legal de estos materiales durante el transporte. En Canarias, el traslado de todos los residuos debe ser realizado por un transportista autorizado[13]. Es decir que los agricultores y ganaderos no pueden transportar sus residuos, excepto la materia orgánica, incluido las deyecciones, en el caso de trasladarla a otra parcela de la misma explotación que se sitúe distante del lugar de generación o a otra explotación. Tampoco pueden llevar sus restos vegetales a un gestor autorizado, un compostador por ejemplo. Este matiz confunde hasta las propias autoridades en carretera, que indebidamente sancionan a los agricultores y ganaderos. Y, al no haber existido ninguna actuación de información al respecto en toda la región, provoca un cierto temor respecto de este proceso, que perjudica evidentemente la fertilización orgánica. Por ello, no es extraño que una parte del transporte sea nocturno.

Todo esto desemboca en que el uso de estiércoles tenga, hoy en día, hasta mala fama dentro del agro canario, al menos el tinerfeño, hecho reforzado por el peso e influencia de las empresas de productos químicos agrarios.

El breve análisis de las características y dificultades de las actividades ganaderas y agrícolas muestra como la fertilización orgánica topa, además de una reticencia propia de la actividad agraria, con un valor cultural opuesto a esta práctica. Sin embargo, en un ámbito de suelos pobres y poco fértiles, constituye una de las vías más pertinente de valorización o gestión de esos restos.

Dificultades para soluciones centralizadas

Después de analizar los frenos a la fertilización orgánica, pasemos a ver otra forma de gestión que consistiría en la adopción de soluciones centralizadas de aprovechamiento y/o eliminación de las deyecciones. Cualquiera de estas formas – llámese tratamiento, deshidratación, embolsado, compostaje, biodigestión o eliminación y sus combinaciones –, requiere una serie de elementos, sectoriales, institucionales y culturales.

[12] Desgraciadamente, no existen datos desglosados por Islas, por lo que no se puede conocer el reparto infra-regional. La importación de fertilizantes químicos en grandes cantidades, genera a su vez otros residuos, cerca de 1.500.000 unidades de envases y sacos de plástico y papel sólo en Tenerife, de difícil reciclaje actualmente en las Islas (GPA, 2006).

[13] Es una de las pocas CCAA que exigen que el transporte de los residuos, agrarios incluidos, sean realizados por un transportista autorizado, en virtud del artículo 3 del Decreto 112/2004, de 29 de julio, BOC 158 de 17.8.2004.

En primer lugar, persiste la duda si las posibles infraestructuras de gestión podrían ser adaptadas a los pocos volúmenes, conservando un mínimo aceptable de viabilidad económica. Aún en caso positivo, la planificación territorial canaria no suele haber integrado la actividad de gestión de residuos, con lo que cualquier iniciativa, compostaje inclusive, se enfrentaría a serias dificultades para encontrar suelo apto. La gestión de residuos únicamente se puede desarrollar en suelo industrial, que escasea en Canarias, y más especialmente en los municipios de carácter rural, lo que se traduce en unos costes desmedidos para la compra de suelo. Además, la combinación de los volúmenes reducidos con la alta dispersión geográfica de las explotaciones impide plantear una recogida "puerta a puerta" por parte de los gestores[14], ya que se dispararían los costes de gestión.

La atomización del sector ganadero va a la par de una poca profesionalización; ambos elementos explican parcialmente una articulación demasiado débil del sector como para llevar a cabo proyectos colectivos. Otro elemento clave de este proceso es la desconfianza que reina entre todos, llevando siempre a estrategias individuales, en contra de estrategias colectivas, rasgo cultural que supera ampliamente el sector agrario.

Otro factor de orden cultural no menos importante, es el hecho de que la definición legal de residuos se aleja notablemente de lo que suelen englobar los agricultores y ganaderos en esta noción. En efecto, hemos podido comprobar a través de nuestras conversaciones, que todo lo que tenga algún uso potencial no es considerado residuo. En esta línea, no suelen concebir la materia orgánica como tal, incluso si ellos mismos no la reutilizan y la entregan a alguien o la abandonan. Esta percepción explica también en parte la dificultad a responsabilizarse del problema.

Por último, el contexto general de la agricultura también juega un papel importante en este proceso: la actividad agraria atraviesa un declive de su rentabilidad, que obstaculiza evidentemente la capacidad y la voluntad de asumir costes adicionales de funcionamiento y tomar decisiones empresariales, tanto a nivel individual como colectivo. Esta fragilidad del sector frena igualmente los posibles inversores para quienes supondría una inseguridad demasiado grande la creación de cualquier planta de aprovechamiento o eliminación de las deyecciones.

En resumen, cualquiera que sea la tecnología que podría usarse, y sus fines, consideramos que no se reúnen los elementos básicos que permitieran gestionar correctamente estos restos de forma colectiva, tal y como lo muestra la realidad: hasta el día de hoy, no existe ninguna iniciativa en este sentido en Canarias.

Soluciones en perspectiva

Entre las iniciativas públicas, en Gran Canaria ha habido un esfuerzo notable, desde 2004, por parte del Cabildo (administración insular) en buscar soluciones adaptadas a ese conjunto de factores. Por ello, no es de extrañar que se orientaran los esfuerzos hacia soluciones individuales, controladoras de olores y de baja inversión[15]. Así, a título de experiencias piloto, se montaron 3 instalaciones individuales de tratamiento de las deyecciones. Estos equipamientos experimentales han sido parcialmente financiados por la administración insular. En total, contando con otras iniciativas portadas por otras entidades locales o privados, están funcionando al menos 8 en la isla (sin contar con las instalaciones que reciben deyecciones a la vez que aguas negras domiciliarias), y varios se encuentran en proyecto.

[14] Obligada por los requisitos durante el transporte, tal y como comentamos antes. Apuntar sin embargo que se espera la supresión de este requisito a lo largo del 2010.

[15] A título orientativo, el precio varia entre 20.000 y 30.000 € para 200 cerdos, sin contar con el separador de sólidos-líquidos (Cabildo de Gran Canaria, 2009).

Todos ellos han sido pensados para el tratamiento de los purines de cerdo de la propia granja[16], y no se tiene constancia de que mezclen los purines con otros tipos de residuos, ni que reciban purines de otras granjas. Varios de ellos están equipados de separadores de la fracción liquida-sólida. Cada uno presenta peculiaridades, pero globalmente, se puede decir que se trata de equipamientos que utilizan los principios de la digestión anaerobia, combinando con los sistemas de depuración natural (SDN) (ITC, 2006). Suelen contar con una fosa séptica y un biodigestor[17] compuesto de varios compartimentos. Algunos de ellos están completados por filtros verdes, para reducir posteriormente la carga nitrogenada. Estas instalaciones no suelen estar orientadas a la producción de biogás, por lo que casi ninguna reutiliza el biogás, que se suele quemar. Tampoco necesitan aporte de energía exterior.

Los líquidos resultantes analizados muestran una disminución significativa de la DBO y la DQO, sin embargo, la carga nitrogenada sigue elevada (excepto en el caso de que el proceso finalice con un filtro verde). Con o sin filtro verde, la conductividad suele ser insuficientemente rebajada para un uso agrícola directo. Aún así, el liquido final es bastante cotizado entre ciertos agricultores, que lo recogen directamente en granja. Para compensar la alta conductividad, se rebaja el liquido con "agua blanca", en tales proporciones que no llega a representar el 5% del agua de riego.

Otra gran ventaja de este tipo de instalación radica en que los costes de funcionamiento son bajos, reduciéndose a una limpieza puntual del sistema y a la retirada de los lodos. La frecuencia de retirada, una vez cada 1 hasta 3 años, está determinada por el respeto, por parte del ganadero, de las pautas de utilización de la instalación, y por la eficacia de la misma. En presencia de un filtro verde, es necesario además realizar una poda anual de las plantas. El filtro verde suele ser constituido de especies que posibilitan su destino como alimento para el ganado. Esas instalaciones no requieren la intervención de un especialista para su correcto funcionamiento, o sea que el propio ganadero es él que revisa y mantiene la instalación.

Si bien la intención de la administración insular era extender la técnica a otras granjas, se tuvo que aplazar este proyecto por falta de presupuesto. Mientras, estos equipamientos siguen representando un rompecabezas para su total legalización, desde la legislación territorial hasta su consideración frente al Reglamento 1069/2009 SANDACH y la normativa de residuos.

Globalmente, se considera que los proyectos realizados dieron resultados muy favorables a la extensión de esta solución a otras granjas, incluyendo mejoras de las instalaciones. Sin embargo, es de destacar que el buen funcionamiento depende altamente de la voluntad o sensibilidad, por parte del ganadero, de seguir las nuevas pautas de manejo (sobre todo cuando la separación sólidos-líquidos es manual) y de la voluntad de las entidades locales en permitir su instalación.

Otra de las soluciones indirectas al problema de las deyecciones ganaderas se está dibujando alrededor del desarrollo de un programa de COAG-Canarias, llamado "Agricultura es mucho más". Se trata de un programa de asesoramiento en finca, nacido de la constatación que la formación en aula no es suficiente para reorientar las prácticas hacia una gestión más sostenible, tanto a nivel ambiental como económico y social. Alcanzar este objetivo requiere un enfoque integral, por lo cual se debe contemplar todo el proceso del cultivo, centrándose, en términos agronómicos, en la fertilización orgánica de los suelos y en la prevención y control de plagas.

[16] En Tenerife, existen más experiencias en vacuno (ITC, 2006) y gallinaza. Existen igualmente instalaciones similares al menos en las islas de La Palma, El Hierro y La Gomera, previstas para las deyecciones de varias especies.

[17] No se trata de biodigestores *stricto sensu*, ya que las instalaciones dejan entrar un poco de aire a través de la tubería de vertido.

Iniciado en 2004 en la isla de La Palma para, después, extenderse a Gran Canaria y Tenerife, el programa, se orientó, desde el inicio, hacia el aprovechamiento y uso controlados de los recursos locales y restos de las actividades agrícolas y ganaderas como insumos principales para el sector agrario (Dupuis, 2009). Junto con un amplio abanico de medidas, el programa incide, paulatinamente, sobre las prácticas agrícolas de los agricultores, a través de un proceso de capacitación del agricultor. El asesoramiento es continuo en el tiempo: cada agricultor se beneficia de una visita al mes, pudiendo, en caso de necesidad, recurrir al personal técnico en cualquier otro momento. Además, cuenta con reuniones, charlas y folletos que describen las técnicas experimentadas y aportadas en el marco del programa.

Es en la fase agronómica que intervienen las deyecciones ganaderas. Sobre este punto, el programa está orientado a la fertilización orgánica que, como habíamos explicado anteriormente, no está tan extendida como en otras zonas españolas. Según los casos, las deyecciones están siendo utilizadas por su aporte de materia orgánica al suelo, estimulante del crecimiento vegetativo, biofumigación, control de malas hierbas, regulador de pH y de repelente. Estas dos últimas funciones son más propias del uso de sueros de queserías, utilizados solos o conjuntamente con los estiércoles.

Es de destacar una técnica desarrollada para la fertilización orgánica a través de la fertirrigación: se trata de la elaboración de un té, compuesto de estiércol, purín de cerdo o bovino, suero lácteo y agua (Fuertes y Nuez, 2008). Es el propio agricultor quien elabora el té. Después de una fermentación aeróbica, en un cubo de 1.000 o 1.500 litros equipado de aireación forzada, el producto resultante, que ha sido filtrado en 2 momentos del proceso, se incorpora directamente al sistema de riego. La composición de los tés difiere según los estiércoles a los que tiene acceso el agricultor, o sea que el asesoramiento se realiza tomando en cuenta la alta variabilidad de la realidad y, por otra parte, la función buscada: aportación de potasio o de nitrógeno. Globalmente, los estiércoles más usados son la gallinaza y los purines de cerdo, los menos aceptados en la agricultura canaria (Fuertes, 2007). Por ello, la entrega de los restos, directa entre el agricultor y el ganadero y la quesería, suele ser gratuita, solucionando el problema que tiene el ganadero y la quesería para su eliminación. Según los casos, el transporte y su coste recae en el agricultor, o ganadero, según los medios de cada uno y los acuerdos pactados.

Se realiza un seguimiento del conjunto de los resultados de las prácticas preconizadas a través del análisis y tratamiento de los datos relativos a la explotación, inclusive analíticas de suelos y de tés. Este seguimiento es el que permite mejorar poco a poco los manejos recomendados e incidir sobre los costes de producción, al resaltar los nutrientes y micro-nutrientes sobrantes.

Las mejoras derivadas, entre otras cosas, de la progresiva sustitución de los abonos químicos por fertilización orgánica, permiten en una segunda etapa reducir el uso de productos fitosanitarios de síntesis: no cabe duda que las mejoras de estructura y composición del suelo incide directamente sobre la salud y vigor de las plantas y su resistencia a plagas y enfermedades. Con todo ello, los cambios de manejo de los cultivos implican unos ahorros significativos de insumos, además de agua de riego, con unas mejoras sustanciales de la producción.

En Gran Canaria, por ejemplo, son cerca de 300 has de superficie agrícola inscritas al programa: más de la mitad de hortalizas, un tercio de plátano y el resto de árboles frutales. Al final de 2009, se estimaba, de forma aproximada, que se estaban utilizando al año unos 5.200 m^3 de estiércoles, 2.600 m^3 de purines (cerdo y en menor medida vacuno) y 2.100 m^3 de suero lácteo. En algunos casos, esos mismos agricultores utilizan también el liquido resultante de los biodigestores comentados anteriormente.

Es de notar que los manejos experimentados y recomendados responden, al final de cuenta, a las dificultades propias del territorio, la idiosincrasia local y las percepciones negativas (¿prejuicios?) en cuanto al manejo de las deyecciones ganaderas. Por ejemplo, la relación directa que se establece entre el ganadero y el agricultor es la máxima garante de la calidad de los materiales utilizados. En cuanto a los (malos) olores, se han investigado formas económicas y de manejo simple para disminuir los olores durante el almacenamiento en granja, el transporte y la aplicación (COAG, 2010). La elaboración de los tés no produce ningún olor a más de 2-3 metros de distancia, y los abonados de fondo se realizan disminuyendo al máximo el tiempo previo a la incorporación al suelo, junto con material vegetal. Siempre que sea posible, se reintroduce el uso de cama en granja, dando a conocer fuentes de material vegetal gratuita (trituración en complejos ambientales, material procedente de limpiezas puntuales de montes y barrancos realizados por instituciones...). Para dotar a los agricultores y ganaderos de argumentos (y tranquilidad) en caso de controles en carretera durante el transporte de los subproductos, se elaboró específicamente un folleto divulgativo, aconsejando conservarlo en el vehículo mismo. Como último ejemplo, entre los muchos que serían interesantes describir, es la identificación y difusión de un esparcidor de estiércol de pequeño tamaño, adaptado a los accesos rodados de las parcelas (cuando los hay).

En resumen, entre las numerosas originalidades de este proyecto la clave del éxito radica en la constante adaptación del asesoramiento a los conocimientos del agricultor, y a las fuentes reales de materia orgánica de las que dispone o tiene al alcance el agricultor (al menor coste o "coste 0"). Y, hasta el día de hoy, la introducción de esas prácticas innovadoras ha permitido sortear las dificultades, inclusive las de orden social y cultural.

CONCLUSIONES

Los volúmenes reducidos de deyecciones no permiten afrontar las problemáticas planteadas por las mismas con las soluciones ideadas en zonas de alta concentración ganadera. Por ello, la búsqueda de otras soluciones sigue siendo un reto igual de complejo.

A través de estos estudios de caso, se pone de relieve que, cuando la ganadería es limitada y poco articulada, la capacidad de asumir estas responsabilidades depende en parte del nivel organizativo de los sectores de actividad y/o de la voluntad, por parte de las administraciones públicas, de fomentar este proceso. Se puede observar igualmente en qué medida la cultura y percepción social y agraria de las deyecciones ganaderas determina las soluciones operativas en función de los obstáculos psicológicos y sociales nacidos de lo local.

Esta comunicación subraya que la transferencia tecnológica realizada sin un estudio detenido de la adecuación no sólo a la realidad local, palpable, sino también a los hitos culturales y sociales, es muy discutible. Por poco original que sea esta reflexión – muy presente en el mundo técnico canario–, la importación de soluciones sigue siendo una fuente de discusiones y fracasos en el Archipiélago. Todo esto pone en evidencia la necesidad de seguir investigando las dos líneas descritas, junto con otras, para poder, en un futuro, establecer herramientas que favorezcan el aprovechamiento de los recursos, en vez de orientar los esfuerzos hacia la destrucción de los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a: David Nuez Arbelo, Dolores Matías Araujo y Margarita Navarro Rodríguez.

REFERENCIAS

Cabildo de Gran Canaria (2009a). *Plan Territorial Especial de Residuos de Gran Canaria, documento de avance*. Volumen I. Tomo I. [En línea]. http://planesterritoriales.idegrancanaria.es [consulta el 28.10.2009].

Cabildo de Gran Canaria (2009 b). *Resolución de la convocatoria para el año 2009 de subvenciones de la Consejería de Vivienda y Arquitectura, Agricultura, Ganadería y Pesca y Aguas del Cabildo de Gran Canaria, para el fomento de inversiones y gastos agrícolas, ganaderos y pesqueros realizados en explotaciones agrarias y/o ganaderas y en el sector pesquero de Gran Canaria.* BOP de Las Palmas n°127 de 7.10.2009.

COAG-Canarias. (2010). *Técnicas sostenibles de gestión agraria: técnicas para evitar olores en la manipulación de estiércoles*.

Cubas-Hernández, F. y Rodríguez-Martín M. (2004). Sin estiércol no hay papas, elaboración y uso del estiércol en el barrio de Benijos. *El Pajar.* 18. Agosto.

Dupuis, I. (2010). Residuos o subproductos de la cadena alimentaria en Canarias. Comunicación presentada al *XVIII Coloquio de Historia canario-americana*. Las Palmas de Gran Canaria del 13 a 17 de octubre de 2008. CD-Rom.

Dupuis, I. (2009). *Residuos agrarios: guía para la intervención municipal*. AIDER Gran Canaria. pp.104.

Dupuis, I, (2005). *Consideraciones sobre la situación actual de los residuos agrarios en Tenerife.* Servicio de Residuos del Cabildo de Tenerife. pp.106.

Dupuis, I. (2003). *Efectos de las políticas europeas sobre las agriculturas de las regiones ultraperiféricas: el caso de las islas Canarias*. CD-Rom. ed. Bailes del Sol. Tenerife.

Gabinete de Proyectos Agroecológicos (GPA) (2006). *Estudio por encuestas sobre la producción de* residuos *agrícolas en Tenerife*. Servicio Técnico de Agricultura, Cabildo de Tenerife. pp.126.

Gobierno de Canarias (2009). Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación. *Estadística agraria de Canarias 2008*. [En línea]. www.gobiernodecanarias.org/agricultura/doc/otros/estadistica/resumen/EstadisticaAgraria2008.pdf [consulta el 29.4.2010].

Fuertes-Pérez, D. y Nuez-Arbelo, D. (2008). Otra manera distinta de fertilizar. *Labor agraria.* 9. Abril-junio.

Fuertes-Pérez, D. (2007). Reaprovechamiento del estiércol de cerdo y gallina en la agricultura en Canarias. *Labor agraria.* 6. Julio-septiembre.

Instituto nacional de estadísticas (INE) (2002). *Censo agrario de España 1999*. [En línea]. Tomo IV, Resultados comarcales y municipales, Las Palmas y Santa Cruz de Tenerife, Madrid. [consulta el 1.5.2010].

Instituto canario de estadísticas (ISTAC). *Series estadísticas de comercio exterior de 1989 a 2008*. [En línea]. Gobierno de Canarias. www2.gobiernodecanarias.org/istac/estadisticas.html [consulta el 28.4.2010].

Instituto tecnológico de Canarias, SA. (ITC) (ed.) (2006). *Gestión sostenible del agua residual en entornos rurales – proyecto Depuranat.* pp.309.

Ministerio de Medio Ambiente (2009). *Banco público de indicadores ambientales 2007.* ficha del 12.11.2009. [En línea]. www.mma.es/portal/secciones/calidad_contaminacion/indicadores_ambientales/banco_publico_ia/index.htm [consulta el 28.4.2010].

Nuez-Yánez, J.S. (2007). Apuntes históricos. Cuando abonábamos con estiércol (y después). *Manual de cultivo de plátano ecológico.* Ed. Gabinete de proyectos agroecológicos. Tenerife.

Price Water House Coopers (2004). *Diagnóstico de los residuos agrícolas*. [En línea]. http://www.residuosdetenerife.org [consulta el 6.6.2006].

Diagnostico del grado de contaminación de los residuos líquidos provenientes de hatos lecheros en Antioquia (Colombia)

D.C., Rodriguez*, G. Gomez, G. Peñuela

Sede de investigaciones Universitarias SIU. Universidad de Antioquia. Medellín-Colombia. Torre 2, lab. 232.

* Autor de contacto: catalinarodriguez@udea.edu.co

Resumen

Los hatos lecheros generan diariamente residuos con altas cantidades de cargas orgánicas y nutrientes, lo que genera un impacto ambiental al ser estos depositados directamente en los cuerpos de agua o en los propios suelos, llegando incluso a formar parte del compartimento atmosférico. Actualmente esta problemática está siendo cada vez más estudiada, evaluándose diferentes sistemas para el tratamiento de los residuos líquidos en los hatos lecheros y en los planteles porcinos. Los residuos líquidos de los hatos lecheros pueden provocar diferentes impactos ambientales que van desde eutrofización de ríos y lagos, debido al aporte excesivo de nutrientes; contaminación de suelos y cuerpos de aguas; producción de gases con efecto invernadero, debido a la degradación biológica del residuo, presencia de residuos de plaguicidas, antibióticos y detergentes, que si no son tratados llegan a los recursos hídricos lugar donde resultan siendo tóxicos para la vida acuática. En el presente trabajo se analizaron 200 muestras de aguas residuales provenientes de tanques estercoleros de 20 hatos lecheros ubicados en los municipios del norte y oriente del departamento de Antioquia-Colombia. Estas zonas son de alta productividad de leche, que son suministrados principalmente a la capital de Antioquia, la ciudad de Medellín. El objetivo del diagnostico era estimar la carga contaminante de las vertidos de hatos lecheros en Antioquia-Colombia y conocer el manejo que se le están dando a estos residuos. En el diagnostico se determinaron los parámetros pH, oxigeno disuelto (OD), conductividad eléctrica (CE), Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK), Nitrógeno Amoniacal (NH_4^+), Fosforo Total (PT), Demanda Química de Oxigeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigeno (DBO_5), Sólidos Totales (ST), Sólidos Sedimentables (SS), Carbono Orgánico Total (COT), Grasas y aceites, proteínas, metales (aluminio, cobre, plomo, cinc, cadmio y cobalto).

Palabras clave

Hatos lecheros; materia orgánica; microorganismos; nutrientes; vertidos.

INTRODUCCIÓN

La ganadería centra su atención en la provisión de un grupo de insumos (alimentos, antibióticos) que son importantes, pero relegando el aprovechamiento y manejo del recurso hídrico tanto para consumo en los hatos lecheros como en el manejo y reúso de las aguas. Cabe destacar que alrededor de una cuarta parte de la superficie terrestre se aprovecha en el pastoreo de ganado y que esta actividad repercute en la cantidad y la calidad del agua disponible; adicionalmente, la tendencia a aumentar el número de animales por hectárea genera un aumento en la demanda de agua en los hatos lecheros.

En Colombia según el Instituto Geográfico Agustín Codazzi y la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA**)**, se está aprovechando alrededor del 45% del territorio para la actividad ganadera bovina, sustituyendo bosques y generando grandes impactos sobre el ambiente. Estudios realizados por el Centro para la Investigación en Sistemas Sostenibles de Producción Agropecuaria (CIPAV) en el departamento del Quindío concluyeron que se produjo una reducción en la diversidad de especies vegetales y la fauna del suelo, tras la sustitución de los cultivos cafeteros por la actividad ganadera. Adicionalmente los incrementos considerables en el grado de la compactación por pisoteo de animales reduce significativamente el flujo del agua en el suelo y el volumen de los

espacios ocupados anteriormente por poros con aire y agua y se comprueba con la modificación de parámetros como materia orgánica (MO), densidad aparente (DA), porosidad total (POR), conductividad hidráulica (CON) y resistencia a la penetración, haciendo aun mas poco rentable la producción ganadera de un hato lechero y contribuyendo al mayor empobrecimiento de los campesinos dedicados a esta actividad.

Análisis previos revelan que la cantidad de agua necesaria para la optima producción ganadera puede incluso superar la que se estima para satisfacer las necesidades alimentarías humanas y que el deterioro del agua disponible con otros propósitos es inminente debido a que la práctica de la ganadería conlleva a la contaminación del agua con patógenos y plaguicidas, alteración de la estructura del suelo, a pérdidas económicas por alteraciones fisiológicas del ganado por el consumo de aguas fisicoquímica y microbiológicamente no aptas y contaminadas con residuos de agroquímicos, medicamentos veterinarios, metales pesados, materia orgánica, sedimentos, entre otros.

En el departamento de Antioquia, la leche es comercializada por la Cooperativa Lechera de Antioquia (Colanta), que inició sus actividades en 1973, y que actualmente también comercializa la leche en otros departamentos de Colombia. Colanta aglomera más de 14.000 productores de leche en todo Colombia, siendo la segunda empresa de Colombia en más volumen de leche comercializado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron 20 hatos lecheros ubicados en algunos municipios del norte y occidente de Antioquia, Colombia (Figura 1). En cada hato lechero se realizaron encuestas con el fin de recolectar información acerca de los usos del suelo, las condiciones de alimentación y mantenimiento del ganado, condiciones de ordeño, envasado de la leche obtenida, las practicas en los hatos lecheros, determinación del manejo y control de materiales, aguas de consumo y aguas de desecho. Adicionalmente se recolectaron muestras de agua residual durante 10 meses (en periodos de un mes), esto permitió recolectar muestras en épocas con diferentes regímenes de lluvias.

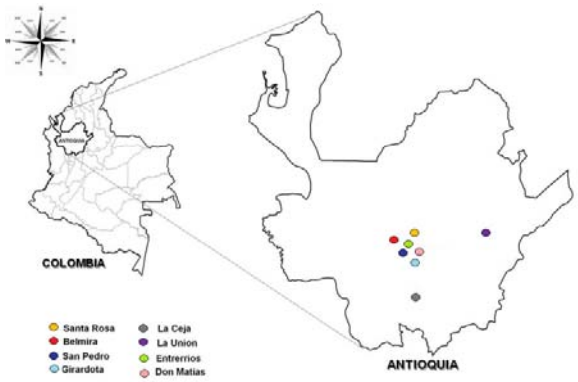


Figura 1. Ubicación geográfica de los municipios objeto de este estudio

Todos los análisis se realizaron siguiendo las metodologías contempladas en el Standard Methods APHA – AWWA – WEF, versión 2005. El NH_4^+ fue determinado mediante destilación en el equipo Kjeldahl (Büchi Distillation Unit K-355 y K-424), al igual que el NTK previa digestión de la muestra (APHA, 2005), los nitratos y nitritos fueron determinados empleando un cromatógrafo iónico (Ion Chomatography System Dionex ICS-1000) y los metales fueron determinados con el equipo de absorción atómica acoplado a un horno de grafito. La Conductividad eléctrica, el pH y el oxigeno disuelto fueron determinados potenciométricamente mediante un Conductímetro 720 con electrodo

WTW Handylab LF1, pH Shott handylab pH 11/SET, Electrodo WTW pH-Electrode Sentix 41 y O.D Hach LDO HQ 10, respectivamente.

RESULTADOS

Recolección de información

Los resultados mostraron (Figura 2) que aproximadamente el 83% de los hatos emplean el suelo para actividades de pastoreo, en un 57% para establecimiento de bosques naturales y en un 23% para siembra de pasto de corte. De otro lado el pasto predominante fue el Kikuyo (90%) y en un menor porcentaje el Reygrass (Tabla 1). En cuanto a los cultivos predominantes un 80% de los hatos seleccionados no cultiva, solo se dedica al pastoreo o a la cría de otros animales diferentes al ganado estando en segundo lugar la crianza de porcinos (Tabla 2).

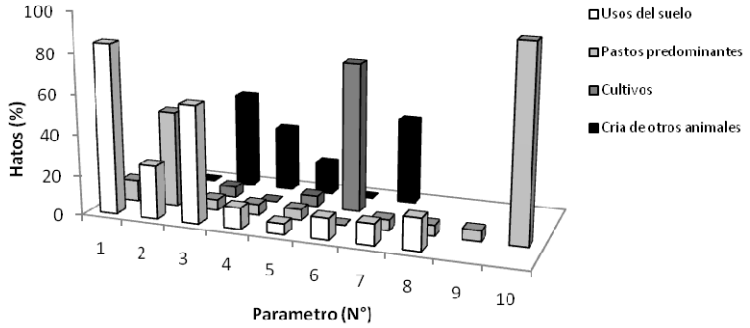


Figura 2. Información sobre el suelo en los hatos

Tabla 1. Información sobre el suelo en los hatos: usos del suelo y pastos predominantes.

Usos del suelo	1	Pastoreo
	2	Pasto de corte
	3	Bosques naturales
	4	Bosques plantados
	5	Cultivos permanentes
	6	Cultivos Transitorios
	7	Ganadería
	8	Cuerpos de agua

Pastos predominantes	1	Andadora
	2	Reygrass
	3	Poa
	4	Estrella
	5	Grama
	6	Pará
	7	Macalfalfa
	8	Yaraguá
	9	Lotus
	10	Kikuyo

En cuanto a los usos del agua en los hatos (Figura 3), se encontró que aproximadamente el 80% de los hatos contaban con nacimientos de agua, bien sea como pozos, humedales o quebradas, los cuales eran empleados en su gran mayoría para las actividades diarias realizadas en las actividades ganaderas (Tabla 3). Se encontró que el 39% de los hatos no contaban con una distancia apropiada de protección de los nacimientos con respecto a las actividades ganaderas y al riego de plaguicidas, demostrando con esto un alto impacto ambiental en estas aguas. Finalmente, el 99% de los hatos lecheros no realizan actividades de separación de materia orgánica y aquellos que poseen algún tanque estercolero, no realizan las actividades adecuadas de mantenimiento de este.

Tabla 2. Información sobre el suelo en los hatos: cultivos y cría de otros animales.

Cultivos	1	Cereales (arroz, trigo, etc.)
	2	Frutales
	3	Tubérculos (papa, yuca, etc.)
	4	Hortalizas
	5	Flores
	6	Ninguno

Cría de otros animales	1	Toros
	2	Bueyes
	3	Porcinos
	4	Equinos
	5	Aves
	6	Peces
	7	Ninguno

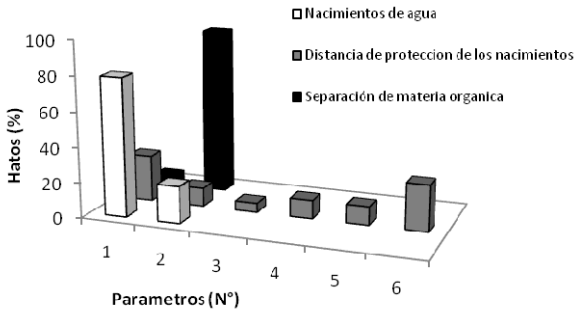


Figura 3. Uso del agua en los hatos

Tabla 3. Uso del agua: Nacimientos de agua, Distancia de protección de nacimientos, Separación de la materia orgánica.

Nacimientos de agua (pozo, humedales o quebradas)	1	Si
	2	No

Separación de la materia orgánica	1	Si
	2	No

Distancia de protección de nacimientos (metros)	1	Sin protección
	2	Menos de 5
	3	De 5 a 10
	4	De 10 a 20
	5	De 20 a 30
	6	Mas de 30

Índices de calidad

La calidad de las aguas debe ser evaluada a través de varios parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, sin embargo dada la cantidad de parámetros que participan en el diagnostico de la calidad del agua y a lo complejo que este puede llegar a ser, se han diseñado índices para sintetizar la información proporcionada por esos parámetros. Los índices tienen el valor de permitir la comparación de la calidad en diferentes lugares y momentos y de facilitar la valoración de los vertidos contaminantes y de los procesos de tratamiento de las aguas residuales.

El método para calcular el ICA (índice de calidad del agua) en este proyecto, se basó en el "Water Quality Index", modificado por Brown, el cual emplea gráficos para cálculos de los índices correspondientes para los siguientes parámetros (wi): pH, DBO_5, turbidez, Sólidos Totales Disueltos, Oxígeno Disuelto, variación de temperatura, Nitratos, Fosfatos y Bacterias Coliformes fecales. Los resultados parciales obtenidos se ponderan a continuación mediante factores de peso (subi). Finalmente el índice ICA se calcula empleando la fórmula Σ (w*sub). El rango de resultados oscila entre 1 y 100.

Asociado al valor numérico del ICA se definen 6 rangos de estado de calidad del agua:

(E) Excelente
(A) Aceptable
(LC) Levemente Contaminada
(C) Contaminada
(FC) Fuertemente Contaminada
(EC) Excesivamente Contaminada.

De esta manera se determino que las aguas residuales provenientes de los hatos lecheros, son consideradas contaminadas para uso agrícola y fuertemente contaminadas para ser usadas en actividades de pesca y vida acuática (Figura 4), demostrando con ello que estas aguas deben ser tratadas antes de ser vertidas a los cuerpos de agua y a los suelos, para evitar impactos ambientales y además deben ser descargadas controladamente a los suelos con el fin de evitar sobresaturaciones que puedan ocasionar erosión en el suelo.

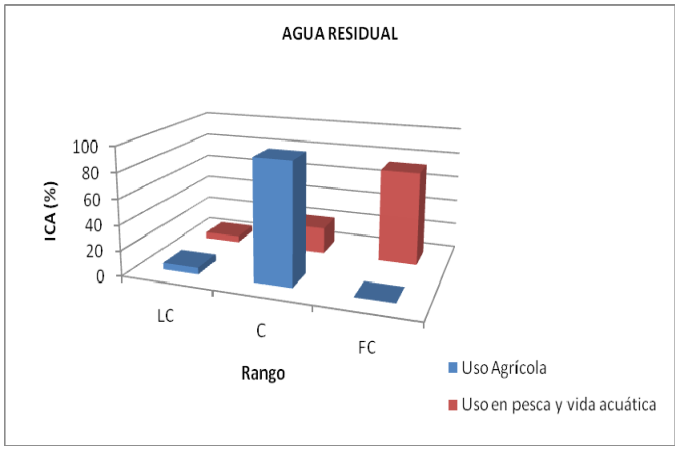


Figura 4. Resultados encontrados en cuanto a los valores del ICA para el agua esidual siendo su uso en la agricultura o en la pesca y vida acuática. Para su uso agrícola el 95% de las muestras analizadas han sido consideradas como contaminadas, mientras que para uso en pesca y vida acuática el 74 % se consideraron fuertemente contaminadas.

Problemáticas

Vertimiento incontrolado de aguas residuales provenientes del hato, al terreno. Ocasionando saturación del suelo y al ser incontrolada sobrepasa los límites de autodepuración del mismo suelo (Figura 5).

Figura 5. Problemáticas encontradas en el suelo.

Vertido incontrolado de aguas residuales provenientes del hato a una zanja que termina finalmente desembocando a una quebrada. Contaminación del recurso hídrico (Figura 6).

Figura 6. Problemáticas encontradas en los ríos.

Fuentes de agua cruda en mal estado, ubicadas en el mismo potrero sin cercamiento adecuado para evitar su contaminación. Tanques estercoleros rebosados y en malas condiciones de operación (Figura 7).

Figura 7. Problemáticas encontradas en tanques estercoleros y fuentes de agua.

Análisis fisicoquímico

Adicionalmente se ha realizado un análisis multivariado con todas las muestras y se han encontrado correlaciones significativas entre los diferentes parámetros fisicoquímicos analizados. Las figuras 8 a la 12 muestran los resultados encontrados, al correlacionar parámetros de fácil medición en campo como son la conductividad eléctrica, con respecto a las concentraciones de nutrientes necesarios para el sostenimiento adecuado de los suelos y cuyos parámetros son difíciles de determinar y requieren el análisis en un laboratorio.

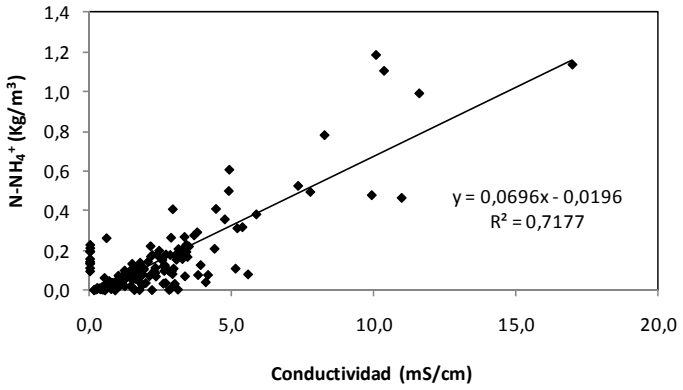


Figura 8. Correlación entre la conductividad y el contenido de amonio.

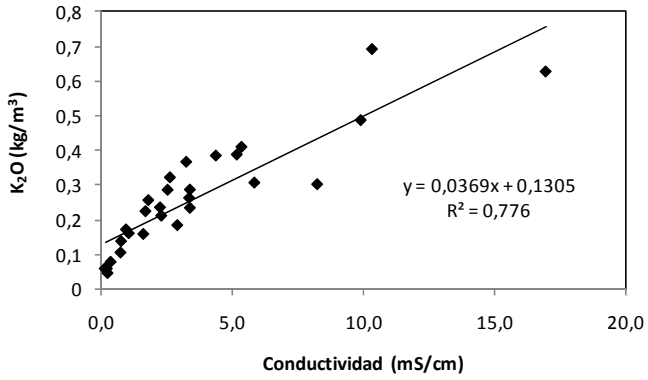


Figura 9. Correlación entre la conductividad y el contenido potasio.

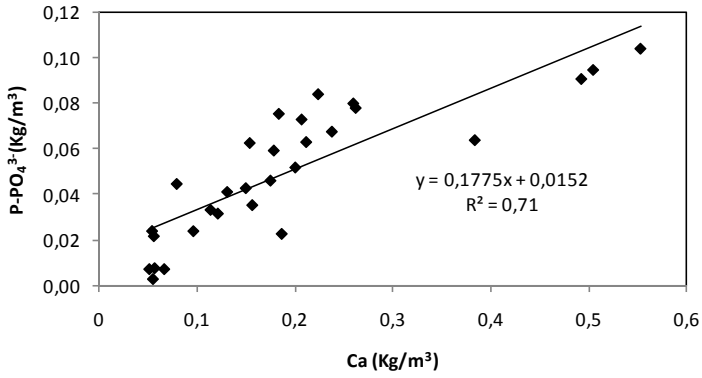


Figura 10. Correlación entre el contenido de fosforo y el calcio.

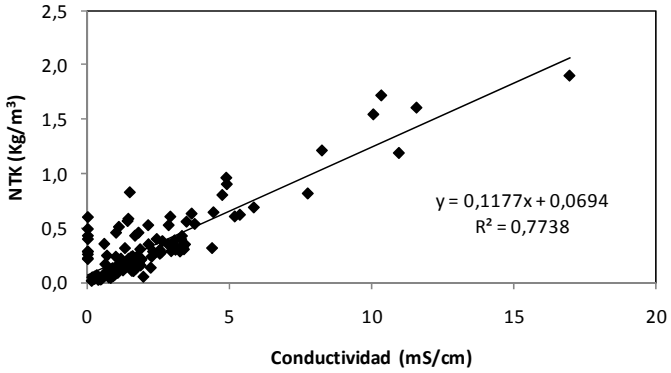


Figura 11. Correlación entre la conductividad y el contenido de nitrógeno total Kjeldahl.

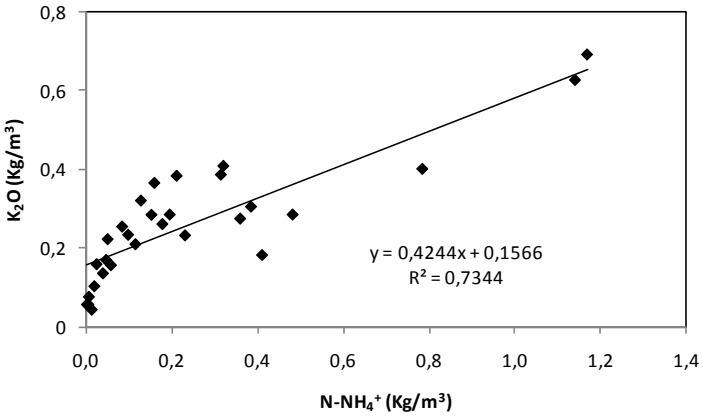


Figura 12. Correlación entre el contenido de amonio y de potasio.

CONCLUSION

El recurso hídrico en Colombia no es crítico, aun cuando en muchas regiones semiáridas y áridas ya lo es, es por esto que los productores del sector agropecuario aun no valoran este recurso y adicionalmente algunos sectores como el ganadero lo están contaminando. Por lo anterior es inminente la necesidad de realizar diagnósticos, monitoreos y posteriormente, aplicar tecnologías sostenibles, que permitan a los hatos lecheros tratar sus aguas para la protección de los recursos hídricos, e inclusive reutilizarlos en actividades ganaderas dependiendo de la calidad del agua que sea tratada.

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Agricultura, la empresa Colanta y Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto.

REFERENCIAS

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Pollution Control Federation (WPCF). (2005). Standard methods for examination of wáter and wastewater 16th ed. Washington.

Choi, E. (2007). Piggery waste management: towards a sustainable future. Publishing IWA. 174.

Peralta, J.M. (2005). Recomendaciones técnicas para la gestión ambiental en el manejo de purines de la explotación porcina. Instituto de investigaciones agropecuarias. 18: 206.

Teira-Esmatges, M.R., Flotats, X. (2003). A method for livestock waste management planning in NE Spain. *Waste Management*. 23(10): 917-932.

Samboni, N., Carvajal, Y., Escobar, J. (2007). A review of physical-chemical parameters as water quality and contamination indicators. 27 (3): 172-181

Procesos físico+biológico+químico para eliminar materia orgánica nitrógeno y fósforo de estiércol de vacuno lechero

N. Muñoz[1], B. Gómez[1], C. Rico[2], J.L., Rico[1], J. Fernández[1], J. Renedo[1]

[1] Dpto. Ingeniería Química y Q. Inorgánica. Universidad de Cantabria. Avda. de los Castros s/n. 39005. Santander.
[2] Dpto. Ciencias y Técnicas del Agua y Medio Ambiente. Universidad de Cantabria. Avda. de los Castros s/n. 39005. Santander.

[*] Autor de contacto: ricoj@unican.es

Resumen
La eliminación de nutrientes y materia orgánica de estiércol de ganado vacuno lechero, necesaria en zonas con elevada densidad de ganado vacuno, fue realizada en tres etapas. En una primera mediante un tamizado realizado en un tamiz industrial, se separaron las fracciones líquida (FLT) y sólida (FST) del estiércol. Posteriormente mediante proceso de floculación fueron separadas de la FLT las partículas en suspensión obteniendo una facción sólida FSTF y una fracción líquida sin sólidos suspendidos (FLTF) que puede ser tratada en reactores de alta carga con THR muy cortos. En la FS resultante de mezclar las FST y FSTF estaría el 86,8, 89,4, 74 y 94 % de ST, SV, NKT y Pt contenido en el estiércol El efluente del reactor anaerobio UASB tenía 1100 mg $N\text{-}NH_4^+$/L que fue reducido mediante la precipitación de estruvita (fosfato amónico magnésico) por adición de mediante la adición de $K_2HPO_3.3H_20$ y $MgCl_2.6H_2O$. Los ensayos fueron realizados unas relaciones molares Mg/N/P establecidas, al pH de 8,2 de la muestra y a pH 9,6 corregido por adición de NaOH. De acuerdo con la perdida de NH_3 por volatilización y la variación del pH de las muestras con el tiempo, se fijo en 10 minutos el tiempo de agitación para la formación del precipitado, dejando decantar a continuación. Para las muestras en base a una relación Mg/N, los porcentajes de nitrógeno eliminado fueron similares para las relaciones 1/1, 1.2/1 y 1.6/1 y ligeramente superiores para 1.4/1. El aumento en la relación N/P produjo un pequeño aumento en el porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado. Los porcentajes eliminados para las relaciones Mg/N/P estuvieron comprendidos entre un mínimo del 75.8 (1.2/1/1) y un máximo de 92,3 (1.2/1/1.6). Para todas las muestras a ambos pH se obtuvieron porcentajes de eliminación similares que aumentaron al aumentar la relación N/P.

Palabras clave
Digestión anaerobia; nitrógeno amoniacal; estiércol de vacuno lechero; estruvita; fosfato amónico magnésico.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes más frecuentes que se encuentran en los recursos hídricos son los compuestos con demanda de oxígeno, el fósforo y el nitrógeno. Las explotaciones intensivas de ganado vacuno lechero han llevado a un aumento en el número de cabezas de ganado, manteniendo constante la superficie agraria de la granja. Los residuos animales contaminan cada vez más los recursos hídricos produciendo el fenómeno de eutrofización. Este hecho, dio lugar a la notificación por la Comisión Europea de la Directiva 91/676/CEE, incorporada al ordenamiento español por medio del Real Decreto 261/1996. La aplicación del proceso de digestión anaerobia al estiércol permite la eliminación de la materia carbonosa con demanda de oxígeno, la obtención de biogás y de un residuo estabilizado con valor añadido como fertilizante en el que permanecen los nutrientes nitrógeno y fósforo. Recientemente, el control de las fuentes puntuales de N y P ha pasado de la eliminación a la recuperación, con un énfasis particular en la mejora de la sostenibilidad de las actividades agrícolas. Esto se debe principalmente a la creciente demanda mundial de los fertilizantes nitrogenados (que han pasado de los 10 millones de

toneladas de N en 1960 a los 90 millones de toneladas en 1998) y de limitadas roca fosfática. Por ello, los intentos actuales no son únicamente para proteger los recursos hídricos, sino también para extraer el máximo de N y P de vertidos, como el estiércol de ganado.

Los procesos de separación de las fracciones sólida y líquida del estiércol han sido ampliamente estudiadas Barrow *et al*. (1997), Zhang&Lei (1998), Møller *et al*. (2002).La separación de las fracciones líquida y sólida previamente al proceso de digestión anaerobia permitiría la digestión por separado de la fracción líquida en reactores de alta carga Rico *et al.* (2007, 2008) y la fracción sólida en procesos por cargas. La fracción sólida estabilizada tiene un elevado contenido en materia orgánica y nutrientes, pudiendo ser utilizada como acondicionador de terrenos o fertilizante. Esta fracción sólida, debido a su elevado contenido en materia seca tendría ahora menor coste de transporte de las regiones excedentarias ganaderas a las deficitarias agrícolas, donde sería más valiosa. La fracción líquida digerida tiene todavía un elevado contenido en $N\text{-}NH_4^+$ que debiera ser rebajado si quiere utilizarse como agua para regadío en los casos en que la superficie agraria disponible es menor que la necesaria. Siendo preferible el recuperar el $N\text{-}NH_4^+$ como fertilizante a cualquier otra técnica.

Una de las técnicas de extracción y recuperación de N y P es la cristalización de estos en forma de estruvita (fosfato de amonio magnésico: $MgNH_4PO_4\ 6H_2O$), que es un valioso fertilizante de liberación lenta. Uludag-Demirer *et al* (2005 y 2009) Pastor *et al* (2008 y 2010). Además, la eliminación de P y N debida a la precipitación de la estruvita reduce la cantidad de lodos, que deben ser eliminados de las instalaciones de tratamiento. La precipitación de estruvita se ha aplicado a residuos ganaderos, lixiviados, vertidos agroindustriales y efluentes de los digestores anaerobios.

Dependiendo de la composición de las aguas residuales, la precipitación de estruvita puede ser utilizada para extraer amonio (NH_4^+), fosfatos (PO_4^{3-}) o ambos. Independientemente de los compuestos que estén destinados a la eliminación, todos los estudios hasta la fecha, excepto Battistoni *et al*. (1997) han utilizado iones Mg^{2+}, como el reactivo limitante habitual en la formación de estruvita, como el medio para alterar la solubilidad, el equilibrio y el inicio de las precipitaciones. Varias fuentes de Mg_2+, tales como $Mg(OH)_2$, MgO, $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, etc., han sido utilizadas. Celen *et al*. (2007) estudiaron los requerimientos de reactivos utilizando modelos de equilibrio químico.

La estruvita es un sólido cristalino blanco formado de acuerdo a la reacción:

$$PO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} + H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$$

La precipitación de estruvita se ve afectado por varios factores, el pH, la composición química de las aguas residuales (grado de saturación de la solución con respecto al magnesio, amonio y fosfato, la presencia de otros iones, tales como, calcio, la fuerza iónica de la solución), y la temperatura de la solución.

La precipitación de estruvita en una solución está principalmente controlada por el pH, porque las concentraciones de los iones que la forma son dependientes del él. Por ejemplo, la concentración de NH_4^+ disminuye significativamente del 99% a 64% cuando el pH aumenta de 7 a 9, mientras que la de PO_4^{3-} aumenta 250 veces en el mismo rango de pH. Por lo tanto, los estudios sobre la eliminación de N y P mediante la precipitación de estruvita han considerado al pH como el parámetro para ser optimizado o como un parámetro a ser ajustado a través del uso de una base fuerte o de extracción del CO_2 con aire. Los valores de pH óptimos para la precipitación de estruvita van desde 9 hasta 10,7. La formación de estruvita, sin embargo, se puede observar en un amplio rango de pH de 7 a 11. A pesar de

que la precipitación de la estruvita acompañada con la eliminación de N y P de los efluentes de varias unidades biológicas de tratamiento, se ha estudiado previamente por muchos investigadores que las condiciones óptimas (pH, concentración de iones PO_4^{3-} y Mg^{2+}) para la precipitación de estruvita se debe determinar para los diferentes sistemas, como en el caso del estiércol de ganado vacuno lechero. Este enfoque es particularmente importante para la investigación porque la estruvita tiene principios químicos complejos, que rigen su precipitación como hemos mencionado anteriormente, se les puede alterar fácilmente mediante leves cambios en la composición química y la temperatura en las aguas residuales con las que estamos trabajando.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se procedió a separar las fracciones sólida y líquida del estiércol de vacuno lechero mediante procesos físicos de tamizado y floculación. Una muestra de la fracción sólida final FS mezcla de la fracción sólida tamizada (FST) y de la fracción sólida obtenida en el proceso de floculación (FSTF) fue estabilizada en condiciones termófilas (50ºC) en discontinuo. La fracción líquida obtenida en el proceso de floculación fue tratada en un reactor (UASB) de alta carga. El efluente de este reactor anaerobio UASB tenía una elevada carga nitrogenada, en torno a 1000 mg $N\text{-}NH_4^+$/L. Para reducir la concentración de nitrógeno amoniacal, el efluente fue sometido a un proceso de precipitación de estruvita, añadiendo en las relaciones previamente determinadas los reactivos $MgCl_2$ $.6H_2O$ y $K_2HPO_4{\cdot}3H_2O$ como fuentes de Mg^{2+} y P, respectivamente. Se utilizaron muestras de 50mL, una vez añadidos los reactivos se mantuvo con agitación (100 rpm) durante 10 minutos, dejando a continuación decantar. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Las Técnicas Analíticas empleadas fueron ST, SV, DQO, Alcalinidad, NKT, $N\text{-}NH_4^+$, Pt, Mg y K de acuerdo con el Standard Methods for the Analysis of Waters and Wastewaters (APHA, 1995). La composición de los ácidos grasos volátiles (AGV) y del biogás fueron determinados en un cromatógrafo de gases HP 6890.Los objetivos de este estudio fueron:

- Estudiar la distribución de sólidos y nutrientes en los procesos de separación de las fracciones sólida y líquida del estiércol.
- Determinar la producción metanogénicas de la digestión anaerobia de las fracciones sólida y líquida separadas.
- Estudiar el efecto de las relaciones Mg^{2+}/N/P en el rendimiento en la precipitación del $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$ en el efluente de la digestión anaerobia de la FLTF del estiércol.
- Determinar el efecto del pH, 8,2 el propio del efluente y 9,6 ajustado con NaOH en el precipitado de estruvita.
- Comparar la eliminación del nitrógeno amoniacal en el mismo efluente anaerobio para dos valores de concentración de $N\text{-}NH_4^+$.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Pretratamientos físicos

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en el proceso de separación de de las fracciones sólida y líquida. Inicialmente el estiércol (EE) fue sometido a un proceso de separación mediante tamizado obteniendo una fracción sólida (FST) y otra líquida (FLT). De la FLT mediante un proceso de coagulación-floculación se eliminaron los sólidos en suspensión dando origen a dos nuevas fracciones, una sólida FSTF y otra líquida FLTF. La mezcla de las dos fracciones sólidas da origen a una única fracción sólida (FS)

Tabla 1. Distribución de masas y componentes en los procesos de separación sólido-líquido.

	EE	FST	FLT	FLTF	FSTF	FS
masa (g)	1000	170	830	668	422	592
ST (g/kg)	91,57	253,43	58,03	10,512	102,52	145,86
SV (g/kg)	73,17	227,25	41,88	6,692	76,58	119,85
N-NKT (g/kg)	3,775	4,123	3,624	0,881	5,526	5,123
Pt (g/kg)	2,595	3,205	2,432	0,104	5,029	4,505

Procesos biológicos

Una vez realizado el proceso de separación se procedió a estudiar la productividad metanogénicas de las fracciones separadas. La FS fue sometida a un proceso de digestión en discontinuo a 50ºC, mientras que la FLTF fue estabilizada mediante el proceso de digestión anaerobia a 35ºC en un reactor UASB.

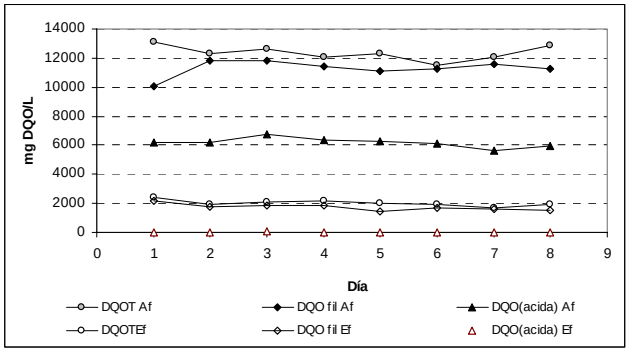


Figura 1.- Evolución valores DQOt, DQOfil y la DQOagv afluente y efluente.

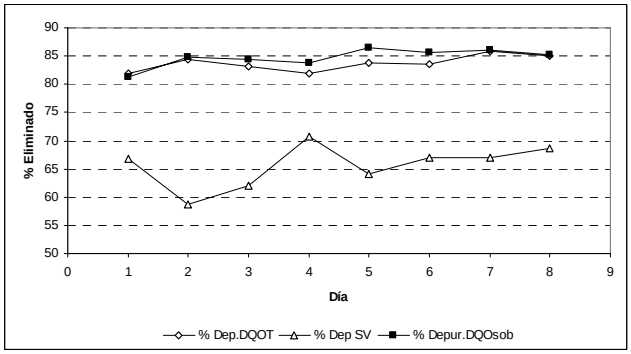


Figura 2.- Evolución valores porcentaje eliminado de DQOt , DQOsob y SV

La productividad específica acumulada a los 35 días de la FS a la temperatura de 50ºC fue 156 cm^3 CH_4/g SV medido en condiciones normales, 1 atmósfera de presión y 0ºC de temperatura. En la Figura 1 se presentan los valores de DQO afluente y efluente para la FLTF operando para un THR de 1,6 días. Se puede observar como la DQO_{AGV} debida a los ácidos grasos volátiles (AGV) disminuyo desde los 6000 mg/L en el afluente a valores cero en el efluente. Los valores de DQOt y $DQO_{filtrada}$ pasaron de valores próximos a 12000 mg/L a 2000 mg/L. La velocidad de carga orgánica media alcanzada fue de 7,7 g DQO/L·d. En la Figura 2 se presentan los valores diarios de los porcentajes de DQOt, DQO_{sob} y SV eliminados, siendo los valores medios obtenidos de 83,7, 84,7 y 65,6, respectivamente. La producción volumétrica media de biogás, medida en condiciones normales fue 2,66 l /L reactor y día. La producción específica de metano fue 0,349 l CH_4/g $DQO_{eliminada}$. Durante la operación en el reactor UASB el valor medio de la concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente del reactor UASB fue 1066 mg N-NH_4^+/L.

Los procesos de tratamiento físicos y biológicos realizados han permitido obtener una fracción sólida estabilizada con un elevado contenido en materia orgánica y nutrientes, 120, 5,12 y 4,51 g/kg de SV, NKT y Pt, respectivamente. El efluente del tratamiento en el reactor UASB de la FLTF está libre de sólidos en suspensión, tiene bajo contenido en fósforo pero un valor próximo a los 1000 mg N-NH_4^+/L que impide que pueda ser utilizado para el riego durante todo el año. La eliminación del N-NH_4^+ recuperándolo como un fertilizante sólido permitiría valorizar el residuo, y posibilitar la utilización de la FLTF digerida, una vez reducida su carga nitrogenada, para el riego diario.

Precipitación de estruvita (NH_4MgPO_4)

Se trabajó con dos tipos de muestras, una el efluente tal como abandonaba el reactor UASB (1100 mg NH_4^+/L) y otra el efluente diluido para obtener una concentración mitad. En ambos tipos de muestras el

proceso de precipitación de la estruvita fue realizado al pH natural de la muestra y también una vez aumentado con la adición de NaOH hasta pH de 9,6.

La Tabla 2 presenta las relaciones molares entre los elementos Mg/N/P establecidas para el ensayo en los dos tipos de muestras. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado y el valor medio es el que aparece en las Tablas

Tabla 2. Relaciones molares mg/n/p.

1,6/1/1,6	**1,6/1/1,4**	**1,6/1/1,2**	**1,6/1/1**
1,4/1/1,6	**1,4/1/1,4**	**1,4/1/1,2**	**1,4/1/1**
1,2/1/1,6	**1,2/1/1,4**	**1,2/1/1,2**	**1,2/1/1**
1/1/1,6	**1/1/1,4**	**1/1/1,2**	**1/1/1**

El rendimiento del proceso de precipitación de la estruvita aumenta con el valor del pH. En las muestras del efluente de la FLTF del reactor UASB el valor del pH fue 8,2, para todas las relaciones Mg/N/P se estudió una vez añadidos los reactivos la evolución del valor del pH con el tiempo. En la Figura 3 se presenta la evolución del pH con el tiempo para la relación cte. Mg/N 1,2/1. Al añadir los reactivos desciende el pH a 6,7 y luego va aumentando, de forma más rápida para la relación N/P 1/1, a partir del minuto 60 el pH es cte. También era necesario saber que parte si el proceso de agitación, unido al aumento del pH permitía la liberación de NH_3 de forma que pudiese desaparecer $N\text{-}NH_4^+$ sin que hubiese precipitado como estruvita. En la Figura 4, se puede observar la variación de la concentración de $N\text{-}NH_4^+$ en una muestra a pH 8,2 y 9,6 con el tiempo. Para la muestra a pH 8,2 hasta el minuto 40 no comenzó el descenso en la concentración de $N\text{-}NH_4^+$ debida a la volatilización del NH_3 formado al aumentar el pH. Para las muestras a pH 9,6 este descenso empezaba a partir de los 10 minutos. Para evitar computar el nitrógeno volatilizado como eliminado por precipitación de la estruvita se decidió una vez añadidos los reactivos parar la agitación a los 10 minutos para así tener en cuenta sólo el $N\text{-}NH_4^+$ eliminado por formación de estruvita.

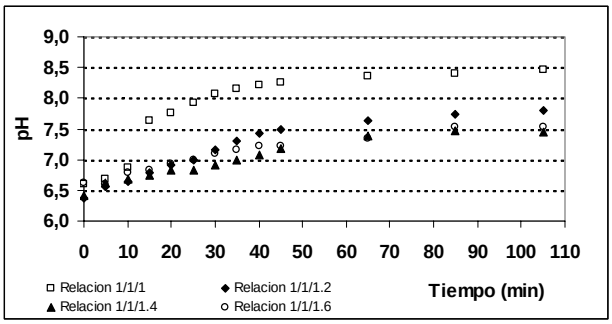


Figura 3.- Evolución pH con el tiempo

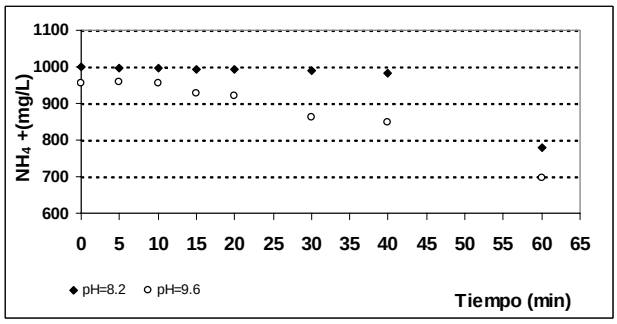


Figura 4.-Evolución [$N\text{-}NH_4^+$] con el tiempo

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la eliminación de $N\text{-}NH_4^+$ mediante precipitación del fosfato amónico magnésico para las muestras sin diluir al pH natural del efluente (pH 8,2) y al pH de 9,6 conseguido con la adición de NaOH.

Para las muestras concentradas a pH=8,2 los porcentajes de nitrógeno eliminado fueron similares para las relaciones Mg/N 1/1, 1.2/1 y 1.6/1 y ligeramente superiores para 1.4/1. El aumento en la relación N/P produjo un pequeño aumento en el porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado. Los porcentajes eliminados para todas las relaciones Mg/N/P estuvieron comprendidos entre un mínimo del 75.8 (1.2/1/1) y un máximo de 92,3 (1.2/1/1.6).

Tabla 3. Concentración inicial y final, porcentaje eliminado de N-NH_4^+ muestras concentrada.

Relación Mg/N/P	**pH 8,2 ((Ci)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 8,2 ((Cf)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 8,2** % N-NH_4^+ eli	**pH 9,6 ((Ci)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 9,6 ((Cf)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 9,6** % N-NH_4^+ eli
1.4/1/1.6	1129	173	83,1	1038	179	81,5
1.2/1/1.6	1129	81	92,3	1038	164	84,0
1/1/1.6	1092	218	78,4	1029	200	79,4
1.6/1/1.4	1095	207	78,8	942	91	90,3
1.4/1/1.4	1095	179	81,6	942	163	81,9
1.2/1/1.4	1028	204	78,2	949	159	83,0
1/1/1.4	1028	204	78,5	949	188	79,1
1.6/1/1.2	984	202	78,4	1019	151	84,8
1.4/1/1.2	984	189	80,4	1019	193	79,7
1.2/1/1.2	1099	246	76,2	1009	220	78,9
1/1/1.2	1099	242	77,9	1009	223	78,2
1.6/1/1	1099	219	78,2	1083	214	79,7
1.4/1/1	1099	219	78,8	1083	258	76,0
1.2/1/1	1091	257	75,8	1083	255	76,4
1./1/1.	1091	231	77,6	1083	269	75,0

Para las muestras concentradas a pH=9,6 en base a una relación Mg/N constante, los porcentajes de nitrógeno eliminado fueron similares para las relaciones 1/1, 1.2/1 y 1.4/1 y ligeramente superiores para 1.6/1. El aumento en la relación N/P produjo un mayor aumento en el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado únicamente para las relaciones 1/1.4 y 1/1.6. Los porcentajes eliminados para todas las relaciones Mg/N/P estuvieron comprendidos entre un mínimo del 75,0 (1/1/1) y un máximo de 90,3 (1.6/1/1.4).

En la Figura 5 se comparan los porcentajes de eliminación del N-NH_4^+ para la relación molar Mg/N 1,2/1, para las diferentes relaciones P/N. Para las relaciones P/N 1/1, 1/1,2, 1/1,4 el porcentaje eliminado fue ligeramente superior para la muestra a pH 9,6, mientras que para la relación P/N 1,6/1 el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado fue sensiblemente mayor para la muestra a pH 8,2. Para ambos pH el porcentaje eliminado no fue nunca inferior al 75%.

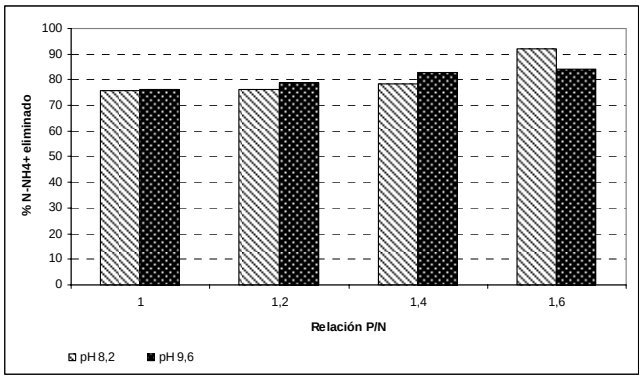


Figura 5.-Porcentaje de N-NH_4^+ eliminado para la relación molar Mg/N 1,2/1 muestra concentrada.

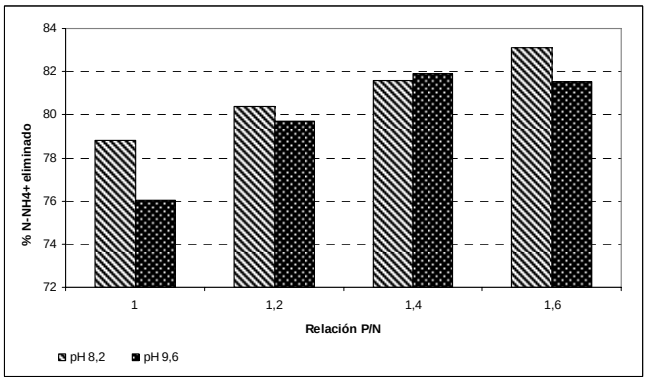


Figura 6.- Porcentaje de N-NH_4^+ eliminado para la relación molar Mg/N 1,4/1 muestra concentrada.

En la Figura 6 se presentan los porcentajes de N-NH_4^+ para la relación molar Mg/N 1,4/1, para las relaciones 1/1, 1/1,2, 1/1,6 el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado fue mayor para las muestras a pH 8,2, de forma muy notoria para la de mejor relación molar P/N. Para la relación P/N 1,4/1 el porcentaje

eliminado fue ligeramente superior para la muestra a pH 9,6. En todos los casos el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado, excepto para la relación P/N 1/1 fue superior al 80%.

En las muestras diluidas a pH=8.1, los porcentajes de nitrógeno eliminado fueron similares para todas las relaciones Mg/N. El aumento en la relación N/P produjo un sensible aumento en el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado. Los porcentajes eliminados para las relaciones Mg/N/P estuvieron comprendidos entre un mínimo del 69,4 (1.4/1/1) y un máximo de 92,0 (1.4/1/1.6). En las muestras diluidas a pH=9,6 cuando la relación N/P fue 1/1 se alcanzaron porcentajes de eliminación muy inferiores a los logrados para las restantes relaciones N/P. A la vista de los resultados obtenidos puede no considerarse necesario la modificación del pH de la muestra de efluente del proceso de digestión anaerobia y trabajar al pH natural del efluente.

En la Tabla 4 se presentan los valores de las concentraciones inicial, final y porcentaje eliminado de N-NH_4^+ para las muestras diluidas a pH 8,2 y 9,6. En las muestras diluidas a pH=8,2 en base a una relación Mg/N constante, los porcentajes de nitrógeno eliminado fueron similares para todas las relaciones Mg/N. El aumento en la relación N/P produjo un sensible aumento en el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado. Los porcentajes eliminados para las relaciones Mg/N/P estuvieron comprendidos entre un mínimo del 69,4 (1.4/1/1) y un máximo de 92,0 (1.4/1/1.6).

Tabla 4. Concentración inicial y final, porcentaje eliminado de N-NH_4^+ muestras diluidas.

Relación Mg/N/P	**pH 8,2 ((Ci)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 8,2 ((Cf)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 8,2** % N-NH_4^+ eli	**pH 9,6 ((Ci)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 9,6 ((Cf)** N-NH_4^+ (mg/L)	**pH 9,6** % N-NH_4^+ eli
1.4/1/1.6DIL	565	44	92,0	519	53	90,0
1.2/1/1.6DIL	565	73	87,0	519	66	87,7
1/1/1.6DIL	546	102	80,9	514	84	85,5
1.6/1/1.4DIL	548	52	90,2	471	82	82,5
1.4/1/1.4DIL	548	66	87,1	471	79	83,2
1.2/1/1.4DIL	514	94	81,9	475	117	75,3
1/1/1.4DIL	514	120	77,3	475	102	78,5
1.6/1/1.2DIL	492	134	73,4	510	107	78,5
1.4/1/1.2DIL	492	116	77,1	510	62	87,5
1.2/1/1.2DIL	550	126	78,3	505	147	72,3
1/1/1.2DIL	550	140	74,1	541	170	72,0
1.6/1/1DIL	550	152	71,2	541	269	50,9
1.4/1/1DIL	550	162	69,4	541	270	52,7
1.2/1/1DIL	546	134	74,7	541	428	26,8
1./1/1.DIL	546	161	72,4	541	328	43,5

En las muestras diluidas a pH=9,6 en base a una relación Mg/N constante, los porcentajes de nitrógeno eliminado fueron similares para todas las relaciones Mg/N 1/1, 1,2/1 y 1,6/1, siendo superiores para la 1,4/1. En todos los casos cuando la relación N/P fue 1/1 se alcanzaron porcentajes de eliminación muy inferiores a los logrados para las restantes relaciones N/P. El aumento en la relación N/P permitió alcanzar incrementos sensibles en el porcentaje de N-NH_4^+ eliminado. Los porcentajes eliminados para las relaciones Mg/N/P estuvieron comprendidos entre un mínimo del 26,8 (1.2/1/1) y un máximo de 90.0 (1.4/1/1.6).

En la Figura 7 se observa valores ligeramente superiores en el porcentaje de eliminación N-NH_4^+ de para las muestras a pH 8,2 para las relaciones P/N 1,4 y 1,6, mientras que para la relación P/N 1/1 esta diferencia fue mayor. Para la relación P/N 1,2/1 fue mayor el porcentaje de N-NH_4^+ a pH 9,6. En la

Figura 8 se puede observar que, excepto para la relación P/N 1,6/1, el porcentaje eliminado de $N\text{-}NH_4^+$ fue siempre superior para las muestras a pH 8,2, especialmente para la relación molar P/N 1/1.

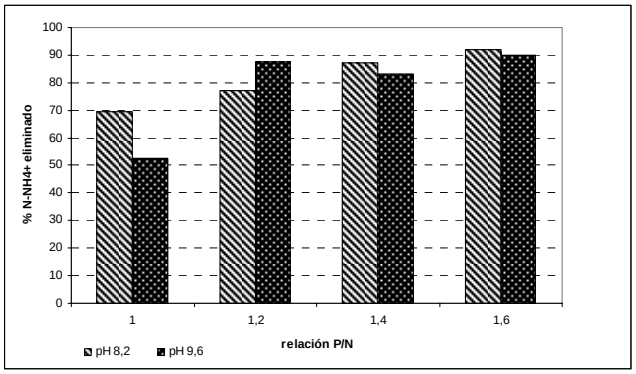


Figura 7. Porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado para la relación molar Mg/N 1,4/1muestra diluida.

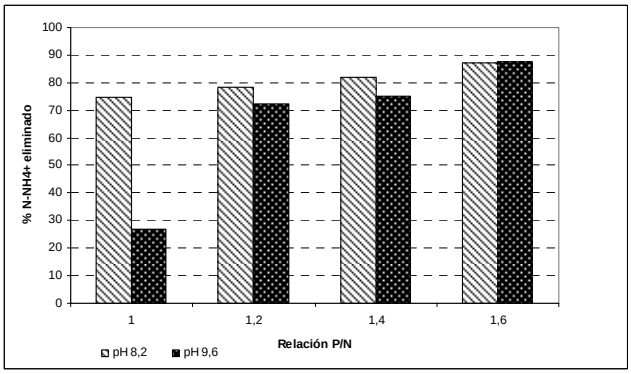


Figura 8.- Porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado para la relación molar Mg/N 1,2/1muestra diluida

A la vista de los resultados obtenidos puede no considerarse necesario la modificación del pH de la muestra de efluente del proceso de digestión anaerobia y trabajar al pH natural del efluente. Para todas las muestras concentradas y diluidas a ambos pH se obtuvieron porcentajes de eliminación similares que aumentaron al aumentar la relación N/P. Únicamente para las muestras diluidas a la relación Mg/N 1/1 los porcentajes eliminados fueron muy inferiores, especialmente para pH 9,6.

La Figura 9 compara los resultados obtenidos en la eliminación de $N\text{-}NH_4^+$ para pH 8,2 para las muestras concentradas y diluidas para una relación Mg/N constante 1/1. Se puede observar que para las muestras concentradas en porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado para las muestras concentradas se mantuvo prácticamente constante con un ligero incremento al aumentar la relación P/N. para las muestras diluidas el porcentaje de nitrógeno amoniacal fue aumentando a medida que lo hacía la relación P/N hasta que para la relación molar P/N de 1,6/1 el porcentaje eliminado fue mayor para la muestra diluida. En la Figura 10 se puede observar como para pH 9,6 y relación Mg/N 1/1 constante, para las muestras concentradas el porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado fue también prácticamente constante, con un ligero incremento al aumentar la relación P/N. Para las muestras diluidas al aumentar la relación P/N aumentó el porcentaje de nitrógeno amoniacal eliminado de forma significativa. Además, a este pH de 9,6 también, para la relación P/N 1,6/1 el porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ fue mayor para la muestra diluida que para la concentrada.

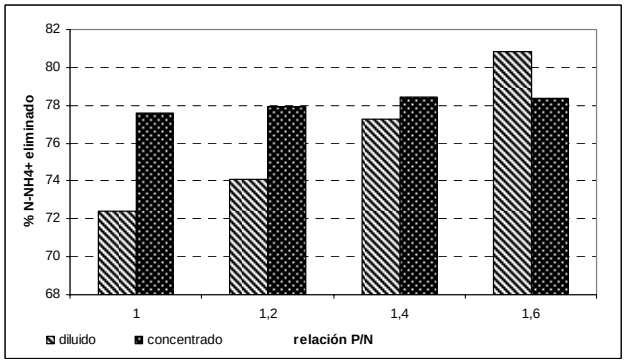


Figura. 9.- Porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado para la relación molar Mg/N 1/1 a pH 8,2.

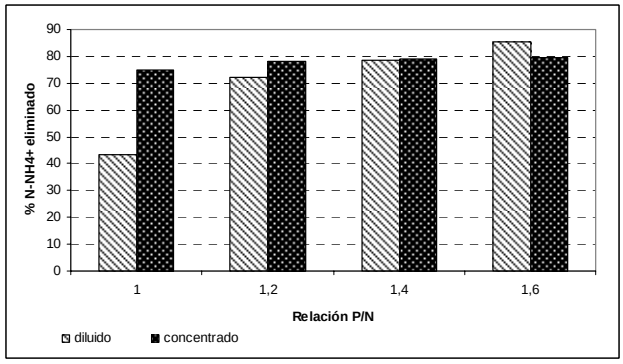


Figura. 10.- Porcentaje de $N\text{-}NH_4^+$ eliminado para la relación molar Mg/N 1/1 a pH 9,6.

En la Tabla 5 se presenta la composición del precipitado separado para la relación Mg/N/P 1/1/1. El análisis de los datos indica que para los porcentajes encontrados además de precipitar estruvita (NH_4MgPO_4) también ha precipitado estruvita potásica ($KMgPO_4$), a diferencia de lo referenciado por Pastor *et al*. (2008,2010).

Tabla 5. Composición de la estruvita como porcentaje de material seca.

% NKT	% MgO	% K_2O	% P_2O_5	% CaO
2.90	14.6	9.1	25.2	0.05

Partiendo de un estiércol de vacuno se ha conseguido separar una fracción sólida en la que se encuentra más del 85% de la materia orgánica del estiércol así como el 74 y 94 % de nitrógeno total (NKT) y fósforo total, respectivamente. Una vez estabilizada mediante digestión anaerobia en seco, podría ser utilizada como acondicionador de terreno y fertilizante. Además al disminuir su masa respecto a la del estiércol su transporte a zonas deficitarias de este tipo de material sería mucho más barato. Se obtendría un fertilizante tipo NPK (estruvita). La fracción líquida una vez digerida habría de la cual se ha eliminado parte del nitrógeno amoniacal habría pasado a tener únicamente un 16% del contenido en nitrógeno del estiércol inicial, necesitando solamente un 16 % del terreno que sería necesario para deponer el EE cumpliendo la normativa del RD 261/1996. Su bajo contenido en NKT y P permitiría su utilización diaria para el riego.

Respecto a la producción de CH_4 por tonelada de estiércol la FS digerida a 55ºC produciría 11,1 m^3CH_4/tm, mientras que la FLTF produciría 2,42 m^3CH_4/tm. Respecto a la producción de biogás debe ser tenido encuentra que este estiércol fue recogido del estercolero de una granja, motivo por el cual el material biodegradable había sido ya parcialmente degradado y se había perdido su potencial productividad metanogénicas. También se puede proceder a digerir inicialmente todo el estiércol y proceder posteriormente a realizar los procesos de separación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria por la financiación de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

APHA, AWWA, WEF (ed.). (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. 19th ed. Washington DC, USA.

Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F. (1997). Phosphate renoval anaerobic liquors by struvite crystalization without addition of Chemicals: preliminary results. *Water Research,* 31 (11): 2925-2929.

Celen, I., Buchanan, J. R., Burns, R.T., Robinson, R. B., Raman, D. R. (2007). Using a Chemicals equilibrium model to predic amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Res.,* 41: 1689-1696.

García, H., Rico. C., Garcia, P. A. Rico, J. L. (2008). Flocculants effect in biomass retention in a UASB reactor treating dairy manure. *Bioresour. Technol*., 99: 6028-6036.

Møller, H.B., Sommer, S.G., Ahring, B.K. (2002). Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions. *Bioresour. Technol*., 85: 189–196.

Pastor, L. J., Mangin, D., Barat, R:, Seco, A. (2008). A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. *Bioresour. Technol*., 99 (14): 6285-6291.

Pastor, L., Mangin, D, Ferrer, J, Seco, A. (2010). Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresour. Technol.,* 101: 118-125.

Rico, J.L., García, H., Rico, C. and Tejero, I. (2007). Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresour. Technol*., 98: 971-979.

Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S. (2005). Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry,* 40: 3667-3674.

Uludag-Demirer, S, Maazuza Othman,(2009). Removal of ammonium and phosphate from the superntant of anaerobically digested waste activated sludge by chemicals precipitation. *Bioresource Technology,* 100: 3236-3244.

Zhang, R.H., Lei, F., (1998). Chemical treatment of animal manure for solid-liquid separation. *Trans. ASAE* 41(4): 1103-1108.

Nitrogen reduction in the animal slurry: test with an ammonia stripping pilot plant

G. Moscatelli, C. Fabbri, M. Soldano*

Research Centre on Animal Production – CRPA. Corso Garibaldi 42, 42100 Reggio Emilia. Italy.

*Corresponding author: m.soldano@crpa.it

Abstract
Air stripping in combination with absorption, can be used to remove and recover ammonia from animal slurry. The efficiency of the process is dependent on pH and temperature. Some experimental works on ammonia air stripping ambient temperature and high pH showed a number of drawbacks that limits the applicability of the technique. In this paper the ammonia air stripping process at high temperature without chemically rising pH was studied with a pilot plant. The combination of the technique with the anaerobic digestion and energy production was also assessed. The percentage of ammonia nitrogen stripped into the unit of time reveals that the efficiency increases as the slurry temperature rises. The efficiency in removing ammonia nitrogen from cattle slurry increased considerably if the slurry loaded into the pilot reactor was collected after anaerobic digestion as opposed to the fresh slurry incoming to the digester. The reduction of the ratio between treated slurry and air insufflations also favours the stripping efficiency. The results showed the stripping process to be feasible by air insufflations and heating, without the need to chemically raise the pH value, whether for swine slurry or cattle slurry, provided that this last is previously treated by anaerobic digestion.

Keywords
Ammonia stripping; biogas; digestate; slurry.

INTRODUCTION

The current techniques for reducing nitrogen in livestock slurry are essentially based on two types of intervention. The first is the containment of the nitrogen excreted through the reduction of the protein nitrogen in the diet. The second is the reduction of nitrogen in the slurry by recourse to plant processing for the treatment of livestock effluent before its further use in agriculture.

Treatment techniques and methods used to reduce nitrogen content in animal slurry, whether physical-mechanical or biological, generally entail significant energy consumption and emission of ammonia into the atmosphere. It is precisely because of both these negative aspects that aeration, for instance, is not considered as the Best Available Technique from the IPCC Directive (EC Directive 96/61). This means that it is necessary to find alternative solutions which reduce nitrogen in the slurry while at the same time avoiding its dispersion into the atmosphere and remaining sustainable in energy terms.

The technique illustrated here, based on the hot stripping of ammonia without the chemical raising of pH, achieves this double objective. (Janus *et al*.,1997; Thorndahl, 1992; Cheung *et al.,* 1997; Schiweck *et al*., 1997). Air stripping in combination with absorption, can be used to remove and recover ammonia from animal slurry. Ammonia is transferred from the waste stream into the air, then absorbed from the air into a strong acid solution (typically sulphuric acid), thereby generating stable ammonium-salt. The amount of ammonia that can be stripped from a liquid waste, or absorbed in the acidic solution is, to a great extent, dependent on pH and temperature. Some experimental works on ammonia air stripping from animal slurry at ambient temperature and high pH showed a number of drawbacks

that limits the applicability of the technique (Liao *et al*. 1995 ; Viel, 1996). An alternative way can be to raise the slurry temperature and not pH. The temperature rise during the process helps increase free ammonium fraction in solution, favouring the effectiveness for removing nitrogen from animal slurry.

The disassociation equilibrium of the ammonia ion in solution depends on the pH and the temperature:

$$[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

where:

$[NH_3]$ is the free ammonia concentration;
$[NH_3 + NH_4^+]$ is the total ammonia concentration;
$[H^+]$ is the hydrogen ions concentration;
K_a is the acidic ionisation constant for ammonia;
pK_a is a temperature function ($pK_a = 4 \times 10^{-8} \times T^3 + 9 \times 10^{-5} \times T^2 - 0.0356 \times T + 10.072$)

In general, the fraction of free ammonia increases with increases in temperature and pH. The limiting factor for ammonia air stripping at high temperature and neutral pH is the availability of a cheap thermal energy source. The air stripping technique at high temperature combined with anaerobic digestion and energy production, enable the use, whether partially or entirely, of hot water produced by the co-generator, fed with biogas to meet with the heat demands of the stripping process, thereby supporting the energy demand of the process.

The nitrogen separated from the liquid fraction of the effluent by hot stripping is concentrated in an aqueous solution of ammonium salt which can be removed for use in agriculture in an area with low livestock density or sold to the fertilizer industry as an enriching element for products with low nitrogen levels.

The experimental activities described in this paper were carried out within a project of the Emilia-Romagna Region (Prriitt) and the goal was to establish the feasibility of the removal of nitrogen from pig and cattle slurry by stripping using simplified plant and without changing the slurry pH.

MATERIAL AND METHODS

An experimental programme was conducted to verify the effectiveness of the operation of an air stripper pilot plant, consisting of the following functional elements (Figure 1):

- Airtight ammonia stripping reactor of 1 m^3, made of insulated stainless steel, diameter of 900 mm and height of 2100 mm, including a slurry mixing system and insufflation system to force air bubbles into the stripping process, with a free head space for handling foam;
- Acid washing scrubber against the current of air outflow from the stripping reactor, made with a polypropylene cylindrical tower for a maximum capacity of 100 m^3/h and crossing speed of 0.14 m/s, including PVC nozzles, filling bodies and an underlying sedimentation tank used for storing ammonium sulphate salt. At the beginning of the tests the scrubber's tank for the storage of the acid solution was filled with about 185 dm^3 of a 20% sulphuric acid (H_2SO_4) solution. Within the scrubber's washing tower the flow of stripping air, rich with ammonia nitrogen (NH_4^+-N) was washed by an opposing current aqueous flow of acid solution. While these two flows were in contact in aqueous phase, the positive ammonia ions join with the negative sulphate ions, thus forming a stable salt compound, ammonium sulphate ($(NH_4^+)_2SO_4$);

- Hot water generator (replaceable by a co-generator in full scale);
- Monitoring device to measure ammonia emission, temperature of air and slurry and flowmeter.

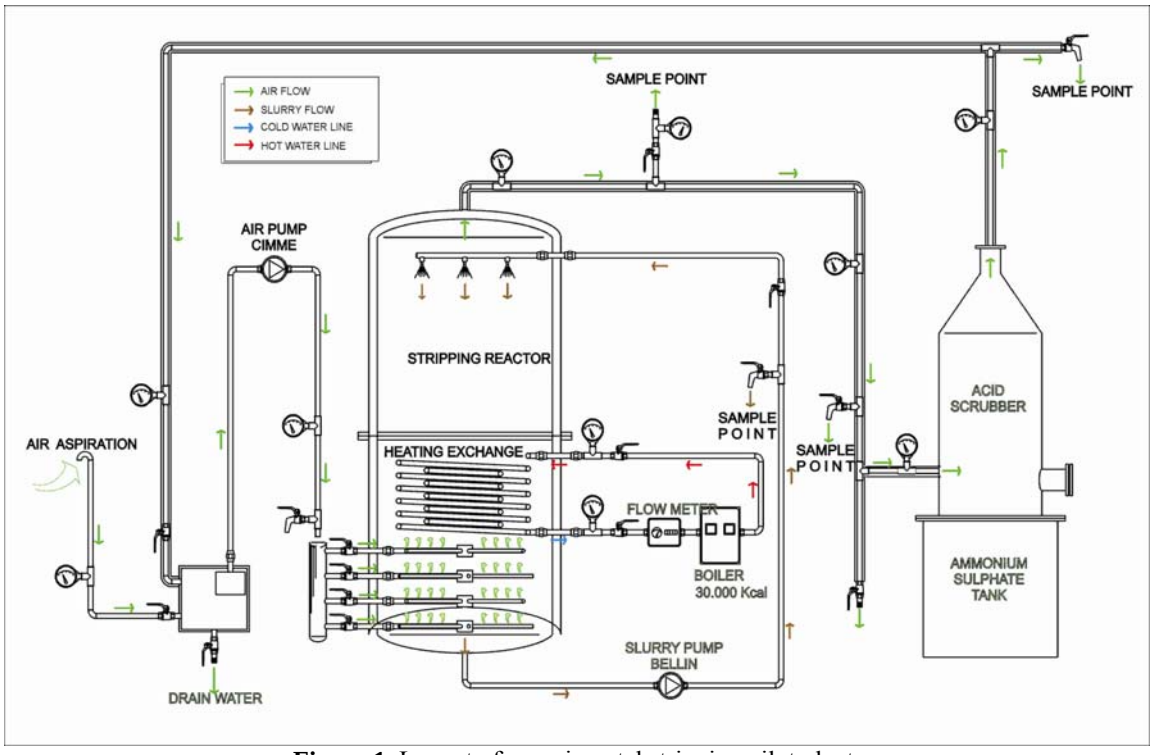


Figure 1. Layout of experimental stripping pilot plant.

In addition to working at high temperatures, the slurry was air-blown and mixed to facilitate the process of the removal of ammonia nitrogen. During the planning stage it was envisaged that this combination of physical treatments effected on the slurry mass might give rise to the formation of large quantities of foam in the reactor head space. The foam would be drawn by the stripping air to the scrubber's washing tower with rapid reduction of the efficiency of the ammonification process. A slurry mixing system was designed to reduce this problem which also acts as a foam reducer. This mixing system takes up the slurry from the bottom of the reactor and sprays it into the head space against a series of disks which have the effect of breaking the jets and creating a rain of slurry falling on the foam.

All tests were carried out with a fully self-contained air circulation system: the entire flow of air coming from the stripping reactor is send to the scrubber first and the air outflow thereto is sucked up by the pump and then blown back into the reactor. The absence of atmospheric emissions and/or airflow collection from the environment, significantly cuts-down atmospheric emissions of possible organic evil-smelling compounds that are not captured by the scrubber.

Test was performed in a pig farm and in a dairy farm in Parma (Italy) and took up two years. 7 treatments were carried out (three replications of each, amounting to a total of 21 experiments). The following slurry was treated: the liquid fraction of fresh swine slurry obtained from a solid-liquid separation carried out with a helical compressor; the clarified fraction of cattle fresh slurry, obtained from a solid-liquid separation treatment with opposed straight rollers, and the same clarified fraction of

cattle slurry downstream of anaerobic digestion. The experimental programme planned for a series of tests conducted on:

- liquid fraction of fresh swine slurry under three different processing temperatures (50°C, 60°C and 70°C),
- liquid fraction of fresh cattle slurry before anaerobic digestion,
- liquid fraction of cattle slurry straight away downstream of anaerobic digestion,
- liquid fraction of cattle slurry straight away downstream anaerobic digestion under three different air insufflation rates in stripping reactor.

Three repeated experiments were conducted for each modified variable. The main parameters monitored during each test were the following:

- chemical characteristics of slurry (pH, ammonia nitrogen (NH_4^+-N), total solid (TS) and total Kjeldahl nitrogen (TKN): analysed by standard methods APHA, 1995): at the beginning and at the end of the test,
- chemical characteristics of slurry (pH and ammonia nitrogen): at the beginning, at the end of the test and every hour of operation,
- air temperature at 8 different points of the plant,
- pressure upstream and downstream of the stripping reactor,
- ammonia nitrogen concentration in the airflow used for stripping, upstream and downstream of the stripper and downstream and upstream of the scrubber,
- nitrogen concentration and volume of ammonium sulphate solution present in the scrubber tank
- electrical consumption,
- heat consumption.

The duration of each test was 6 hours of consecutive insufflation under steady-state temperature.

RESULTS

Stripping from fresh swine slurry at different temperature

Table 1 shows the pH and ammonia nitrogen values of fresh pig slurry loaded at the beginning of the test into the reactor before heating and the initiation of the air insufflation and the same measurements for the slurry leaving the stripping tower at the end of the treatment. The last column shows the percentage of ammonia nitrogen removed during the treatment.

Table 1. Characterisation of fresh pig slurries before and after air stripping experiments and ammonia removal.

Experiment	Test	Test time [h]	Fresh swine slurry before stripping		Swine slurry after stripping		Ammonia removal [%]	
			pH	NH_4^+-N [mg/kg]	pH	NH_4^+-N [mg/kg]		
Test 50 °C	1° replication	5	8.12	1410	8.84	1236	12%	13%
	2° replication	6	8.28	1397	8.75	1210	13%	
	3° replication	5	8.00	1503	8.59	1314	13%	
Test 60 °C	1° replication	4.5	8.33	1812	8.84	1258	31%	27%
	2° replication	4	7.72	1753	8.76	1297	26%	
	3° replication	5	8.02	1469	8.67	1110	24%	
Test 70 °C	1° replication	4	8.07	1398	8.94	957	32%	40%
	2° replication	4	8.04	1354	8.69	905	33%	
	3° replication	5	8.08	1465	8.61	663	55%	

On average, after about 6 hours of hydraulic retention time, the removal efficiency was 13% (st. dev. 1%) for the 50° test, 27% in the 60° test (st. dev. 3%) and 40% in the 70° test (st. dev. 13%). A specific difference arising in operational procedures during the three replications made it possible to assess a number of further aspects of the process, identified below.

In the first and second replications at 60° (Table 1) pig slurry was loaded into the reactor with high concentrations of ammonia nitrogen as compared with the average for all experiments (1507 mg NH_4^+N/kg). This higher concentration of ammonia nitrogen in the fresh slurry increased the nitrogen percentage removed during the first hour of stripping. This fact is likely to have useful implications for management and stripping efficiency. In other words, the higher the concentration of ammonia nitrogen in the slurry, the greater was the initial volatility and the stripping efficiency.

Figure 2 shows the reduction of ammonia nitrogen [NH_4^+-N] in pig slurry over time (as compared with the initial ammonia nitrogen levels) together with the corresponding increase of removal efficiency during the experiment for the three temperatures tested (average of the three replications effected at the three temperatures).

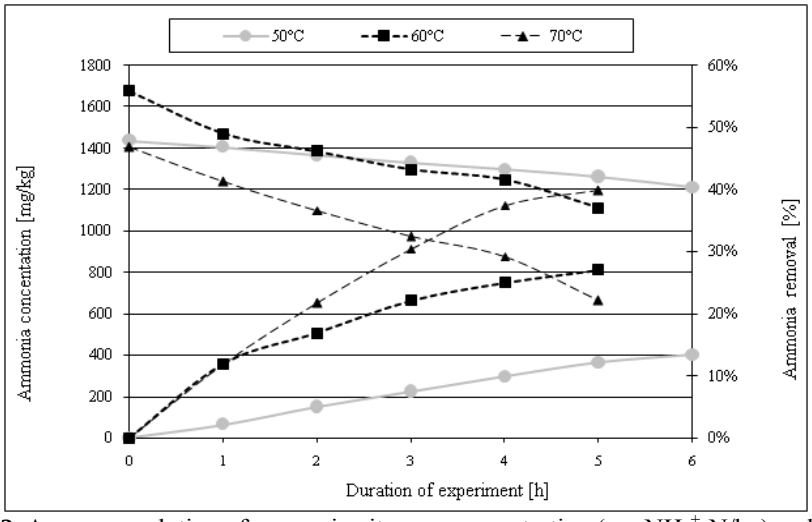


Figure 2. Average evolution of ammonia nitrogen concentration (mg NH_4^+-N/kg) and ammonia removal rates (%) during the experiment under different processing temperature on fresh swine slurry (50°C, 60°C and 70°C).

The ammonia nitrogen concentration [NH_4^+-N] of the slurry has been recorded on the main co-ordinate Y-axis, sampled at time 0 (after the reactor was loaded and prior to mixing) and at hourly intervals from the moment the reactor reached the desired temperature and the insufflation of the slurry mass had been initiated. The percentage of NH_4^+-N removed during stripping has been recorded on the secondary co-ordinate Y-axis.

The relation between temperature and the percentage of ammonia nitrogen stripped per unit of time, reveals that efficiency increases as the slurry mass temperature rises.
If removal efficiency as a function of temperature is related to energy consumption, the best ratio of energy costs/benefits is achieved by keeping the process temperature at 60°C. The trial at 70°C showed greater removal efficiency per unit of time but loses its competitiveness in relation to energy costs. Nonetheless, whenever surplus energy is sufficient, the process could still be carried out at temperatures higher than 60°.

Table 2. The chemical-physical characteristics of fresh cattle slurries and digested cattle slurries before and after air stripping experiments at 60°C.

Test		Slurry pre-stripping							Slurry post-stripping						
		pH	TS		TKN		NH_4^+ -N		pH	TS		TKN		NH_4^+ -N	
		[-]	[g/kg fm]	[%fm]	[mg/kg]	[%TS]	[mg/kg fm]	[%TKN]	[-]	[g/kg fm]	[%fm]	[mg/kg]	[%TS]	[mg/kg fm]	[%TKN]
Digested cattle slurry	1° replication	7.92	29.4	2.94	2382	8.1	1574	66.08	8.57	28.19	2.82	1871	6.64	1023	54.68
	2° replication	8.01	30.9	3.09	2467	7.98	1619	65.63	8.62	30.03	3.0	1963	6.54	1104	56.24
	3° replication	7.93	31.29	3.13	2503	8.0	1613	64.44	8.67	30.6	3.06	1947	6.36	1011	51.93
	Average	**7.95**	**30.5**	**3.1**	**2450.7**	**8.0**	**1602.0**	**65.4**	**8.62**	**29.6**	**3.0**	**1927.0**	**6.5**	**1046.0**	**54.3**
	ST.Dev.	**0.05**	**1.0**	**0.1**	**62.1**	**0.1**	**24.4**	**0.8**	**0.05**	**1.3**	**0.1**	**49.2**	**0.1**	**50.6**	**2.2**
Fresh cattle slurry	1° replication	7.07	51.95	5.2	3212	6.18	1656	51.56	8.27	52.74	5.27	2931	5.56	1341	45.75
	2° replication	7.27	53.18	5.32	3045	5.73	1560	51.23	8.15	52.82	5.28	2837	5.37	1326	46.74
	3° replication	7.3	47.55	4.76	2679	5.63	1370	51.14	8.06	46.19	4.62	2467	5.34	1136	46.05
	Average	**7.21**	**50.9**	**5.1**	**2978.7**	**5.8**	**1528.7**	**51.3**	**8.16**	**50.6**	**5.1**	**2745.0**	**5.4**	**1267.7**	**46.2**
	ST.Dev.	**0.13**	**3.0**	**0.3**	**272.6**	**0.3**	**145.6**	**0.2**	**0.11**	**3.8**	**0.4**	**245.3**	**0.1**	**114.3**	**0.5**

Stripping using digested cattle slurry and from fresh cattle slurry

Given the improved energy costs/benefit ratio at a process temperature of 60°C with the treating of fresh pig slurry, it was decided to maintain the process temperature at 60° C for all the subsequent stripping tests on cattle slurry. Table 2 sets out pH values, total solids (TS), total Kjeldhal nitrogen [TKN] and ammonia nitrogen [NH_4^+-N] in the slurry used in tests comparing stripping efficiency for the digested slurry as against fresh slurry non digested. The measurements were effected on both slurries firstly prior to heating and the initiation of the insufflation and secondly on leaving the stripping reactor at the end of the treatment. The tests were carried out at a process temperature of 60°C.

The last column of Table 3 shows the percentage of ammonia nitrogen removed during the treatment on the two different kinds of slurry. It can be seen that the quantity of total Kjeldhal nitrogen (as mg/kg) removed is limited to its ammonia nitrogen fraction. The stripping process leaves the organic fraction of total nitrogen unaltered.

Table 3. Evolution of characteristics of slurries before and after air stripping treatment. Percentage of total nitrogen and ammonia nitrogen removal from slurries.

Test		Evolution of characteristics of slurry with stripping treatment					
		pH	ST	TKN		NH_4^+ -N	
		[%]	[%]	[mg/kg fm]	[%]	[mg/kg fm]	[%]
Digested cattle slurry	1° replication	8.2%	-4.1%	-511	-21.5%	-551	-35.0%
	2° replication	7.6%	-2.8%	-504	-20.4%	-515	-31.8%
	3° replication	9.3%	-2.2%	-556	-22.2%	-602	-37.3%
	Average	***8.4%***	***-3.0%***	***-524***	***-21.4%***	***-556***	***-34.7%***
	ST.Dev.	***0.9%***	***1.0%***	***28***	***0.9%***	***44***	***2.8%***
Fresh cattle slurry	1° replication	17.0%	1.5%	-281	-8.7%	-315	-19.0%
	2° replication	12.1%	-0.7%	-208	-6.8%	-234	-15.0%
	3° replication	10.4%	-2.9%	-212	-7.9%	-234	-17.1%
	Average	***13.2%***	***-0.7%***	***-234***	***-7.8%***	***-261***	***-17.0%***
	ST.Dev.	***3.4%***	***2.2%***	***41***	***1.0%***	***47***	***2.0%***

Furthermore, cattle slurry with equal test duration (6 hours) and equal process temperature (60°C) revealed that the efficiency for removing ammonia nitrogen increased considerably if the slurry loaded into the pilot reactor was collected after anaerobic digestion as opposed to the fresh slurry which had not been through the biogas plant. Each test was made with the same amount of slurry (500 L) into the pilot reactor and maintaining the air-stripping flow constant at 130 - 140 m^3/h per m^3 of slurry loaded. The stripping efficiency results for the test replications with the same slurry types were very similar and the degree of repeatability of the stripping process was high.

Figure 3 shows the average trends for the removal of ammonia nitrogen over time for the tests involving digested slurry as compared with those using fresh slurry not already subjected to anaerobic digestion. The pilot system obtained average stripping efficiency of 34.7% (st. dev. 2.8) for the digested slurry. This reduced the amount of ammonia nitrogen from a total of 1602 mg/kg (st. dev. 24.4) to 1046 mg/kg (st. dev. 50.6). When fresh, undigested slurry was used, the removal efficiency was 17.0% (st. dev. 2), lowering the total concentration of ammonia nitrogen in the fresh slurry from 1529 mg/kg (st. dev. 145) to 1268 mg/kg (st. dev. 114).

Table 4. Characteristics of digested cattle slurries before and after air stripping, experiments at 60°C with different air stripping insufflation rates.

Test		Slurry pre-stripping							Slurry post-stripping						
		pH	TS		TKN		NH_4^+ -N		pH	TS		TKN		NH_4^+ -N	
		[-]	[g/kg fm]	[%fm]	[mg/kg]	[%TS]	[mg/kg fm]	[%TKN]	[-]	[g/kg fm]	[%fm]	[mg/kg]	[%TS]	[mg/kg fm]	[%TKN]
High insufflation ratio	1° replication	7.74	29.67	2.97	2365	7.97	1468	62.07	8.57	28.2	2.82	1575	5.59	679	43.11
	2° replication	8.04	36.04	3.6	2964	8.22	2107	71.09	8.57	33.22	3.3	1968	5.92	1007	51.17
	3° replication	7.96	33.63	3.36	2899	8.62	2003	69.09	8.52	30.72	3.07	1919	6.25	1004	52.32
	Average	**7.91**	**33.1**	**3.3**	**2742.7**	**8.3**	**1859.3**	**67.4**	**8.55**	**30.7**	**3.1**	**1820.7**	**5.9**	**896.7**	**48.9**
	ST.Dev.	**0.16**	**3.2**	**0.3**	**328.7**	**0.3**	**342.9**	**4.7**	**0.03**	**2.5**	**0.3**	**214.2**	**0.3**	**188.5**	**5.0**
Medium insufflation ratio	1° replication	7.99	33.79	3.38	2686	7.95	1870	69.62	8.6	31.65	3.17	2128	6.72	1122	52.73
	2° replication	8.03	33.12	3.31	2917	8.81	1880	64.45	8.57	32.25	3.23	2190	6.79	1186	54.16
	3° replication	8.09	33.94	3.39	2948	8.69	1917	65.03	8.6	32.01	3.2	2128	6.65	1134	53.29
	Average	**8.04**	**33.6**	**3.4**	**2850.3**	**8.5**	**1889.0**	**66.4**	**8.59**	**32.0**	**3.2**	**2148.7**	**6.7**	**1147.3**	**53.4**
	ST.Dev.	**0.05**	**0.4**	**0.0**	**143.2**	**0.5**	**24.8**	**2.8**	**0.02**	**0.3**	**0.0**	**35.8**	**0.1**	**34.0**	**0.7**
Low insufflation ratio	1° replication	7.92	29.4	2.94	2382	8.1	1574	66.08	8.57	28.19	2.82	1871	6.64	1023	54.68
	2° replication	8.01	30.9	3.09	2467	7.98	1619	65.63	8.62	30.03	3.0	1963	6.54	1104	56.24
	3° replication	7.93	31.29	3.13	2503	8.0	1613	64.44	8.67	30.6	3.06	1947	6.36	1011	51.93
	Average	**7.95**	**30.5**	**3.1**	**2450.7**	**8.0**	**1602.0**	**65.4**	**8.62**	**29.6**	**3.0**	**1927.0**	**6.5**	**1046.0**	**54.3**
	ST.Dev.	**0.05**	**1.0**	**0.1**	**62.1**	**0.1**	**24.4**	**0.8**	**0.05**	**1.3**	**0.1**	**49.2**	**0.1**	**50.6**	**2.2**

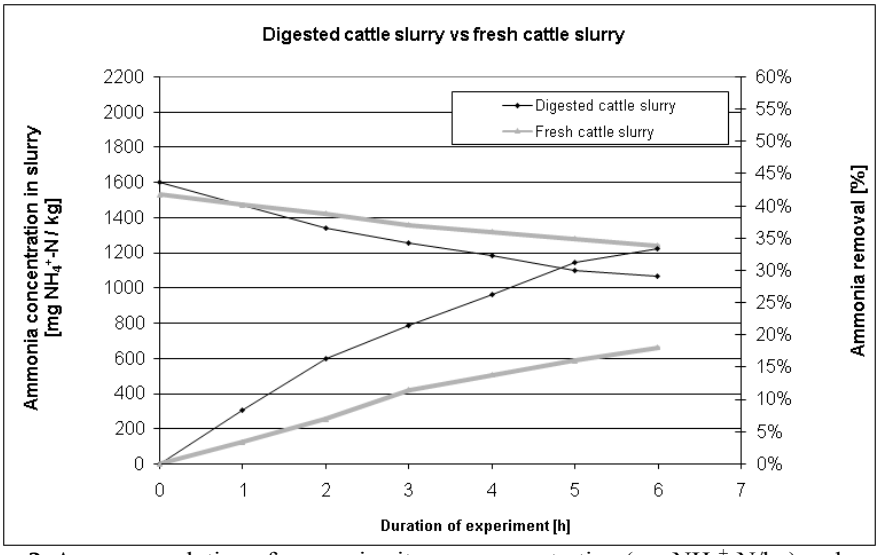


Figure 3. Average evolution of ammonia nitrogen concentration (mg NH_4^+-N/kg) and ammonia removal rates (%) during the experiment with fresh cattle slurry and digested cattle slurry.

Stripping from digested cattle slurry at different air insufflation rates

Table 4 contains all analytical values for the 9 tests about the three experiments (three replications per experiment) to establish if the greater air insufflation rate in the stripper per m^3 of slurry loaded will result in increased stripping efficiency at the same temperatures (60°C) and over the same time. The slurry used for these tests had all been subjected to anaerobic digestion following the test results demonstrating that greater stripping efficiency was obtained from the digestate with respect to fresh slurry.

With average insufflation of 237 m^3/h (st.dev. 46) per m^3 of slurry loaded into the pilot reactor, average stripping efficiency after 6 hours was 51.9% (st. dev. 1.9). When insufflation was reduced to 149 m^3/h (st. dev. 4) per m^3 of slurry, the percentage of ammonia nitrogen removed reduced to 39.3% (st. dev. 2.1) while with an average insufflation of 133 m^3/h (st. dev. 35) per m^3 of slurry loaded, the percentage removed was 34.7% (st. dev. 2.8). Table 5 sets out the variations in chemical-physical parameters of the "stripped" slurry as compared with the slurry before the stripping treatment relating to the different insufflation rates (high, medium and low). The last column to the right shows stripping efficiencies and total quantities (mg/kg) of ammonia nitrogen removed.

Table 5. Characteristics of digested cattle slurries before and after air stripping, experiments at 60°C with different air stripping insufflation rates.

Test		Slurry pre-stripping							Slurry post-stripping						
		pH	TS		TKN		NH_4^+ -N		pH	TS		TKN		NH_4^+ -N	
		[-]	[g/kg fm]	[%fm]	[mg/kg]	[%TS]	[mg/kg fm]	[%TKN]	[-]	[g/kg fm]	[%fm]	[mg/kg]	[%TS]	[mg/kg fm]	[%TKN]
High insufflation ratio	1° replication	7.74	29.67	2.97	2365	7.97	1468	62.07	8.57	28.2	2.82	1575	5.59	679	43.11
	2° replication	8.04	36.04	3.6	2964	8.22	2107	71.09	8.57	33.22	3.3	1968	5.92	1007	51.17
	3° replication	7.96	33.63	3.36	2899	8.62	2003	69.09	8.52	30.72	3.07	1919	6.25	1004	52.32
	Average	**7.91**	**33.1**	**3.3**	**2742.7**	**8.3**	**1859.3**	**67.4**	**8.55**	**30.7**	**3.1**	**1820.7**	**5.9**	**896.7**	**48.9**
	ST.Dev.	**0.16**	**3.2**	**0.3**	**328.7**	**0.3**	**342.9**	**4.7**	**0.03**	**2.5**	**0.3**	**214.2**	**0.3**	**188.5**	**5.0**
Medium insufflation ratio	1° replication	7.99	33.79	3.38	2686	7.95	1870	69.62	8.6	31.65	3.17	2128	6.72	1122	52.73
	2° replication	8.03	33.12	3.31	2917	8.81	1880	64.45	8.57	32.25	3.23	2190	6.79	1186	54.16
	3° replication	8.09	33.94	3.39	2948	8.69	1917	65.03	8.6	32.01	3.2	2128	6.65	1134	53.29
	Average	**8.04**	**33.6**	**3.4**	**2850.3**	**8.5**	**1889.0**	**66.4**	**8.59**	**32.0**	**3.2**	**2148.7**	**6.7**	**1147.3**	**53.4**
	ST.Dev.	**0.05**	**0.4**	**0.0**	**143.2**	**0.5**	**24.8**	**2.8**	**0.02**	**0.3**	**0.0**	**35.8**	**0.1**	**34.0**	**0.7**
Low insufflation ratio	1° replication	7.92	29.4	2.94	2382	8.1	1574	66.08	8.57	28.19	2.82	1871	6.64	1023	54.68
	2° replication	8.01	30.9	3.09	2467	7.98	1619	65.63	8.62	30.03	3.0	1963	6.54	1104	56.24
	3° replication	7.93	31.29	3.13	2503	8.0	1613	64.44	8.67	30.6	3.06	1947	6.36	1011	51.93
	Average	**7.95**	**30.5**	**3.1**	**2450.7**	**8.0**	**1602.0**	**65.4**	**8.62**	**29.6**	**3.0**	**1927.0**	**6.5**	**1046.0**	**54.3**
	ST.Dev.	**0.05**	**1.0**	**0.1**	**62.1**	**0.1**	**24.4**	**0.8**	**0.05**	**1.3**	**0.1**	**49.2**	**0.1**	**50.6**	**2.2**

Table 6. Evolution of characteristics of slurries before and after air stripping treatment. Percentage of total nitrogen and ammonia nitrogen removal from.

Test		Evolution of characteristics of slurry with stripping treatment					
		pH	ST	TKN		NH_4^+ -N	
		[%]	[%]	[mg/kg fm]	[%]	[mg/kg fm]	[%]
High insufflation ratio	1° replication	10.7%	-5.0%	-790	-33.4%	-789	-53.7%
	2° replication	6.6%	-7.8%	-996	-33.6%	-1100	-52.2%
	3° replication	7.0%	-8.7%	-980	-33.8%	-999	-49.9%
	Average	***8.1%***	***-7.1%***	***-922***	***-33.6%***	***-963***	***-51.9%***
	ST.Dev.	***2.3%***	***1.9%***	***115***	***0.2%***	***159***	***1.9%***
Medium insufflation ratio	1° replication	7.6%	-6.3%	-558	-20.8%	-748	-40.0%
	2° replication	6.7%	-2.6%	-727	-24.9%	-694	-36.9%
	3° replication	6.3%	-5.7%	-820	-27.8%	-783	-40.8%
	Average	***6.9%***	***-4.9%***	***-702***	***-24.5%***	***-742***	***-39.3%***
	ST.Dev.	***0.7%***	***2.0%***	***133***	***3.5%***	***45***	***2.1%***
Low insufflation ratio	1° replication	8.2%	-4.1%	-511	-21.5%	-551	-35.0%
	2° replication	7.6%	-2.8%	-504	-20.4%	-515	-31.8%
	3° replication	9.3%	-2.2%	-556	-22.2%	-602	-37.3%
	Average	***8.4%***	***-3.0%***	***-524***	***-21.4%***	***-556***	***-34.7%***
	ST.Dev.	***0.9%***	***1.0%***	***28***	***0.9%***	***44***	***2.8%***

Figure 4 shows average trends for the removal of ammonia nitrogen over time in relation to the insufflation rates of the slurry mass loaded.

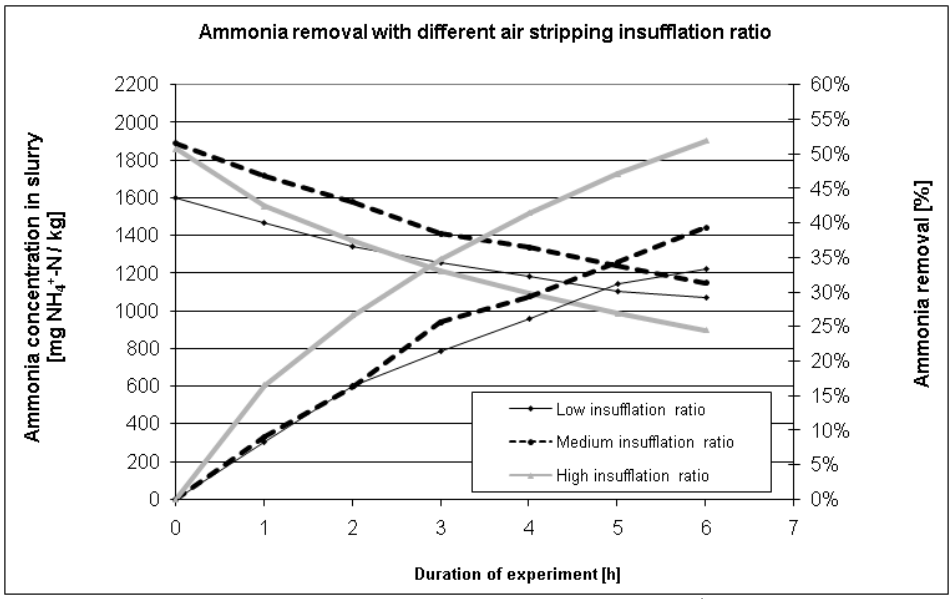


Figure 4. Average evolution of ammonia nitrogen concentration (mg NH_4^+-N/kg) and ammonia removal rates (%) from digested cattle slurry with different air stripping insufflation ratio.

The ammonium sulphate solution extracted from the scrubber at the end of the tests had the following chemical-physical characteristics: pH 5.01; TS 128.31 g/kg; TKN 25138 mg/kg; NH_4^+-N 25138 mg/kg. No technical problems were encountered in the stripping tests of digested cattle slurry during the reactor loading and unloading stages or in the mixing of the slurry by means of continuous circulation. There were no blockages of the porous components used for the aeration of the slurry and there were no pressure increasing in the air insufflation pipe upstream of the reactor.

In contrast, the stripping process conducted on both fresh cattle slurry and fresh pig slurry proved more difficult from a practical point of view: greater difficulties were encountered in the air insufflation, there were some blockages of the porous components used for the diffusion of air, the accumulation of organic matter on the reactor walls and floor was greater and more cleaning of the equipment was required after the test.

In the case of the digested cattle slurry, processed by mesophilic anaerobic digestion, the problems relating to foam formation were less. In the three test sessions when fresh, undigested cattle slurry had been loaded into the stripping reactor, foam formation was very much greater. Foam formation is caused mainly by the presence of compounds derived from fatty acids which are substantially reduced during anaerobic digestion.

The stripping treatment was carried out for periods in the order of 6 hours in semi-batch experiments. Longer treatment times lead to a progressive reduction in marginal efficiency meaning that the process is no longer sustainable in energy terms. Indeed, it is more economical to employ hydraulic retention times in the stripping reactor of 3 to 4 hours because the energy consumption per kg of ammonia nitrogen removed is less, because removal efficiency is greater.

CONCLUSIONS

The results obtained from the experimentation showed the stripping process to be feasible by air insufflation and heating, without the need to chemically raise the pH value, whether for swine slurry or cattle slurry, provided that this last is previously treated by anaerobic digestion.

A considerable increase was seen in ammonia nitrogen removal efficiency, with same treatment time (6 hours) or temperature (60°C), when slurry processed by anaerobic digestion was loaded into the pilot reactor rather than fresh slurry undigested. The higher is the concentration of ammonia nitrogen (65% of TKN in digestate compared to 51.5% of TKN in fresh slurry), the higher is the efficiency for removing ammonia nitrogen. Furthermore, much lower is the level of dry matter on the mass loaded into the reactor (3.05% in digestate against 5.2% for fresh slurry), greater is the airflow capacity insufflated into the reactor to remove ammonia nitrogen solute into the liquid fraction and to bring it into an ammonia gaseous state in the headspace. Suspended dry matter can adsorb and alloy in her matrix ammonia nitrogen and decrease ammonia stripping efficiency. The higher is the initial pH of loaded slurry in stripping reactor, the greater is easiness of ammonia stripping: as a rule, pH of digested is higher than pH of fresh slurry even by one point (pH 7,95 digested cattle slurry vs pH 7,2 fresh cattle slurry). Ammonia nitrogen removal efficiency increases significantly if the slurry is subjected to a high insufflation/bubbling rate as also when the process temperature is equal or above 60°C. Stripping technique introduced in a chain with slurry anaerobic digestion and combustion of biogas produced through the co-generator, gives two benefits: energy recovery (specially thermal energy) for energy demands of the process and the presence of digestate, which increases stripping efficiency compared to the raw slurry. Therefore, the ammonia air stripping technique at high temperature (60-70°C) represents an interesting possibility for reducing nitrogen content in slurry, as long as the energy consumption required by the technique can be supported by a low-cost energy source, such as biogas from anaerobic digestion.

REFERENCES

APHA (1995). Standard methods for the examination of water and wastewater, nineteenth ed. American Public Health Assoc., American Water Works Assoc. and Water Environment Federation, Washington, DC.

Cheung, K.C, Chu, L.M., Wong, M.H. (1997). Ammonia stripping as a pre-treatment for landfill leachate. *Water, Air, and Soil Pollution,* 94: 209-22 I.

Janus, H.M., van der Roest, H.F. (1997). Don't reject the idea of treating reject water. *Water Science and Technology,* 35 (IO): 27-34.

Liao, P.H., Chen, A., Lo, K.V. (1995). Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Teehnology,* 54: 17-20.

Schiweck, H., Nahle, C. (1990). Removal of ammonia from condensates and surplus condenser water by stripping with air. *Zuckerindustrie*. 115: 639-647.

Thorndahl, D. (1992). Nitrogen removal by treatment of reject water. In: Proceedings of European Conference *on* Nutrient Removal *from* Wastewater, Leeds: 1-15.

Viel, L., 1996. Avec Amolis Chaux devant, l'ammoniac piége a l'atmosphère. *Pore Magazine,* 292: 116-121.

Desarrollo de un nuevo proceso de bajo coste para la reducción del la concentración de N-amoniacal en las deyecciones ganaderas.

J.M. Chimenos*, F. Espiell, M.A. Fernández, M. Segarra, , A.I. Fernández.

DIOPMA. Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Barcelona. c/ Martí i Franqués, 1. 08028 Barcelona.

* Autor de contacto: chimenos@ub.edu

Resumen

Se ha desarrollado un nuevo producto con el fin de reducir la liberación del N-amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$) contenido en las deyecciones ganaderas. El producto desarrollado es un formulado obtenido a partir de un óxido de magnesio de bajo contenido, inocuo, de fácil manipulación, no agresivo y de bajo coste. Para corroborar la eficacia del producto, este ha sido testado a escala laboratorio como alternativa económica y tecnológicamente viable para el tratamiento de las deyecciones ganaderas generadas en el sector porcino. Se han realizado ensayos para el tratamiento de purín fresco ($N\text{-}NH_4^+$: 895 $mg{\cdot}L^{-1}$), así como ensayos de los efluentes procedentes de la digestión anaerobia de deyecciones porcinas ($N\text{-}NH_4^+$: 3546 $mg{\cdot}L^{-1}$). En ambos casos, tras el estudio de la evolución con el tiempo del $N\text{-}NH_4^+$ en solución se ha comprobado que para tiempos de reacción inferiores a 24 h, el contenido de $N\text{-}NH_4^+$ de las deyecciones tratadas alcanza valores inferiores a 50 $mg{\cdot}L^{-1}$ y 100 $mg{\cdot}L^{-1}$ respectivamente. Este nuevo tratamiento permite obtener, con un coste en reactivos de aproximadamente 1€ por m^3 de deyecciones ganadera del sector porcino, un compuesto de baja solubilidad y lenta asimilación que puede ser empleado como fertilizante mineral u órgano-mineral. El producto resultante contendrá el amonio y gran parte del fósforo y el potasio contenidos en las deyecciones ganaderas, así como otras fases minerales presentes en el producto desarrollado que no ha reaccionado. En consecuencia, el producto desarrollado representa una alternativa económica y sencilla a los actuales procesos de reducción de N-amoniacal en deyecciones ganaderas.

Palabras clave

Deyecciones ganaderas; estruvita; fertilizantes organominerales; gestión de purines; nitrógeno amoniacal.

INTRODUCCIÓN

Los residuos orgánicos de origen ganadero, conocidos como purines, han sido tradicionalmente la fuente de nutrientes más utilizada en la agricultura, siendo los suelos agrícolas los receptores naturales de este material. Sin embargo, el problema medioambiental generado por las deyecciones de origen animal procedentes de explotaciones ganaderas alcanza gran magnitud e importancia en todo el mundo, tanto por afectar la productividad de las explotaciones como por provocar la contaminación de acuíferos y campos de cultivo, tanto a nivel superficial como del subsuelo.

Para poner de manifiesto la importancia que suscita la correcta gestión de las deyecciones ganaderas y su afección al medio natural, cabe mencionar que alrededor del 40% de la superficie terrestre de la Unión Europea es agrícola/ganadera (Eurostat, 2008). Así por ejemplo, y aunque la producción y gestión de purines se encuentra sujeta a diferentes normativas medioambientales, en la UE-27, para una cabaña porcina de 259,6 millones de animales, supone más de 1000 millones de litros diarios en las explotaciones porcinas europeas, cifra que implica un 20% del total mundial.

Como consecuencia inmediata, la eliminación de estos residuos constituye en la actualidad un problema económico y medioambiental de primera magnitud. En cierta medida, la utilización masiva e indiscriminada de los fertilizantes de origen animal ha contribuido a la contaminación de los suelos de

uso agrícola, e indirectamente a la contaminación de acuíferos freáticos y cauces naturales superficiales (Figura 1).

La reducción de la concentración del nitrógeno contenido en deyecciones animales, en forma de urea y/o amonio soluble, constituye un factor clave en la resolución de la contaminación relacionada. De hecho, es el nitrógeno presente en los purines el principal problema asociado a su uso en campos de cultivo, por cuanto la oxidación bacteriana del amonio soluble (NH_4^+) genera nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-), con capacidad de filtración hasta la capa freática, produciéndose una acumulación en los acuíferos subterráneos hasta niveles peligrosos para la salud humana.

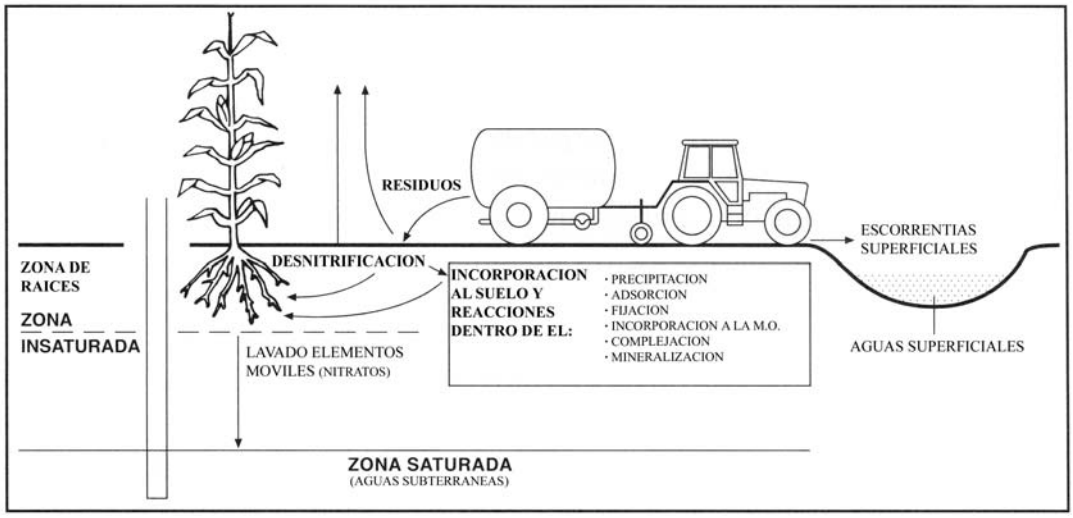


Figura 1. Ciclo de los residuos ganaderos en el sistema suelo-agua-cultivo-atmósfera (Prats, 1995).

Los procesos actuales de tratamiento de purines para la eliminación del nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$) son costosos y complejos, requiriendo la gran mayoría una etapa final de tratamiento biológico. Así mismo, y a pesar de que algunos procesos contemplan el reaprovechamiento energético de la fracción orgánica residual mediante una etapa de digestión anaerobia para la generación de biogás, la mayoría son económicamente deficitarios y requieren una gran consumo energético para la obtención de una fracción sólida reutilizable.

Los productos sólidos obtenidos tras las operaciones de metanización, compostaje de la fase sólida y/o depuración biológica de la fase líquida son de baja calidad. Estos productos son generalmente reutilizados como fertilizantes agrícolas o como complemento para su formulación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nitrógeno se encuentra presente en los mismos en fases solubles y es liberado rápidamente al medio durante su aplicación.

Por otro lado, la formación de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) ha sido ampliamente utilizada en el campo de la depuración de efluentes y aguas residuales, tanto para la recuperación de los fosfatos (PO_4^{3-}) como del $N\text{-}NH_4^+$ contenidos en las mismas (Çelen and Türker, 2001; Burn *et al*., 2001; Young, 2006).

$$PO_{4\,(aq)}^{3-} + NH_{4(aq)}^{+} + Mg^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \longrightarrow NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$$

El rendimiento del proceso de formación de la estruvita supera en algunos casos porcentajes de recuperación superiores al 90% del contenido inicial de $P\text{-}PO_4^{3-}$ y/o $N\text{-}NH_4^+$, lo que da fe de la eficacia del proceso (Jardin and Pöpel, 2001). Sin embargo, la utilización de óxido de magnesio, u otras sales de

magnesio, encarece notablemente el proceso de formación de la estruvita, debido al elevado preció de estos productos comerciales puros (Liberti *et al*., 2001). Es justamente el precio de los reactivos, principalmente los productos de magnesio, lo que limita la aplicación de la formación de la estruvita en tecnología medioambiental, principalmente en el tratamiento de efluentes y aguas residuales.

Pero, ¿es necesario utilizar fuentes de magnesio de elevada pureza? ¿Sería factible la formación de la estruvita utilizando (hidr)óxidos de magnesio de bajo contenido y precios más económicos? Diferentes autores han demostrado la efectividad de utilizar (hidr)óxidos de magnesio de bajo contenido en tecnología medioambiental, tanto en la depuración de aguas residuales como en la remediación de suelos residuales y tratamiento de residuos sólidos (García *et al*., 2004; Cortina *et al*., 2003; Rötting *et al*., 2006). Así mismo, ha sido demostrada también la utilización de estos (hidr)óxidos de magnesio de bajo contenido para la recuperación del N-NH_4^+ y el P- PO_4^{3-} contenidos en aguas residuales, mediante la formación de estruvita y/o fosfatos de magnesio insolubles. (Chimenos *et al*. 2003 y 2006).

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el objetivo principal del presente trabajo es la formulación óptima de un producto sólido en base (hidr)óxido de mangesio de bajo contenido que permita la recuperación del N-NH_4^+ contenido en las deyecciones ganaderas. El trabajo contempla el estudio de la efectividad a escala de laboratorio del producto formulado, siendo este utilizado para el tratamiento de diferentes tipologías de deyecciones ganaderas generadas en la cabaña porcina. Así mismo, se evaluará el coste del producto formulado para el tratamiento de las deyecciones estudiadas y la posibilidad de utilizar el precipitado obtenido como fertilizante organomineral de lenta liberación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

De acuerdo con los objetivos del trabajo de investigación, en primer lugar se describen aquellos productos empleados en la formulación del reactivo sólido utilizado en la recuperación del N-NH_4^+ contenido en las deyecciones ganaderas, a partir de ahora denominado FIXASOL. Posteriormente se describirá la tipología de las deyecciones porcinas empleadas a modo de ejemplo en el estudio de la efectividad del producto formulado.

Óxido de magnesio de bajo contenido.

El óxido de magnesio de bajo contenido empleado en la formulación del producto FIXASOL ha sido suministrado por la empresa Magnesitas Navarras, S.A., comercializado con la denominación de Liximag®. Durante la calcinación de la magnesita natural ($MgCO_3$) para la obtención de magnesia (MgO) caústica comúnmente empleada en alimentación animal y como corrector de suelos ácidos, los gases de combustión arrastran las partículas de pequeño tamaño que finalmente son recogidas en los ciclones y filtros de mangas del sistema de depuración de los gases. Este producto de granulometría muy fina, Liximag®, contiene como fases mayoritarias MgO, CaO, Fe_2O_3 y SiO_2, así como otras fases minoritarias de Al_2O_3, $MgCO_3$, $MgCa(CO_3)_2$ (dolomita), y sulfatos, estos últimos como consecuencia de la combustión incompleta del mineral que alimenta los hornos de calcinación. A diferencia de la magnesia caústica obtenida a la salida de los hornos, el contenido de MgO en el Liximag® no supera el 70% del total, por lo que se comercializa como óxido de magnesio de bajo contenido. Este producto es ampliamente utilizado en tecnología medioambiental, por presentar finalmente aquellas ventajas atribuibles a la presencia del MgO, pero con un precio competitivo y del mismo orden de magnitud de la comúnmente empleada cal (CaO).

En la Tabla 1 se describe la composición porcentual del óxido de magnesio de bajo contenido, Liximag®, empleado en el presente estudio para la formulación del producto FIXASOL. La composición ha sido determinada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), expresando el contenido total de los elementos como el del óxido más estable.

Tabla 1. Composición química y otros parámetros físicos del óxido de magnesio de bajo contenido.

Parámetro	Liximag®
MgO (%)	68.09
CaO (%)	8.46
SiO_2 (%)	4.84
Fe_2O_3 (%)	3.03
SO_3 (%)	1.20
Al_2O_3 (%)	0.83
K_2O (%)	0.22
d_{90} (μm)	106
d_{50} (μm)	34
d_{10} (μm)	2
Densidad (g/cm^3)	2.98
LOI (1100ºC) (%)	8.90

LOI: Loss of ignition (perdida al fuego)
d_x: Fracción acumulada inferior al tamaño de partícula.

En este punto, y a pesar de haber utilizado en el presente estudio un óxido de magnesio de bajo contenido comercial, cabe decir que es factible utilizar otras fuentes de óxido de magnesio. Así por ejemplo, la calcinación parcial de la dolomita natural ($MgCa(CO_3)_2$), muy abundante y de fácil adquisición a nivel mundial, ha sido empleada también por los autores como fuente de MgO de bajo contenido (Espiell *et* al., 2009). Sin embargo, y con la finalidad de mantener el mismo contenido en MgO en todos los ensayos realizados y unas características físico-químicas iguales para todas las formulaciones ensayadas, se ha creído conveniente en este estudio partir siempre del producto comercial Liximag®.

Fosfatos.

Las deyecciones ganaderas tienen un contenido variable de fosfatos en función de la cabaña. Sin embargo, la gran mayoría de estos fosfatos se encuentran contenidos en la fase solida del purín, formando productos insolubles. En este caso, y dada la necesidad de disponer de fosfatos para la formación de la estruvita, la formulación del producto FIXASOL contempla la inclusión de una fuente adicional de fosfatos. En este sentido, y con la premisa de obtener un producto efectivo y lo más económico posible, se ha creído conveniente partir de ácido fosfórico (H_3PO_4) comercial con una pureza del 85%.

Deyecciones ganaderas del sector porcino.

De las diferentes tipologías de purín asociadas al sector porcino, en el presente estudio, y con la finalidad de ser utilizada a modo de ejemplo para corroborar la efectividad del producto formulado, se ha escogido aquella generada en granjas de cebo, como la más representativa de las necesidades actuales en el sector. Así mismo, la efectividad del producto FIXASOL, ha sido ensayada también en purines del sector porcino digestados en una planta de metanización, fruto del aumento creciente de este tipología de residuo.

En todos los casos estudiados, únicamente se ha tratado la fracción líquida del purín, donde se concentra la práctica totalidad de las sales solubles, incluido el $N\text{-}NH_4^+$. En este caso se considera la

fracción líquida del purín aquella obtenida después de una etapa de desbaste mecánico y un posterior centrifugado (7000 min^{-1}; 15 min) del purín recogido a pie de granja. En esta fracción líquida del purín el contenido de los sólidos en suspensión es en todos los casos estudiados inferior al 1%.

i) Purín fresco

Con esta denominación se quiere denotar que el purín objeto de estudio ha sido recogido en granja y tiene un período de envejecimiento inferior a una semana. Su textura y contenido en $N\text{-}NH_4^+$ difiere ostensiblemente de aquel purín que ha permanecido durante largos períodos de tiempo en las balsas de almacenamiento: presenta una menor densidad y un menor contenido de la fracción sólida, que a su vez se encuentra menos apelmazada, siendo el contenido de $N\text{-}NH_4^+$ menor pero más representativo del contenido medio de las deyecciones generadas en explotaciones de cebo. En la Tabla 2 se describen los parámetros químicos objeto de estudio determinados en la muestra de purín fresco utilizada en el presente trabajo de investigación.

ii) Purín digestado en procesos anaerobios de metanización.

La necesidad de obtener fuentes de energía renovables y el impulso recibido desde las administraciones públicas para la instalación de las mismas, ha impulsado considerablemente la proliferación de plantas de metanización a partir de los residuos orgánicos. Las deyecciones ganaderas, y en particular los purines generados en la cabaña porcina, por el gran volumen generado y su alto contenido en materia orgánica, son residuos especialmente adecuados para su gestión en plantas de digestión anaerobia. Bien a través de plantas centralizadas donde se gestiona el residuo generado por un elevado número de ganaderos, o bien en instalaciones individuales de baja potencia, cada vez más cabe considerar la correcta gestión del flujo de material residual que sale de los digestores anaerobios. Estos, independientemente de la procedencia del material residual de origen, presentan un elevado contenido de $N\text{-}NH_4^+$ soluble, mucho mayor que el flujo de entrada y como consecuencia del propio proceso de metanización. La gestión final del digestado en plantas de tratamiento biológico, o bien en evaporadores para la obtención de una fracción sólida, son procesos de fuerte penalización, tanto desde el punto de vista energético como económico.

En el presente trabajo de investigación se ha considerado también el tratamiento de un purín digestado, como una tipología más generada a partir de las deyecciones ganaderas del sector porcino. Concretamente se ha considerado un purín digestado clarificado obtenido a la salida del digestor de la planta de tratamiento de purines TRACJUSA, ubicada en la localidad de Juneda (Les Garrigues, Lleida). La planta gestiona, de forma centralizada, el purín generado por una veintena de ganaderos del sector porcino situados en las inmediaciones de la instalación. La descripción de los parámetros químicos objeto del estudio son los que se describen a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química de las muestras iniciales de purín.

	$N\text{-}NH_4^+$ ($mg{\cdot}L^{-1}$)	PO_4^{3-} ($mg{\cdot}L^{-1}$)	K ($mg{\cdot}L^{-1}$)	Cu ($mg{\cdot}L^{-1}$)	Zn ($mg{\cdot}L^{-1}$)	pH
Purín fresco	895	620	96	215	39	7.5
Purín digestado	3546	1080	201	305	55	7.6

Formulación del producto FIXASOL

Las deyecciones ganaderas, principalmente las del sector porcino, tienen un elevado contenido en carbonatos y bicarbonatos. La adición directa de un ácido mineral, como el ácido fosfórico, provoca fuertes efervescencias de anhídrido carbónico que obligan a realizar una etapa de desgasificación previa a la adición de las sales de magnesio, en la cual debe controlarse en todo momento la adición paulatina del ácido.

En el presente trabajo de investigación la adición de un producto sólido con un alto contenido en fosfato de magnesio, formulado previamente a partir de subproductos de magnesio de bajo contenido, no provoca efervescencias, evita la etapa de desgasificación y facilita el tratamiento al adicionar un único producto sólido de fácil manipulación.

El procedimiento para la obtención del producto FIXASOL comprende la reacción del óxido de magnesio de bajo contenido con el ácido fosfórico concentrado. Este último es añadido en función de la tipología del purín tratado, de forma que la presencia de fosfatos en el producto FIXASOL sea la adecuada para permitir precipitar todo el $N\text{-}NH_4^+$ en forma de estruvita. En este caso la relación molar Mg:P oscila entre 9:1 y 2:1.

Para evitar reacciones violentas y amortiguar la exotermia de la reacción ácido-base, controlando que la temperatura no sobrepase los 60 ºC, previa a la adición del ácido se prepara una suspensión del óxido de magnesio en agua (30-40%). La suspensión obtenida anteriormente es filtrada y el producto de reacción obtenido es secado a 110 ºC, haciéndose siempre referencia a partir de ahora a cantidades de producto seco. El producto final obtenido no presenta toxicidad ni riesgos en su manipulación.

La distribución granulométrica del el producto FIXASOL obtenido es similar a la que presenta el óxido de magnesio de bajo contenido utilizado como materia prima en la formulación. En el caso de partir de diferentes fuentes de magnesio, el tamaño de partícula del sólido final es importante para conseguir una buena reactividad del producto.

El producto final FIXASOL contienen entre otros componentes $Mg(OH)_2$, $MgHPO_4.3H_2O$ y $CaCO_3$ como fases mayoritarias, además de otros óxidos como el de hierro, el de aluminio, o bien el de silicio. La presencia de estos (hidr)óxidos no interfiere en la formación de la estruvita y quedan inalterados en el sólido final, incrementando su decantabilidad y filtrabilidad.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A continuación se describen los resultados más relevantes de las diferentes series experimentales realizadas para la reducción del $N\text{-}NH_4^+$ contenido en las diferentes tipologías de purín estudiadas.

Purín fresco.

Se ha partido de un producto FIXASOL, preparado según se ha descrito anteriormente, cuya composición química se describe a continuación en la Tabla 3, con una relación másica MgO/P_2O_5 de 1,67:1.

Tabla 3. Composición química del producto FIXASOL (I).

Parámetro	Valor
MgO	41.70 %
P_2O_5	25.02 %
CaO	4.90 %
SiO_2	3.10 %
Fe_2O_3	1.85 %
K_2O	0.05 %
LOI	20.40 %
d_{90} (μm)	106

LOI: Loss of ignition (perdida al fuego) d_x: Fracción acumulada inferior al tamaño de partícula.

Partiendo de un purín fresco, con la composición química descrita en la Tabla 2, se ha adicionado una cantidad de FIXASOL correspondiente a 30 $g \cdot L^{-1}$ de purín. La mezcla se ha agitado de forma mecánica manteniendo la mezcla en suspensión. La Figura 2 muestra la variación de la concentración de $N\text{-}NH_4^+$ y PO_4^{3-} en función del tiempo de reacción.

Puede observarse en la Figura 2 la efectividad del producto FIXASOL, cuya adición disminuye drásticamente el contenido de $N\text{-}NH_4^+$ y PO_4^{3-} en solución. Así mismo se observa también, que para un tiempo de reacción inferior a 5 horas, el contenido en $N\text{-}NH_4^+$ y PO_4^{3-} se encuentra por debajo de 100 $mg \cdot L^{-1}$ y al cabo de 24 horas este contenido es inferior a 50 $mg \cdot L^{-1}$.

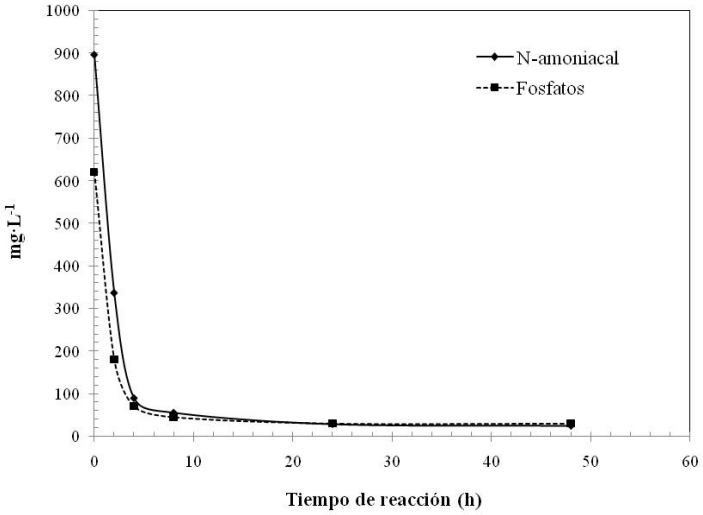


Figura 2. Variación del $N\text{-}NH_4^+$ y PO_4^{3-} en función del tiempo de reacción. FIXASOL (I): 30 $g \cdot L^{-1}$ de purín fresco.

El pH final de la suspensión es próximo a 9, gobernado por la solubilidad del hidróxido de magnesio en exceso que se encuentra presente en el sólido obtenido. De acuerdo con la bibliografía (Çelen and Türker, 2001; Burn *et al*., 2001), es este el pH óptimo para la formación de la estruvita. Así mismo destacar que el sólido obtenido decanta con facilidad, encontrándose un líquido clarificado y un sólido totalmente decantado al cabo de 24-48 horas. El sólido decantado no presenta dificultad en la etapa de filtración, obteniéndose un líquido prácticamente libre de materia en suspensión. En este sentido, la adición de pequeñas cantidades de productos floculantes comúnmente utilizados en el campo de la depuración de aguas residuales, como son los policloruros o sulfatos de aluminio, facilitan aún más la decantación y posterior filtración de la fracción sólida.

Corroborada la efectividad del producto FIXASOL, una segunda serie experimental fue llevada a cabo con el objetivo de disminuir costes en la formulación del producto y en la dosificación del mismo. Con esta finalidad se preparó una segunda formulación de FIXASOL (II), cuya composición química muestra una relación másica MgO/P_2O_5 de 3.68:1. Diferentes adiciones de FIXASOL (II) fueron adicionadas a muestras de purín fresco (Tabla 2), siendo analizado el $N\text{-}NH_4^+$ en solución al cabo de 24 horas de reacción. Los resultados de la serie experimental son los que se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. N-NH_4^+ en solución determinado en el purín fresco después de 24 h de reacción con diferentes cantidades de FIXASOL (II).

FIXASOL (II) adicionado ($g \cdot L^{-1}$ purín)	**N-NH_4^+ 24 h. ($mg \cdot L^{-1}$)**	**pH 24 h.**
12	49	9.1
7.0	60	9.0
5.0	69	8.9
4.0	105	8.9
3.5	140	8.7

En ambas series experimentales, y con los niveles de Cu y Zn determinados en las muestras de purín fresco objeto de estudio, se ha determinado que ambos metales pesados permanecen en solución y no precipitan con la adición del producto FIXASOL, siendo los valores analizados en el filtrado final de 195±10 $mg \cdot L^{-1}$ y 47±6 $mg \cdot L^{-1}$ respectivamente.

Por otro lado, se ha analizado el contenido de las fracciones sólidas obtenidas en los diferentes experimentos realizados para corroborar su contenido N-NH_4^+, así como su posible utilización como fertilizante organomineral de lenta liberación. Como era de esperar, los contenidos de N-NH_4^+, MgO y P_2O_5, varían en función de la cantidad de FIXASOL adicionada. A modo de ejemplo sirva la composición determinada en la fracción sólida obtenida en el experimento en el cual se adicionó 7.0 $g \cdot L^{-1}$ de FIXASOL (II) (ver Tabla 4), y de la cual se obtuvieron 10,9 $g \cdot L^{-1}$ de purín tratado, cuya composición se describe en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición de la fracción sólida obtenida al adicionar 7 $g \cdot L^{-1}$ de FIXASOL (II).

Componente	**Valor**
MgO	22.0 %
P2O5	8.1 %
CaO	10.0 %
N-NH_4^+	6.5 %
SiO2	2.3 %
Fe2O3	2.1 %
K2O	1.1 %
LOI	46.2 %

Indicar, a partir de los resultados obtenidos en la Tabla 5, la recuperación del K soluble en la fracción líquida, muy posiblemente mediante la formación de la K-estruvita ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$), cuya reacción de precipitación tiene lugar de forma paralela a la formación de la estruvita de acuerdo con la siguiente ecuación química.

$$PO^{3-}_{4\,(aq)} + K^{+}_{(aq)} + Mg^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \longrightarrow NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$$

A partir de la fracción sólida obtenida y secada, se ha procedido a evaluar la velocidad de liberación del N-NH_4^+ contenido en la misma. Con esta finalidad, se ha preparado una suspensión acuosa de una muestra de fracción sólida seca, con una relación sólido-líquido (S/L) de 1:800, y se ha ido analizando con el tiempo el N-NH_4^+ en solución. En la Figura 3 se muestra la cinética de liberación del N-NH_4^+ contenido en la fracción sólida.

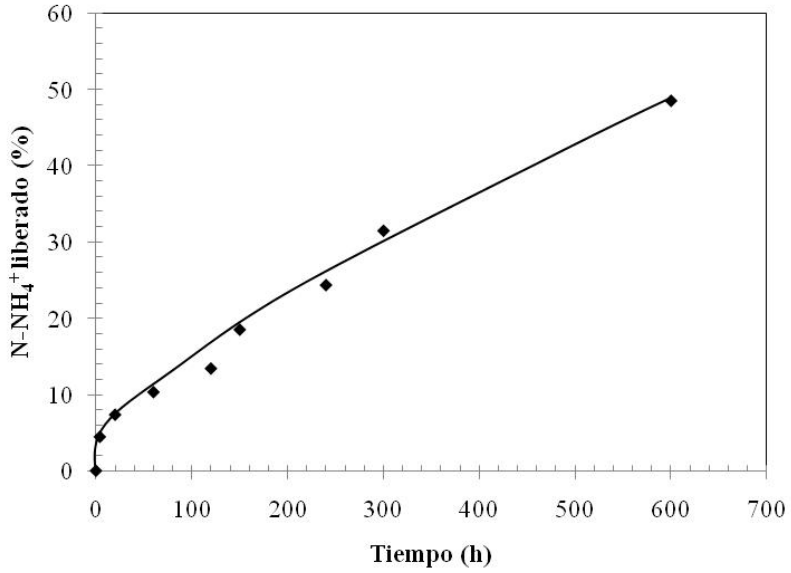


Figura 3. Velocidad de liberación del $N\text{-}NH_4^+$ contenido en la fracción sólida de purín tratado con FIXASOL.

Como puede observarse, a pesar de haber realizado el ensayo con una relación S/L muy pequeña, la liberación del $N\text{-}NH_4^+$ se ha realizado de forma muy lenta y paulatina. Cabe suponer que con relaciones S/L más grandes la cinética de liberación sería aún más lenta, de acuerdo con la solubilidad de la estruvita formada, cuya presencia en la fracción sólida ha sido determinada previamente por Difracción de Rayos X (DRX).

Purín digestado.

En este caso para corroborar la efectividad del producto FIXASOL, se ha realizado un único experimento a partir de una muestra de purín digestado con una elevada concentración de $N\text{-}NH_4^+$ (Tabla 2). A diferencia del purín fresco, el purín digestado dispone de una mayor concentración de PO_4^{3-} solubles, el cual puede ser también recuperado al formarse la estruvita.

En este caso, dada la mayor concentración de $N\text{-}NH_4^+$ se ha determinado partir de una adición mayor del producto FIXASOL (I), 15 $g \cdot L^{-1}$. Como resultado se ha determinado que la concentración de $N\text{-}NH_4^+$ en solución, después de 24 h de agitación constante, es de 65 $mg \cdot L^{-1}$, corroborando nuevamente la efectividad del producto formulado.

REFERENCIAS

Burns, R.T., Moody, L.B., Walker, F.R., Raman D.R. (2001). Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in liquid swine waste slurries. *Environ. Technol.*, 22(11): 1273-1278.

Çelen, I., Türker, M. (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environ. Technol.* 22(11): 1263-1272.

Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Hernández, A., Haurie, L., Espiell, F. and Ayora, C. (2006). Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater. *Water Res.,* 40: 137-143.

Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B. and Espiell, F. (2003). Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water Res.,* 37: 1601-1607.

Cortina, J.L., Lagreca, I., De Pablo, J., Cama, J. and Ayora, C. (2003). Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1971-1977.

Espiell, F., Segarra, M., Chimenos, J.M., Fernández, A.I. (2010). Method for reducing the concentration of ammonium in excrement on cattle farms. WO 2010/018260 A1.

Eurostat, Statistical Office of the European Communities (2008). Food: from farm to fork statistics. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

García, M.A., Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M., and Espiell, F. (2004). Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56: 481-491.

Jardin, N., Pöpel, H.J. (2001). Refixation of phosphates released during bio-P sludge handling as struvite or aluminium phosphate. *Environmental Technology*., 22(11): 1253-1262.

Liberti, L., Petruzzelli, D., De Florio, L. (2001). REM NUT Ion Exchange plus struvite precipitation process. *Environ. Technol.*, 22(11): 1313-1324.

Prats, I.Ll., Danès, R., Molina, V., Álamos, M., Boixadera, J., Torres, E. (1995). Manual de gestió dels purins i de la seva reutilització agrícola. Ed. Departament de Medi Ambient, Junta de Residus i Departament d'Agricultura Ramaderia i Pesca, Generalitat de Catalunya. Addenda, S.C.C.L. Barcelona.

Peng, P.H., W.R. Ernst, G.L. Bridger, and E.M. Hartley. (1979). Slow release fertilizer materials based on magnesium ammonium phosphate. Pilot-plant granulation studies. Ind. Engr. *Chem. Process Des. Dev*., 18: 453-458.

Rötting, T.S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J.L. and De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove casmium, nickel and cobalt from wáter in passive treatment systems. Column experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 6438-6443.

Young, M. (2003). Phosphorus Removal from Dairy Wastewater. Overhead slides. http://courses.ag.uidaho.edu/bae/bae404/Enhance%20Proj.html. (consultado en Mayo de 2010).

Sistemas bioelectroquímicos (BES), de la producción de energía a la recuperación de productos de interés

A. Bonmatí[1,*], M. Viñas[1], F.X. Prenafeta[1], A., Magrí[1], X., Flotats[1,2]

[1]GIRO Centro Tecnológico. Rambla Pompeu Fabra, 1. 08100 - Mollet del Vallès. Barcelona.
[2]Departamento de Ingeniería Agroalimentaria y Biotecnología. Universitat Politècnica de Catalunya. Campus Mediterrani de la Tecnologia, edificio D4, 08860 – Castelldefels. Barcelona

[*] Autor de contacto: august.bonmati@giroct.irta.cat

Resumen
Los sistemas bioelectroquímicos (BES) son una biotecnología emergente que utiliza los microorganismos para catalizar las reacciones de oxidación en el ánodo y, opcionalmente, las de reducción en el cátodo. Mediante esta tecnología es posible producir energía eléctrica en las llamadas Celdas de Biocombustible (MFC), u obtener productos valorizables (H_2, H_2O_2, CH_4, etc.) en las llamadas Celdas Bioelectroquímicas (MEC). En este artículo se analiza el estado del arte de esta tecnología y se presentan los limitantes y oportunidades para optimizar la producción de energía eléctrica en las MFC, así como para obtener productos de alto valor añadido en las MEC. Asimismo, se discuten las posibilidades de aplicación de los BES en el tratamiento de las deyecciones ganaderas.

Palabras clave
Sistemas bioelectroquímicos (BES); Celdas de Biocombustible (MFC); Celdas Bioelectroquímicas (MEC); Biocombustibles; Deyecciones Ganaderas.

INTRODUCCIÓN

El mayor reto ambiental al que probablemente se enfrenta la sociedad actual es resolver el problema de la energía y, al mismo tiempo, reducir las emisiones de CO_2. La energía solar se presenta, tal vez, como la solución a largo plazo (Logan, 2007). Concretamente, el uso de paneles solares puede ser una buena alternativa, pero requiere de sistemas de almacenamiento eficientes; la biomasa, por otro lado, también es capaz de captar la energía solar y al mismo tiempo almacenarla. La energía contenida en la biomasa se puede aprovechar directamente, mediante procesos termoquímicos (combustión), u obtener a partir de ella combustibles con mejores características para aplicaciones específicas: biodiesel, bioalcohol, syngas y biogás-metano, entre otros.

Cada uno de estos procesos de valorización energética tienen ventajas e inconvenientes, y se aplicarán en función de diversos factores. Las características de la biomasa (composición) y el contenido en humedad son los factores principales que determinan la forma de valoración energética utilizada. En el caso de corrientes acuosas con contenidos apreciables de materia orgánica la digestión anaerobia es la tecnología más ampliamente implantada. En el caso de corrientes acuosas con bajo contenido en materia orgánica, los sistemas bioelectroquímicos (BES) pueden ser una alternativa para recuperar la energía a la vez que depuran el agua. En el presente artículo se analizan los BES no solo como sistemas que pueden recuperar energía, sino también degradar compuestos orgánicos recalcitrantes, eliminar nitrógeno o, alternativamente, generar productos con un alto valor añadido.

SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS

Los sistemas bioelectroquímicos (BES - Bioelectrochemical Systems) son una biotecnología que usa a los microorganismos adheridos en uno o ambos (bio)electrodo(s) para catalizar la reacción de

oxidación en el caso del bioánodo y la de reducción en el caso del biocátodo (Rabaey *et al.*, 2009). Un BES se denomina Celda de Biocombustible (MFC – *Microbial Fuel Cell*) cuando el objetivo principal es generar energía eléctrica a la vez que se oxida materia orgánica, y Celda Bioelectroquímica (MEC – *Microbial Electrochemical Cell*) cuando es necesario aplicar energía eléctrica para que la reacción tenga lugar.

Para operar un BES, es necesario suplir el ánodo con un dador de electrones (habitualmente materia orgánica) y el cátodo con un aceptor final de electrones (habitualmente oxígeno). Existen diferentes configuraciones posibles: con o sin membrana, de dos compartimientos o un compartimiento con el cátodo expuesto al aire, etc. Las celdas con el cátodo expuesto al aire ofrecen unos rendimientos de producción de energía mayores; no obstante, un BES con dos compartimientos ofrecen la ventaja de que es capaz de convertir componentes y, a su vez, recuperar productos de interés con alta pureza.

CELDAS DE BIOCOMBUSTIBLE (MFC)

Históricamente, el descubrimiento de generación de electricidad por parte de microorganismos se atribuye a Potter, en 1911 (Logan, 2007); no obstante, esta biotecnología no atrajo gran atención ni se produjeron grandes avances prácticos, durante más de 80 años, con algunos trabajos aislados como el de Davis and Yarbrough (1961). No es hasta principios de los años noventa cuando la comunidad científica muestra un renovado interés (Allen and Bennetto, 1993). Los primeros experimentos se realizaron con la adición externa de mediadores capaces de transportar los electrones des del interior de las células al electrodo, y no fue hasta finales de los años 90 cuando se demostró que no era necesario añadir mediadores (Logan, 2007). La investigación a gran escala, no obstante, se ha iniciado en esta primera década del siglo XXI con más de 900 artículos científicos indexados, más de 15.000 citas y un índice H de 63 (Figura 1).

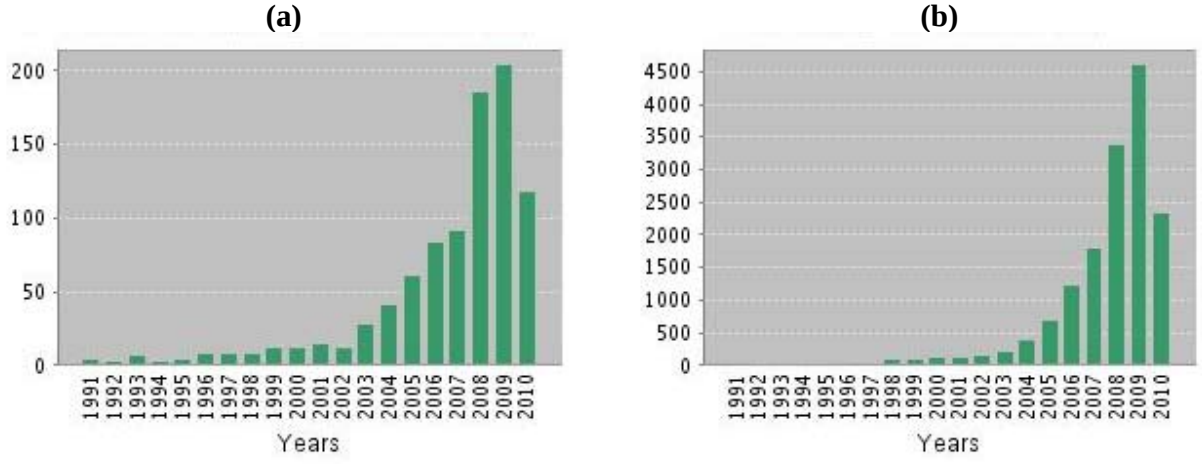


Figura 1. Bibliometría de los artículos científicos relacionados con Sistemas Bioelectroquímicos: (a) Artículos publicados durante el período 1991-2010, (b) Citas recibidas durante el período 1991-2010 (ISI Web of Science, 2010)

El proceso se basa en la generación directa de electricidad a partir de la oxidación de la materia orgánica (dador de electrones) cuando el aceptor final de electrones un material sólido en forma de electrodo (ánodo). Los electrones transferidos al ánodo, mediante intermediarios o directamente a partir del contacto de la biomasa adherida a él, se transfieren al cátodo a través de un circuito eléctrico externo. Por otra parte, los protones liberados en la degradación de la materia orgánica se difunden a

través de una membrana de intercambio iónico hacia la cámara catódica donde, junto con los electrones procedentes del ánodo, reducen el oxígeno añadido formando agua. Teóricamente, el rendimiento obtenido en una MFC puede ser muy superior a los sistemas convencionales de obtención de energía eléctrica ya que no está sujeto al ciclo de Carnot. No obstante, existen una serie de limitantes que deben ser superados para que sea viable su implantación a gran escala.

Tal como se ha indicado, habitualmente los dadores de electrones son materia orgánica (Rabaey *et al*., 2005), sin embargo, estudios recientes han demostrado que también es posible usar sustancias inorgánicas como los sulfuros o iones metálicos (Rabaey *et al*., 2006). Se han realizado experimentos con una gran variedad de residuos: aguas residuales urbanas e industriales (Angenent *et al.,* 2004), sustratos sintéticos (Liu *et al.,* 2004; Logan *et al.,* 2005), residuos con altas cargas orgánicas como fangos de depuradora (Dentel *et al*., 2004), deyecciones ganaderas (Min *et al.,* 2005; Viñas *et al.*, 2008; Yokoyama *et al.,* 2006), o sedimentos marinos (Reimers *et al.,* 2001; Holmes *et al.,* 2004).

A pesar de su gran potencial, y que en los últimos diez años la densidad de corriente de una MFC ha aumentado hasta 10.000 veces, la producción de energía en reactores mayores a un litro está todavía lejos del objetivo de 1 kWm^{-3}, umbral considerado para que sea viable a escala industrial (Pham *et al.,* 2009). En este sentido es necesario seguir investigando el funcionamiento de las MFC y en especial el bioánodo para optimizar su funcionamiento.

Características del bioánodo

En el bioánodo, los microorganismos exoelectrógenos oxidan (extraen electrones de) los dadores de electrones (sustratos) y transfieren estos electrones al electrodo mediante tres mecanismos principales: los citocromos situados en las membranas celulares, los nanocables (*nanowires)* microbianos y mediante la biosíntesis de diferentes compuestos químicos que actúan como mediadores redox (shuttles).

Los microorganismos anodofílicos crecen mayoritariamente en biofilms adheridos a la superficie del electrodo. Estos biofilms, a diferencia de los presentes en sistemas aerobios y anaerobios, tienen poco grosor (decenas de micrómetros) y una distribución irregular de microorganismos (Pham *et al*., 2009). La tasa de crecimiento se sitúa entre la de los microorganismos aerobios y los anaerobios, pero las cargas orgánicas (expresadas sobre unidad de biomasa) son muy superiores a las descritas en estos sistemas: 0,1-0,5 $kg_{DQO}kg_{SSV}^{-1}d^{-1}$ para sistemas aerobios y 1-2 $kg_{DQO}kg_{SSV}^{-1}d^{-1}$para sistemas anaerobios, frente a 1,5-6 $kg_{DQO}kg_{SSV}^{-1}d^{-1}$ para MFC; indicando que los microorganismos anodofílicos son muy activos.

La eficiencia de un bioánodo se evalúa mediante la eficiencia en que usa el sustrato (eliminación de DQO) y la eficiencia en la generación de energía (eficiencia culómbica). Ésta indica que parte de los electrones obtenidos en la oxidación de la materia orgánica se transfiere al electrodo (generación de energía eléctrica) y qué parte se usa en otros procesos (Logan *et al*., 2006). Los principales factores que afectan la eficiencia son los siguientes (Pham *et al*., 2009, Logan *et al*., 2006):

- *Transferencia de masa*: la velocidad de transferencia del sustrato al biofilm es clave, así mismo la acumulación de metabolitos intermedios o protones pueden modificar el potencial redox y limitar el metabolismo bacteriano.
- *Resistencia óhmica del electrodo*: es necesario que el electrodo sea de un material estable, que sea un buen conductor y que al mismo tiempo permita la adhesión de los microorganismos y facilite la formación del biofilm.

- *Energía de activación*: la transferencia de los electrones hacia el electrodo debe superar una barrera energética, que resulta en una pérdida de voltaje. Los microorganismos exoelectrógenos pueden reducir esta energía de activación optimizando sus mecanismos de transferencia de electrones.
- *Reacciones consumidoras de electrones*: en el ánodo se producen simultáneamente reacciones que compiten por el sustrato como la fermentación, metanogénesis, o respiración (si se introduce aire) que resultan en un consumo de electrones y en una pérdida de eficiencia culómbica.

Oportunidades para optimizar las MFC

La optimización de la producción de energía en una MFC requiere principalmente optimizar el funcionamiento del bioánodo, investigando principalmente en tres direcciones: el diseño del electrodo, las condiciones de operación, y las interacciones con las poblaciones microbianas.

Diseño del electrodo anódico

La investigación en el diseño del ánodo se ha centrado en mejorar la estructura del electrodo, aumentando su superficie activa (uso de gránulos, electrodos en forma de cepillos, o espuma), en el diseño del compartimiento anódico (diseño tubular, apilado o con deflectores) y en los materiales utilizados.

El grafito es el material más comúnmente empleado ya que las bacterias pueden adherirse fácilmente a él facilitando la formación del biofilm, no obstante tiene una conductividad eléctrica relativamente baja. En este sentido, se han investigando diversas estrategias de recubrimiento con materiales que mejoran su conductividad (politetrafluroroetileno, Mn^{2+}, etc.), métodos para activar el carbono (tratamiento con amoniaco), o la inclusión de un metal conductor en la estructura del electrodo de grafito que actúe como extractor de electrones (Pham *et al*., 2009; Logan, 2010).

Condiciones de operación

El pH es el factor principal que afecta a la operación del ánodo. Si el pH disminuye por debajo de 6, la eficiencia del sistema se ve seriamente comprometida. Por este motivo es necesario tener un poder tampón suficientemente elevado o, en su ausencia añadirlo externamente. La necesidad de añadir un tampón externo limita la aplicación práctica de las MFC; una posible alternativa es derivar el efluente del ánodo hacia el cátodo para compensar la bajada de pH, o el uso de efluentes anaerobios con alto poder tampón (Rabaey *et al*., 2010).

El modo de alimentación en continuo también mejora la eficiencia del sistema; no obstante, es necesario seguir investigando que cargas orgánicas y tiempos de residencia hidráulica son más adecuados. Un último factor que tiene gran importancia es el potencial redox del ánodo, ya que éste regula el crecimiento de la biomasa y la estructura de la comunidad microbiana. Experimentos realizados por Alterman *et al*. (2008) demostraron que la corriente producida variaba en función del potencial del ánodo. Así pues, controlar este parámetro puede ser otro factor para la optimización de estos sistemas.

Interacciones microbianas

La investigación de la dinámica de las poblaciones de microorganismos exoelectrógenos, los mecanismos de transferencia de electrones y su función dentro del consorcio microbiano son de vital importancia para mejorar las propiedades del biofilm anodofílico. Para ello se está aplicando un amplio abanico de técnicas de ecología microbiana molecular (p.e. cuantificación de poblaciones específicas por qPCR, perfilado de poblaciones por PCR-DGGE, secuenciación de librería de clones, etc.). La

aplicación de estas técnicas puede facilitar el desarrollo de estratégicas que permitan aumentar el grosor y densidad del biofilm, así como promover la formación de *nanowires* y mediadores redox que mejoren la transferencia electrónica al ánodo. Alternativas propuestas en este sentido incluyen el uso de fuerzas de cizalla (Pham *et al*., 2008) y la inclusión de bacterias filamentosas, para incrementar su espesor y grosor (Inhii *et al*., 2008).

Asimismo, es necesario optimizar la reducción del oxígeno en el cátodo, ya que se han descrito altos sobrepotenciales que reducen en gran medida el rendimiento del sistema (Hamelers *et al.,* 2010). Una posible alternativa para reducir las pérdidas en el cátodo es catalizar la reacción mediante microorganismos (Rabaey and Keller, 2008), o aprovechar la necesidad de eliminar nutrientes substituyendo el oxígeno, como aceptor final de electrones, por nitratos (Vidris *et al.,* 2008). De manera complementaria, se puede suplementar el sistema con energía eléctrica (controlando el voltaje o la intensidad) para favorecer reacciones que de otra forma no tendrían lugar y obtener productos con alto valor añadido.

CELDAS BIOELECTROQUÍMICAS (MEC)

En estos últimos años, la investigación con BES se ha desplazado des de la producción de energía en MFC, a aplicaciones en MECs, usando microorganismos como biocatalizadores, para producir gran variedad de productos como el H_2, el CH_4, o el H_2O_2 (Figura 2). Mediante las MECs se consigue disminuir los requerimientos energéticos de los sistemas electroquímicos, optimizar el rendimiento de conversión catalizando la reacción con microorganismos, y de esta manera ahorrar energía. A continuación se describen someramente algunos de los futuros desarrollos en sistemas bioelectroquímicos.

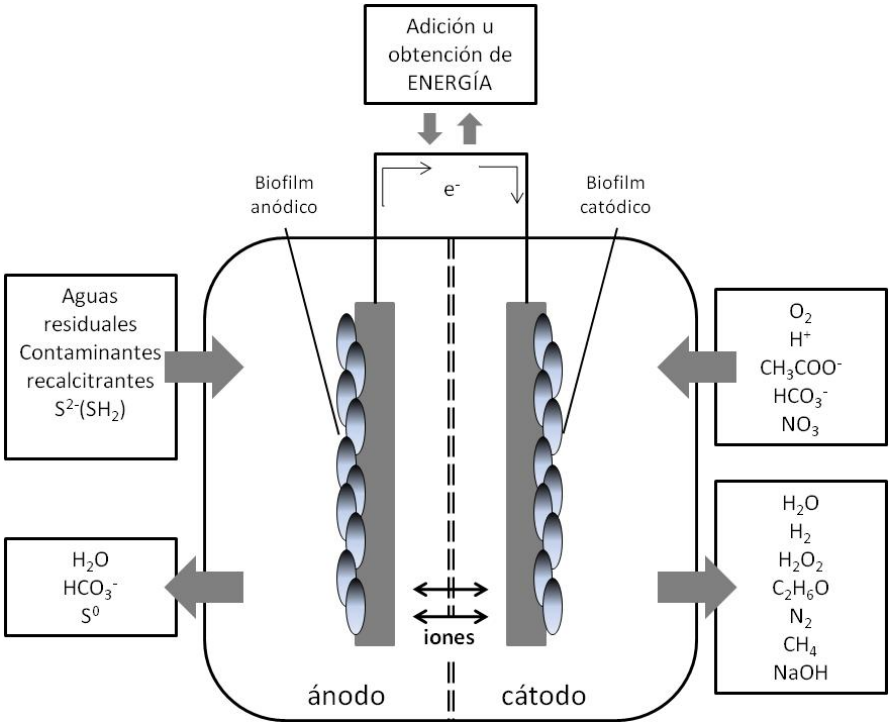


Figura 2. Inputs y outputs de un sistema bioelectroquímico (adaptado de Hamelers *et al*., 2010)

Producción de combustibles

Tal como se ha indicado, es necesario optimizar la producción directa de energía eléctrica en una MFC; alternativamente, mediante la aplicación de un voltaje, es posible la generación de combustibles como el hidrógeno, el metano o el etanol.

La producción de hidrógeno a partir de substratos orgánicos en una MEC se ha descrito recientemente (Logan, 2004). Para ello es necesario retirar el oxígeno de la celda catódica y aplicar bajos voltajes, en teoría el mínimo necesario seria 0,14 V, pero en la práctica es necesario aplicar voltajes superiores a 0,2 V (Logan *et al*., 2008). En estas condiciones, se genera hidrógeno molecular a partir de los electrones y protones procedentes de la celda anódica. En una MEC es posible generar hidrógeno con un coste energético nueve veces inferior en relación a la energía eléctrica necesaria para su producción a partir de la electrólisis del agua. No obstante, la cinética de la reacción es muy lenta, siendo el uso de biocátodos una buena alternativa para acelerar el proceso (Rozendal *et al*., 2006; Rozendal *et al*., 2008).

La producción de metano habitualmente se ha descrito como una reacción no deseada, pero si se acopla con la captura de CO_2 en el biocátodo, ofrece una perspectiva muy interesante para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y producir un producto de elevada pureza. Cheng *et al.* (2009) han descrito eficiencias de recuperación de metano del 96% cuando se controla el potencial de cátodo a -0,8 V, con una tasa de producción de 0,012 $Nm^3m^{-3}d^{-1}$.

La reducción de compuestos orgánicos como el acetato a etanol, también se han descrito en una MEC, no obstante la pérdida del etanol a través de la membrana, así como la necesidad de añadir un mediador son los limitantes a superar (Steinbusch *et al*., 2009).

Producción de sustancia químicas

La producción simultánea de H_2O_2 en el cátodo es el motivo de su bajo potencial cuando éste se opera con O_2. Si se considera al H_2O_2 como un producto, y no una reacción no deseada, se puede promover su generación y obtener un producto de alto valor añadido. La generación simultanea de H_2O_2 y electricidad en una MFC es posible, no obstante, se produce H_2O_2 a unos ratios muy bajos. Cuando se aplica un potencial de 0,5 V se han descrito tasas de formación de hasta 1,9 $kg_{H2O2}m^{-3}d^{-1}$ (Rozendal *et al*., 2009).

Por otro lado, uno de los problemas más complejos que enfrentan los BES son las altas concentraciones de cationes (Na^+, K^+, etc.) con el que se alimenta el ánodo. Como la concentración de estos cationes es muy superior a la de protones, se transportan en mayor cantidad hacia el cátodo. Esto resulta en un descenso de pH en el ánodo y un incremento del mismo en el cátodo debido al consumo de protones. Una alternativa a este problema es controlar el voltaje, y simultáneamente aplicar un pequeño caudal de agua para poder obtener una solución alcalina con una alta pureza sin necesidad de mantener constante el pH en el cátodo (Rabaey *et al*., 2010).

Eliminación de contaminantes

Una de las ventajas de los BES es la presencia de condiciones reductoras y oxidantes, de esta manera es posible combinar estos dos ambientes para degradar compuestos recalcitrantes que requieren, en muchos casos, un primera etapa reductora seguida de una etapa oxidante para su degradación. Destacar los trabajos realizados por Mu *et al*. (2009a, 2009b), en los que obtienen altas eficiencias de eliminación de colorantes azoicos y nitrobenceno, respectivamente.

Otro importante contaminante que es necesario eliminar de las aguas residuales es el nitrógeno. Éste, se encuentra mayoritariamente en forma de nitrógeno amoniacal, por lo que su eliminación se realiza en dos etapas, una primera oxidación a nitritos o nitratos y una segunda etapa de reducción a N_2. Clauwaert *et al*. (2007) demostraron que era posible utilizar los nitratos como aceptor final de electrones en el cátodo, y Vidris *et al*. (2008) propusieron una configuración donde el efluente del ánodo (con alto contenido en amoniaco) se transfería hacia el cátodo vía a una nitrificación aerobia externa. Recientemente, se ha descrito la simultánea nitrificación-desnitrificación en el biocátodo mediante el control de la aireación (Vidris *et al*., 2010). La producción de energía y la simultánea eliminación de nitrógeno puede ser una oportunidad para la implantación de esta tecnología.

BES APLICADOS AL TRATAMIENTO DE DEYECCIONES GANADERAS

La producción ganadera y porcina en Cataluña ha experimentado un gran incremento en la última década. Actualmente hay estabuladas más de 6 millones de cabezas, representando un 24% del total de la producción española. El exceso de nitrógeno que se vierte con las deyecciones ganaderas de forma poco controlada es una de las principales causas de contaminación severa de los acuíferos por nitratos. Hacen falta estrategias de gestión y tecnologías de tratamiento avanzadas en zonas de alta intensidad ganadera para evitar problemas de contaminación.

La tecnología de las MFC presenta un claro valor añadido como fuente energética alternativa, además de que puede disminuir costes energéticos de procesos tales como la depuración de aguas residuales y el tratamiento de purines ganaderos. No obstante, está todavía en una fase muy inicial, habiéndose realizado la mayoría de los ensayos con sustratos sintéticos biodegradables, condiciones ambientales muy controladas, y reactores de pequeñas dimensiones (escala de laboratorio), con materiales caros para su posterior escalado y aplicación.

Existen pocos estudios acerca de reactores MFC alimentados con purines ganaderos. La mayoría de trabajos realizados se han centrado únicamente en la producción de electricidad y eliminación de olores a partir de purines porcinos (Min *et al*., 2005; Kim *et al*., 2008a, 2008b) y de purines vacunos (Gerritse *et al*., 2004; Viñas *et al*., 2008).

La reducción en el contenido de nitrógeno por los procesos de nitrificación-desnitrificatión (NDN) es un aspecto importante en el tratamiento de aguas residuales, y es aún más relevante en el tratamiento de purines ganaderos. La eliminación de nitrógeno y la simultanea generación de energía en una MFC se ha descrito recientemente (Clauwaert *et al*., 2007; Vidris *et al*., 2008 y 2010). Por otro lado, se ha demostrado que la membrana Nafion es relativamente permeable al NH_4^+, con lo que éste se transfiere hacia el compartimiento catódico para equilibrar el balance de cargas del reactor, compitiendo con los protones (Min *et al*., 2005; Kim *et al*., 2008b), con lo que se podría plantear su recuperación cuando se tratan efluentes con altos contenidos en nitrógeno amoniacal. Tal como se ha indicado, este hecho ofrece grandes oportunidades para su aplicación en el tratamiento de efluentes con altas cargas nitrogenadas como pueden ser los purines. No obstante es necesario seguir investigando y optimizar el proceso antes de su escalado.

Otro aspecto a destacar reside en que mayoritariamente se han descrito resultados utilizando materiales costosos, como membranas de Nafion o Ultrex, que limitan el escalado a plantas escala industrial. En este sentido es destacable el trabajo de Viñas *et al*. (2008), en el que se estudió un reactor MFC con materiales de bajo coste (membrana de polipropileno y electrodos de grafito no modificado) y alimentado con purines de vaca. El sistema alcanzó rendimientos energéticos más elevados que los

descritos para otros reactores MFC convencionales que oxidan purines (Min *et al*., 2005; Kim *et al*., 2008 y Yokoyama *et al*., 2006). El potencial y la densidad de potencia de salida máxima obtenida en el reactor de MFC fueron de 580mV y 277 mWm^{-2}, respectivamente. Las curvas de polarización mostraron que las adiciones de acetato (50 mM) aumentaron la potencia de salida hasta 360 mWm^{-2} y densidad de corriente a 1085 mAm^{-2} (3.5Ω de la resistencia externa), operando con un voltaje máximo de 743 mV a 1000 Ω.

En el caso de las deyecciones ganaderas, el incremento del rendimiento energético, el uso de materiales de bajo coste y la dinámica del nitrógeno en los BES (su eliminación o alternativamente recuperación), son líneas de investigación en la que es necesario seguir avanzando. No obstante, no hay que olvidar la producción de combustibles u otros productos de alto valor añadido mediante sistemas MEC.

CONCLUSIONES

En este artículo se presenta una revisión sobre la gran versatilidad tecnológica de los BES y sobre su rápida evolución, desde la producción de energía a partir de la materia orgánica de los residuos orgánicos en MFC, la biocatálisis en el cátodo que permite la eliminación de nitrógeno y otros contaminantes, a la generación de productos valorizables mediante MECs. Esta nueva biotecnología ofrece grandes oportunidades para el tratamiento de las deyecciones ganaderas y otros residuos orgánicos, pero todavía es necesario investigar su potencial de utilización en mayor profundidad para un posterior escalado y comercialización.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo realizado en el marco de la subvención recibida a partir del Programa José Castillejo JC2009-0160 y el proyecto del Plan Nacional del MICINN CTM2009-12632 subprograma TECINO)

REFERENCIAS

Alterman, P., S. Feguia, J. Keller, W. Vestraete, Rabaey, K. (2008). The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78: 409-418.

Allen, R.M. & Benneto, H.P. (1993). Microbial fuel cells: electricity production form carbohydrates. *Appl. Biochem .Biotechnol.,* 39(2): 27-40.

Angenent, L.T; Karim, K; Al-Dahhan, M.H; Dominguez-Espinosa, R. (2004). Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, 22(9): 477-485.

Cheng S., Xing, D., Call, D.F., Logan, B.E. (2009). Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 3953-3958.

Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., De Schamphelaire, L., Pham,T.H., Boeckx, P., Boon, N., Verstraete, W. (2007). Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.*, 41(9): 3354–3360.

Davis, J.B., Yarbrough, H.F. (1962). Preliminary experiments on a microbial fuel cell. *Science*, 137 (3530): 615-616.

Dentel, S.K; Strogen, B. y Chiu, P. (2004). Direct generation of electricity form sludges and other liquid wastes. *Water Science and Technology*, 50(9): 161-168.

Gerritse, J., Saakes, M., Stams, A., Johannes, M. (2004). Biofuel cell for processing organic waste in an environmentally friendly manner. Patent. (Nederlandse Organisatie voor Toegepast- Natuurwetenschappelijk Onderzoek Tno, Neth.). *PCT Int. Appl.*, WO 2004004036.

Hamelers, H. V. M., Heijne, A. T., Sleutels, T. H. J. A., Jeremiasse, A.W., Strik, D.P.B.T.B., Buisman, C.J.N. (2010). New applications and performance of bioelectochemical systems. *Appl. Microbiol Biotechnol*, 85(6): 1673-1685.

Holmes, D.E; Bond, D.R; O'Neill, R.A; Reimers, C.E; Tender, L.R; Lovley, D.R. (2004). Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity form a variety of aquatic sediments. *Microbial Ecology*, 48(2): 178-190.

ISI Web of Science (2010). Consulta Mayo 2010 (http://www.accesowok.fecyt.es/)

Kim, J.-R., Dec, J., Bruns, M.A. , Logan, B.E. (2008a). Removal of doors from swine wastewater by using microbial fuel cells. *Appl. Environ. Microbiol*., 74(8): 2540-2543.

Kim, J.-R., Zuo, Y., Regan, J.M., Logan, B.E. (2008b). Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater. *Biotechnol. Bioengin*., 99(5): 1120-1127.

Liu, H; Ramnarayanan, R., Logan, B.E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol*., 38 (7): 2281-2285.

Logan, BE (2004). Extracting hydrogen and electricity from renewable resources. *Environ. Sci. Technol*., 38: 160-167.

Logan, B. E. (2010). Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol*., 85: 1665-1671.

Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., and Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol*., 40: 5181-5192.

Logan, B.E. (2007). Microbial Fuel Cells.Wiley-Interscience. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. pp. 200.

Logan, B.E; Murano, C; Scott, K; Gray, N.D; Head, I.M. (2005). Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research*, 39 (5): 942-952.

Min, B; Kim, J-R; Oh, S-E; Regan, J.M; Logan, B.E. (2005). Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Waste Research,* 39: 4961-4968.

Mu, Y., Rabaey, K., Rozendal, R., Yuang, Z. Keller, J. (2009a). Decolorization of azo dyes in bioelectrochemical Systems. *Environ. Sci. Technol*., 43: 5137–5143.

Mu, Y., Rabaey, K., Rozendal, R., Keller, J. (2009b). Nitrobenzene removal in bioelectrochemical systems *Environ. Sci. Technol*., 43: 8690–8695.

Pham, T.H.; Aelterman, P.; Verstraete, W. (2009). Bioanode performance in bioelecrochemical systems: recent improvement and prospects. *Trends in Biotechnology*, 27(3): 168-178.

Pham, H.T., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schamphelaire, L.D., Oostveldt, P.V., Verbeken, K., Rabaey, K., Verstraete, W. (2008). High shear enrichment improves the performance of the anodophilic microbial consortium in a microbial fuel cell. *Microbial Biotechnology*, 1(6): 487–496.

Rabaey, K., Bützer, S., Brown, S., Keller, J. & Rozendal, R.A. (2010). High current generation coupled to caustic production using a lamellar bioelectrochemical system. *Environ. Sci. Technol*., (Accepted).

Rabaey, K., Sompel, K.; Maignien, L., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schamphelaire, L.D., Pham, H., Vermeulen, J., Verhaege, M., Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells for sulphide removal. *Environ. Sci. Technol*., 40: 5218–5224.

Rabaey, K., Angenent, LT., Schröder, U.; Keller, J. (2009). Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological applications. IWA Publishing, London.

Rabaey, K. and Keller, J. (2008). Microbial fuel cell cathodes: from bottleneck to prime opportunity? *Water Science & Technology*, 57 (6): 655-659.

Rabaey, K., Ossieur, W., Verhaege, M., Verstraete, W. (2005). Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Water Science and Technology*, 52 (1-2): 515-523.

Reimers, C.E., Tender, L.M., Ferig, S., Wang, W. (2001). Harvesting energy form marine sediment-water interface. *Environ. Sci. Technol*., 35 (1): 192-195.

Rozendal, R.A., Jeremiasse, A.W., Hamelers, H.W.M., Buisman, C.J.N, (2008). Hydrogen production with a microbial biocathode. *Environ. Sci. Technol*., 42: 629-634.

Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Euverink, G.J.W., Metz, S.J., Buisman, C.J.N. (2006). Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *Hydrogen Energy,* 31: 1632-1640

Rozendal, R. H., Jeremiase, A. W., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N. (2008). Hydrogen production with a microbial biocathode. *Environ. Sci. Technol*., 42: 629 – 634.

Rozendal, R.A., Leone, E., Keller, J., Rabaey, K. (2009). Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. *Electrochemical Communications*, 11: 1752-1755.

Steinbusch, K.J.J., Hamelers, H.V.M., Schaap, J.D., Kampman, C., Buisman, C.J.M (2010). Bioelectrochemical ethanol production through mediated acetate reduction by mixed Cultures. *Environ. Sci. Technol*., 44: 513–517.

Vidris, B.; Rabaey, K.; Yuan, Z.; Keller, J. (2008). Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. *Water Research*, 42: 3013-3024.

Vidris, B.; Rabaey, K.; Yuan, Z.; Keller, J. (2010). Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells. *Water Research*, 44 (9): 2970-2980.

Viñas, M., Prenafeta, F., Flotats, X., Gerritse, J. (2008). Electrochemical Characterization of a Microbial Fuel Cell (MFC) that Utilizes Cow Manure as Energy Source. The Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE). Palma de Mallorca (España) 21-25 septiembre 2008.

Yokoyama, H., Ohmori, H., Ishida, M., Waki, M., Tanaka, Y. (2006). Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure. *Animal Science Journal*, 77: 634-638.

Utilization of wasted sardine oil as co-substrate with pig manure for biogas production – A pilot experience of decentralized industrial organic waste management in a Portuguese pig farm

L. Ferreira, *, E. Duarte, D. Figueiredo

Dpt. Agricultural and Environmental Chemistry, Superior Institute of Agronomy, TU Lisbon, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

*Author for contact: lferreira@isa.utl.pt

Abstract
One important operation of the sardine canning process consists of steam cooking. A mixture of oils and grease exuded from the flesh are collected from the cooking wastewater, and designated here as wasted sardine oil (WSO). The purpose of this work was to demonstrate in a commercial pig farm with a biogas plant and in real conditions, the possibilities to co-digest WSO and pig slurry at farm level. Since it was the first time that in Portugal such an experience was done, the production of technical information to the veterinary authorities was a secondary goal. A biogas mobile pilot plant, equipped with a 2 m^3 CSTR digester was set up in the pig farm and operated in real conditions during 4 months. Dynamic mesophilic (35º - 37º C) continuous pilot trials with a HRT=16 days**,** were performed with pig slurry (PS) (OLR = 1,6 Kg CQO/m^3.d^{-1}) and with mixtures of WSO:PS with a volumetric composition (% v/v) of 2:98 (OLR = 3,0 Kg CQO/m^3.d^{-1}), 3:97 (OLR = 3,7 Kg CQO/m^3.d^{-1}) and 5:95 (OLR = 5,2 Kg CQO/m^3.d^{-1}). The main operational parameters (methane, carbon dioxide, H_2S and COD fractions of the digestate, nitrogen and phosphorous) has also been investigated. Biomass adapted very fast to metabolise the WSO and biogas productivity (m^3 methane/ m^3 digester.d^{-1}) was raised from 0,43 (0:100) to 1,61 (5:95) through the use of different compositions of WSO:PS. The methane and digestate quality were not significantly different after the co-digestion process. Process stability indicators pH and T-VFA/BA ratio, suggests that the co-digestion process was robust. The results showed that WSO could be easily co-digested in farm scale biogas plants. In the particular case of this canning plant, a regional waste management solution could be envisaged and the awareness of the competent authorities about this technical alternative was improved.

Keywords
Biogas; anaerobic co-digestion; pig manure; pilot experience; wasted sardine oil.

INTRODUCTION

Sardine fishing and canning is a traditional industry in Portugal and between 50,000 – 80,000 ton/year of sardines are captured by the Portuguese fish fleet. Almost one third of this quantity is processed by the canning industry and 60% exported. One important operation of the sardine canning process, consists of steam cooking once the fish is canned (Pires, 2006). Once the sardines are packed in cans, the next step consists of the meat cooking. Here, the open cans are fed into an automatic steam cooker, through which the cans pass while being held inverted on perforated conveyors to allow simultaneous entry of the steam and drainage of the condensate and oil exuded from the flesh.

The mixture of oils and grease that are collected from the cooking wastewater, will be designated as wasted sardine oil (WSO) (Ockerman *et al*., 1988). Some companies are recovering it and then selling it to others that produce other by-products, nevertheless there are others that can not do it with a guaranty of minimum quality. Biogas could be an alternative of valorization and help to reduce the final amount of grease and oils entering the final wastewater stream. WSO, according to the Regulation

(CE) nº. 1774/2002, of 3rd October, is classified as an animal sub product of Category 3 and it can be processed in a biogas plant.

During long time it was reported in the literature, an inhibitory phenomena related with the concentration of long chain fatty acids (LCFA), especially in digesters with a continuous feeding (Angelidaki, *et al*.,1990; Hwu *et al*., 1998; Pereira *et al*., 2003). Nevertheless, Fernandez *et al*. (2005) referring to a co-digestion system with simulated organic fraction of municipal solid waste, reported that fats from animal and vegetable origin could be almost completely converted, confirming the possibility of lipids digestion. The studies of Pereira *et al*. (2005) demonstrated the mass transfer limitations caused by LCFA accumulation onto anaerobic sludge and how this problem can be overcome. The most abundant LCFA's normally found in sardine oil are palmitic acid (16:1), oleic acid (18:1), eicosapentanoic acid (20:5) and docosahexanoic acid (22:6), respectively in a percentage on the total fatty acids of 19,14,20,12 % (Gámez-Mezaa *et al*., 1999; Shiraia *et al*., 2002).

In the same region where the canning plant is located, there are several full scale farm biogas plants where could be interesting to introduce other substrates to co-digest with pig slurry (PS), in order to raise biogas production.

The purpose of this work was to demonstrate in a commercial pig farm with a biogas plant and in real conditions, the possibilities to co-digest WSO and PS at farm level. Anaerobic digestion is one of the most adequate technologies to manage this type of industrial organic waste streams (Chowdhury *et al*., 2009), and the decentralized operations of organic waste management for biogas production have many advantages but also a number of uncertainties that must be evaluated (Weiland., 2006; Raven *et al*., 2007) .Since it was the first time that in Portugal such an experience was done, the production of technical information to the veterinary authorities was a secondary goal.

MATERIALS AND METHODS

Origin of materials

Pig slurry (PS) was obtained in a 1000 sow farrow-to-finish pig farm and it was used the screened stream that feeds the operating farm digesters. An interception of the feeding circuit was done in order to supply the pilot plant on site. Wasted sardine oil (WSO) was originated from a fish canning factory during the early weeks of August, within the season of the year when sardine body weight fat content is higher (May to December). The WSO was collected from the exudate rejection stream of the steam cooking process. Inoculum was obtained from a mesophilic (35ºC) sewage sludge digester. Characteristics of PS and WSO are presented in Table 1.

Table 1. Characterization of the co-substrates (results are given as means of triplicates with standard deviations).

Waste	Pig slurry (g/L)	WSO (g/L)
Total solids (TS)	22,6 ± 7,5	876 ± 7
Volatile solids (VS)	15,4 ± 5,8	831 ± 6
Chemical oxygen demand (COD)	25,7 ± 2,9	1159 ± 26
Total Kjeldahl nitrogen (TKN)	2,5 ± 0,7	0,63 ± 0,29
Fat content	-	805 ± 29

Lab and pilot set-up

Exploratory lab trials, were performed using glass reactors (CSTR) with V= 2 litre. Although results will not be shown, these trials are mentioned due to their importance in the preliminary work phase of

the pilot assay. The main goal of these trials was to make practical tests for the mixing of both streams, hydraulic behaviour, compositions and methane yield.

Pilot scale trials were performed on site, in the farrow-to-finish pig farm in a biogas mobile pilot plant, previously designed in a standard shipping container (Ferreira, 2007), (Ferreira *et al*., 2008). This plant consists of an automatic device, equipped with a heated stainless steel CSTR digester (V_{work} = 1,6 m^3) with a mechanical mixer, a mixing tank and tanks for slurry , pumpable feedstock and digestate, all equipped with the respective pumping and mixing systems. This set up was operated in real conditions during 4 months.

Dynamic mesophilic (35º - 37º C) continuous pilot trials with a HRT=16 days**,** were performed with pig slurry (PS) as mono-substrate (OLR = 1,6 Kg COD/m^3.d^{-1}) and with mixtures of WSO:PS with a volumetric composition (% v/v) of 2:98 (OLR = 3,0 Kg COD/m^3.d^{-1}) , 3:97 (OLR=3,7 Kg COD/m^3.d^{-1}) and 5:95 (OLR = 5,2 Kg COD/m^3.d^{-1}). The main operational parameters (methane, carbon dioxide, H_2S and COD fractions of the digestate, nitrogen and phosphorous) has also been investigated. Table 2 describes for each of the assay periods, the respective loading compositions.

Table 2. Trials description and loading compositions.

Period (d)	**PS:WSO** (% v/v)	**PS** (kg SV/day)	**WSO** (kg SV/day)	**PS** (kg COD/day)	**WSO** (kg COD/day)
I : (1 to 25)	100:0	1,54	0,00	2,57	0,00
II : (26 to 57)	98:2	1,51	1,66	2,52	2,32
III: (58 to 89)	97:3	1,49	2,49	2,49	3,48
IV: (90 to 122)	95:5	1,46	4,16	2,44	5,80

Analytical methods

The pH, chemical oxygen demand (COD), total solids (TS), volatile solids (VS), total Kjeldahl nitrogen (TKN), ammonia nitrogen (NH_4^+-N), total phosphorous (TP), total volatile fatty acids (T-VFA), Bicarbonate alkalinity were determined according to standards methods (APHA, 1995).

RESULTS

Characterization of WSO (Table 1) indicates a very high COD content and good complementarities with PS, concerning nutrients balance. Regarding WSO characteristics, there is not much available information in the literature about this particular stream of this industry. The available data is not comparable because the fat content of sardines is not reported neither the steam cooking process described.

The time course of the daily methane production of the dynamic experiment is depicted in Figure 1a for I,II,III and IV periods. Table 3 summarizes the obtained average production for each period. Following the methane production results, it can be seen from the period II (PS:WSO - 98:2) production profile, that biomass needs a period to adapt to the new substrate. Although after a period of about 10 days the production became stable. On the other hand after biomass have already used WSO as co-substrate, first in period III (PS:WSO - 97:3) and after in period IV (PS:WSO - 95:5), the response of the system to an increase on the WSO loading rate was characterised by a rapid conversion. A similar type of response to fish oil waste pulses was obtained in a co-digestion system with a continuous feeding of cow manure with food waste (Neves *et al*., 2008).

Table 3. Biogas and methane production (results are given as means of observations with standard deviations).

Period (d)	**Biogas** (L/d)	**Methane** (L/d)	**Methane** (L/kg SV)	**Methane** (kg COD-CH_4 /d)
I : (1 to 25)	961 ± 74	692 ± 53	450 ± 35	1,98 ± 0,15
II : (26 to 57)	1937 ± 255	1356 ± 178	428 ± 56	3,87 ± 0,50
III: (58 to 89)	2863 ± 254	2004 ± 178	503 ± 45	5,73 ± 0,51
IV: (90 to 122)	3691 ± 174	2571 ± 134	458± 24	7,35 ± 0,38

The especific methane production is represented in Figure 1.b. For each of the periods where WSO was co-digested with pig slurry, it can be observed the evolution of the substrate conversion by the system and the respective average figures are presented in Table 3. The results of the periods II, III and IV show some differences that can be explained in one hand due to in period II, biomass was not acclimatized to WSO. On the other hand the highest methane conversion rate recorded in period III might suggest a complete mineralization of the WSO added.

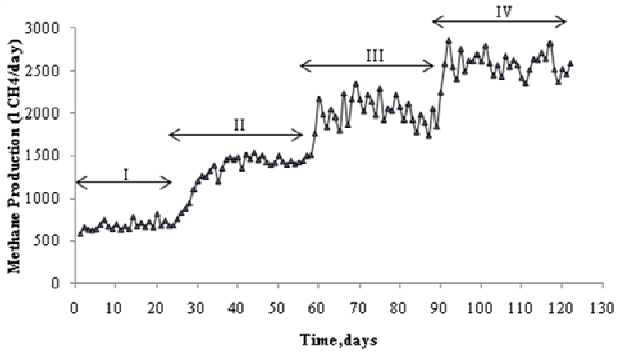


Figure 1.a. Time course of methane production for the four periods (L CH_4/d).

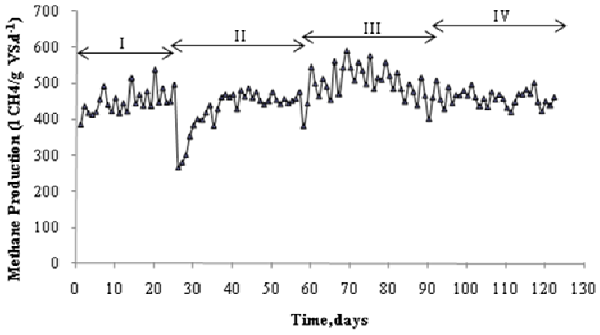


Figure 1.b. Time course of specific methane production for the four periods (L CH_4/g VS.d).

Although during period IV the average daily methane production kept a stable patern and raised in relation to period III about 28%, nevertheless a reduction on the average specific methane production of 9% was obtained. Taking into account the daily loading of WSO into the digester, it's equivalent to a concentration of 3,63 g $COD_{oil}/L_{reactor}$. Supported in the conclusions of Neves *et al*., 2008, this figure is almost five times less than the 18 g $COD_{oil}/L_{reactor}$ capable to induce a persistent inhibition of the process. Pereira *et al*. (2005) described this inhibition due to a physical phenomena of adsortion and entrappment in the sludge that become "encapsulated" by a LCFA layer. On the other hand the process stability was monitored measuring the pH and T-VFA/BA ratio. Both indicators, suggests that the co-digestion process was robust. Therefore the most likely explanation for this difference, may have been a loss of efficiency in the mixing operation of the two substrates in the mixing tank, taking in account that a larger amout of SWO had to be mixed. A more detailed monitoring of soluble COD in the effluent could have also been recommended to clarify this issue.

Operational results are summarized in Table 4. It can be observed that increasing the percentage of WSO in the composition of feedstock, methane productivity raises from 0,43 to 1,61 m^3 methane/m^3 digester.d^{-1}. This represents an yield gain of the system of almost four times. According to the expectations and taking into account the lipidic fraction of the SWO, the biogas quality didn't suffer substantial changes within the co-digestion experiment.

Table 4. Operating and process performance obtained from pilot plant trials.

PS:WSO	HRT	OLR	Specific Prod	Biogas quality		COD remov	Production
(% v/v)	(d)	(kg COD/m3.d-1)	(m^3 CH_4/$m^3_{reactor}$.d^{-1})	% CH_4	ppm H_2S	%	(m^3 CH_4/m^3)
100:0	16	1,6	0,43	72	> 1500	77	7
98:2	16	3,0	0,85	70	> 1500	80	14
97:3	16	3,7	1,25	70	> 1500	96	20
95:5	16	5,2	1,61	70	> 1500	90	26

CONCLUSIONS

Co-digestion process of pig slurry with wasted sardine oil was performed with a high conversion of the inlet COD. The incremental addition of WSO to a composition (% v:v) of 95:5 enhanced the methane productivity in four times, when compared with the same system digesting pig slurry as the mono-substrate.

The pilot experiment showed that WSO could be a food industry waste stream easily to be co-digested at farm scale biogas plants. In the particular case of this canning plant, a regional waste management solution could be envisaged and the awareness of the competent authorities about this waste management technology alternative was improved.

REFERENCES

Angelidaki, I., Petersen, S. P. and Ahring, B. K. (1990). Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite, *Appl Microbiol Biotechnol*, 33: 469-472.

APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.

Chowdhury, P., Viraraghavan, T., Srinivasan, A. (2009). Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. *Bioresource Technology*, 101: 439–449.

Fernández, A., Sánchez, A., Font, X. (2005). Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. *Biochem. Eng., J.*, 26: 22–28.

Ferreira, L., Duarte, E.A. Figueiredo, D. (2008). Pilot scale experience of anaerobic co-digestion of pig slurry with fruit wastes – on site operation in a pig farm with a mobile plant. In: Proc. 13th Ramiran International Conference-Potential for simple technology solutions in organic manure management. Vol.I: 100-104, Albena, (Bulgaria).

Ferreira, L. (2007). National Patent nº 103675. In Boletim INPI 122/2007.

Gámez-Mezaa, N., Higuera-Ciaparab, I., Calderon de la Barcab, A.M., Vázquez-Morenob, L., Noriega-Rodrígueza, J., Angulo-Guerreroc, O. (1999). Seasonal Variation in the Fatty Acid Composition and Quality of Sardine Oil from Sardinops sagax caeruleus of the Gulf of California. *Lipids*, 34(6).

Hwu, C-S., Tseng, S-K., Yuan, C-Y., Kulik, Z., Lettinga, G. (1998). Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Res.,* 32: 1571–1579.

Neves, L., Oliveira, R., Alves, M.M. (2009). Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technol*., 100: 1957–1962.

Ockerman, H. W., Hansen, C. L. (1988). Animal by-products processing. Ellis Horwood Ltd., Chichester, England.

Pereira, M.A., Cavaleiro, A.J., Mota, M., Alves, M.M. (2003). Accumulation of long chain fatty acids onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity. *Water Sci. Technol*., 48 (6): 33–40.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2005). Anaerobic degradation of oleic acid and palmitic acids: evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge. *Biotechnol. Bioeng*., 92: 15-23.

Pires, P.V. (2006). Tecnologia do pescado. Instituto de ciências biomédicas Abel Salazar, Universidade do Porto.

Raven, R.P.J.M., Gregersen, K.H. (2007). Biogas plants in Denmark: successes and setbacks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11: 116–132.

Shiraia, N., Terayamab, M., Takedaa, H. (2002). Effect of season on the fatty acid composition and free amino acid content of the sardine *Sardinops melanostictus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*. 131: 387–393.

Weiland, P. (2006). Biomass digestion in agriculture: a successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany. *Eng. Life Sci*., 6: 302–309.

Results of monitoring of three biogas plant in Italy

S. Piccinini, C. Fabbri, M. Soldano*

Research Centre on Animal Production – CRPA. Corso Garibaldi 42, 42100 Reggio Emilia. Italy.

* Autor de contacto: m.soldano@crpa.it

Summary
CRPA conducted a monitoring program of different biogas plants over 2007 and 2008. The aim of the program was to verify efficiency and to measure running parameters. Over the monitoring period each plant was visited on a monthly basis. On each visit samples were taken of the biomass loaded, the digestate and the relative solid and clarified fraction produced with an assessment of the biogas plant and CHP parameters. All parameters measured were processed to calculate the typical biogas plant indices: organic loading rate ($kgVS \cdot m^{-3} \cdot day^{-1}$), hydraulic retention time (days), biogas yield (m^3 biogas$\cdot m^{-3}$ reactor) and organic efficiency transformation. The biomass used for the first biogas plant was slurry from a pig fattening farm. The second and third used slurry from dairy and beef cattle respectively together with maize and sorghum silage and agro-industrial residues. The plant monitoring activities found there to be homogeneous methane production in the different digesters (0.24 to 0.36 Nm^3 $kgVS^{-1}$). With a higher CHP electric efficiency the farmer was able to achieve a higher conversion efficiency (0.80 to 1.48 kWh_e $kgVS^{-1}$). Energy production in the first plant was highly dependent on the live weight of the animals. For the other plants production was much more regular due to the higher co-fermentation rate deriving from the combination with the energy crops and agro-industrial residues.

Keywords
Biogas plant; biogas yield; biomasses; co-digestion.

INTRODUCTION

This paper presents the results of monitoring of three biogas plants with conversion to electrical energy carried out in the context of the project EU LIFE "Seq-Cure - Integrated systems to enhance sequestration of carbon, producing energy crops by using organic residues" (www.crpa.it/seqcure), lasting for about one year.

The organic substrates traditionally used for biogas production have very low total solid content, varying from 3 to 6% in the pig slurry to 8 to 12% in the cattle slurry (CRPA, 2001). In the co-digestion plant however, other substrates with high energy density are used in addition to the livestock effluent, deriving typically from energy crops and/or residues of the agro-food industry which have total solid content of between 15 to 35% and with 80 to 96% of volatile solids (CRPA, 2008; CRPA, 1996). The purpose of the co-digestion is to increase the production of biogas per volume unit of the digester and hence the profitability of the investment (Soldano, 2007). In addition to the obvious benefits deriving from increased productivity however, the increase in the organic load radically alters the management approach that has to be adopted in running the plant. The stability of the process becomes more difficult to maintain because of the increased intensity of the various processes characteristic of anaerobic digestion and the balance that has to be achieved between them (acidic hydrolysis vs. methanogenic activity). Care in maintaining the composition of the mixture loaded, pH control and possible recycling to balance the load are thus of fundamental importance. As a consequence of the above it is not always possible to achieve the theoretical yields identified in laboratory tests, typically carried out in batch reactors allowing the obtaining of the maximum methanogenic potential (BMP). It is also necessary consider that not only may biogas production be

interrupted but also its transformation into electrical energy and transmission to the national grid may be halted because of break-downs or ordinary or extraordinary maintenance. This is why the extended monitoring of biogas plant is of great importance for all those considering making an investment in farm energy (Soldano *et al*., 2008). Knowledge of production dynamics and actual average yields over extended periods makes it possible to obtain a realistic picture of actual production yields.

MATERIALS AND METHODOS

The project monitored three plants differing from each other in the technology applied and the organic substrates used:

- CSTR, pig slurry (215 kW_e installed).
- CSTR, dairy cow slurry, agro-industrial residues and energy crops such as maize and triticale silage (355 kW_e installed).
- Plug flow + CSTR, beef slurry, energy crops such as maize and sorghum silage, and agro-industrial residues (845 kW_e installed).

Description of the monitored plants

The first plant has been installed in a pig fattening farm with an average presence of about 11,000 animals, precise numbers varying in accordance with the rearing phase. They are fattened in the weight range from 25 to 160 kg. The farm is divided into three distinct groups which reach their final weight with a frequency of about three months. Total live weight present on average as measured over the monitoring period, was 1,136 tons. The pigs are fattened in concrete floored boxes with external alleys with fully slatted floors and underneath pits. The pits are not emptied continuously, on average this is done twice a week. The material supplying the digester is divided up with loading every six hours. The anaerobic digestion plant is made up of two completely mixed reactors (CSTR) whose walls are insulated and with a useful volume of 1370 m^3 each, capable of ensuring hydraulic retention time of about 23 days in total. The digesters work serially. The mixing is effected by two pairs of submerged timed action mixers while two series of coils with the cooling water from the co-generator circulating round them are located inside the reactors for heating. Both digesters are covered by triple thickness gasometric domes in which the pressostatic control of the air in the intermediate chamber makes it possible to keep the dome permanently inflated and guarantees the flow of biogas to the generators. If pressure becomes too high it can be released through two hydraulic safety guards. Under the gasometric domes there is plastic netting fitted with air inlet controlled by electro-chemical sensors permitting the development of biological desulphurisation. Once the biogas has been de-sulphated biologically and dehumidified by the refrigerating unit, it is used in two co-generators initially with unit electrical power of 90 kW whose production of electrical energy is more than sufficient to cover the farm requirements. The surplus is then sold to the local grid. The plant began biogas production in November 2007. In June 2008 the 90 kW motor was replaced by one of 125 kW. The current electrical power installed is thus 215 kW. The digestate produced is treated on a rotary-sieve-type solid/liquid separator. The clarified fraction is sent to the storage tank before being used for farming activities.

The second plant has been constructed on a livestock farm with 110 dairy cattle, 18 dry cows and 110 replacement animals. The cowshed has a resting area with cubicles, cowlay and straw. The sorting and feeding alleys have slatted floors with underlying pit. The removal of the slurry is operated by flushing with part of the digestate of the anaerobic digestion plant. The biogas plant is made up of two cylindrical anaerobic digesters operating serially, with a capacity of about 1200 m^3 each, and with the same number of circular tanks for the storage of the digestate with a volume of about 1000 m^3 each. Each digester has an internal heating system made up of steel coiled pipes with hot water from the co-

generator running through them. This makes it possible to bring the digestate to about 39° C. There is also a paddle-driven agitation system functioning discontinuously. The storage tanks are neither insulated nor heated. There is a cover with gasometric sheeting (which has biogas storage useful volume of 450 m^3) and it has an internal mixer to avoid the formation of a surface crust. In this tank the average substratum temperature is about 29.5° C. The biogas is subjected to biological desulphurisation and is dried. It is then used by two cogenerators with electrical power of 115 and 240 kW. The energy produced is used to meet the needs of the farm and of the biogas plant itself. The remaining energy is transmitted to the grid. The excess heat is then used to meet the requirements of the cowshed and manager's home. The cow slurry is loaded into the system by pumping on a daily basis. The solid biomasses on the other hand, are stored in a covered pit (agro-industrial residues) and in horizontal silos (energy crops). The loading of the solid biomasses is effected by means of a mixing hopper/dosser.

The third plant monitored is fed by beef cattle slurry together with maize and sorghum silage, residues from processed fruit and vegetables, beet pulp and olive residues. The plant consists of the following:

- a concrete tank with volume of 150 m^3 fitted with an immersed mixer for the storage of the beef cattle slurry,
- a loading hopper for biomass with 80 m^3 storage volume fitted with a loading cell,
- a primary horizontal digester with volume of about 1,000 m^3 (26m x 6m x 6m) with a slow agitator and integrated heating (38 – 42° C, speed of 0.75 rpm^{-1}). The tank has externally insulated walls covered with metal sheeting and a discharge on the bottom for the sediment of inert materials,
- 2 circular vertical digesters with net volume of about 2,400 m^3 (diameter of 19.5m, height 8m) with external insulation. The interior of the digester is heated by means of radiating tubes on the walls and is equipped with two large heated agitating paddles (5.9 kW) ensuring a uniform distribution of the internal temperature (38 to 42° C). Two gasometers made out of plastomeric materials are installed on the summit of the digesters for biogas storage with a volume of 350 m^3 each,
- two digestate storage tanks with a volume of 2,700 m^3 each.

The biomass is loaded about every 30 minutes. The first (hydrolytic and acidogenous/acetogenous) phases of the process take place in the primary digesters while the final methanogenic phase takes place in the two secondary digesters. The passage of the digestate from one tank to the next is governed by a central hydraulic unit fitted with a lobe pump and two collectors with pneumatic valves. The biogas produced is subjected to a biological desulphurisation. There is also a refrigerated-dehumidification system and an analytic unit to check the biogas quality (CH_4, CO_2, H_2). The cogeneration unit is made up of an electrical motor with electrical nominal power of 840 kW. Any excess production of biogas may be burnt by an emergency torch. Any heat energy in excess of the requirements of the digesters is collected and used for the adjacent hay dryer. Table 1 sets out the main dimensions of the three plants.

Monitoring plan

The purpose of the monitoring plan was to check the efficiency of the biomass conversion and to measure the functioning parameters. The activities were carried out over a period of about 12 months. The main parameters measured were the following:

- quantity of solid and liquid biomass loaded ($t \cdot d^{-1}$),
- the chemical characteristics of the biomasses loaded (pH, total and volatile solids, total and ammoniac nitrogen, total organic carbon, phosphorous and potassium and COD),
- quality of the biogas produced: methane concentrations (% vol), carbon dioxide, (% vol), hydrogen sulphate ($mg \cdot Nm^{-3}$), ammonia ($mg \cdot Nm^{-3}$),

- average gross electrical power (kW) produced, used by the auxiliaries, used by the digesters and accessories,
- characteristics of the digestate: pH, total and volatile solids, total and ammonia nitrogen, total organic carbon, phosphorous and potassium, COD, volatile acidity and total alkalinity.

The biogas production was calculated on the basis of electrical energy and the rated electrical yield of the cogenerators. None of the plants included a measuring system for the biogas produced. All parameters identified were processed to calculate typical efficiency indices for biogas plant: Organic load rate ($kgVS \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$), hydraulic retention time (d), gas production ($m^3_{biogas} \cdot m^{-3}_{reactor}$, $m^3_{biogas} \cdot kg\ VS^{-1}$), specific Energy conversion rate ($kWh \cdot kgVS^{-1}$).

Table 1. Dimensions of the three plants.

Parameter	First Plant	Second Plant	Third Plant
Reactor type [(1)]	CSTR	CSTR	PFR+CSTR
Total digesters volume (m^3)	3,120	3,400	6,300
Net digesters volume (m^3)	2,740	2,950	5,800
Mixing system (kW)	60	52	28
Process temperature (°C)	35-40	35-40	38-42
Hydraulic retention time (days)	23	60	95
CHP electrical power (kW)	215	355	845

[(1)] CSTR: Continuously stirred tank reactor; PFR: Plug flow reactor

RESULTS

First plant

Average pig slurry production was 120 $m^3 \cdot d^{-1}$, that is, the equivalent of about 42 $m^3 \cdot t_{lw}^{-1} \cdot year^{-1}$. If this production is related to the digester's useful volume, this means an average hydraulic retention time of about 23 days. On the basis of the chemical analyses of the loaded pig slurry (Table 2), the organic load rate can be estimated at 1 $kgVS \cdot d^{-1} \cdot m^{-3}$.

The concentration of total and volatile solids decreased progressively passing from the primary digester to the final storage tank. The measurements change from total solid values in the order of 50 $g \cdot kg_{wb}^{-1}$ for the materials entering the primary digester to 28.8$g \cdot kg_{wb}^{-1}$ for those entering the second digester. For volatile solids however, the values change from 65.7% of total solids in the materials entering the primary digester decreasing to 51.6% in the secondary digester. COD reduced from 56,807 $mg\ O_2 \cdot l^{-1}$ measured inside the primary digester to 26,500 $mg\ O_2 \cdot l^{-1}$ in digestate before solid/liquid separation with a reduction of about 46%. Volatile acidity reduced from about 10,335 $mg_{CH3COOH} \cdot l^{-1}$ in the fresh slurry to 1,200 $mg_{CH3COOH} \cdot l^{-1}$ in the final digester. Given that volatile organic acids represent an intermediate step in the completion of the process of methanisation of the organic materials, the variation measured indicates a difference in the functionality of the two digesters. The phase prevalent in the first of the digesters is the acidic hydrolysis while the second sees the methanisation. The ratio VA/TA changed from 0.62 of the fresh slurry to 0.072 of the secondary digester, well under the limits indicated as required to achieve a good balance of the bacterial flora of the process (0.3). The digestion type effected was mesophilic: the average temperatures in the primary digesters were 36.6°C, and those of the secondary digester were 39.5°C.

The average methane concentration in the biogas produced was 67%$_{vol}$ (59-72%$_{vol}$), while that for carbon dioxide was 31.1%$_{vol}$ (26-36%$_{vol}$). The hydrogen sulphate concentration was however very high (about 1,992 ppm), typical of pig slurry but an indication of low efficiency in the desulphurisation system. The biogas produced was used in a cogenerator. Table 8 indicates total annual production. Figure 1 illustrates trends in electrical power production in the period of observation. The graph shows clearly the increase in electrical power produced over the first six months of production, a consequence of the initial starting up process and the variations in average live weight present on the farm and hence the organic material available. Over the second period however, a progressive reduction in biogas production was observed probably due to two effects: the occurrence of a period of heavy rain leading to an increase in the slurry collected by the sewage system combined with two cycles of large-scale antibiotics dosing. The electrical energy produced over the whole period amounted to 1,043 MWh. The consumption of auxiliaries and the anaerobic digestion plant amounted to 217 MWh, representing 20.8% of the gross electrical energy produced. The plant transformed volatile solids loaded with a yield of 0.423 $Nm^3 \cdot kgVS^{-1}$. The volumetric production, referring to each cubic metre of useful space in the reactor was 0.433 $Nm^3 \cdot m^{-3}$.

Table 2. Chemical characteristics of the slurry used and the digestate produced by the first plant.

Parameter		Pig slurry	Digester 1	Digester 2	Separated solid	Clarified fraction
pH	-	7.31	8.13	8.3	8.7	8.3
TS	$g \cdot kg_{wb}^{-1}$	50.6	34.3	29.8	210	26.6
VS	$g \cdot kg_{wb}^{1}$	33.3	19.1	15.3	167	12.7
	%TS	65.7	55.7	51.6	79.4	47.7
TKN	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	4,178	3,959	3,869	5,808	3,822
	%TS	8	12	13	3	14
NH_4^+-N	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	2,274	2,915	2,963	1,944	2,973
	%TKN	54.4	73.6	76.5	33.4	77.7
COD	$mg\ O_2 \cdot L^{-1}$	56,807	29,006	26,484	-	-
TA	$mg_{CaCO3} \cdot L^{-1}$	16,783	16,104	16,725	-	-
VA	$mg_{CH3COOH} \cdot L^{-1}$	10,335	1,960	1,198	-	-
	$VA \cdot TA^{-1}$	0.62	0.12	0.07	-	-
P_{tot}	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	-	-	835	2,885	657
	%TS	-	-	2.8	1.3	2.4
K	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	-	-	2,871	3,481	-
	%TS	-	-	9.6	1.6	-

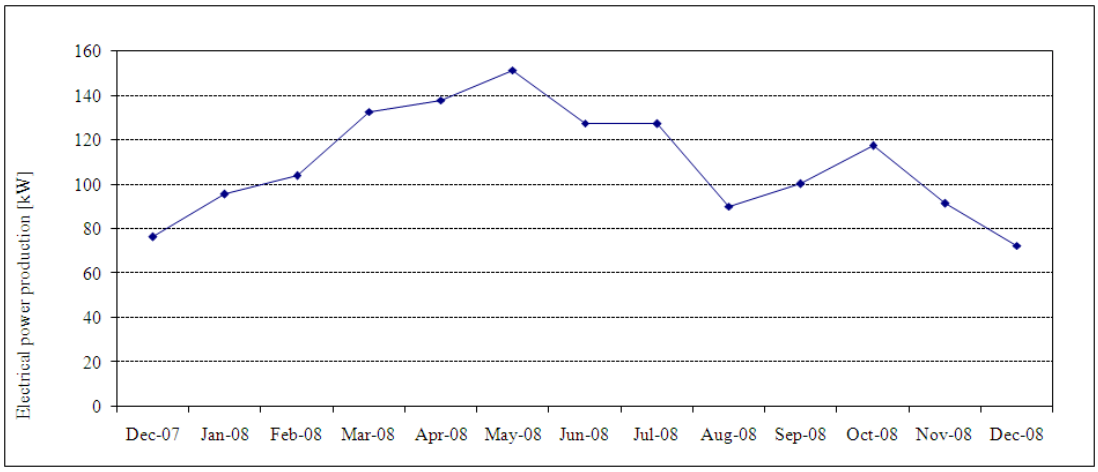


Figure 1. Trends in electrical production of the first plant over the monitoring period.

Second plant

Over the monitoring period a total average of about 18,000 t of organic substrates was loaded, equivalent to about 3,160 t of organic material. 23.6% of the organic material loaded was from farm silages and 67% from the agro-industrial residues with the remaining 9.4% coming from livestock cattle slurry. 73.4% of the organic materials from the agro-industrial residues was represented by potatoes (entire, pieces and mashed), about 8.1% was made up of residues from tomato processing and 7.5% from fruit residues. The additional material bringing the whole up to 100% was residues from beet, cereals, onions, beans and pumpkins. The organic material content of the loaded biomass (residues and energy crops) was always 90% or more of the dry material. In the cattle slurry, however, volatile solid represented about 80% of the total solid. Table 3 sets out the average chemical characteristics of the cattle slurry and of the main residues loaded onto the plant.

Table 3. Chemical characteristics of the slurry loaded onto the digesters.

Parameter		Maize silage	Onions	Beet pulp	Potatoes	Cattle slurry
pH	-	3.7	4.7	3.8	4.5	7.4
TS	$g \cdot kg_{wb}^{-1}$	310.5	101.6	150.4	222.8	89.2
VS	$g \cdot kg_{wb}^{-1}$	292.0	91.9	132.4	213.8	70.8
	%TS	94.0	|90.5	88.0	95.9	79.4
TKN	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	4,740	2,208	2,992	3,554	3,938
	%TS	1.53	2.17	1.99	1.59	4.42
NH_4^+-N	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	467	141	42	-	2,018
	%TKN	0.15	0.14	0.03	-	51.20
COD	$mg\ O_2 \cdot L^{-1}$	-	-	-	-	96,555
TOC	%TS	45.9	42.6	45.0	42.1	-
	C/N	30.1	19.6	22.5	26.4	-
P_{tot}	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	801.8	253.3	116.9	490.2	703.0
	%TS	0.26	0.25	0.08	0.22	0.79
K	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	3,010	1,810	270	4,010	2,921
	%TS	0.97	1.78	0.18	1.80	3.27

Volatile solids represented on average, 91% of dry matter of the mixture loaded. The average concentration of total solids in the mixture loaded was about 19% while the organic loading rate, also considering the volume of the first covered storage tank in the calculation, was about 2.5 kgVS·m^{-3}·d^{-1}. The high organic load in the plant was in part made possible by the homogenising and balancing effect of the recycling of part of the digestate present in the second anaerobic reactor and/or in the first storage tank. The high concentration of starches was due to the extensive use of potatoes and silages. Their intense hydrolytic action lead to a high production of volatile acidity which, if not sufficiently blocked by cattle slurry and end-of-process digestate, was in danger of lowering pH excessively and inhibiting the action of the methanogenic bacteria. The average hydraulic retention time, with the inclusion of the first covered storage tank in the calculation, was about 60 days. Table 4 sets out the average analysis of the digestate produced. On average total solid content was 43 g·kg^{-1}, with a 66% of volatile solids.

Table 4. Chemical characteristics of the digestate present in the different reactors of the second plant.

Parameter		Primary reactor	Secondary reactor	Covered storage
pH	-	7.8	7.9	7.8
TS	g·kg_{wb}^{-1}	57.7	58.4	43.2
VS	g·kg_{wb}^{-1}	40.8	41.5	28.6
	%TS	70.6	70.9	66.0
TKN	mg·kg_{wb}^{-1}	-	-	3,800
	%TS	-	-	8.8
$N\text{-}NH_4^+$	mg·kg_{wb}^{-1}	-	-	2,337
	%TKN	-	-	61.5
TA	mg_{CaCO3}· L^{-1}	15,307	16,206	-
VA	$mg_{CH3COOH}$· L^{-1}	450	267	-
	VA·TA^{-1}	0.03	0.02	-
COD	mg O_2· L^{-1}	-	-	51,885
P_{tot}	mg·kg_{wb}^{-1}	-	-	499
	%TS	-	-	1.15
K	mg·kg_{wb}^{-1}	-	-	3,969
	%TS	-	-	9.18

The production of biogas, calculated by reference to the cogenerators' official yields and the percentage of methane in the biogas, amounted to 119,436 m^3·$month^{-1}$, equivalent to 1,430,000 m^3·y^{-1}. On the basis of the methane percentage present on average in biogas (53%) this means that the production of methane was about 760,000 m^3·y^{-1}. The specific production of biogas was thus about 450 Nm^3·tVS^{-1} loaded, while the methane yield was about 240 Nm^3·tVS^{-1} loaded. Specific biogas production per unit of volume unit was however, on average, 1.331 Nm^3·m^{-3}·d^{-1}.

Third plant

The monitoring period saw an average loading of 60.8 t·d^{-1} in which the predominant material was that of farm sorghum silage (37.9% of the load) followed by a mixture of fruit residues (28.1%), then followed by the secondary substrates (Table 5). The solid biomasses represented about 73.6% of the

total solid load. A total of 22,196 t of all substrates was loaded, equivalent to average hydraulic retention time of 95 days.

On the basis of the chemical analyses of the biomasses used (Table 6) the organic material load was about 4,270 t of volatile solids, equivalent to 1.95 $kgSV^{-1}\cdot d^{-1}\cdot m^{-3}$. The percentage of volatile solids with respect to total solids on loading in the energy crops, maize and sorghum, amounted to 94% in the maize and 84% in the case of sorghum. Unlike the maize silage, the silage and storage conditions for the sorghum had not been managed with care. The average total solid concentration of agro-industrial residues however, was in the order of 17% with the percentage of volatile solids of 85%. The organic carbon present was relatively low (40 to 45% TS) compared with its level in the dedicated crops. In the case of beet pulp the percentages of both volatile solids and of organic carbon were considerably inferior to the levels in the dedicated crops. The nitrogen content in the energy crops is 1.35 to 1.40% of total solid while the agro-industrial residues is about 3%. The difference can be attributed to the high level of pulses in the agro-industrial residues.

Table 5. Daily quantity of matrices loaded on the third plant.

Matrix	Quantity loaded (t)	Percentage division
Sorghum silage	8.41	37.9%
Maize silage	1.52	6.8%
Beet pulp	1.38	6.2%
Agro-industrial residues	6.25	28.1%
Cattle slurry	4.64	20.9%
Total	22.2	100.0%

Table 6. Chemical characteristics of the matrices used in the third plant.

Parameter		Maize silage	Sorghum silage	Beet pulp	Residues	Slurry
pH	-	4.5	4.6	7.1	5.5	7.1
TS	$g\cdot kg_{wb}^{-1}$	316	302	330	173	52
VS	$g\cdot kg_{wb}^{-1}$	296	251	187	152	40
	%TS	94.0	84.0	68.0	85.0	73.0
TKN	$mg\cdot kg_{wb}^{-1}$	4,302	4,345	6,624	3,847	2,601
	%TS	1.36	1.42	2.00	2.98	5.26
NH_4^+-N	$mg\cdot kg_{wb}^{-1}$	221	348	77	60	-
	%TKN	4.77	6.68	0.75	1.65	-
COD	$mg\ O_2\cdot L^{-1}$	-	-	-	89,999	60,990
TOC	%TS	44.0	39.4	27.8	43.9	-
	C/N	34.9	28.7	13.8	20.6	-
P_{tot}	$mg\cdot kg_{wb}^{-1}$	768	563	1,287	503	-
	%TS	0.24	0.18	0.25	0.38	-
K	$mg\cdot kg_{wb}^{-1}$	4,880	5,717	8,702	3,339	-
	%TS	1.56	1.89	1.71	2.31	-

The digestate present in the different reactors was characterised on 14 occasions (Table 7). Total and volatile solid concentrations decreased progressively passing from the primary digester to the final storage tank. Total solids values were in the order of 10.6% in the primary digester to 6.8% in the slurry stored in the final tank. Volatile solids started at 67% of total solids in the primary digester and 65% in the final tank. COD reduced from 79,000 mg $O_2 \cdot l^{-1}$ measured within the primary digester to 59,000 mg $O_2 \cdot l^{-1}$ in the final tank, with a reduction of about 25%. So far as values of total volatile acidity were concerned, average values were 735 $mg_{CH3COOH} \cdot l^{-1}$ in the primary digester, falling to 460 $mg_{CH3COOH} \cdot l^{-1}$ in the final storage tank. The ratio between volatile acidity to total alkalinity was always within the range of 0.03 and 0.05, substantially below the values normally indicated as standard (0.3). This indeed indicates a methanogenic activity capable of using all volatile organic acids produced by the hydrolytic and acidogenous phase. The combination of this value and the reduced quantity of volatile solids within the primary and secondary digesters leads to the conclusion that the plant organic loading rate could be increased. The digestion was the mesophilic type. The temperatures in the primary digester were on average 41° C. Fluctuation over the last period were contained within an interval of ± 4° C. In the same way, in the two secondary digesters, the temperature of the slurry was maintained at 42.4° C for the first and 41.3° C for the second.

Table 7. Chemical Characteristics of the digestate present in the different reactors of the third plant.

Parameter		Primary reactor	Secondary reactor		Final storage
			1°	2°	
pH	-	7.6	7.7	7.8	7.9
TS	$g \cdot kg_{wb}^{-1}$	106	98	86	68
VS	$g \cdot kg_{wb}^{-1}$	72	67.4	57.2	45
	%TS	67	69	66	65
TKN	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	5,700	4,800	4,633	4,035
	%VS	6.07	5.25	5.35	6.17
NH_4^+-N	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	2,220	2,220	2,136	2,107
	%TKN	38.95	46.25	46.46	53.17
TA	$mg_{CaCO3} \cdot L^{-1}$	15,243	15,620	17,726	15,956
VA	$mg_{CH3COOH} \cdot L^{-1}$	735	429	397	461
	$VA \cdot TA^{-1}$	0.05	0.03	0.02	0.03
COD	mg $O_2 \cdot L^{-1}$	79,379	79,987	73,872	58,882
P_{tot}	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	-	-	619	501
	%TS	-	-	0.79	0.71
K	$mg \cdot kg_{wb}^{-1}$	-	-	4,171	4,699
	%TS	-	-	5.22	7.31

Turning then to the quality of the gas produced, methane concentrations were found on average to be 53.1% vol (51.8 to 55.6% vol.), carbon dioxide concentrations were 46.6% vol (44.6 to 47.8% vol), hydrogen concentrations were 83 ppm (23 to 180 ppm), while concentrations of hydrogen sulphate sent to the cogenerator were 38 ppm (13.6 to 59.9 ppm).

The biogas produced is entirely used in a cogenerator for the production of electrical energy transmitted to the national grid. Part of the electrical energy is used by the plant for the various internal components (mixers, loaders, sorting pumps for loading and unloading). Table 8 sets out electrical production over the period under consideration. Average daily production of electrical energy was 17.8 MWh (543 MWh per month). Total production was 6,505 MWh, amounting to average electrical power of 742 kW. The daily energy consumption by the auxiliaries required for the functioning of the co-generator and the equipment connected to the plant amounted to 1,294 kWh (amounting to an average absorption of electrical power of 53.9 kW). The plant's total consumption of electrical power was 474 MWh, representing 7.3% of the total electrical energy produced. Deducting plant consumption from the auxiliary elements, electrical energy available for green certificate sales as provided for under the current regulations was 6,245 MWh and net production available for sale was 6,032 MWh.

It was possible to estimate biogas production on the basis of the rated value of the electricity production of the installed co-generator and hence the yield indices. The plant allowed the processing of volatile solids loaded into biogas at a yield of 0.672 $Nm^3 \cdot kg\ VS^{-1}$. Volumetric production compared with cubic metres of useful space in the reactor was calculated at 1.38 $Nm^3 \cdot m^{-3}_{\ reactor}$.

Table 8. Summary of energy production parameters of the three plants monitored.

Parameter		First	Second	Third
Gross electrical production	$MWh \cdot y^{-1}$	1,018	2,527	6,578
Average electrical power produced	kW	119	287	742
	% installed power	59	80.8	87.7
Cogenerator auxiliaries consumption	% gross energy production	4.2	3	3.99
Digestion plant consumption	% gross energy production	14.5	5.5	3.27

Table 9. Summary of production indices of the three plants monitored.

Parameter		First	Second	Third
Organic load rate	$kgVS \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$	1.00	2.50	1.90
Biogas yield	$Nm^3 \cdot m^{-3}_{reactor} \cdot d^{-1}$	0.45	1.33	1.38
Biogas yield	$Nm^3 \cdot kg\ VS^{-1}$	0.42	0.45	0.67
Methane yield	$Nm^3 \cdot kg\ VS^{-1}$	0.28	0.24	0.36
Electrical energy yield	$kWh_e \cdot kg\ VS^{-1}$	0.99	0.80	1.48

CONCLUSION

In the agricultural and livestock sector the production of biogas and its subsequent transformation into electrical energy has by now become a well-established practice. The substrates which can be used include both animal manure on its own and in a mixture with energy crops and/or agro-industrial residues. In both cases however, correct plant design must take account of the specific characteristics of the matrices to be used is indispensable to ensure that it functions well.

In the case of plant using prevalently energy crops, the uniform nature of the product makes it possible to construct more reliable, even if more complex, plant. The addition of agro-industrial residues brings with it problems relating to continuity of supply and variable quality. These problems can be mitigated if the matrices can be subjected to ensilage or if the main load remains energy crops. In the case of animal slurry however, the variable nature of these matrices means that the plant designer and subsequently the manager, must take all necessary measures to limit the effects on biogas production that may be caused by load variation.

In the cases examined here, the transformation yields of the organic materials loaded were very close to the values to be found in the literature: 0.423 $Nm^3 \cdot kgVS^{-1}$ in the case of the plant using pig slurry, 0.454 in the case of the plant using cattle slurry in co-digestion and 0.672 $Nm^3 \cdot kgVS^{-1}$ in the case of the third plant loaded prevalently with energy crops. The difference in transformation yield is reduced when not only volumetric production but also the quality of the biogas produced is considered. The production of methane obtainable in the first plant amounted to 0.283 $Nm^3 \cdot kgVS^{-1}$, against a production of 0.24 $Nm^3 \cdot kgVS^{-1}$ in the second plant and 0.356 $Nm^3 \cdot kgVS^{-1}$ in the third plant. It follows from the above that even using animal slurry alone it is still possible to obtain excellent methane yields. If we consider the size of the cogeneration plant and the relative electricity yields, the electrical energy yield obtained from the two plants was as follows: 0.99 $kWh_e \cdot kgVS^{-1}$ in the first plant as against 0.80 $kWh_e \cdot kgVS^{-1}$ in the second and 1.48 $kWh_e \cdot kgVS^{-1}$ in the third plant.

Finally, in economic terms, it is important to remember that organic materials coming from the use of animal manure are free while agro-industrial residues and energy crops have to be paid for and the management of the digestate represents an additional cost item.

REFERENCES

Ligabue, M., Mantovi, P. (2007). Energia da biomasse con il progetto Seq-Cure. *Agricoltura,* 97-99.

CRPA (2001). Liquami zootecnici- Manuale per l'utilizzazione agronomica – Edizioni L'informatore Agrario, pages 320.

CRPA (2008). "Energia dal Biogas" – publisher AIEL (Associazione Italiana Energie Agroforestali).

CRPA (1996). Biogas e cogenerazione nell'allevamento suinicolo – Manuale pratico. ENEL spa, pp. 208.

Soldano, M., Fabbri, C., Verzellesi, F., Piccinini, S. (2008). Biogas, monitorare un impianto per migliorare le rese produttive – *Supplemento a L'informatore agrario*, 38: 35-38, 2008.

Soldano, M., Fabbri, C., Piccinini, S (2007). Co-digestion plant in dairy cattle farm in Emilia Romagna region- Proceeding International conference "Progress in Biogas", Stuttgart, 19-21 September 2007.

Digestión anaerobia 35ºC de una mezcla de estiércol de vacuno y suero de quesería en un reactor CSTR

B. Cruz[1], N. Muñoz[1], B. Gómez[1], C. Rico[2], J.L. Rico[1], J. Fernández[1], J. Renedo[1]

[1] Dpto. Ingeniería Química y Q. Inorgánica. Universidad de Cantabria. Avda de los Castrsos s/n. 39005. Santander..
[2] Dpto. Ciencias y Técnicas del Agua y Medio Ambiente. Universidad de Cantabria. Avda de los Castrsos s/n. 39005. Santander..

[*] Autor de contacto: ricoj@unican.es

Resumen
Una mezcla de suero de quesería y estiércol de vacuno tamizado en proporción constante de 5/95 ha sido digerida mediante proceso anaerobio a 35ºC en un reactor CSTR. Los THR empleados disminuyeron desde 20 a 9,5 días, a partir del THR de 13,9 días se produjo un descenso creciente en el porcentaje de DQO eliminada y se acumularon AGV en el reactor. Para THR de 9,5 días el porcentaje de DQO_T eliminada estuvo en el 39,8%. El THR no debiera ser inferior a 13,9 días. La producción específica de metano estuvo en 0,392 L CH_4/g DQO eliminado medido a 20ºC y 1 atmósfera. El reactor mantuvo su estabilidad para todas las condiciones de operación.

Palabras clave
Biogás; codigestión; estiércol de vacuno; reactor CSTR; suero quesería.

INTRODUCCIÓN

El estiércol de ganado vacuno es el mayor residuo de origen agrario en Cantabria, generándose 5.000.000 Toneladas/año. La baja biodegradabilidad del estiércol de vacuno, debido a su elevado contenido en material fibroso, lleva a que se investigue la codigestión del estiércol con otro tipo de residuos con alta carga orgánica biodegradable, que permita una mayor producción de biogás por unidad de volumen del reactor consiguiendo de esta forma una mayor rentabilidad económica.
El suero de quesería es un subproducto de la industria láctea de gran importancia en Cantabria, tiene una elevada carga orgánica biodegradable (60.000 mg DQO/L) y aunque no debiera ser considerado un vertido, por su contenido en lactoproteinas y lactosa, en muchos casos el suero se convierte en un residuo que puede causar problemas medioambientales. En Cantabria se producen 16.900 toneladas/año de las cuales aproximadamente un 50% no tienen una gestión adecuada. El estiércol de vacuno y suero son residuos antagónicos, por lo tanto complementarios. Hasta ahora muy pocos intentos se han llevado a cabo para la codigestión de estiércol de vacuno y suero de quesería (Lo *et al.*, 1988; Comino *et al*., 2009).
El objetivo principal de este trabajo fue la operación de un reactor de baja carga CSTR, escala laboratorio, tratando una mezcla de fracción liquida tamizada (FLT) de estiércol de vacuno y suero de quesería (SQ) con un porcentaje en volumen SQ/FLT =5/95. para tiempos hidraúlicos de retención (THR) decrecientes.desde los 20 hasta 9,5 días.

MATERIALES Y MÉTODOS

El reactor CSTR a escala laboratorio, con un volumen útil de 20 litros, tiene un sistema de calefacción por recirculación de agua caliente, procedente de un baño termostatizado, a través de un serpentín situado en su interior. La mezcla del contenido del reactor se conseguía mediante un agitador de paletas

movido por un motor, que actuó temporizado. El reactor operó en semicontinuo, una vez al día se extraía el efluente por la parte media del reactor y a continuación la alimentación se introducía por la parte superior. El biogás producido fue recogido en un gasómetro húmedo de 25 litros.
La FLT utilizada en la alimentación del rector CSTR era separada mediante un tamiz screw-press ubicado en la en la Planta Piloto del IES "La Granja" de Heras (Cantabria). El suero utilizado fue suministrado por Queserías Lafuente de Heras (Cantabria). El suero fue suministrado en recipientes de plástico con cierre hermético para su correcta conservación. Se preparó diariamente en el laboratorio en forma de disolución de suero en proporción 5:100, para su posterior mezcla con el FLT antes de introducir la alimentación en el reactor.

En la siembra del reactor se emplearon 20 litros de FLT digerida procedente de un reactor CSTR ($2m^3$) de la Planta Piloto. Las Técnicas Analíticas empleadas fueron ST, SV, DQO, Alcalinidad, NKT, NH_4^+, Pt de a cuerdo con el Standard Methods for the Analysis of Waters and Wastewaters (APHA, 1995). La determinación de los ácidos grasos volátiles (AGV) y la composición del biogás fueron determinados en un cromatógrafo de gases HP 6890.

RESULTADOS

La fase de arranque, al estar la biomasa ya estabilizada, se dio por finalizada el sexto día al no existir AGV en el líquido mezcla del reactor, el último AGV en desaparecer fue como era previsible el ácido propiónico. La puesta en marcha del reactor es muy importante y requiere trabajar inicialmente con velocidades de carga orgánica bajas y control constantemente de los parámetros de operación. A partir de ese momento se comenzó la operación en semi-continuo, con un tiempo hidráulico de retención de 20 días.

La forma de operar fue la siguiente, se comenzó la alimentación con un caudal diario igual al volumen útil del reactor dividido por el THR, en este caso 20L/ 20 días, lo que representa en este caso 1 L/día, del cual 950 ml fueron de FLT y 50 ml de disolución de suero previamente preparada en el laboratorio. Cada día, después de un período de agitación y en una sola vez, se retira del reactor un volumen igual al de afluente que se va a añadir Se seguía operando en esas condiciones hasta comprobar que la producción volumétrica de metano alcanzaba un valor casi constante, estos factores indican el momento en el cual se puede empezar a coger muestra para ese THR. Durante el tiempo de transición hasta alcanzar condiciones estables de operación se controlaba la producción diaria de biogás y en el efluente la alcalinidad volátil (AV), debida a los AGV y la alcalinidad parcial debida al bicarbonato (AB), determinando tres veces a la semana mediante cromatografía la concentración de AGV, para comprobar la estabilidad del proceso. Una vez alcanzada las condiciones de operación estacionarias para ese THR, se procedía a controlar todos los parámetros durante cinco días. Terminada la operación en ese THR, se pasaba a operar en el THR inmediatamente inferior de entre los definidos a priori, manteniendo el procedimiento indicado para el THR de 20 días. Se había programado seguir reduciendo el THR hasta que el porcentaje de eliminación de materia orgánica descendiese significativamente a la vez que la concentración de AGV en el efluente aumentase de forma notable. Estos valores indicarían la disminución de la producción específica de metano LCH_4 /g SV alimentado y del % CH_4, dando por finaliza la experimentación cuando la biomasa presente en el reactor no era capaz de procesar toda la materia orgánica que entraba en el reactor para el THR. En ese momento se daría por terminada la operación en semi-continuo del reactor CSTR tratando FLT y suero de quesería a 35ºC. La operación del reactor se llevó a cabo en cinco etapas, determinadas por los TRH de 20, 16,6, 13,9, 11,6 y 9,5 días respectivamente. La alimentación de FLT procede de recogida de estiércol en momentos diferentes por lo que sus características varían a lo largo del tiempo de operación

En la Figura 1 se presenta la variación a lo largo de todo el tiempo de operación de los valores de la DQO total de afluente y efluente, se pueden observar valores relativamente estables para el afluente y para el efluente una tendencia hacia valores crecientes. En la Figura 2 se presenta la evolución del % de eliminación de DQO total durante todo el periodo de operación, se puede observar como en los primeros 45 días el porcentaje de eliminación se mantuvo por encima del 50%, para esas condiciones la Bv afluentes estaba en torno a los 1,87 g DQO/L·d. Al aumentar la Bv a valores superiores a 2,56 g DQO/L·d el % de DQO eliminada disminuyó en el entorno del 45%, y para una Bv de 2,97 g DQO/L·d llegó a alcanzar valores inferiores a los anteriores, en torno al 39% de eliminación. La concentración de AGV en el efluente aumentó durante el último periodo de operación. En ese momento se dio por finalizada la experimentación.

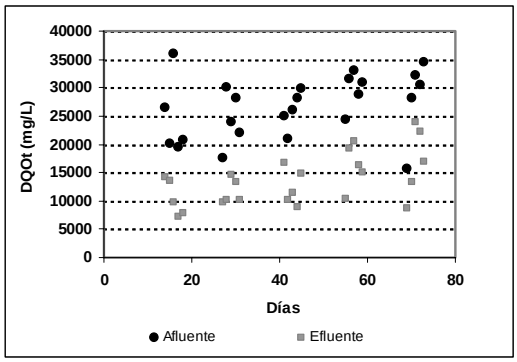


Figura 1. Evolución diaria valores DQO_{total} afluente y efluente.

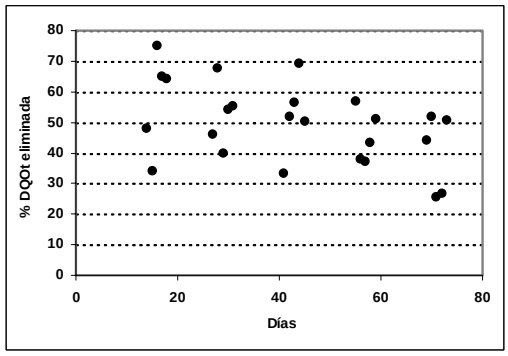


Figura 2. Evolución % DQO_{total} eliminado

En la Figura 3 se puede observar como la DQO_{acida} debida a los AGV presentes en el afluente durante todo el tiempo de operación osciló entre 3000 y 5000 mg/L, excepto para el día 27 que alcanzó 7300 mg/L. En el efluente su valor comenzó a ser despreciable a partir del día 17 y aumentó de nuevo a partir del día 41 cuando alcanza los 700 mg/L, es a partir del día 55 cuando alcanza un valor próximo a los 1100 mg/L, para en el THR de 9,5 días su aumento comenzó a ser más significativo, alcanzando valores superiores a los 1500 mg/L.

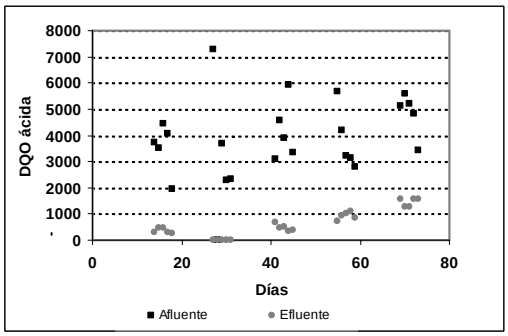


Figura 3. Evolución diaria valores $DQO_{ácida}$ afluente y efluente.

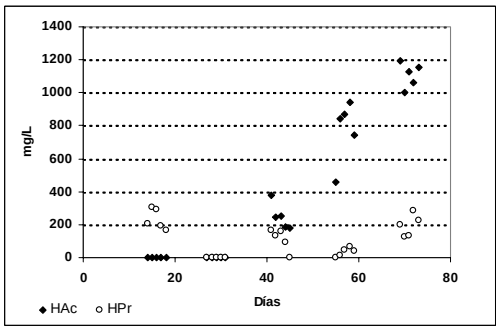


Figura 4. Evolución diaria AcH y PrH en el efluente

En la Figura 4 se puede observar como para el THR de 20 días el único AGV presente en el efluente fue el propiónico, lo que indicó que el periodo de arranque no había sido completado, porque el AGV último en desaparecer durante el arranque es el propiónico por ser el que tiene una constante de afinidad más grande. Para los siguientes periodos de operación la concentración de AGV en el efluente, como ya se ha indicado, fue aumentando al disminuir el THR, pero ahora el AGV mayoritario fue el

acético, seguido únicamente por el propiónico pero con una concentración mucho menor. Esto indicaba que la población de bacterias metanogénicas presentes en la biomasa no podía procesar más moléculas de acetato, sustrato precursor del metano dando por finalizada la experimentación.

En la Tabla 1 se puede observar como la disminución del THR desde 20 a 9,5 días, supuso un incremento en la velocidad de carga orgánica (Bv) desde 1,23 a 2,97 g DQO/L·d, mientras que la Bv eliminada aumentó desde 0,70 hasta 1,18 g DQO/L·d, Respecto al porcentaje de DQO eliminada, la disminución del THR supuso un descenso desde el 57,2% para el THR de 20 días hasta el 39,8 % para el de 9,5 días. Las producciones volumétricas de metano estuvieron comprendidas entre 0,276 y 0,464LCH_4/L·d para los THR mayor y menor, respectivamente.

Tabla 1. Valores medios de características afluente, efluente y parámetros de operación.

Afluente	**THR=20**	**THR=16.6**	**THR=13.9**	**THR=11.5**	**THR=9.5**
pH	7,38	6,87	7,67	7,58	7,71
DQO_T (mg(L)	24609	24349	26024	29706	28203
DQOs(mg/L)	14769	13797	15259	16813	16115
DQOf(mg/L)	11018	11461	11946	13433	12196
$DQO_{(AGV)}$ (mg/L)	3536	3115	4163	3802	4833
AB (mg/L)	17725	18173	19150	22155	22411
AV (mg/L)	2885	2443	3648	3454	3583
AB/AT	0,86	0,88	0,84	0,87	0,86
ST (g/Kg)	34,02	31,38	38,27	38,55	39,54
SV (g/Kg)	23,05	21,97	25,98	25,87	26,47
SF (g/Kg)	10,97	9,40	12,29	12,68	13,07
N-NH_4^+ (mg/L)	1031	937	1172	962	1260
N-NKT(mg/L)	2547	2394	2563	2751	2614
P_t (mg/Kg)	1626	1473	2154	1647	1876
Efluente	**THR=20**	**THR=16.6**	**THR=13.9**	**THR=11.5**	**THR=9.5**
pH	7,52	7,02	7,93	7,95	7,98
DQO_T (mg(L)	10538	11557	12436	16297	16992
DQOs(mg/L)	7125	7196	6103	9984	9727
DQOf(mg/L)	6136	6007	6230	6852	6645
$DQO_{(AGV)}$ (mg/L)	354	0	470	922	1452
AB (mg/L)	23044	22665	23777	26140	25954
AV (mg/L)	465	185	1054	1284	1556
AB/AT	0,98	0,99	0,96	0,95	0,94
ST (g/Kg)	26,12	25,08	29,44	33,28	35,88
SV (g/Kg)	15,42	14,25	17,64	18,21	20,14
SF (g/Kg)	10,71	10,83	11,80	15,07	15,75
N-NH_4^+(mg/L)	801	1018	954	1012	1342
N-NKT(mg/L)	2439	2361	2599	2605	2765
P_t (mg/Kg)	1363	1093	2023	1581	1814
	THR=20	**THR=16.6**	**THR=13.9**	**THR=11.5**	**THR=9.5**
Bv (g DQO/L·d)	1,23	1,48	1,87	2,56	2,97
Bv eli (g DQOeli/L·d)	0,70	0,78	0,98	1,16	1,18
% Dep.DQO_T	57,2	52,5	52,2	45,1	39,8
% Dep SV	33,1	35,2	32,1	29,6	23,9
LCH_4/g DQOeli	0,392	0,388	0,390	0,387	0,393
LCH_4/g SVeli	0,723	0,642	0,636	0,678	0,696
LCH_4/g DQO	0,224	0,204	0,204	0,175	0,156
LCH_4/g SV	0,239	0,226	0,204	0,201	0,166
LCH_4/(L·d)	0,276	0,301	0,381	0,447	0,464
V_{biogas}(L)	9,25	10,14	11,63	14,88	18,27
%CH_4	59,64	59,30	65,58	60,14	50,78

En la Figura 5 puede apreciarse como existe una relación lineal entre la Bv afluente y la eliminada siendo el coeficiente de correlación de 0,9483 lo que indica un buen ajuste. Para los primeros tres THR superiores a 11,6 días el porcentaje de DQO eliminada se mantuvo en valores superiores al 50%. Para el THR de 11,6 días el porcentaje de DQO eliminada comenzó a disminuir en torno al 46% pero fue para el THR de 9,5 días donde se produjo una mayor disminución llegando hasta un 40% de DQO eliminada, para los anteriores THR los porcentajes de eliminación fueron superiores.

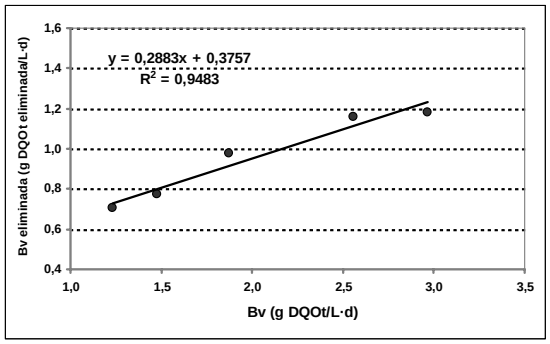


Figura 5. Valores medios de la Bv afluente vs Bv eliminada para todos los THR

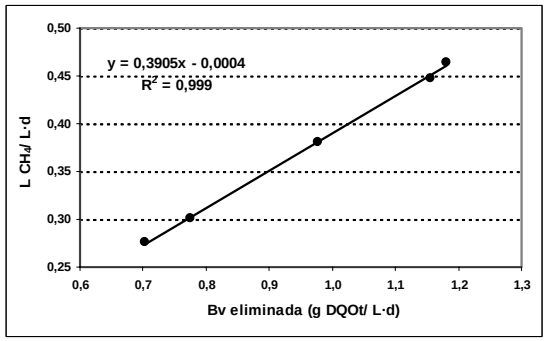


Figura 6. Valores medios de la Bv afluente vs producción volumétrica CH_4

En la Figura 6 se representa la evolución de los valores medios para los diferentes THR de la producción de metano expresada como velocidad de flujo volumétrica de metano, se puede observar como con el transcurso del tiempo de operación al ir disminuyendo el THR y aumentando la velocidad de carga orgánica fue aumentando la velocidad de flujo volumétrica de metano que indica los litros de metano producidos por litro de reactor y día, expresada como$LCH_4/L{\cdot}d$. El coeficiente de regresión fue muy bueno, próximo a la unidad. Para el THR de 9,5 días, se alcanzaron los $0{,}464LCH_4/L{\cdot}d$.

En la Figura 7 se presentan los valores diarios en la productividad específica de CH_4 por gramo de DQO afluente y por gramo de DQO eliminada. Respecto a losLCH_4 por g DQO afluente inicialmente los valores diarios estuvieron entorno a $0{,}224LCH_4$ / g DQO, posteriormente al aumentar la velocidad de carga orgánica y disminuir el porcentaje de DQO eliminado estos valores permanecieron en torno a $0{,}204LCH_4$ / g DQO para los THR 16,6 y 13,9, disminuyendo hasta el entorno de $0{,}156LCH_4$ / g DQO en el último THR.

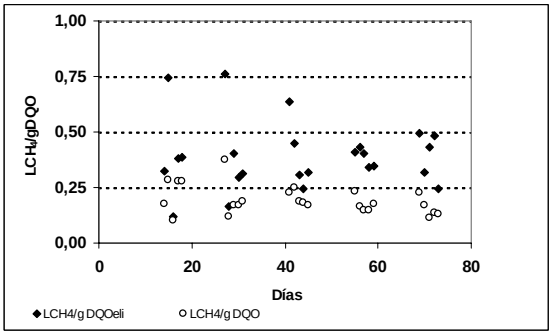


Figura 7. Evolución diaria de la producción especifica de $CH_4/g{\cdot}DQO$

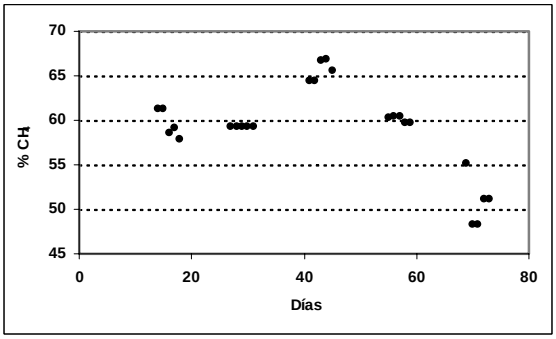


Figura 8. Evolución diaria % CH_4 en el biogás.

Para la producción específicaLCH_4 / g DQO eliminado los valores diarios se mantuvieron dentro de un mismo intervalo ya que este parámetro contempla el porcentaje de DQO eliminada. Los valores oscilaron en torno al valor teórico a Tª ambiente (20ºC) y presión de 1 atmósfera en gasómetro húmedo

de 0,390 LCH_4 / g DQO eliminada. En la Figura 8 se presenta la evolución del porcentaje de CH_4 en el biogás. El porcentaje de CH_4 en el biogás estuvo entre el 66 y 51 %, disminuyendo para los últimos THR de 11,6 y 9,5 días.

CONCLUSIONES

El reactor CSTR ha operado de forma estable para todos los THR. Los porcentajes de materia orgánica eliminada estuvieron de acuerdo con la biodegradabilidad de la mezcla de FLT del estiércol de vacuno y suero de quesería. Para el THR de 11,6 días los % de DQO_T y $DQ_{sobrenadante}$ eliminadas comenzaron a disminuir, alcanzando para el THR de 9,5 días valores mínimos de 39,8 y 39,6%, respectivamente. Por este motivo para el THR de 9,5 días se dio por terminada la experimentación.

La producción media de metano en todos los THR estuvo en un valor próximo a los 0,385LCH_4/g DQO eliminada que es el valor teórico para el metano medio a 20ºC y presión atmosférica en gasómetro húmedo. La experimentación llevada a cabo ha permitido concluir que el THR no deberá ser inferior a 13,9 días, para evitar el descenso excesivo en el % de DQO eliminada y una concentración elevada de AGV en el efluente. Para conseguir mayor producción volumétrica de metano será necesario operar con relación SQ/FLT superiores al valor 5/95 empleado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria por la financiación de este trabajo de investigación**.**

REFERENCIAS

APHA, AWWA, WEF (ed.). (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. 19th ed. Washington DC, USA.

Comino, E.; Rosso, M.; Riggio, V. (2009). Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix. *Bioresource Technology***,** 100: 5072–5078.

Lo, K.V.; Liao, P.H.; Chiu, C. (1998). Mesophilic anaerobic digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass*, *15(1)*: 45-53.

Digestión anaerobia en condiciones mesofílicas de la fracción líquida de estiércol tamizado de vacuno en un reactor CSTR

N. Muñoz[1], B. Gómez[1], C. Rico[2], J.L. Rico[1], I. Tejero[2]

[1] Dpto. Ingeniería Química y Q. Inorgánica. Universidad de Cantabria. Avda de los Castrsos s/n. 39005. Santander..
[2] Dpto. Ciencias y Técnicas del Agua y Medio Ambiente. Universidad de Cantabria. Avda de los Castrsos s/n. 39005. Santander..

[*] Autor de contacto: ricoj@unican.es

Resumen
La fracción líquida tamizada (FLT) de estiércol de vacuno lechero en un tamiz "screw press" fue digerida anaeróbicamente en un reactor CSTR de 20 litros de volumen útil en el rango mesófilo (35ºC). Se operó con cuatro tiempos hidráulicos de retención (THR) de 20, 15, 12 y 10 días. El porcentaje de DQO total eliminada osciló entre el 41 y 43%, mientras que el porcentaje de SV eliminado estuvo comprendido entre el 28 y el 34%. La producción volumétrica máxima de metano alcanzada fue 0,970 L CH_4/L·d y la productividad específica estuvo comprendida entre 0,370 y 0,389 L CH_4/g DQO eliminado. Para evaluar el potencial metanogénico remanente de la FLT digerida en el reactor CSTR, muestras de efluente de cada uno de los THR se almacenaron en reactores de 4 litros a 35ºC, después de aproximadamente 60 días ceso la producción de biogás. La producción remanente de metano aumentó al aumentar la carga orgánica de la FLT tratada y al disminuir el THR obteniendo un valor máximo de 2,76 L CH_4/L FLT tratado, para el THR de 10 días

Palabras clave
CSTR; Digestión anaerobia; Estiércol de vacuno; Metano; Separación sólido-liquido.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente el estiércol producido en las explotaciones ganaderas se ha aprovechado aplicándolo directamente sobre el terreno como abono. La actual problemática asociada a la gestión de estos residuos orgánicos se debe, básicamente, al que en las explotaciones intensivas ha aumentado el número de cabezas de ganado sin que aumentase su superficie agraria. De esta forma, debido a la separación de las actividades agrícolas y ganaderas, muchas explotaciones ganaderas no disponen de terreno suficiente donde deponer los residuos generados. El estiércol de ganado vacuno es el mayor residuo de origen agrario en Cantabria, generándose 5.000.000 Toneladas/año, lo que supone anualmente unas 440.000 Tm de materia orgánica, 22.000 Tm de NKT, 8.800 Tm de P_2O_5 y 26.800 Tm de K_2O.

La aplicación de estos residuos por exceso, por encima de las necesidades de las plantas, acarrea una peligrosidad por su potencial de eutrofización para las aguas subterráneas y superficiales. Entre los nutrientes destaca el nitrógeno, cuya acumulación excesiva ha motivado que exista una legislación específica sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias (Real Decreto 261/1996).

El tratamiento convencional aplicado a los residuos de ganado vacuno para su estabilización ha sido el proceso de digestión anaerobio, el cual permite la obtención de biogás, una fuente de energía renovable, mientras los nutrientes permanecen en el estiércol digerido, excepto el amoniaco

volatilizado. La producción de metano del estiércol de vacuno fueron estimados en 0,131 L CH_4 g^{-1} SV (Hill, 1984); 0.148 L CH_4 g^{-1} SV (Moller *et al*., 2004). La productividad metanogénica fue determinada, 0.24 y 0.17 L CH_4 g^{-1} SV para ganado lechero y no lechero, respectivamente (Safley *et al.*, 1992). En la digestión anaerobia de FLT de estiércol de ganado para un THR de 6 días se alcanzaron valores de producción volumétrica máxima de metano de 0,63LCH_4 (L día)$^{-1}$ (Hawkes *et al*., 1984) y de 0,50LCH_4 (L día)$^{-1}$ (Lo *et al.*, 1983).

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el comportamiento en el arranque y operación en un reactor anaerobio tipo CSTR a escala laboratorio tratando FLT de estiércol de vacuno obtenida en un tamiz tipo *Screw press*. También se estudió la producción remanente de metano de los efluentes obtenidos para los diferentes THR.

MATERIALES Y MÉTODOS

El reactor CSTR con un volumen útil de 20 litros, tiene un sistema de calefacción por recirculación de agua caliente, procedente de un baño termostatizado, a través de un serpentín situado en su interior. La mezcla del contenido del reactor se conseguía mediante un agitador de paletas movido por un motor, que actuó mediante temporización de 15 minutos. El reactor operó en semicontinuo, una vez al día se extraía el efluente por la parte media del reactor y a continuación la alimentación se introducía por la parte superior. El biogás producido fue recogido en un gasómetro húmedo de 25 litros.

En la siembra del reactor se emplearon 20 litros de FLT procedente del tamiz screw-press de una granja en Loredo (Cantabria). La FLT utilizada provenía de la misma granja. Las Técnicas Analíticas empleadas fueron ST, SV, DQO, Alcalinidad, NKT, NH_4^+, Pt de acuerdo con el Standard Methods for the Analysis of Waters and Wastewaters (APHA, 1995). La composición de los ácidos grasos volátiles (AGV) y del biogás fueron determinados en un cromatógrafo de gases HP 6890.

RESULTADOS

Fase de arranque del CSTR

El objetivo de esta fase es eliminar toda la DQO no refractaria presente en el volumen añadido de modo que crezca la población metanogénicas y toda la materia orgánica biodegradable sea degradada, no produciéndose acumulación de AGV en el reactor y logrando un arranque adecuado del reactor CSTR. Además cuando posteriormente se opere en continuo, el biogás producido corresponderá íntegramente a la alimentación introducida y no al inóculo inicial. Se llenó el reactor con 20 litros de FLT controlándose la temperatura de operación, la producción de biogás y la concentración de AGV en el reactor.

Como se observa en la Figura 1 inicialmente aumentan las concentraciones de los ácidos acético (HAc) y propiónico (HPr). El primero de forma más rápida que el segundo, pero el ácido acético comienza a degradarse mucho más rápidamente de acuerdo con la cinética de estos procesos. Sólo a partir de los 40 días comienza a disminuir la relación HPr/HAc; a partir del día 53 la concentración de HPr fue inferior a 10 mg/L y se consideró finalizada la etapa de arranque. El ácido butírico apenas varió su concentración en los primeros días y el descenso en su concentración coincidió con el del HAc, para a partir del día 28 ser su concentración prácticamente nula.

En ese periodo de arranque, según la Figura 2, es a partir el día 20 cuando comienza el proceso de metanización que coincide con el momento en que comienza la degradación del HAc (Figura 1). El porcentaje de metano en el biogás se mantuvo al final del proceso de arranque entre el 70 y el 75 %.

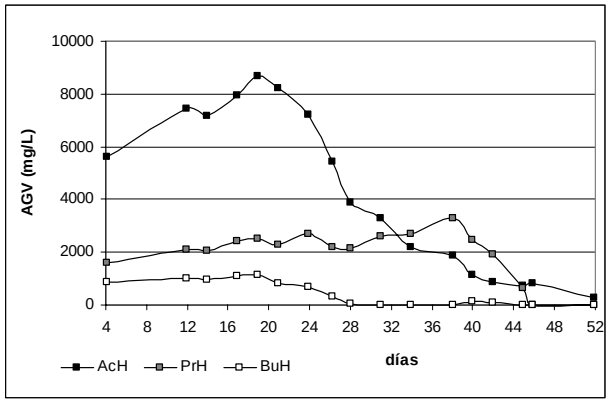


Figura 1: Variación de los AGV durante la fase de arranque

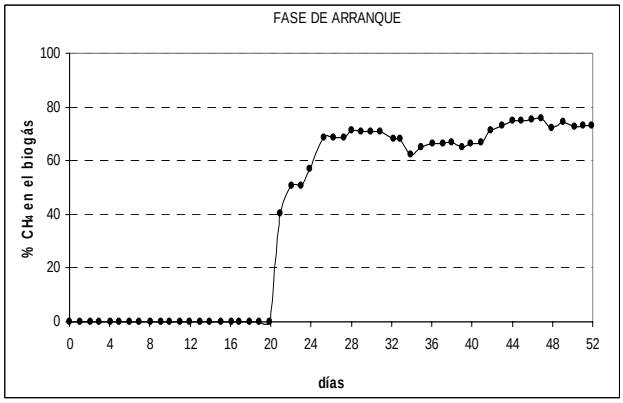


Figura 2. Porcentaje de metano en el biogás

Operación con el reactor

La operación del reactor se llevó a cabo en cuatro etapas, determinadas por los THR de 20, 15, 12 y 10 días respectivamente. Cada día, después de una agitación previa y en una sola vez, se retira del reactor un volumen igual al de afluente que se va a añadir. En cada una de las etapas se considera estabilizado el reactor cuando se alcanzan condiciones estacionarias sin que se produzca acumulación de AGV. A partir de ese momento se opera durante 3 semanas con el tiempo de residencia fijado y se analiza la composición del afluente, del efluente y del biogás. Los valores medios de algunos parámetros se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores medios de algunos parámetros en la operación en el CSTR.

THR (días)	**20**	**15**	**12**	**10**
Afluente				
pH	6,9	6,9	6,7	6,6
DQO_T	51612	47078	52682	60857
DQOsob	28364	26661	25833	35554
DQO(acida)	9678	10411	11875	17491
$N\text{-}NH_4^+$	2894	1330	1632	2418
N-NKT	4230	3786	3392	5909
Efluente				
pH	7,7	7,8	7,6	7,5
DQOT	30371	26648	31005	35163
DQOsob	14673	13006	14042	15573
DQO(ácida)	49	601	507	2165
$N\text{-}NH_4^+$	2765	1832	1724	2514
N-NKT	3797	3825	3275	5684
Operación				
Bv (g DQO/L·d)t	2,6	3,2	4,4	6,1
% Dep.DQOt	41,2	43,4	41,2	42,2
% Depur.DQO_{sob}	47,8	51,2	45,7	56,2
% Dep SV	34,4	31,3	33,2	28,6
LCH_4/g DQOeli	0,378	0,389	0,370	0,381
LCH_4/g SVeli	0,695	0,769	0,778	0,890
LCH_4/(L·d)	0,397	0,529	0,664	0,970

Al final de la primera etapa (THR = 20 días) la presencia de AGV en el reactor es prácticamente nula, por lo que se comienza la segunda etapa (THR = 15 días) sólo dos días después de finalizada la primera; sin embargo, la tercera etapa, (THR = 12 días) comienza 9 días después de finalizada la segunda, y la última etapa (THR = 10 días) comienza 26 días después de haber finalizado la tercera. En estos periodos de tiempo sin alimentación, se controla el reactor hasta que de nuevo es nula la presencia de AGV; se considera así que cada una de las etapas ocurre con condiciones de estabilidad inicial.

La alimentación procede de recogida de estiércol en momentos diferentes por lo que sus características varían a lo largo de los 97 días de operación. Las mayores desviaciones entre un afluente y otro corresponde a los diferentes valores absolutos de DQO y del Nitrógeno amoniacal. Sin embargo las características de la alimentación no cambia porque se mantienen prácticamente constantes los valores relativos DQOác/DQOsob., DQO sob/DQO total, etc. (Figura 3) lo que significa que el tipo de tratamiento que se puede dar es el mismo y únicamente variarán las condiciones de operación, esencialmente THR si se toma como objetivo el obtener unos determinados porcentajes de reducción en DQO.

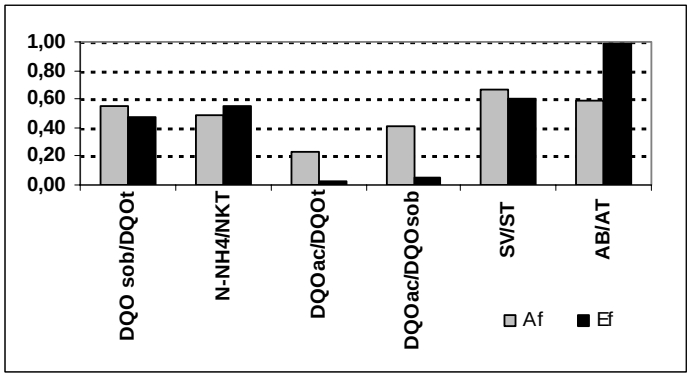


Figura 3. Valores medios relativos de algunos parámetros en el afluente y en afluente del CSTR

La relación AB/AT es relativamente baja en el afluente debido a la presencia de AGV; como el valor de AB es relativamente alto el reactor no presenta problemas de inhibición debidos a la disminución del pH por acumulación de AGV en el caso de sobrecargas.

Se observa en la Figura 3, relativa a valores medios, que sólo se elimina una parte de la DQO sobrenadante. Por tanto sería necesario operar con un mayor THR. En el efluente la relación entre el Nitrógeno amoniacal y el NKT aumenta. Es un resultado coherente puesto que se lleva a cabo un proceso de hidrólisis en que se libera parte del nitrógeno orgánico y el consumo de nitrógeno amoniacal sólo ocurre en procesos de asimilación. En la Tabla 1 se citan los valores medios de algunos parámetros del afluente y del efluente en el CSTR.

La relación entre la DQO ácida y la DQO total se reduce significativamente en el efluente; más significativa es la reducción de la relación DQO acida / DQO sobrenadante porque la primera es parte de la segunda. En todo caso, si se analizan los datos por etapas el pequeño valor que aparece en la figura resulta que esa relación llega hasta el 14 % cuando el THR es de 10 días lo que significa que con ese tiempo de residencia el sistema no es capaz de eliminar la DQO acida afluente y la originada en los procesos hidrolítico y acidogénico en el reactor CSTR. Se puede observar también que por término medio, la hidrólisis de los sólidos es muy escasa con esos valores de THR, y que la alcalinidad al bicarbonato aumenta sustancialmente en el efluente debido a la eliminación del los AGV iniciales

durante el proceso de metanización. Los efluentes del CSTR presentan un potencial metanogénico importante. El valor de este potencial se ha determinado almacenando los efluentes recogidos en los tres últimos días de cada etapa en reactores anaerobios a 35ºC. En la Figura 4 se observa de modo gráfico que el sistema ha funcionado de modo estable pero que el porcentaje medio de eliminación en cada una de las etapas tanto de DQO total, como de sobrenadante, como de SV alcanza valores inferiores al 50% que están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía.

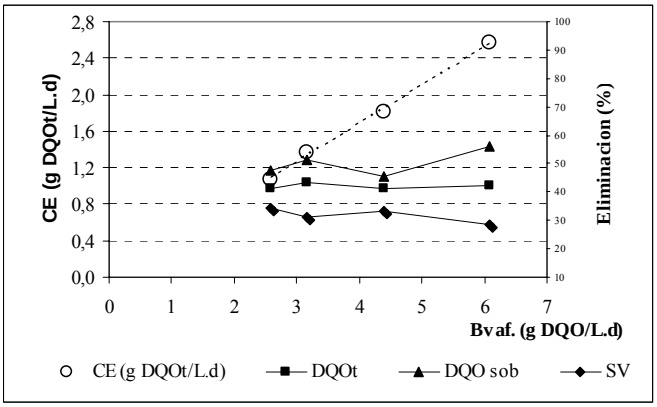


Figura 4. Capacidad de eliminación (CE) y Porcentajes medios de eliminación en el CSTR

De los datos de la Tabla 1 se puede deducir que las relaciones DQOagv/DQO_T y DQOagv/DQOsob se reducen en el efluente; de forma más significativa la segunda. Para el THR de 12 días los porcentajes de eliminación de DQO y SV fueron el 45,7 y 33,2 %, respectivamente**.** La productividad específica y la volumétrica de metano para el THR de 12 días fueron 0,370 LCH_4/g DQO eliminado y 0,664LCH_4/L·d, respectivamente. Para el THR de 10 días la carga orgánica de la FLT afluente fue mayor y en el efluente la DQOagv creció hasta 2165 g DQOagv/L en, un valor cuatro veces superior al del THR de 12 días, lo que significa que el sistema no era capaz de eliminar la DQOagv debida a los AGV afluente y la originada en los procesos hidrolítico y acidogénico en el reactor CSTR

En la Figura 5 se puede ver que la producción volumétrica de metano, para el THR de 10 días, fue superior a las referenciadas en la bibliografía. Los valores obtenidos para la producción específica de metano estuvieron en el rango del valor teórico de 0,385 CH_4/g DQOeli cuando el volumen de biogás producido se mide a 20ºC, 1 atmósfera de presión en un gasómetro húmedo.

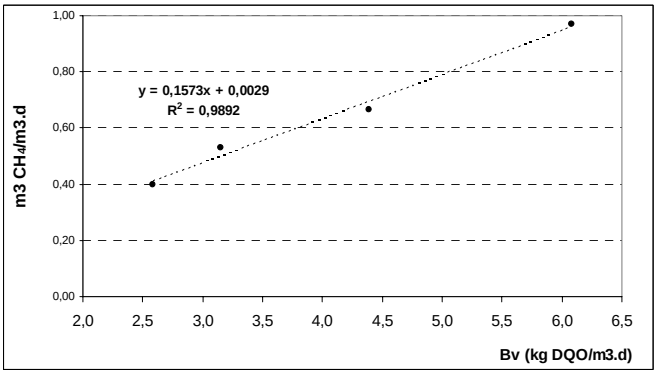


Figura 5.- Producción volumétrica de CH_4 vs Bv para los cuatro THR de operación

Potencial metanogénico de los efluentes del CSTR

Para determinar la producción de metano remanente en el efluente del reactor CSTR se almacenaron por duplicado a 35ºC en reactores de cuatro litros durante 60 días muestras de cada uno de los cuatro THR. Se denominará THR20, THR15, THR12 y THR10 la producción metanogénicas remanente de los efluentes para los THR respectivos.

Como se observa en la Figura 6 la productividad específica sólo es diferente en los primeros días del proceso debido a la DQOagv remanente en cada una de las muestras. Los volúmenes de metano acumulados a los 60 días de almacenamiento fueron: 1,77, 1,61, 1.62 y 2,76 L/kg muestra para los efluentes de los THR de 20, 15, 12 y 10 días, respectivamente. El último valor, para el THR de 10 días, fue sensiblemente superior al resto de los obtenidos y supuso un 28,5 % del producido en el reactor CSTR cuyo valor para fue 9,70 L CH_4/kg.. Del análisis de los resultados obtenidos se deduce que el volumen de metano producido es superior al que se produciría debido a la DQO_{AGV} inicialmente presente. Por tanto puede concluirse que se ha eliminado DQO que inicialmente no estaba en forma de AGV.

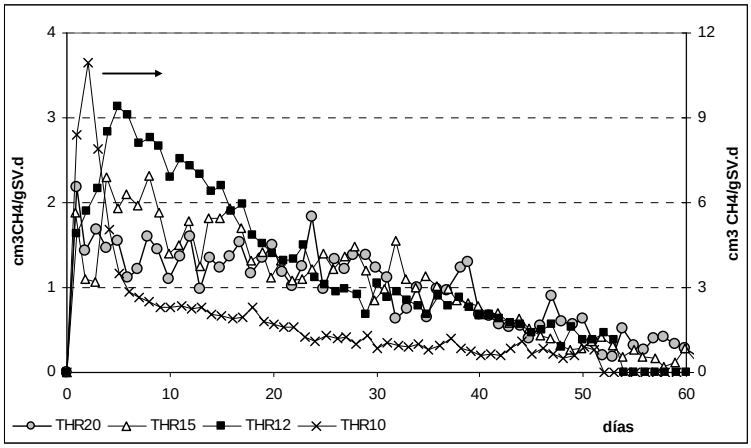


Figura 6. Productividad específica media de metano en cada uno de los reactores

CONCLUSIONES

La digestión anaerobia de la FLT del estiércol de vacuno lechero en un reactor CSTR a 35ºC presentó condiciones de operación estable; operando con un THR de 12 días los porcentajes de eliminación de DQO y SV fueron el 45,7 y 33,2 %, respectivamente. La productividad metanogénicas para estas condiciones fueron 0,370 L CH_4/g DQO eliminado y 0,664 L CH_4/L·d. La acumulación de AGV en el efluente aumento con la carga orgánica del afluente y al disminuir el THR, siendo 2165 g DQO_{AGV}/L en el efluente para THR de 10 días. La productividad remanente en el efluente del CSTR aumento al disminuir el THR y tuvo un valor máximo 2,76 L CH_4/kg, un 28.5 % de la producida en el reactor 9,70 L CH_4/kg.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria por la financiación de este trabajo de investigación**.**

REFERENCIAS

APHA (1995). Standard methods for the examination of water and wastewater, nineteenth ed. American Public Health Assoc., American Water Works Assoc. and Water Environment Federation, Washington, DC.

Hawkes, F., Rosser, B., Hawkes, D y Statham, M. (1984). Mesophilic anaerobic digestion of cattle slurry after passage through a mechanical separator: factors affecting gas yield. *Agricultural Wastes*, 10: 241-256.

Hill, D.T. (1984). Methane productivity of the major animal waste types. *Transactions of ASAE*; 27(2): 530-534.

Lo, K. V., Bulley NR, Liao P H. (1983). Whitehead AJ. The effect of solids-separation pretreatment on biogas production from dairy manure. *Agricultural Waste*, 8: 155-165.

Moller, H.B., Sommer, S.G. and Ahring, B.K. (2004). Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenegy*, 26: 485-495.

Safley, L. M., Casada, E.,Woodbury, J.W. & Roos, K.F. Global methane emissions from livestock and poultry manure EPA, February 1992.

Caracterización respirométrica de la conversión de ácidos grasos volátiles en sistemas de fangos activados

A* Magrí, Z. Južnič-Zonta, A. Blancafort,

GIRO Centro Tecnológico. Rambla Pompeu Fabra 1. 08100 Mollet del Vallès. Barcelona.

*Autor de contacto: albert.magri@giroct.irta.cat

Resumen
Los ácidos grasos volátiles de cadena corta (AGVs) son una fuente de carbono orgánico fácilmente biodegradable habitual en corrientes residuales tales como fracciones líquidas de purines, ciertos efluentes anaerobios, etc. Su disponibilidad en sistemas de fangos activados puede favorecer el mecanismo de almacenamiento orgánico intracelular en forma de polihidroxialcanoatos (PHAs). El modelo de fangos activados ASM3 considera el mecanismo de almacenamiento previo a la degradación del sustrato orgánico, quedando todos los compuestos solubles fácilmente biodegradables englobados en una misma componente (S_S). En este trabajo, el uso de técnicas respirométricas ha permitido evidenciar que las cinéticas de bioconversión de los AGVs en sistemas de fangos activados son distintas. Para los ácidos más habituales, se presenta también una estimación de los parámetros característicos del modelo matemático propuesto por Sin *et al.* (2005) y que consiste en una revisión del ASM3 considerando acumulación y conversión simultáneas bajo disponibilidad de sustrato. Establecer a los AGVs como componentes individuales de modelos tipo ASM, diferenciando consecuentemente entre cinéticas de conversión, ayudaría a mejorar las predicciones sobre el tratamiento de influentes ricos en AGVs. En contrapartida, dicha consideración conllevará la construcción de un modelo más complejo, con un juego de parámetros a calibrar mayor.

Palabras clave
Aerobio/anóxico; Modelo de fangos activados nº3 (ASM3); Polihidroxialcanoatos (PHAs); Simulación numérica; Velocidad de consumo de oxígeno (OUR).

INTRODUCCIÓN

En los sistemas de fangos activados, el almacenamiento intracelular de materiales orgánicos como reservorio de carbono y energía por parte de los microorganismos juega un papel importante, especialmente en aquellos sistemas focalizados en la reducción biológica de nutrientes (van Loosdrecht *et al.*, 1997). Un régimen de funcionamiento cambiante debido a: (1) condiciones de aireación intermitente, (2) la alternancia de etapas de hambruna y saciedad, o bien, (3) la falta de disponibilidad de algún nutriente esencial, promueve el mecanismo de almacenamiento de biopolímeros. En este sentido, aquellos microorganismos capaces de almacenar rápidamente substratos extracelulares para luego consumirlos paulatinamente tienen una ventaja competitiva importante respecto a otros microorganismos sin esta capacidad. El mecanismo de almacenamiento orgánico ha sido identificado durante el tratamiento de corrientes residuales de diferentes orígenes, implicando la síntesis de polímeros intracelulares tales como determinados compuestos pertenecientes a la familia de los polihidroxialcanoatos (PHAs), y caracterizado bajo condiciones anaerobias, anóxicas y aerobias (Pereira *et al.*, 1996; Beun *et al.*, 2000a; 2000b). La intensidad de este fenómeno tendrá una influencia directa en la producción de fangos del sistema, aunque, convenientemente explotado ha sido incluso propuesto como alternativa biotecnológica para la producción de bioplásticos (Salehizadeh y van Loosdrecht, 2004; Philip *et al.*, 2007).

Diferentes versiones de modelos ASM (*Activated Sludge Model*) han sido planteadas hasta la fecha por la IWA (*International Water Association*) para simular el tratamiento de aguas residuales en sistemas

de fangos activados. La aplicación de este tipo de modelos en ingeniería permite realizar estimaciones sobre consumos de oxígeno, producción de fangos, o bien, caracterizar cinéticas específicas de procesos tales como la nitrificación y la desnitrificación. Concretamente, el modelo ASM3 (Gujer *et al.*, 1999) permite simular procesos aerobios y anóxicos considerando el mecanismo de almacenamiento de sustratos orgánicos previo al de degradación. Varias modificaciones han sido también propuestas para mejorar la versión inicial de este modelo, como por ejemplo: considerar que el crecimiento heterotrófico y almacenamiento intracelular ocurren simultáneamente durante los períodos de abundancia de substrato (Sin *et al.*, 2005), diferenciar entre acetato y el resto de sustratos orgánicos fácilmente biodegradables (Carucci *et al.*, 2001), o bien, extender las cinéticas de la nitrificación y la desnitrificación a dos etapas, considerando al nitrito como intermediario de ambas reacciones (Iacopozzi *et al.*, 2003). Protocolos de calibración para modelos basados en el ASM3 pueden localizarse en la bibliografía, requiriendo frecuentemente la realización de ensayos respirométricos (Avcioğlu *et al.*, 2003).

Los ácidos grasos volátiles (AGVs; acetato, propionato, butirato, valerato) son una fuente de carbono orgánico fácilmente biodegradable habitual en corrientes residuales líquidas (Tabla 1). El acetato ha sido propuesto frecuentemente como precursor del almacenamiento intracelular en sistemas de fangos activados, concretamente en forma de poli-β-hidroxibutirato (PHB). Estudios específicos focalizados en la caracterización del almacenamiento de otros AGVs son más escasos (Salehizadeh y van Loosdrecht, 2004; Lemos *et al.*, 2006). En este sentido, diferentes patrones de utilización han sido cinéticamente evidenciados según el AGV degradado (Eilersen *et al.*, 1994; 1995).

Tabla 1. Ejemplos de contenidos en AGVs (g DQO L^{-1}). [A] Fangos primarios fermentados; [B] Aguas residuales vitivinícolas; [C] Aguas residuales de la industria quesera; [D] Sobrenadante de un efluente anaerobio procedente de aguas residuales ricas en almidón; [E] Fracción líquida de purines de cerdo.

Origen	**[A]**	**[B]**	**[C]**	**[D]**	**[E]**
Acetato	1,15	0,88	0,71	0,42	4,09
Propionato	1,07	0,32	0,07	0,18	1,30
Butirato	0,35	0,64	0,08	0,26	0,53
Valerato	0,35	0,36	0,00	0,06	0,52
DQO_{AGV}/DQO_S	0,85	~0,60	-	0,82	0,80
Referencia	Ubay-Cokgor *et al.* (2005)	Bories *et al.* (2007)	Janczukowicz *et al.* (2007)	Elefsiniotis *et al.* (2004)	Magrí y Flotats (2008)

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

El objetivo de este trabajo es caracterizar la conversión de los AGVs en sistemas de fangos activados mediante el uso de técnicas respirométricas y de modelización. Será de aplicación la revisión del modelo ASM3 propuesta por Sin *et al*. (2005), y que considera simultaneidad para los procesos de almacenamiento y crecimiento heterotrófico bajo disponibilidad de sustrato. Se realizará una estimación preliminar de parámetros característicos del modelo en condiciones aerobias según sea el AGV convertido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Respirómetro LFS

Para los ensayos aerobios se utilizó un respirómetro tipo LFS (Spanjers *et al.*, 1998) de una sola cámara (2,5 L) preparado para medir la velocidad de consumo de oxígeno (OUR: *oxygen uptake rate*) en fase líquida de forma continua según muestra la ecuación 1,

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_L a \cdot \left(S^*_{O_2} - S_{O_2}\right) - OUR_{end} - OUR_{ex} \quad \textbf{(1)}$$

donde: K_La es el coeficiente de transferencia líquido-gas para el oxígeno disuelto (OD), S_{O2}^* es el nivel de saturación para el OD, S_{O2} equivale a OD, OUR_{end} representa la OUR endógena y OUR_{ex} la OUR exógena. El aire era suministrado a través de un caudalímetro másico El-Flow (Bronkhorst, Países Bajos) y difusor poroso. La concentración de OD era medida con un equipo Inolab 740 y sonda CellOx 325 (WTW, Alemania). Para esta sonda se implementó una corrección del tiempo de respuesta según Guisasola *et al.* (2005). La adquisición de datos, monitorización y control se realizó mediante un PC con tarjeta NuDAQ PCI-9111HR (Adlink, Taiwan) y un programa desarrollado en base a LabView (NI, EEUU). La temperatura se fijó en 20 ±0,5ºC (Baño 9506, PolyScience, EEUU) y el pH en 8,00 ±0,10 (pH-metro GLP 22, sonda 52_03, Crison Instruments, España).

Sustratos sintéticos e inóculo

Los sustratos sintéticos utilizados consistieron en soluciones de acetato, propionato, n-butirato y n-valerato con una DQO de 10 g O_2 L^{-1}. Se utilizó sulfato amónico y ácido fosfórico para garantizar la disponibilidad de nutrientes (0,10 g N g^{-1} DQO y 0,05 g P g^{-1} DQO). El pH se ajustó a 8,00 ±0,10 con NaOH. Los fangos fueron obtenidos de un reactor SBR que operaba en el laboratorio bajo alimentación discontinua y aireación intermitente. La composición del alimento era de 9,81 g DQO_{AGV} L^{-1} (25% acetato, 9% propionato, 52% butirato y 14% valerato), 20,5 g DQO_T L^{-1} y 1,01 g N_T L^{-1}. La carga másica aplicada era equivalente a unos 12 g DQO_{AGV} g^{-1} DQO-X_H. Previamente a una respirometría, los fangos eran mantenidos en condiciones endógenas durante al menos 12 h.

Métodos experimentales y analíticos

Los ensayos respirométricos consistieron en la adición de un, dos o hasta cuatro pulsos de sustrato a unos fangos activados bajo una relación sustrato/biomasa ($S_{S,0}/X_{H,0}$) de 0,2-0,4 g DQO g^{-1} DQO. En determinados casos, periódicamente se extrajeron muestras para analizar el contenido en PHAs de los fangos. Antes de la adición principal, y para mejorar la respuesta respirométrica, la biomasa era aclimatada al sustrato mediante una serie de pequeños pulsos. La nitrificación fue inhibida mediante aliltiourea (10 mg ATU L^{-1}). AGVs y PHAs fueron medidos por cromatografía de gases, mediante un equipo FID CP-3800 GC (Varian Inc., EEUU) y columna capilar TRB-FFAP. Las formas totales de DQO y N fueron medidas de acuerdo con el *Standard Methods* (APHA *et al.*, 2005).

Modelo matemático y estimación de parámetros

Se utilizó una versión revisada del modelo ASM3 propuesta por Sin *et al.* (2005). Se consideró que las concentraciones de OD, bicarbonato y amonio eran suficientemente elevadas como para no afectar las cinéticas de proceso. La ecuación 2 muestra la expresión para la simulación de la velocidad de consumo de oxígeno. La implementación del modelo se realizó utilizando Matlab (The Mathworks, USA) como lenguaje de programación.

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = -OUR = -\left(\frac{1}{Y_{STO}} - 1\right) \cdot \left(1 - e^{t/\tau}\right) \cdot k_{STO} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H - \left(\frac{1}{Y_H} - 1\right) \cdot \left(1 - e^{t/\tau}\right) \cdot \mu_H \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$$
$$- \left(\frac{1}{Y_{H_{STO}}} - 1\right) \cdot \mu_H^{STO} \cdot \frac{K_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{\left(X_{STO}/X_H\right)^2}{K_2 + K_1 \cdot \left(X_{STO}/X_H\right)} \cdot X_H - \left(1 - f_{XI}\right) \cdot b_H \cdot X_H - b_{sto} \cdot X_{STO} \quad \textbf{(2)}$$

A continuación se define la nomenclatura utilizada:
- *Variables de estado.* S_S: sustrato fácilmente biodegradable, X_H: biomasa heterotrófica, X_{STO}: polímero intracelular almacenado.
- *Bioprocesos. BP1 almacenamiento intracelular de* X_{STO}*.* Y_{STO}: rendimiento de almacenamiento, $(1-e^{t/\tau})$: modelo empírico de primer orden, t: tiempo, τ: constante de tiempo, k_{STO}: constante de velocidad de almacenamiento, K_S: constante de afinidad para S_S. *BP2 crecimiento de* X_H *sobre* S_s*.* Y_H: rendimiento de crecimiento, μ_H: velocidad máxima de crecimiento. *BP3 crecimiento de* X_H *sobre* X_{STO}*.* $Y_{H,STO}$: rendimiento de crecimiento, $\mu_{H,STO}$: velocidad máxima de crecimiento, K_2: constante de afinidad para X_{STO}/X_H, K_1: constante de regulación para X_{STO}/X_H. *BP4 respiración endógena de* X_H*.* f_{XI}: producción de DQO inerte por respiración endógena, b_H: constante de muerte. *BP5 respiración endógena de* X_{STO}. b_{STO}: constante de respiración endógena para X_{STO}.

Para la estimación de parámetros se aplicaron técnicas de optimización metaheurística global tipo *scatter-search* por medio de una aplicación libre en lenguaje Matlab (Rodriguez-Fernandez *et al.*, 2006). De acuerdo con Sin *et al.* (2005), los coeficientes de conversión del sustrato (Y_{STO}, Y_H y $Y_{H,STO}$) están correlacionados a través de la eficiencia de la fosforilación oxidativa (δ). Este hecho facilita la etapa de calibración, haciendo necesaria la estimación de un único parámetro en lugar de tres coeficientes de conversión. Para garantizar la identificabilidad práctica de aquellos parámetros del modelo más significativos (τ, k_{STO}, K_S y δ), de Sin *et al.* (2005) se adoptaron los valores para μ_H y $\mu_{H,STO}$ (0,97 d^{-1}), K_1 (0,0012 g DQO-X_{STO} g^{-1} DQO-X_H) y K_2 (0,102 (g DQO-X_{STO} g^{-1} DQO-X_H)^2). La velocidad máxima de consumo de sustrato (q_{max}) y la fracción de sustrato almacenado (f_{STO}) se calcularon a partir de las ecuaciones 3-4. $X_{H,0}$ fue estimada una vez fijados b_H (0,2 d^{-1}) y f_{XI} (0,2 g DQO-X_I g^{-1} DQO-X_H). El valor para b_{STO} (0,2 d^{-1}) fue también asumido de acuerdo con Gujer *et al*. (1999).

$$k_{STO} = f_{STO} \cdot q_{max} \cdot Y_{STO} \quad \text{and} \quad \mu_H = \left(1 - f_{STO}\right) \cdot q_{max} \cdot Y_H \qquad \textbf{(3-4)}$$

RESULTADOS

Patrones de conversión

Se realizó una adición secuencial de ácidos a unos fangos activados con el propósito de identificar diferencias en el perfil de OUR (Figura 1). Después de cada pulso, la fase de saciedad resultó en la esperada conversión del sustrato por crecimiento de la biomasa y almacenamiento intracelular. En todos los casos, una vez realizada la adición se midió un rápido aumento de la OUR hasta alcanzar un valor máximo. La obtención de perfiles puntiagudos a pesar del ratio $S_{S,0}/X_{H,0}$ aplicado (4 x 0,1 g DQO g^{-1} DQO) es indicativo de una elevada capacidad de almacenamiento de la biomasa. A continuación, la OUR disminuía progresivamente, hasta alcanzar un nivel base superior al endógeno debido a la degradación de los polímeros almacenados. Así pues, experimentalmente se evidencia diferentes patrones de conversión según sea el AGV aún fijada la dosis de DQO. Los valores máximos de OUR fueron obtenidos para el acetato, y los mínimos para el propionato (~40% inferior). Se midieron perfiles similares para el n-butírico y el n-valérico.

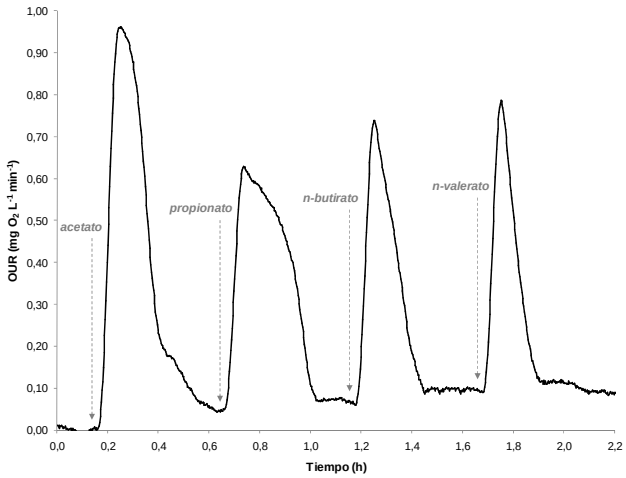


Figura 1. Evolución de la OUR para unos fangos activados frente la adición secuencial de diferentes AGVs. En todos los casos se adicionó 10 mL de sustrato sintético.

Se evidenció también que la composición del polímero almacenado depende del AGV degradado. En este sentido, la Figura 2 ilustra la conversión del n-valerato, caso para el cual el polímero mayoritariamente formado fue el PHV (polihidroxivalerato). En contraposición, en el caso del acetato el compuesto almacenado es el PHB. A pesar de ello, a efectos de modelo matemático, en este estudio se ha considerado a X_{STO} (= PHAs) como único producto resultante del almacenamiento intracelular.

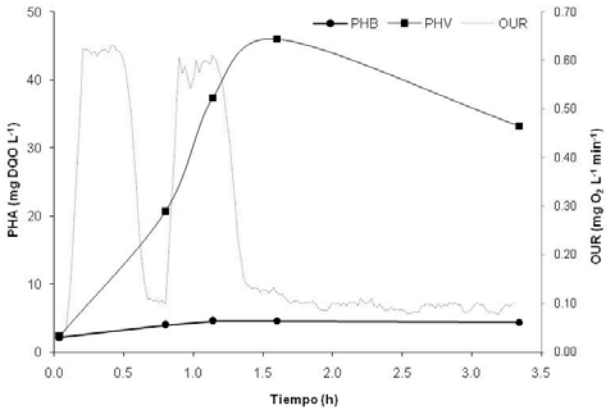


Figura 2. Ensayo respirométrico considerando la adición de dos pulsos consecutivos de n-valerato.

Parámetros del modelo

Ensayos respirométricos específicos han permitido caracterizar la conversión de los distintos AGVs de manera independiente (Figura 3). La Tabla 2 muestra, para cada AGV, el juego de parámetros obtenido mediante ajuste del modelo al perfil de OUR.

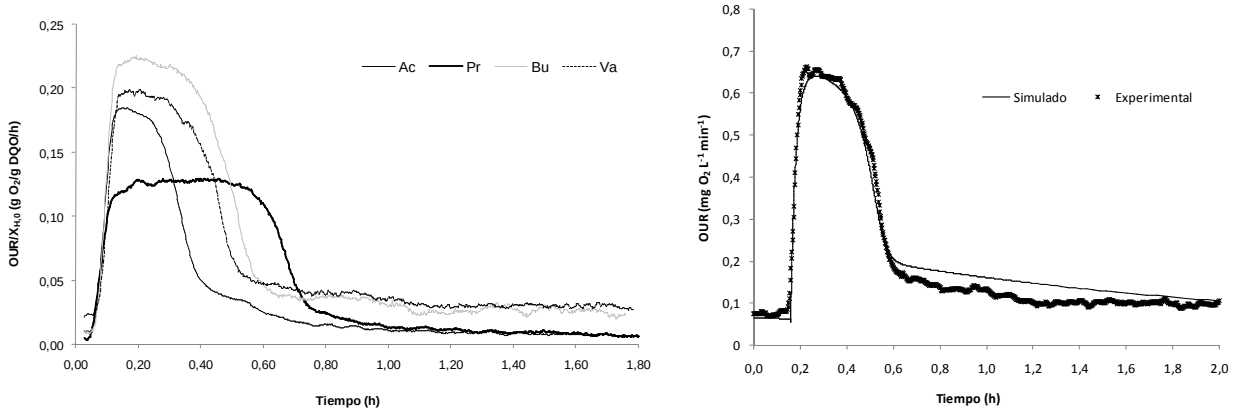


Figura 3. *Izquierda:* Velocidad específica de consumo de oxígeno según AGV. *Derecha:* Ejemplo de ajuste realizado en el caso del valerato para la estimación de parámetros del modelo.

Se calcularon valores muy elevados para la fracción de sustrato almacenado (f_{STO}), superiores a 0,90 en todos los casos excepto para el propionato. En relación con los parámetros cinéticos, la constante de velocidad de almacenamiento (k_{STO}) fue la que presentó un rango de valores más amplio según sustrato, desde los 5,76 d^{-1} para el propionato hasta los 27,1 d^{-1} del valerato. El parámetro δ también presentó un rango notablemente amplio de valores [1,98-3,50 mol mol^{-1}]. Los valores reportados en la Tabla 2 para el acético pueden diferir bastante de los referenciados en otras fuentes bibliográficas para fangos activados procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales de origen urbano (Guisasola *et al.*, 2005; Sin *et al.*, 2005; Hoque *et al.*, 2010). Este hecho podría ser justificado por factores como las condiciones operacionales del sistema de tratamiento o bien la composición del sustrato tratado. Mayores esfuerzos deben destinarse en un futuro a la etapa de calibración del modelo y el estudio de correlación entre parámetros.

Tabla 2. Valores de los parámetros del modelo según AGV convertido.

Parámetro	Acetato	Propionato	n-Butirato	n-Valerato
Parámetros estimados				
τ (min^{-1})	1,89	2,09	1,56	1,33
k_{STO} (d^{-1})	19,0	5,76	25,4	27,1
K_S (g DQO-S_S L^{-1})	5,06	1,84	6,08	6,85
δ (g DQO-S_S L^{-1})	2,65	1,98	3,01	3,50
Parámetros calculados				
Y_H (g DQO-X_H g^{-1} DQO-S_S)	0,58	0,49	0,62	0,66
$Y_{H,STO}$ (g DQO-X_H g^{-1} DQO-X_{STO})	0,69	0,62	0,72	0,75
Y_{STO} (g DQO-X_{STO} g^{-1} DQO-S_S)	0,81	0,75	0,83	0,86
f_{STO} (g DQO-X_{STO} g^{-1} DQO-S_S)	0,93	0,79	0,95	0,96
q_{max} (d^{-1})	25,1	9,71	32,1	33,0
$S_{S,0}$ (mg DQO L^{-1})	41,5	65,5	75,1	74,5
$X_{H,0}$ (mg DQO L^{-1})	214,5	313,5	177,0	198,0

CONCLUSIONES

Evidencias experimentales basadas en el uso de técnicas respirométricas muestran que la conversión de los AGVs en sistemas de fangos activados es claramente distinta. En el modelo ASM3 todos los substratos orgánicos fácilmente biodegradables (DQO biodegradable y soluble a 0,45 μm) quedan aglutinados por la misma variable (S_S). De acuerdo con los resultados obtenidos, diferenciar entre

AGVs en el marco de un modelo tipo ASM3 ayudaría a mejorar las predicciones de tratamiento en un escenario de composición cambiante de influentes ricos en ácidos. Hasta la fecha y con relación al ASM3, solo Carucci *et al.* (2001) han fraccionado S_S en acético y un *pool* restante, de manera parecida a los modelos ASM2/d (Henze *et al.*, 2000). También, a efectos de modelización, diferenciar entre ácidos resultaría en: (1) una mayor capacidad para predecir el comportamiento de las formas oxidadas de nitrógeno en reactores desnitrificantes, (2) una mayor sensibilidad para predecir la evolución de pseudovariables del sistema como por ejemplo el pH, y (3) una mejoría en la conectividad entre modelos ADM (*Anaerobic Digestion Model*) y ASM para simular la integración de procesos de digestión anaerobia y nitrificación-desnitrificación. En contrapartida, dicho planteamiento conllevará el establecimiento de un modelo más complejo, con un juego de parámetros a calibrar mayor.

El interés real de distinguir entre AGVs en modelos ASM, y su aplicación en el tratamiento de corrientes residuales líquidas ricas en ácidos, será analizado con mayor detenimiento en futuros trabajos. Algunos aspectos sobre los que centrar la investigación en este ámbito serían tales como la estimación práctica de parámetros, la caracterización de la conversión de mezclas, o bien la orientación del proceso hacia la producción de PHAs como estrategia para la valorización de corrientes residuales orgánicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Joan Noguerol del GIRO CT su ayuda durante la puesta a punto del método cromatográfico para la medida de PHAs.

REFERENCIAS

APHA, AWWA, WEF (ed.). (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. 21st ed. Washington DC, USA.

Avcioğlu, E., Karahan-Gül, Ö., Orhon, D. (2003). Estimation of stoichiometric and kinetic coefficients of ASM3 under aerobic and anoxic conditions via respirometry. *Water Science and Technology,* 48(8): 185-194.

Beun, J.J., Paletta, F., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen J.J. (2000a). Stoichiometry and kinetics of poly-β - hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures. *Biotechnology and Bioengineering,* 67(4): 379-389.

Beun, J.J., Verhoef, E.V., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (2000b). Stoichiometry and kinetics of poly-β - hydroxybutyrate metabolism under denitrifying conditions in activated sludge cultures. *Biotechnology and Bioengineering,* 68(5): 496-507.

Bories, A., Guillot, J.-M., Sire, Y., Couderc, M., Lemaire, S.-A., Kreim, V., Roux, J-C. (2007). Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification. *Water Research,* 41(13): 2987-2995.

Carucci, A., Dionisi, D., Majone, M., Rolle, E., Smurra, P. (2001). Aerobic storage by activated sludge on real wastewater. *Water Research,* 35(16): 3833-3844.

Eilersen, A.M., Henze, M., Kløft, L. (1994). Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on nitrification in activated sludge. *Water Research,* 28(6): 1329-1336.

Eilersen, A.M., Henze, M., Kløft, L. (1995). Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on denitrification in activated sludge. *Water Research,* 29(5): 1259-1266.

Elefsiniotis, P., Wareham, D.G., Smith, M.O. (2004). Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification. *Journal of Biotechnology*, 114(3): 289-297.

Guisasola, A., Jubany, I., Baeza, J.A., Carrera, J., Lafuente, J. (2005). Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* 80(4): 388-396.

Guisasola, A., Sin, G., Baeza, J.A., Carrera, J., Vanrolleghem, P.A. (2005). Limitations of ASM1 and ASM3: a comparison based on batch oxygen uptake rate profiles from different full-scale wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 52(10-11): 69-77.

Gujer, W., Henze, M., Mino, T., van Loosdrecht, M. (1999). Activated Sludge Model No. 3. *Water Science and Technology*, 39(1): 183-193.

Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M. (2000). Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA Publishing. London, UK.

Hoque, M.A., Aravinthan, V., Pradhan, N.M. (2010). Calibration of biokinetic model for acetate biodegradation using combined respirometric and titrimetric measurements. *Bioresource Technology*, 101(5): 1426-1434.

Janczukowicz, W., Dębowski, M., Zieliński, M., Pesta, J. (2007). Volatile fatty acids (VFA) concentration in wastewater from different sections of dairy industry. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 10(1) #31.

Iacopozzi, I., Innocenti, V., Marsili-Libelli, S., Giusti, E. (2007). A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification-denitrification. *Environmental Modelling & Software*, 22(6): 847-861.

Lemos, P.C., Serafim, L.S., Reis, M.A.M. (2006). Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding. *Journal of Biotechnology*, 122(2): 226-238.

Magrí, A., Flotats, X. (2008). Modelling of biological nitrogen removal from the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *Biosystems Engineering*, 101(2): 239-259.

Pereira, H., Lemos, P.C., Reis, M.A.M., Crespo, J.P.S.G., Carrondo, M.J.T., Santos, H. (1996). Model for carbon metabolism in biological phosphorus removal processes based on *in vivo* ^{13}C-NMR labelling experiments. *Water Research,* 30(9): 2128-2138.

Philip S., Keshavarz T., Roy I. (2007). Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 82(3): 233-247.

Rodriguez-Fernandez, M., Egea, J.A., Banga, J.R. (2006), Novel metaheuristic for parameter estimation in nonlinear dynamic biological systems. *BMC Bioinformatics*, 7: 483.

Salehizadeh, H., van Loosdrecht, M.C.M. (2004). Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology Advances,* 22(3): 261-279.

Sin, G., Guisasola, A., De Pauw, D.J.W., Baeza, J.A., Carrera, J., Vanrolleghem, P.A. (2005). A new approach for modelling simultaneous storage and growth processes for activated sludge systems under aerobic conditions. *Biotechnology and Bioengineering,* 92(5): 600-613.

Spanjers, H., Vanrolleghem, P.A., Olsson, G., Dold, P.L. (1998). *Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles.* IAWQ, Scientific and Technical Report, nº 7. London, UK.

Ubay-Cokgor, E., Oktay, S., Zengin, G.E., Artan, N., Orhon, D. (2005). Effect of primary sludge fermentation products on mass balance for biological treatment. *Water Science and Technology,* 51(11): 105-114.

van Loosdrecht, M.C.M., Pot, M.A., Heijnen, J.J. (1997). Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Water Science and Technology*, 35(1): 41-47.

Caracterización molecular de las poblaciones microbianas en una Celda de Biocombustible (MFC) que opera con purines vacunos

M. Viñas[1,*], A. Sotres[1], M. Guivernau[1], F.X. Prenafeta-Boldú[1], A. Magrí[1], A. Bonmatí[1], X. Flotats[1,2], J. Gerritse[3]

[1] GIRO Centro Tecnológico. Rambla Pompeu Fabra, 1. 08100 - Mollet del Vallès. Barcelona.
[2] Departamento de Ingeniería Agroalimentaria y Biotecnología. Universitat Politècnica de Catalunya. Campus Mediterrani de la Tecnologia, edificio D4, 08860 – Castelldefels. Barcelona
[3] TNO/Deltares. Subsurface and Groundwater System. Princetonlaan, 6. P.O. Box 80015 3508 TA Utrecht (Holanda)

[*] Autor de contacto: marc.vinas@giroct.irta.cat

Resumen
Una celda de biocombustible (MFC) es un sistema bioelectroquímico que utiliza los microorganismos para catalizar reacciones de oxidación en el ánodo a partir de la materia orgánica biodegradable. En el presente estudio se presenta la caracterización molecular de la comunidad microbiana dominante (eubacterias y arqueas) en un reactor tipo MFC construido con materiales de bajo coste y que opera con purines vacunos. La adición de acetato ha permitido estudiar la población activa del compartimiento anódico, independientemente de la microbiota existente en el influente orgánico. El cambio poblacional observado en la población de eubacterias y arqueas es coincidente con una mejora del rendimiento electroquímico de la MFC, alcanzando un voltaje de 744mV (1000 Ω), una densidad de potencia de 340 mW/m^2 y una intensidad máxima de 1576 mA/m^2. Se han detectado secuencias relacionadas con la familia de las *Porphyromonadaceae* (Bacteroidetes), el género *Syntrophus* (delta-Proteobacterias), y también con la familia de arqueas *Methanosarcinaceae*, que podrían tener un rol importante en el reactor MFC.

Palabras clave
Celdas de Biocombustible (MFC); purines vacunos; 16S rRNA; DGGE; Eubacterias; Arqueas.

INTRODUCCIÓN

Una Celda de Biocombustible (MFC), es un reactor bioelectroquímico capaz de generar corriente eléctrica a partir de la oxidación microbiana de la materia orgánica y de la transferencia microbiana de los electrones obtenidos hacia un electrodo (ánodo). La generación de electricidad es directa y sin la formación de intermediarios químicos, tales como el metano, por lo que la eficiencia de conversión energética es potencialmente superior que la de un reactor de digestión anaerobia metanogénico (Logan, 2007). La tecnología de las MFC permite generar electricidad a partir de residuos orgánicos en solución (aguas residuales agrícolas, urbanas e industriales) y además, de forma simultánea, degradar la carga orgánica (DQO) inhibiendo la actividad metanogénica (Rabaey y Verstraete, 2005). La tecnología de las MFC está todavía en fase inicial de desarrollo, siendo la mayoría de los ensayos realizados mediante la utilización de sustratos sintéticos biodegradables y reactores construidos a escala de laboratorio con materiales costosos, que limitan su posterior escalado y aplicación. Los sustratos mayoritariamente utilizados en experimentos con una MFC han sido la glucosa, ácidos grasos volátiles (AGV) y, más recientemente, las aguas residuales (Rabaey y Verstraete, 2005; Liu *et al.*, 2005., Rabaey *et al.*, 2003; Du *et al.*, 2007; Rozendal *et al.*, 2008). Existen pocos estudios acerca de reactores MFC alimentados con purines ganaderos. Los pocos trabajos realizados se han centrado únicamente en la producción de electricidad y eliminación de olores a partir de purines porcinos (Min *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2008a, 2008b).

Asimismo, existen pocos estudios que hayan caracterizado la población microbiana en digestores anaerobios (Rivière *et al.*, 2008), y aún menos en MFC alimentadas con residuos reales. Los residuos orgánicos complejos como las deyecciones ganaderas contienen una elevada biomasa microbiana de origen entérico que puede interferir en la caracterización de la población dominante y activa en el compartimento anódico. Sin embargo, el conocimiento de estas comunidades microbianas es fundamental para comprender la ecología de las poblaciones anodófilas, así como de los mecanismos de intercambio electrónico microorganismo-microorganismo-ánodo, hecho que permitiría diseñar estrategias que mejoren el proceso de transferencia electrónica (Logan, 2007). El estudio de las comunidades anodófilas enriquecidas a partir de inóculos procedentes de purines vacunos también mejora el conocimiento de las comunidades microbianas existente en rumiantes, así como de las interacciones relacionadas con el intercambio electrónico entre especies distintas, y de la digestión y formación de metano por parte del ganado (Bretschger *et al*., 2010).

En el presente estudio se presenta la caracterización microbiana molecular de la comunidad microbiana dominante (eubacterias y arqueas) en un reactor tipo MFC que opera con purines vacunos, y que fue caracterizado previamente a nivel electroquímico (Gerritse, J., 2004, Viñas *et al.*, 2008). Este reactor MFC fue construido con materiales de bajo coste y alimentado con purines de vaca, alcanzando rendimientos energéticos más elevados que los descritos para otros reactores MFC que oxidan purines ganaderos (Min *et al*., 2005; Kim *et al.*, 2008; Yokoyama *et al*., 2006).

MATERIAL Y MÉTODOS

El reactor MFC

El biorreactor MFC del presente estudio constaba de dos celdas (anódica y catódica) de 3,5 L cada una (Figura 1). Los dos compartimentos estaban separados por una membrana permeable a los protones de polipropileno fluorado de bajo coste (3,3 euros/m^2). La estructura externa del reactor fue construida con PVC y cristal externo, mientras que los electrodos (ánodo y cátodo) eran de fibra de grafito (5 mm espesor y 900 cm^2 de área de sección horizontal). La distancia entre el ánodo y el cátodo era 1 cm, separados solamente por la membrana de polipropileno. Las celdas anódica y catódica contenían sensores de pH, potencial redox y sonda de temperatura. Los electrodos de grafito estaban conectados por un circuito externo con una resistencia de 1000 Ω. Para facilitar el intercambio de electrones y evitar oscilaciones de pH, se adicionó carbón activo (0,5g/10mL) y $CaCO_3$ a las dos celdas. La cámara catódica se oxigenó mediante burbujeo con aire a presión.

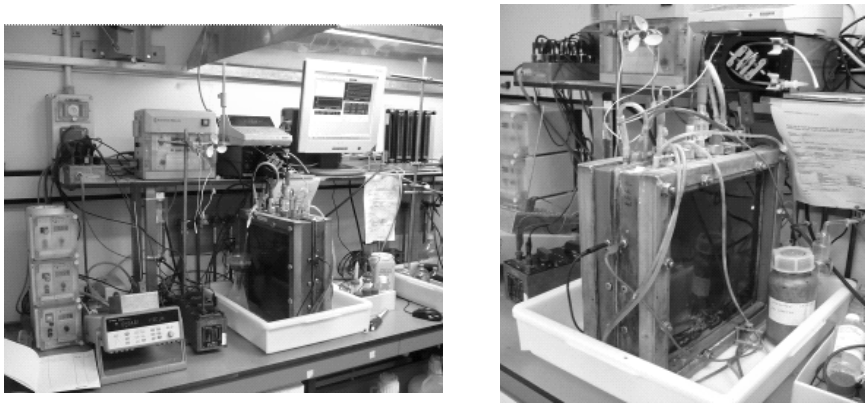


Figura 1: Montaje experimental y visión detallada del reactor MFC.

La MFC fue alimentada de forma discontinua con purines de vaca (Tabla 1). Se añadieron un total de 3,5 L de purines (4 volúmenes de purines en 1 volumen de tampón fosfato 10 mM) a la celda anódica. La alimentación (100 mL) se realizaba regularmente cada 30 días, manteniendo el voltaje y la generación de corriente en condiciones óptimas. En total se realizaron 35 adiciones de purines a lo largo del ensayo. Posteriormente, se añadió acetato (50 mM) cada 30 días para la caracterización electroquímica (Viñas *et al.*, 2008) y microbiológica (presente estudio) del sistema.

Tabla 1. Composición química de los purines vacunos utilizados en el reactor MFC.

Aniones (g/L)	Cl^- 2,1; NO_2^- <0,005; NO_3^- <0,005; PO_4^{3-} 2,4; SO_4^{2-} 0,22
Cationes (g/L)	Li < 0,005; Na^+ 2,77; NH_4^+ (5,31/0,052)1 K^+ 6,21; Mg^{2+} <00005; Ca^{2+} 0,043
C:N:H:S (%)1	C 38.5; N 2.0; H 5.5; S <0.05
DQOt/DQOs (mg/L)	59750[1] / 301871[1] 30900[2] / 3916[2]
pH	7,52-8,01

[1] Purín fresco no degradado (periodo 2004-2007). [2] Purín degradado (periodo 2007-2008)

Caracterización electroquímica del reactor MFC

El potencial y la densidad de potencia de salida máxima obtenida en el reactor de MFC fueron de 580 mV y 277 mW/m^2, respectivamente. Las curvas de polarización realizadas mostraron que las adiciones de acetato (50 mM) aumentaron la potencia de salida hasta valores de 360 mW/m^2 y una densidad de corriente de 1085 mA/m^2 (a 3,5 Ω de la resistencia externa), con un voltaje máximo de 743 mV con la MFC funcionando a 1000 Ω.

Caracterización molecular de poblaciones microbianas del compartimiento anódico

Se han estudiado las comunidades microbianas en un total de cinco muestras procedentes de la MFC en diferentes momentos: purín vacuno fresco (PF); purín vacuno envejecido (PV); la suspensión anódica 5 días después de la 35ª adición de purín (0-Acet y PV, en este caso), 50 días después de la primera adición de acetato 50 mM (1-Acet); y 50 días después de la 2ª adición de acetato 50 mM (2-Acet). Las extracciones de ADN se han realizado por duplicado siguiendo un protocolo de extracción físico-químico del tipo *bead-beating* utilizando el kit comercial *PowerSoil DNA Isolation Kit* (MoBio). Para extraer el ADN a partir de estas muestras, se han utilizado entre 150-200 mg de cada una siguiendo las instrucciones del fabricante.

Tabla 2. Características del los cebadores utilizados.

Cebador	Secuencia	Referencia
16F341-GC[1]	CCT ACG GGA GGC AGC AG	Viñas *et al*., 2005
16R907	CCG TCA ATT CCT TTR AGT TT	Viñas *et al*., 2005
-D-Arch-0025-a-S-17	CTGGTTGATCCTGCCAG	Vertriani *et al*., 1999
S-Univ-1517-a-A-21	ACGGCTACCTTGTTACGACTT	Vertriani *et al.*, 1999
Arch_F344	ACGGGYGCAGCAGGCGCGA	Casamayor *et al*., 2002
Arch_R915 GC[2]	CTGCTCCCCCGCCAATTCCT	Casamayor *et al*., 2002

[1] Cola GC: 5'- CGCCCGCCGCGCCCCGCGCCCGTCCCGCCGCCCCCGCCCG -3'.
[2] Cola GC: 5'- GCCCGGGGCGCGCCCCGGGCGGGGCGGGGGCACGGGGGG -3'.

Se ha determinado la diversidad microbiana mediante electroforesis en geles de gradiente desnaturalizante (DGGE) del gen 16S rRNA, tanto para el estudio de la diversidad de eubacterias como de arqueas dominantes en el reactor. Para el estudio de la población de eubacterias se han utilizado los cebadores F341-GC y R907 (Tabla 2) que amplifican la región hipervariable V3-V5 del gen 16S rRNA. Para el estudio de la población de arqueobacterias se ha realizado un protocolo de PCR anidada, que consiste en un primer paso de amplificación con los cebadores específicos para arqueas

Arch0025F/R1517 y un segundo paso de amplificación anidada utilizando los cebadores 344F/R915-GC, siguiendo las condiciones de amplificación descritas previamente (Viñas *et al*., 2005; Vertriani *et al*., 1999; Casamayor *et al.*, 2002). Las reacciones de PCR se han realizado en un termociclador modelo Mastercycler (Eppendorf).

Los amplicones de PCR obtenidos anteriormente (20 µL), se cargaron en geles de poliacrilamida al 8% (p/v) y 0,75 mm de grosor, con un gradiente químico de formamida-urea del 30-60% y del 30-70% respectivamente para bacterias y arqueas (100% representa una concentración de urea de 7 M y formamida desionizada 40% p/v). Los geles se corrieron en un equipo DGGE-4001 System (*CBS Scientific, del Mar, CA, USA*) a 100 V y 60 ºC, durante 16 horas en buffer TAE 1X (40 mM Tris, 20 mM acetato sódico, 1 mM de EDTA, pH 7.4). Para el análisis de imágenes de cada DGGE, los geles se tiñeron a oscuridad durante 45 min en 15 mL de buffer TAE X1 que contenían 3 µL de *SybrGold 10.000x (Molecular Probes, Eugene, OR, USA)*. La visualización y fotografiado de los geles se llevó a cabo en un transiluminador UV modelo *Syngene (GelVue Transilluminator & GenFlash*).

Con el objetivo de analizar estadísticamente los cambios en la diversidad de eubacterias en las diferentes muestras tomadas de la MFC, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) basado en la distribución e intensidad relativa de las bandas de DGGE presentes en los perfiles de los geles de DGGE previamente digitalizados. Las bandas predominantes de los geles de DGGE fueron cortadas bajo luz azul, utilizando la placa convertidora *Blue-converter plate* (*UV Products, USA*) para evitar lesiones y modificaciones en el DNA. El DNA de las bandas, una vez eluido O/N a 4ºC en agua MilliQ, fue reamplificado por PCR (R907/F341GC y ArchF344/R915-GC para eubacterias y arqueas. respectivamente) y secuenciado utilizando el kit *ABI PRISM Big Dye Terminator Cycle Sequencing Kit* (*version 3.1 Applied Biosystems, Foster City, CA*) siguiendo las instrucciones del fabricante. Las condiciones de la reacción de secuenciación fueron: desnaturalización inicial a 96ºC/1 minuto, seguido de 25 ciclos de: 96ºC/10 segundos, 55ºC/5 segundos, 60ºC/4 minutos. La lectura de la reacción de secuenciación se realizó en un secuenciador automático capilar modelo *ABI PRISM 3700* (*PE Applied Biosystems, Foster City, CA*). Una vez obtenidas las secuencias, estas fueron analizadas y procesadas utilizando el software *BioEdit* (versión 7.0). Se compararon y alinearon las secuencias existentes en el *GenBank*, a partir del BLASTN (*BLAST Search Alignment Tool*).

Aislamiento de cepas metalo-reductoras con potencial interés electroquímico

Se aislaron dos cepas en agar medio mineral con acetato y pirofosfato Fe, en ausencia de oxígeno. Potencialmente, éstas podrían estar relacionadas con procesos de reducción de Fe^{3+} y ser electroquímicamente activas. Estas cepas han sido secuenciadas a partir del gen 16S rRNA y comparadas los con perfiles de DGGE-16S de la comunidad microbiana del purín y de la suspensión anódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para los DGGE de la población total de eubacterias y arqueas se presentan en las Figuras 2a y 2b:

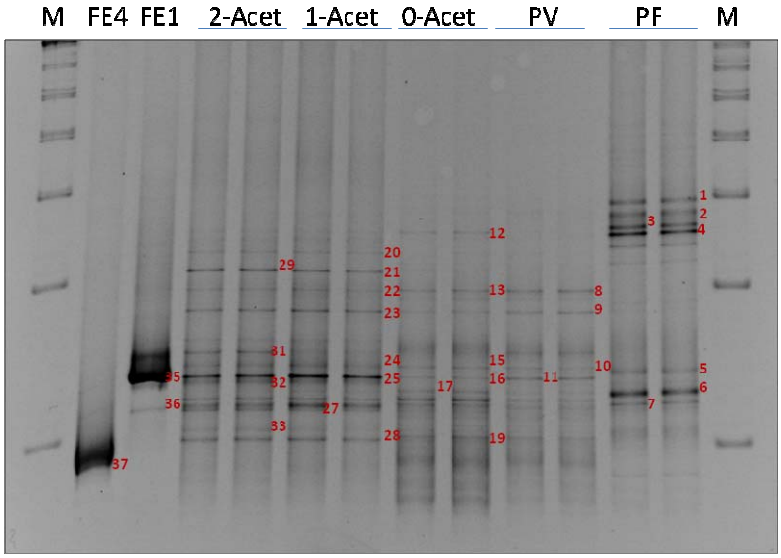


Figura 2a: Gel de DGGE 16S población total eubacterias. Del 1 al 37 se indican las bandas cortadas. M: marcador; cepas aisladas FE1 y FE4; PF: Purín vacuno fresco original; PV: Purín degradado (2008); 0-Acet: ánodo 5 días después de 35ª adición de purín (PV) y justo antes de la primera adición de acetato; 1-Acet: 50 días después de la primera adición de acetato 50 mM; 2-Acet: 50 días después de la 2ª adición de acetato 50 mM.

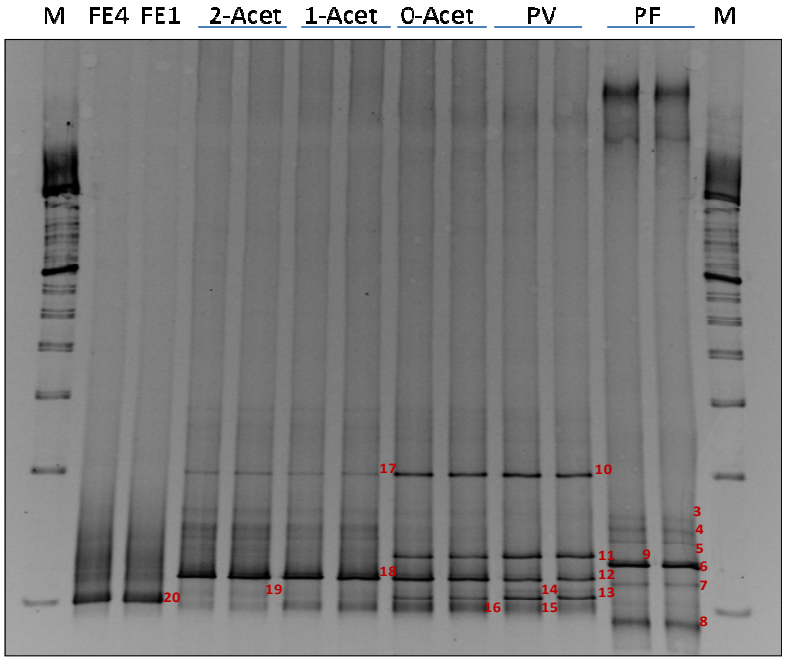


Figura 2b: Gel de DGGE 16S población total arqueas. Del 1 al 20 se indican las bandas cortadas. M: marcador; cepas FE1 y FE4; PF: Purín vacuno fresco original; PV: Purín degradado (2008); 0-Acet: ánodo 5 días después de 35ª adición de purín (PV) y justo antes de la primera adición de acetato; 1-Acet: 50 días después de la primera adición de acetato 50 mM; 2-Acet: 50 días después de la 2ª adición de acetato 50 mM.

Los perfiles obtenidos de DGGE para la población eubacteriana (Figura 2a) y de arqueas (Figura 2b) del purín fresco y del purín envejecido son muy diferentes, así como sus características fisicoquímicas (Tabla 1). Sin embargo, la población de la celda anódica (0-Acet), justamente 5 días después de la adición de purín envejecido y justamente antes de la primera adición de acetato, muestra un perfil inicial de DGGE de eubacterias y arqueas muy similar al de los purines envejecidos (PV) (Figuras 2a y

2b). Este hecho, indicaría que la población microbiana presente en el purín interfiere en la determinación de la población activa en el compartimiento anódico de la MFC.

Las dos adiciones sucesivas de acetato a elevada concentración (50 mM), muestras 1-Acet y 2-Acet, causaron un cambio poblacional importante (Figura 3), y permitió diferenciar la población de eubacterias y arqueas que podrían ir asociadas a la utilización del acetato y la transferencia electrónica en la MFC, superando el ruido de fondo causado por el purín envejecido (PV) en la muestra 0-Acet. Asimismo, es destacable que la estructura de la población microbiana (eubacterias y arqueas) se mantiene estable tras la primera adición de acetato, hecho que es coincidente con un incremento en la producción de electricidad del reactor.

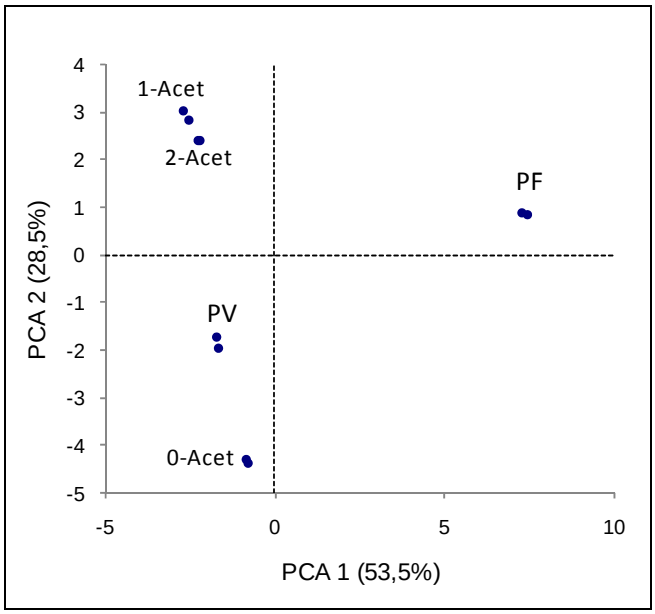


Figura 3: Diagrama 2D del análisis de componentes principales (PCA) realizado a partir de la digitalización de perfiles de bandas del DGGE de la población de eubacterias totales (gen 16SrRNA). PF: Purín vacuno fresco original; PV: Purín degradado (2008); 0-Acet: ánodo 5 días después de 35ª adición de purín (PV) y justo antes de la primera adición de acetato; 1-Acet: 50 días después de la primera adición de acetato 50 mM; 2-Acet: 50 días después de la 2ª adición de acetato 50 mM.

Viendo los resultados de secuenciación (Tabla 4), es importante destacar, que en las muestras del ánodo 1-Acet y 2 Acet se han encontrado secuencias que pertenecen principalmente al grupo de *Bacterioidetes*, destacando la banda 23/30 y 14/9 perteneciente a la familia de las *Porphyromonadaceae*. Esta familia ha sido recientemente detectada también como mayoritaria en el ánodo de reactores *cassette-MFC* (Shimoyama *et al*., 2009) y que podría tener una función importante de intercambio electrónico. También es destacable que se ha detectado el enriquecimiento en una banda (B27) perteneciente al grupo de las Delta-Proteobacterias asociado al grupo de bacterias sintróficas (*Syntrophus* sp.) oxidadoras de ácidos grasos de cadena larga (LCFA) en ambientes anaerobios (Sousa *et al*., 2009) y que van asociados a actividad de transferencia electrónica con arqueas metanogénicas. Este grupo de bacterias sintróficas de crecimiento lento, aparecen en el perfil de DGGE a largo plazo tras la adición de acetato, y no ha sido descrito hasta la fecha en reactores MFC, aunque podrían también jugar un papel fundamental en el proceso de intercambio electrónico.

Tabla 4. Resultados de secuenciación de las bandas predominantes de los geles de DGGE de eubacterias y arqueas.

Bandas DGGE bacterias	Long (pb)	Seq. Más similar (GenBank)	Similitud (%)	Grupo Filogenético
B1=B3=B4	535	Uncultured bacterium gene (AB494260.1)	99%	*Porphyromonadaceae* (*Bacterioidetes*)
B6	369	Uncultured *Clostridium* sp. (GQ868438)	100%	*Clostridiaceae* (Firmicutes)
B9	498	Uncultured bacterium clone (EF559201)	98%	*Porphyromonadaceae* (*Bacterioidetes*)
B11=B24 =B25	483	Uncultured bacterium clone 5A_BS1_1 (FJ825515)	98%	Filo Bacterioidetes
B12	419	Uncultured DGGE gel band (EF179859)	99%	*Chitinophagacea* (*Bacterioidetes*)
B20	349	*Petrimonas sulfuriphila* strain BN3 (AY570690)	93%	*Porphyromonadaceae* (*Bacterioidetes*)
B27	333	Uncultured Deltaproteobacteria bacterium	98%	(*Proteobacteria*)
B30	344	Uncultured *Bacteroidetes* bacterium (CU918989)	95%	*Porphyromonadaceae* (*Bacterioidetes*)
B32	402	Uncultured *Bacteroidetes* bacterium (CU926845)	99%	*Bacterioidetes*
B35	510	*Clostridium* sp. ZP3 (GU195653)	99%	*Lachnospiraceae* (*Firmicutes*)
B36	323	*Paenibacillus lautus* strain DS19 (EU834247)	98%	*Paenibacillaceae* (*Firmicutes*)

Bandas DGGE Arqueas	Long (bp)	Seq más similar (GenBank)	Similitud (%)	Grupo Filogenético
B2	491	Uncultured archaeon clone (EU358657.1)	93%	*Methanomicrobiales*
B3=B4 =B5=B6	494	Uncultured *Methanogenium* sp. Clone (GU247793.1)	99%	*Methanomicrobiaceae*
B7	238	Uncultured *Methanoculleus* sp. (GU247771.1)	93%	*Methanomicrobiaceae*
B8	486	*Methanoculleus bourgensis* strain (DQ150254.1)	97%	*Methanomicrobiaceae*
B9 =B13	491	*Methanogenium marinum* (NR 028225.1)	96%	*Methanomicrobiaceae*
B10 =B11	478	*Methanosaeta concilii* Opfikon (NR 028242.1)	99%	*Methanosaetaceae*
B15	432	*Methanosarcina mazei* (AY196685.1)	98%	*Methanosarcinaceae*
B16	422	*Methanosarcina mazeii* strain LM5 (DQ987528.1)	100%	*Methanosarcinaceae*
B12= B17=B18	367	Uncultured *Methanosarcinales* archaeon (FN646493.1)	100%	*Methanosarcinaceae*
B19	283	Uncultured *Methanosarcinales* archaeon (CU916287.1)	96%	*Methanosarcinales*
B20	471	*Methanosarcina barkeri* (AY196682.1)	99%	*Methanosarcinaceae*

La adición de acetato, también ha afectado a la estructura de la población de arqueas. La población existente en el purín inicial (dominada por *Methanomicrobiaceas*) es totalmente diferente a la del purín envejecido (dominado por el orden de las *Methanosarcinales*). En la muestra del ánodo 0-Acet, tampoco se observa ningún cambio poblacional, lo que confirmaría el efecto "ruido de fondo" de la población microbiana del purín viejo inoculado en la MFC. Se observa que la presencia de acetato causa una disminución en el número de bandas dominantes en las muestras 1-Acet y 2-Acet, donde

predomina la banda 18 de la familia de las Methanosarcinaceas (Tabla 4). Mediante análisis de qPCR (datos no mostrados), se ha comprobado que el ratio de arqueas metanogénicas (gen mcrA) no disminuye en el reactor sin perjudicar a la producción de electricidad.

Toda la diversidad de las arqueas obtenidas se agrupa en tres familias, las *Methanomicrobiaceae*, *Methanosarcinaceae* y *Methanosaetaceae*, según la clasificación de arqueas metanogénicas de Whitman *et al*. (2001) y Garrity *et al*. (2004). El purín fresco está enriquecido en *Methanoculleus* sp. y en *Methanogenium* sp. pertenecientes al orden *Methanomicrobiales*. Sin embargo cuando la MFC opera con el purín envejecido, con bajas concentraciones de nitrógeno amoniacal y de acetato, se enriquece en el orden de las *Methanosarcinales*, y en concreto con *Methanosaeta* sp, el cual está descrito como un género que crece a bajas concentraciones de acetato y en condiciones estables (Deremil y Scherer, 2008). Finalmente, tras las dos adiciones de acetato, se observa que la presencia de acetato causa una disminución en el número de bandas dominantes en las muestras 1-Acet y 2-Acet, donde predomina exclusivamente la banda 18 perteneciente a la familia de las *Methanosarcinaceas*, una familia de arqueas metanogénicas encontradas en condiciones de elevada concentración de acetato (Demirel y Scherer, 2008) y con capacidad acetoclástica e hidrogenotrofa, que podría jugar un papel importante en el funcionamiento del reactor MFC.

Asimismo, es importante destacar que el cambio poblacional observado tanto en la población de eubacterias, como de arqueas, va también ligado a una mejora del rendimiento electroquímico de la MFC (Viñas *et al*., 2008).

CONCLUSIONES

- La adición de acetato ha permitido el estudio de cambios poblacionales en el ánodo independientemente de la microbiota viva existente en el residuo de entrada (purín envejecido) en la MFC.
- El cambio poblacional observado en la población de eubacterias y arqueas está relacionado con una mejora del rendimiento electroquímico de la MFC, alcanzando un voltaje de 744 mV (1000 Ω), y una densidad de potencia de 340 mW/m^2 y una intensidad máxima de 1576 mA/m^2.
- Se ha detectado la aparición de secuencias relacionadas con la familia de las *Porphyromonadaceas*, *Syntrophus* sp., y *Methanosarcinaceas* que podrían tener un rol importante en el reactor MFC.

La investigación futura se centrará en la mejora de la eficiencia de conversión de energía, y en la mejora del conocimiento de la ecofisiología y la diversidad de las poblaciones microbianas que se seleccionan en los reactores de MFC, y finalmente en estudiar en más profundidad la dinámica del nitrógeno en reactores MFC operando con purines ganaderos.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo realizado en el marco de la subvención recibida a partir del Programa José Castillejo JC2007-00381 y proyecto del Plan Nacional del MICINN CTM2009-12632 subprograma TECINO)

REFERENCIAS

Bretschger, O., Osterstock, J.B., Pinchak ,W.E., Ishii, S., Nelson, K.E. (2010). Microbial Fuel Cells and Microbial Ecology: Applications in Ruminant Health and Production Research. *Microb. Ecol.,* 59:415–427.

Casamayor, E. O., Massana, R., Benlloch, S., Øvreås, L., Dıez, B., Goddard, V.J., Gasol, J.M., Joint, I., Rodrıguez-Valera, F., Pedros-Alio, C. (2002). Changes in archaeal, bacterial and eukaryal assemblages along a salinity gradient by comparison of genetic fingerprinting methods in a multipond solar saltern. *Environ. Microbiol*., 4:338–348.

Deremil, B., Scherer, P. (2008). The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversión of biomass to methane: a review. *Environmental Science Biotechnology*, 7, 173-190.

Garrity, G.M., Bell, J.A., Lilburn, T.G. (2004). *Taxonomic outline of the prokaryotes, Bergey's manual of systematic bacteriology*, 2nd Edn. Springer, New York Berlin Heidelberg.

Gerritse, J., Saakes, M., Stams, A., Johannes, M. (2004). Biofuel cell for processing organic waste in an environmentally friendly manner. Patent. (Nederlandse Organisatie voor Toegepast- Natuurwetenschappelijk Onderzoek Tno, Neth.). PCT Int. Appl. , WO 2004004036.

Kim, J.-R., Dec, J., Bruns, M.A., Logan, B.E. (2008a). Removal of doors from swine wastewater by using microbial fuel cells. *Appl. Environ. Microbiol*., 74(8): 2540-2543.

Kim, J.-R., Zuo, Y., Regan, J.M., Logan, B.E. (2008b). Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater. *Biotechnol. Bioengin.,* 99 (5):1120-1127.

Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., and Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol*., 40: 5181-5192.

Logan, B.E. (2007). *Microbial Fuel Cells*. Wiley-Interscience. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. ISBN: 978-0-470-23948-3.

Min, B., Kim, J.R., Oh, S.E., Regan, J.M., Logan, B.E. (2005). Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Res*., 39:4961-4968.

Rabaey, K., Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology,* 23:291-298.

Rivière, D., Desvignes, V., Pelletier, E., Chaussonnerie, S., Guermazi, S., Weissenbach, J., Li, T., Camacho, P., Sghir, A. (2009). Towards the definition of a core of microorganisms involved in anaerobic digestion of sludge. *ISME journal,* 3(6):700-14.

Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J., Buisman, C.J.N. (2008). Towards pratical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol.,* 26:450-459.

Shimoyama, T., Yamazawa, A., Ueno, Y., Watanabe, K. (2009). Phylogenetic analyses of Bacterial communities developed in a cassette-eñectrode microbial fuel cell. *Microbes and Environments,* 24:188-192.

Sousa, D.Z., Smidt, H., Alves, M.M., Stams, A.J.M. (2009). Ecophysiology of syntrophic communities that degrade saturated and unsaturated long-chain faty acids. *FEMS Microbiol. Ecol.,* 68:257-272.

Vetriani, C., Jannasch, H.W., MacGregor, B.J., Stahl, D.A., Reysenbach, A.L. (1999). Population structure and phylogenetic characterization of marine benthic archaea in deep-sea sediments. *Appl Environ Microbiol,* 65: 4375–4384.

Viñas, M., Prenafeta, F., Flotats, X., Gerritse, J. (2008). Electrochemical Characterization of a Microbial Fuel Cell (MFC) that Utilizes Cow Manure as Energy Source. *The Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE).* Palma de Mallorca (España), 21-25 septiembre 2008.

Viñas, M., Sabaté, J. Espuny, M.J., Solanas, A.M. (2005). Bacterial community dynamics and PAHs degradation during bioremediation of a heavily creosote-contaminated soil. *Applied Environmental Microbiology,* 71:7008-7018.

Whitman, W.B., Boone, D.R., Koga, Y., Keswani, J. (2001). Taxonomy of methanogenic Archaea. In: Boone D.R., Castenholz R.W., Garrity G.M. (eds) *Bergey's manual of systematic bacteriology*, vol 1. Springer, pp 211-294.

Yokoyama, H., Ohmori, H., Ishida, M., Waki, M., Tanaka, Y, (2006). Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure. *Animal Science Journal,* 77:634-638.

Separación de sólidos del purín mediante el uso de poliacrilamidas

M.C. Garcia González*, M.P. Pérez Sangrador, M. Acítores Benavente, M.C. León Cófreces

Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, Ctra. de Burgos, km 119. 47071 - Valladolid.

*Autor de contacto: gargonmi@itacyl.es

Resumen
Gran parte de los compuestos de carbono (DQO) así como la mayoría de los nutrientes, nitrógeno y fósforo, (N, P) del purín están contenidos en finas partículas en suspensión. El tratamiento de coagulación-floculación mediante poliacrilamidas (PAM) es uno de los mejores métodos para separar la fracción líquida de la fracción sólida de dicho purín, y así eliminar los elementos nutrientes asociada a los sólidos. En este estudio, se evaluó la eficacia de diferentes polímeros sintéticos de poliacrilamida para tratar el purín de cerdo, seleccionándose el más eficiente. Después de la aplicación de los floculantes las muestras se tamizaron a través de un filtro de 0.5mm de tamaño de malla recogiéndose el líquido filtrado para su análisis. Según estos análisis se obtuvieron valores máximos de eliminación de sólidos suspendidos totales, volátiles y DQO total del 94, 94 y 85% para el polímero seleccionado.

Palabras clave
Poliacrilamida; purín de cerdo; separación sólido-líquido; tratamiento de purines.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el sector ganadero ha tendido hacia una producción intensiva y a la concentración de explotaciones en áreas muy localizadas, por lo que la gestión de los purines, sobre todo porcinos, resulta un problema considerable para algunos ganaderos. Entre otras técnicas, los tratamientos biológicos han sido ampliamente desarrollados a fin de reducir los nutrientes y la materia orgánica del purín. Sin embargo, para optimizar estos tratamientos biológicos (como los procesos de nitrificación-desnitrificación), es necesario minimizar al máximo la entrada de los sólidos en este tipo de procesos. El tratamiento con floculantes aumenta el rendimiento de eliminación de los sólidos y de los nutrientes del purín (Zhang y Lei, 1998). Existe un gran número de trabajos que demuestran que el uso de PAM proporciona mayores rendimientos de eliminación que los floculantes inorgánicos, considerándose como una buena opción para la separación de los sólidos del purín.

El objetivo del presente trabajo es determinar la eficiencia de separación de diferentes tipos de PAM con el fin de seleccionar los de mayor rendimiento en la separación sólido-líquido del purín, y estableciendo dosis óptimas de aplicación.

MATERIALES Y MÉTODOS

El purín de cerdo de cebo se recogió de la balsa de almacenamiento de la granja San Antonio, ubicada en Pajares de Adaja (Ávila). Su transporte al laboratorio se realizó en nevera a 4ºC y se mantuvo a esta temperatura hasta ser utilizado en los ensayos del laboratorio. Los análisis se han realizado en base al Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Selección de los floculantes

Se utilizaron 18 tipos de floculantes, la mayoría de ellos poliacrilamidas y un floculante natural, el chitosan. Para seleccionar los floculantes se distribuyeron 200 mL de purín fresco y homogeneizado en matraces Erlenmeyer y se fueron adicionando concentraciones crecientes de floculante hasta observar

la formación de grandes flóculos que sedimentaban fácilmente. Finalmente se seleccionaron dos floculantes, el CS 40 y el DR2200, los datos mostrados en este trabajo se han obtenido con el PAM CS40.

Selección de las dosis óptimas

Una vez seleccionados los floculantes se procedió a determinar su dosis óptima de aplicación. Para ello se añadió el floculante en dosis crecientes, entre 0 y 120 mg/L, se agitaron las muestras y se dejaron sedimentar durante 30 minutos, se filtraron a través del filtro de 0,50 mm de tamaño de malla (seleccionado anteriormente en otro ensayo, datos no mostrados) y se recogió el purín filtrado para su análisis. De la misma manera se trató una muestra control a la que no se añadió floculante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se observa que el tratamiento sin PAM (dosis 0) es bastante eficiente en este caso, SST>46%, SSV>49%, DQO>34%, debido a la gran cantidad de material particulado del purín (restos de pienso principalmente). Sin embargo, las eficiencias de eliminación aumentan con la adición de PAM, alcanzando porcentajes máximos de eliminación del 94, 94 y 85% de SST, SSV y DQO respectivamente.

Tabla 1. Rendimientos de eliminación de sólidos y DQO del purín utilizando el PAM CS40.

Dosis de PAM (mg/L)	SST		SSV		DQO	
	Conc.[a] (g/L)	Eliminación[b] (%)	Conc.[a] (g/L)	Eliminación[b] (%)	Conc.[a] (g/L)	Eliminación[b] (%)
0	18,75	46,88	15,35	49,67	46,77	34,53
4	18,70	47,03	15,05	50,66	45,62	36,15
8	17,75	49,72	14,90	51,15	40,59	43,18
12	14,80	58,07	12,10	60,33	36,70	48,63
16	12,70	64,02	10,40	65,90	32,63	54,33
20	9,65	72,66	8,10	73,44	27,29	61,81
30	2,17	93,85	1,93	93,67	16,42	77,01
40	3,10	91,22	3,00	90,16	15,01	78,99
60	2,30	93,48	2,30	92,46	14,27	80,02
80	1,80	94,90	1,80	94,10	14,96	79,06
100	2,00	94,33	2,00	93,44	10,27	85,62
120	2,10	94,05	2,10	93,11	10,35	85,52

[a] Concentración en el líquido filtrado después de la aplicación de PAM y el tamizado a través de un filtro de 0,5mm de tamaño de malla.
[b] Porcentajes de eliminación relativas al purín. Las características iniciales del purín fueron las siguientes: 35,30 g/L SST; 30,50 g/L SSV y 71,447 mg/L DQO total.

Los resultados muestran que la adición de dosis mayores de 30 mg/L de PAM sobre el purín no aumenta en gran medida la eliminación de sólidos suspendidos ni DQO (Figura 1). Estos datos concuerdan con otros estudios en los que se ha observado la existencia de una dosis óptima en la que se produce la "floculación total", a partir de la cual la aplicación de más floculante tiene efectos poco significativos sobre la eficiencia de separación de los sólidos WERF (1993). En este caso, la dosis óptima de aplicación fue de 30 mg/L de PAM CS40.

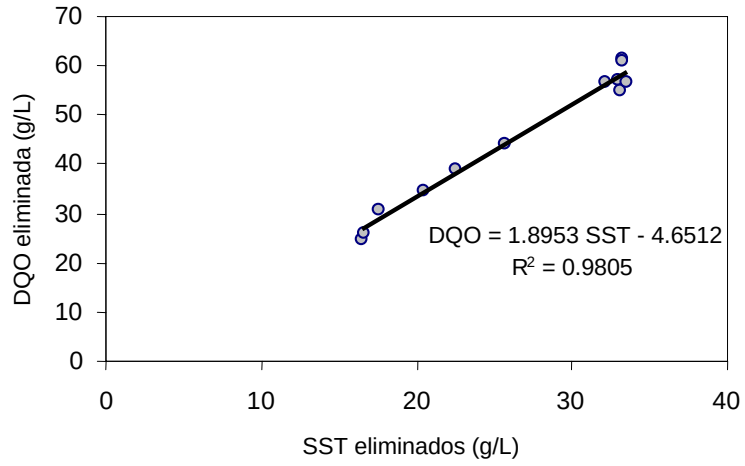


Figura 1: Retención de los SST del purín utilizando PAM CS40 y el tamizado a través de un filtro de 0,5mm de tamaño de malla.

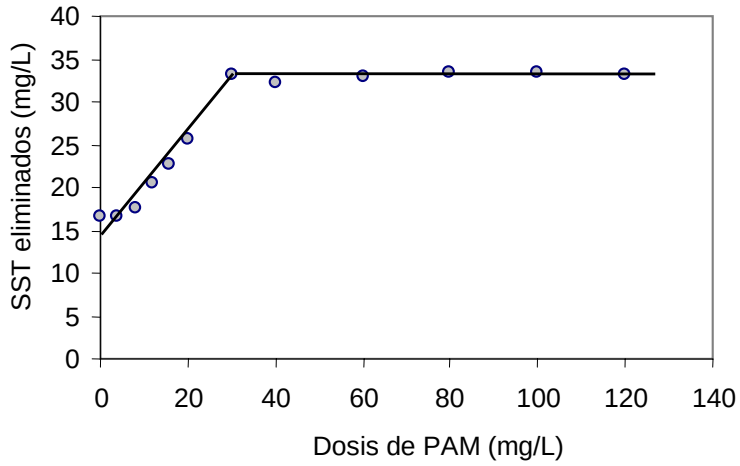


Figura 2: Relación entre la DQO eliminada y los SST utilizando PAM CS40 y el tamizado a través de un filtro de 0,5mm de tamaño de malla.

La eliminación de DQO utilizando PAM aumenta respecto al tratamiento sin PAM, obteniéndose un rendimiento máximo del 85,62% (Tabla 1). Asimismo, existe una alta correlación (0,9805) entre la cantidad de DQO eliminada y los sólidos retenidos tras la aplicación de PAM y el tamizado (Figura 2). Por 1 g de SST separado del purín se reduce la DQO en 1,72 g, estos datos son ligeramente superiores a los obtenidos por Vanotti (2002), que obtuvo valores de 1,32g de DQO eliminada por 1g de SST.

CONCLUSIONES

- El tratamiento de floculación con PAM mejora los procesos de separación de sólidos y DQO del purín, con porcentajes de eliminación del 94% de SST y SSV y 77% de DQO total. Estos rendimientos se han obtenido para la dosis optima de floculante que ha sido de 30 mg/L .
- Por cada gramo de SST separado del purín con PAM se reduce la carga orgánica en 1,72 g de DQO total.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha realizado gracias a la financiación de INIA, RTA2007-00041-00-00. Los autores agradecen a Segundo y Paco García Tejero la colaboración y ayuda prestada.

REFERENCES

APHA, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21 th ed. American Public Health Association, Washington, DC.

Vanotti, M.B., Rashash, D.M.C., Hunt, P.G. (2002). Solid-liquid separation of flushed swine manure with PAM: effect of wastewater strength. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers (ASAE) 45(6): 1959-1969.

WERF, 1993. Guidance Manual for Polymer Selection in Wastewater Treatment Plants. Project 91-ISP-5. Alexandria, Va.: Waster Environment Research Foundation.

Zhang, R.H., Lei, F. 1998. Chemical treatment of animal manure for solid-liquid separation. Transactions of the *American Society of Agricultural Engineers (ASAE),* 41(4): 1103-1108.

ECOfarm
INNOVATION FOR SUSTAINABLE LIVESTOCK

International Workshop on Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste

Barcelona, 11 de Junio 2010

PRESENTATION

An animal by-product (ABP) is defined as any product of animal origin not intended for human consumption for health and safety reasons (CE, 2002). Around 50% of the body mass of animals entering slaughterhouse is not destined for human consumption (Woodgate and van der Veen, 2004). In the past few decades, the normal treatment of ABPs has been to turn them into meat meal (through a rendering process), separating the fats and leaving the meal for use in animal feed. The rendering industry in Europe are producing around $1.5 \cdot 10^6$ tones of fats and $3 \cdot 10^6$ tones of proteins (Woodgate and van der Veen, 2004). In recent years, because of BSE (Bovine Spongiform Encephalopathy) the economical value of these materials has reduced substantially and in many cases have to be disposed off as a waste (EC, 2002). Further modification of European Parliament and of the Council Regulations about disposal and uses of animal by-products, allows biogas transformation if approved pre-treatments depending on the by-product category (according to BSE risk) are applied (pasteurization, high pressure and temperature or alkaline hydrolysis).

Slaughterhouse wastes are characterized by its high organic content, mainly composed by proteins and fats. Few references are available on quantification, characteristics and anaerobic potential of animal by-products and waste from slaughterhouses. Tritt and Schuchardt (1992) and Edström *et al.* (2003) reported the first reviews of the material flows and possible treatment strategies in German and Swedish piggery and cattle slaughterhouses, respectively. Salminen and Rintala (2002) reported quantities and anaerobic biodegradabilities of waste produced in Finnish poultry slaughterhouses. Recently, Hejnfelt and Angelidaki (2009) and Palatsi (2010) have characterized individual fractions of Danish and Spanish animal by-products, respectively, determining its potential methane yields. The effects of the regulated thermal pre-treatments on bioavailability, biodegradability and biogas potentials have been reported also (Luste *et al*., 2008; Rodríguez-Abalde *et al*., 2009).

Because of their composition, high fat and protein content, slaughterhouse waste and animal by-products can be considered a good substrate for anaerobic digestion plants, according to the high potential methane yield. However, slow hydrolysis rates and inhibitory process have been reported. Furthermore, lipids can cause biomass flotation and wash-out, and long–chain fatty acids (LCFA) are produced during lipids hydrolysis by extracellular lipases. Those intermediate are well described as inhibitory species (Alves *et al*., 2001; Pereira *et al.,* 2005). Also, acidogenesis of amino acids must be coupled with methanogenic microorganisms activity (Miron *et al.*, 2000) which can be negatively affected by ammonia released during this step, since NH_3 is a known inhibitor of acetoclastic microorganisms For all those reasons, and due to the difficulties of its digestion as unique substrate, large experiences with anaerobic digestion of slaughterhouse by-products (mainly rumen, stomach or intestinal content and sludge from slaughterhouse wastewater treatment plants) consist on their co-digestion with other industrial, agricultural or domestic waste, as a suitable substrate for centralized biogas plants (Angelidaki and Ellegard, 2003; Resh *et al.*, 2006).

More experiences are reported in literature about the anaerobic treatment of slaughterhouse wastewaters. The increased atomisation of carcase dressing and incorporation of washing at every meat-processing stage have increased water consumption in slaughterhouse facilities, and consequently the treatment requirements. Wastewaters from meat-processing industry are normally submitted to a primary treatment producing sludge, generally suitable for anaerobic digestion. Some slaughterhouse wastewater treatment plants have a secondary anaerobic reactor, usually based on UASB or EGSB systems, due to the high organic content of these wastewaters.

Although the reported difficulties in slaughterhouse waste treatment, such as hardly degradable substrate, high organic content, ammonia and LCFA inhibitory phenomena or possible biomass wash-out, some strategies were remarkable. Most of them are based on adapting anaerobic biomass to efficiently degrade these substrates. Addition of adsorbents to protect biomass (Palatsi *et al*., 2010), the application of feeding patterns like pulse feeding (Cavaleiro *et al*., 2008) or the addition of easily degradable substrates (Kuang *et al*., 2006) were demonstrated to achieve that objective. To recover inhibited reactors by LCFA is feasible adopting the appropriate strategy (Palatsi *et al.*, 2009).

Nowadays, many new biogas projects plants in Spain are planning to use slaughterhouse waste to increase energy production and to ensure the economical feasibility of these facilities, mainly in pig farms where current regulations in Spain are promoting biogas production as method for greenhouse gas emissions mitigation. The energy advantages of using ABPs as co-substrates are usually known, but less is known about difficulties that overloading will cause, or the effect of thermal pretreatments, following current regulations, on anaerobic digestion yields.

GIRO Technological Centre researchers have been working in the recent years on the characterization of anaerobic digestion of slaughterhouse waste and its anaerobic biodegradability, on the analysis of its variations depending on the thermal pre-treatment applied, on the study of the dynamics of proteins and lipids during the anaerobic digestion process, on the inhibition phenomena related to LCFA and on methods to prevent this inhibition, or to recover inhibited reactors, and on the characterization of co-digestion of ABP and livestock manure. These studies have been done in the framework of the following projects: BIOESUCA (2004-2005), financed by the Spanish company ABANTIA and the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN); CAD/CRAI (2004-2007), financed by MICINN; NIREC (2006-2008), financed by European Commission; and the projects on progress PROBIOGAS (2007-2011) and OPA_LAP (2007-2010) financed also by MICINN. Results indicate that it is necessary to tend to design new reactor configurations, or new operational strategies, in order to overcome the limitations imposed by ammonia or LCFA inhibition.

This Workshop organization was an objective of the OPA_LAP project, Optimization of Anaerobic digestion of Lipids from Animal by-Products, focussed on the study of the dynamics of lipids and LCFA, the characterization of LCFA inhibition phenomena and to study methods to prevent this inhibition, including co-digestion practices. In this project, research team at GIRO is collaborating with the group of Dr. Madalena Alves, from University of Minho (Portugal). In the framework of this project, the initial aim of the Workshop was to diffuse results related to lipids dynamics, but it was finally considered that this objective could better achieved in the context of an global overview of opportunities, limitations and challenges of biological energy production from ABP by anaerobic digestion.

The objective of the Workshop is to launch research and applied work related to anaerobic digestion of ABP, to discuss their impact and to guide new studies and facilities for the future. This is a great opportunity to present the restrictions and the challenges of the anaerobic digestion, either from a basic research studies or from full-scale applications point of view. So, this workshop is addressed to researchers, technology agents and industrials. Invited leading international experts will contribute with their lectures, enclosed in this proceedings book, to have a global overview and to descend to the details with the desired scientific rigor.

This Workshop is organized in the framework of EXPOAVIGA - ECOFARM animal farming exhibition and in the framework of the II Spanish Congress on Integral Management of Manure. ECOFARM activities are aiming to build an atmosphere where scientist, industrial suppliers,

consultancy and engineering companies and farmers exchange knowledge and experiences. A desirable objective is to achieve that scientists contaminate farming and related activities sector with their rigorous approach to problems and solutions, and that farmers and related industrials contaminate laboratories with their requirements and inquietudes. We hope that this Workshop will contribute to this aim and that the exchange of experiences and discussion will conclude with results benefiting all participants.

The organizing committee, constituted by Belén Fernández (Workshop Secretary), Jordi Palatsi (Congress Secretary), Francesc Prenafeta (Congress Scientific Committee Secretary), August Bonmatí (Book proceedings edition coordinator) and Anna Ramon (Communication and diffusion) knowledge the support of EXPOAVIGA and entities collaborating in the organization of ECOFARM activities, and the support of Spanish Ministry of Science and Innovation and the Spanish Ministry of Environment and Agriculture. We specially knowledge and thank the lecturers who have accepted our invitation to contribute to the success of this meeting.

Xavier Flotats
President of the Organizing Committee
Director of GIRO Technological Centre

References

Alves, M.M., Mota Viera, J.A., Álvares Pereira, R.M., Pereira, A., Mota, M. (2001a). Effect of Lipid and oleic acid on biomasa development in anaerobic fixed-bed reactors. Part I: Biofilm growth and activity. *Water Research*, 35(1): 255-263.

Angelidaki, I., Ellegaard, L. (2003). Codigestion of Manure and Organic Wastes in Centralized Biogas Plants. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109: 95-105.

Cavaleiro, A.J., Pereira, M.A., Alves, M. (2008). Enhancement of methane production from long chain fatty acids based effluents. *Bioresource Technology*, 99:4086-4095.

Edström, M., Nordberg, A., Thyselius, L. (2003). Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109: 127-138.

EC (2002). European Community Regulation (EC) number 1774/2002 of the European Parliament and of The Council of 3 October 2002 laying Down Health Rules Concerning Animal By-Products not Intended for Human Consumption. Brussels.

Hejnfelt, A., Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 33: 1046-1054.

Kuang, Y., Pullammanappallil, P., Lepesteur, M., Ho, G.E. (2006). Recovery of oleate-inhibited anaerobic digestion by addition of simple substrates. *J. Chem. Technology and Biotechnolgy*, 81: 1057–1063.

Luste, S., Luostarinen,S., Sillanpää, M. (2008). Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 247-255.

Miron, Y., Zeeman,G., Van Lier, J.B., Lettinga, G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Research*, 34(5): 1705-1713.

Palatsi, J., Illa, J., Prenafeta, F.X., Laureni, M., Fernández, B., Angelidaki, I., Flotats, X. (2010). Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch test, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresource Technology*, 101: 3343-2251.

Palatsi, J. (2010). Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste: Impact of the LCFA Inhibition. Ph.D. Thesis, University of Lleida.

Palatsi, J., Laureni, M., Andrés, M.V., Flotats, X., Nielsen, H.B., Angelidaki, I. (2009). Strategies for recovering inhibition caused by long-chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. *Bioresource Technology*, 100: 4588-4596.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2005). Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: Evidence of mass transfer limitation caused by long chain fatty acid accumulation onto anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 92(1): 15-23.

Resch, C., Grasmug, M., Smeets, W., Braun, R., Kirchmayr, R. (2006). Optimised anaerobic treatment of house-sorted biodegradable waste and slaughterhouse waste in a high loaded half technical scale digester. *Water Science and Technology*, 53(8): 213-221.

Rodríguez-Abalde A., Fernández B., Flotats X., 2009. Effect of thermal pre-treatments on biogas production potential of solid slaughterhouse wastes. In De Santi, G.F., Dalleman, J.F., Ossenbrinnk, H., Grasi, A., Hem P. (Eds). Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition; From Research to Industry and Markets, Hamburg, Germany, pp. 252-256.

Salminen, E., Rintala, J. (2002). Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. *Bioresource Technology*, 83: 13–26

Tritt, W.P., Schuchard, F. (1992). Materials flow and possibilities of treating liquid and solid wastes from slaughterhouses in Germany. A review. *Bioresource Technology*, 41(3): 235-245.

Woodgate, S., van der Veen, J. (2004). The role of fat processing and rendering in the European Union animal production industry. *Biotecnology, Agronomy, Society and Environment*, 8(4): 283-294.

Anaerobic Digestion of Complex Organic Waste: Perspectives and Opportunities.

D.J. Batstone*

Advanced Water Management Centre, University of Queensland, Australia.

* Corresponding author: damienb@awmc.uq.edu.au

Abstract
In the last 20 years, applications of anaerobic digestion have expanded significantly to new areas within both wastewater treatment, and renewable energy production. This has produced a shift to wastewaters and feed materials outside the normal comfort zone of anaerobic designers and practitioners. In this paper, emerging trends in reactor design are highlighted, as well as measurement of material degradability properties. The classic designs for anaerobic systems are either high-rate anaerobic systems, for moderate strength industrial wastewaters, and mixed digesters for liquid phase (1%-10%) liquid phase solids digestion. Applications of high-rate anaerobic systems have now expanded to dilute wastewaters, while there are new designs (e.g., solid phase leach bed digesters) available for high-solids applications. However, for design to be effective, knowledge is required regarding material degradation rate and extent, particularly for non-standard materials. This can be acquired by batch testing, which is accurate and low cost. However, there are questions over its applicability to performance in continuous reactors. Previous results are reviewed to show that when hydrolysis is rate limiting (e.g., in activated sludge), the batch test is a reasonable, if conservative estimate of performance in full-scale. In complex materials, however, where there is both rapidly and slowly degradable material, hydrolysis rate coefficient was at least 10 times higher in the continuous system (compared to the batch test), and degradability 20% higher. There is therefore a need to modify the batch test specifically for more complex materials.

Keywords
Anaerobic; Batch test; Hydrolysis; Modelling; Reactor design.

INTRODUCTION

Anaerobic digestion has been expanding into new areas within both wastewater treatment, and for production of renewable energy from organic solids. Classic applications for anaerobic digestion have included:

- Relatively well defined, relatively dilute organic solids, such as sewage sludges and manures.
- Highly degradable carbohydrate based soluble wastewaters such as cannery and brewery effluent.

In the past 20 years, these applications have expanded significantly into a wide range of complex materials, such that anaerobic digestion is an applicable technology through most of the wastewater treatment train, and is a leading contender for conversion of low quality organic material to methane. As a biochemical process, anaerobic technologies are noteworthy in that the underlying processes are relatively well understood, as well as their influence on the underlying processes. In addition, modes of failure are well known, and the reasons behind them can be linked to basic physicochemical processes (Batstone and Jensen, 2010; Speece, 2008). Despite this, compared to aerobic processes, anaerobic processes are often designed and operated on very basic principles, including retention time and mass-volumetric loading. This is partly because they are relatively robust and inexpensive to overdesign, but partly also to avoid "risks" associated with optimal design.

On classic applications, anaerobic digestion is an easy default option, as it is known to work well, and is robust. Material will either feed in as a composite mixture of solids (top level substrate in Figure 1),

or as a single soluble intermediate (lower elements on Figure 1). The system is either hydrolysis limited for composites, or aceticlastis limited for simple substrates. Complex material however, can have multiple feeds, with inhibitors such as ammonia and long chain fatty acids that can cause the system to be simultaneously hydrolysis, and aceticlastis limited. In addition, solids levels are often outside the normal selection ranges; either very high (in the case of solid waste and manures), or very low (in the case of domestic sewage). This calls for a more flexible method of process selection and feed material assessment.

This paper aims to assess these two topics in particular that can cause these barriers, of selection of appropriate technology, beyond the simple bimodal choices of mixed and high-rate digesters, and assessment of unusual feed types for feasibility analysis in anaerobic digestion applications.

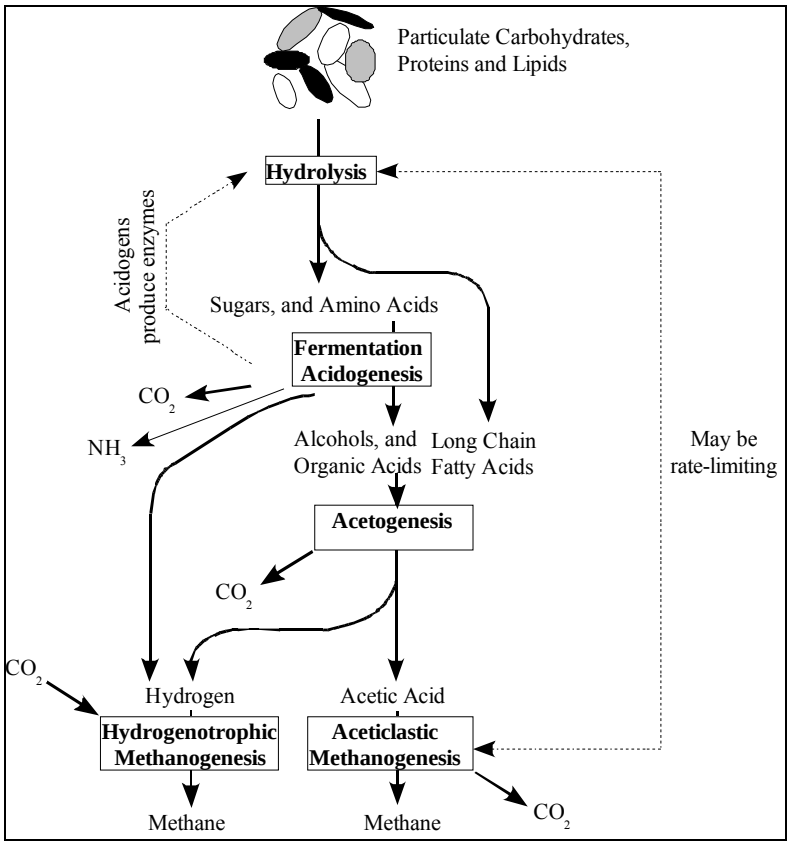


Figure 1. The Anaerobic Digestion Process (Batstone and Jensen, 2010).

TECHNOLOGY

Implementation of anaerobic digestion needs to address the two key issues of (a) maintaining sufficient retention time to allow for hydrolysis of particulate substrates, and (b) providing beneficial conditions for aceticlastic methanogenesis, including maintaining pH above 7.0. Technologies are split among wastewater treatment technologies, which need to focus on goal (b), with extended sludge retention times, but limited liquid retention times, and those which need to focus on goal (a), with extended solids retention times (Figure 2).

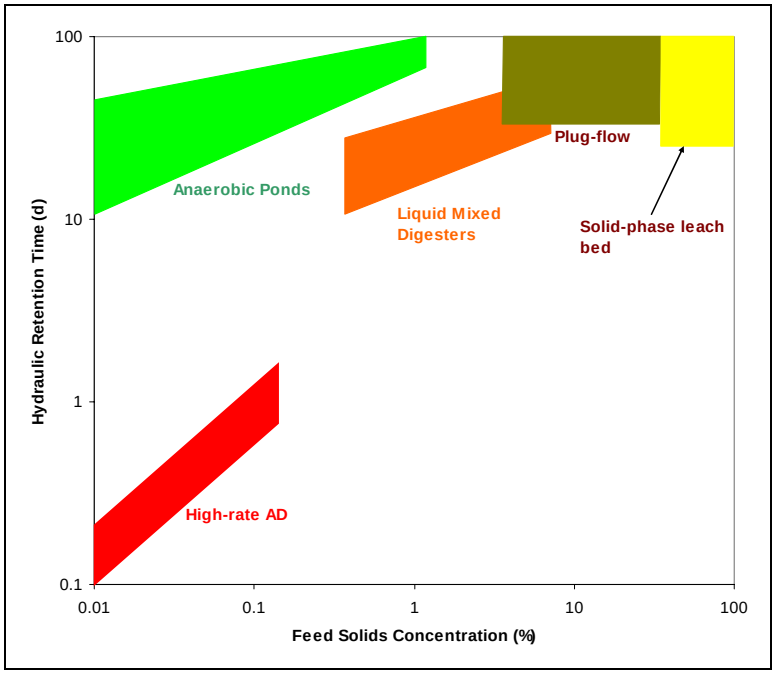


Figure 2. Anaerobic Treatment Technologies.

Treatment technologies are summarised in Table. **1**, and include:

High-rate anaerobic digestion. High rate anaerobic digesters normally operate with extended solids retention time, and short hydraulic retention times, by integrating solids retention within the main digester. The most common type is an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, which relies on a naturally forming granular sludge blanket (particle size 1mm), through which the liquid percolates. They require a low solids feed, with relatively high amounts of soluble feed material, and are most often used for domestic sewage treatment, as well as industrial wastewaters (van Lier 2008). Hydraulic retention times are normally short with <48 hours, while solids retention times can be very long.

Anaerobic ponds. These are a low capital cost option, but tie up land, and require desludging approximately 10 years, which can be excessively expensive ($200/dry tonne). Overall costs are heavily driven by solids loading. Methane capture is relatively poor. Because of the large volumes, correction under failure can be extremely expensive or impractical.

Liquid mixed digester. These operate as a fully mixed system, with either gas recirculation, or mechanical mixing. Because they need to be mixed, the maximum in-reactor solids concentration is approx. 6%. Costs are relatively high.

Liquid plug flow. These operate as a semi-solid liquid (10%-20%) in a long polyethylene tube. Material is loaded at the front of the digester, and passes through to product at the end. As it is not mixed, contact with biomass is poor.

Solid phase (leach bed). This is similar to an engineered, high-rate landfill, where material is loaded in a reactor, tumbler, or baskets, and leachate liquid is circulated through the reactor. It can be in either batch (where the system is reacted until no more methane is produced), or continuously (where material is continually added, and spent material removed). The latter is considerably more expensive.

Table. 1. Anaerobic digestion technologies.

Technology	Principle	Advantages	Disadvantages
High rate/UASB	Mainly liquid wastewater flows upwards through a granular bed.	Low footprint, low capital cost, very stable, produces good effluent.	Intolerant to solids.
Anaerobic pond	Large retention time mixed vessel.	Low capital cost	Very high footprint. Must be desludged. Methane capture poor. Can produce odors.
Mixed Tank	Dilution to 3-6%, and continuous feed in mixed tank. Retention of 20 days. Used in many industries	Established tech Easy to control Continuous gas production	Poor volumetric loading rate Expensive tanks Need dilution liquid Liquid (not solid) residue
Liquid plug-flow (RCM)	Dilution to 15%, and feed through a liquid plug-flow reactor	Very high loading rates. Continuous gas production.	Need dilution liquid. Poor contact with active biomass. Liquid residue.
Batch solid phase	Fill and react in a solid phase reactor. Can be an engineered landfill (but must be properly sealed). System is loaded, enclosed, and leachate/inoculum circulated intermittently.	Can be very cheap. Very high loading rates. Good gas conversion due to retention of active biomass. Easy to control via leachate. No milling required.	Non-continuous system (gas flow changes in quality and flow over time). Can be difficult to seal (gas seals). Needs loading and unloading
Continuous dry solid phase (plug-flow)	Continuous feed of solid phase through a system. Recirculation of leachate around solid phase.	Continuous gas and residue production. Do not need dilution liquid Very good loading rates.	Extremely high capital costs, and only really practical at very large scale. Very complicated mechanical system. Potential solids handling issues.

There are a couple of observations that can be made from this figure, and the accompanying text:

- Well known technologies that are widely applied in their target range (e.g., 2 g/L-20 g/L COD for high-rate technologies) can be applied well outside this range.
- There are a wide range of alternative technologies available, particularly at higher levels that are very compelling compared to alternative. As an example, solid-phase leach bed digestion (solid phase digestion coupled with high-rate digestion), with a 20 day retention time is an extremely compelling alternative to high-cost alternatives such as incineration.

MATERIALS PROPERTIES

Material property assessment is critical to proper design of anaerobic processes. They determine both overall feasibility of a process, as well as performance for a given loading rate. For well known materials such as activated and primary sludge, and highly soluble carbohydrate based wastewaters, the material properties are well known. However even these processes are normally built with a significant

overdesign factor to account for variation in wastewater properties. For complex wastewaters, the risk is significantly higher, representing a barrier to implementation. Research and case studies are invaluable, but there is little substitute for testing on the actual wastewater. The most widely used test of materials properties is the modified biochemical methane potential (BMP) test (Angelidaki *et al.*, 2006). On hydrolysis limited substrates, this can provide both degradability extent (f_d), and 1st order hydrolysis coefficient (k_{hyd}). These are the two key properties necessary for feasibility and design in mixed digesters. It is less useful for highly soluble wastewaters, but a modified activity test can be used in these cases.

The BMP test involves placing substrate with inoculum (normally in a 50% volume ratio), and measuring methane production over time. Fitting of a first order kinetic curve allows for estimation of the two parameters. Estimation of the two parameters should be simultaneous, and consider fully parameter correlation and uncertainty, using a repeatable objective function such as sum of squared errors (RSS). The 95% uncertainty limits of the correlated parameter set can then be estimated by an F distribution in F as has been previously described (Batstone *et al.*, 2009). This gives quantifiable estimates of the quantity and uncertainty in both rate and extent of degradation.

The test is relatively straightforward, low cost, and accurate. However, there are a number of questions in relation to full-scale design and analysis:

- How representative is the batch test of expected performance in full-scale?
- How does batch test applicability change when applied to complex materials?

Here, we will compare batch test vs continuous testing on two scenarios – waste activated sludge – a well defined composite material, and thermally hydrolysed waste activated sludge, a complex material.

The waste activated sludge tested was tested in both batch, as well as a two-stage laboratory scale mesophilic digester similar to Ge *et al.*, (2009). Results are further reported in Batstone *et al.*, (2010b). The results are shown in Figure 3. This shows a two-parameter confidence space for degradability (x-axis), and rate coefficient (y-axis). All parameter sets within the space are statistically identical for that experiment.

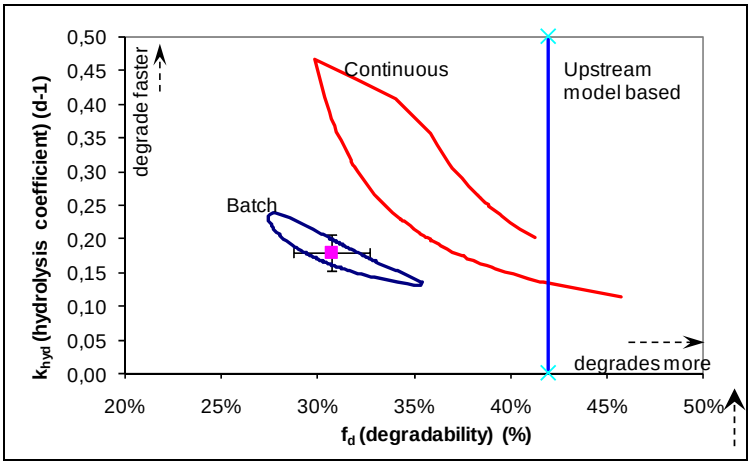


Figure 3. Comparison of confidence regions, indicating confidence in degradability (f_d), and hydrolysis coefficient (k_{hyd}) for a batch test, continuous reactor analysis, and using an upstream model to determine activated sludge degradability. From Batstone *et al.*, (2010b), used with permission.

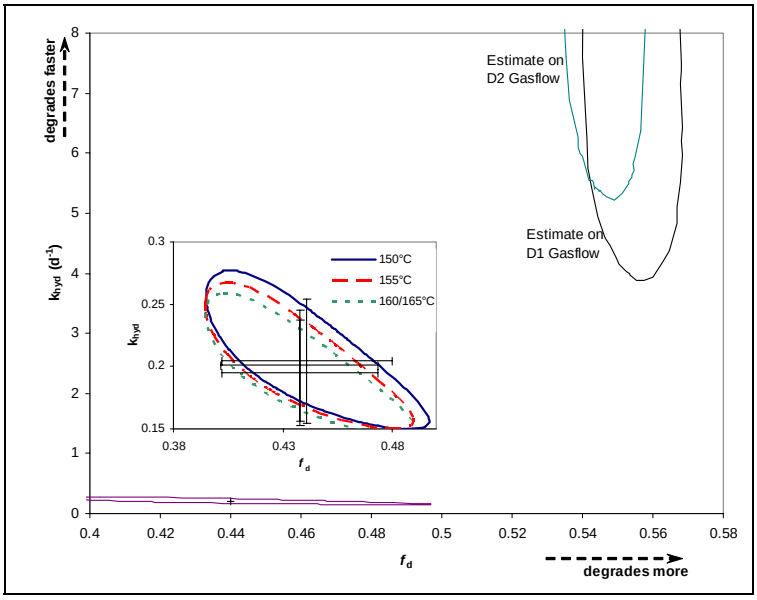


Figure 4. Comparison of confidence regions, indicating confidence in degradability (f_d), and hydrolysis coefficient (k_{hyd}) for a batch test, continuous reactor analysis, and using an upstream model to determine waste activated sludge degradability. Modified from Batstone *et al.*, (2009).

The main conclusion is that the batch test (a) far more accurate than the continuous test, with a much smaller confidence region, and that (b) it is slightly conservative compared to the continuous test with a lower median degradability and rate coefficient. It is however, a reasonable, if conservative representation of the performance that would be expected in the full-scale system.

The same analysis done on thermally hydrolysed waste activated sludge is shown in Figure 4, comparing a batch test to estimates at full scale (from Batstone *et al.*, 2009). This indicates that (a) hydrolysis rate as measured in the full-scale systems is dramatically (over an order of magnitude) higher, and (b) that degradability is considerably higher (>20%).

The reason that the batch test is a poor representation on the complex thermally hydrolysed material as compared to the digester is likely that the thermally hydrolysed material has both a highly degradable, and slowly degradable fraction. In the batch test, methane production rate is controlled by the microbial activity rate, and the slowly degradable material, whilst in the full-scale system, dynamics are controlled by the rapidly degradable material. Therefore, as material complexity increases, a batch test becomes a poorer predictor of performance that would be expected in a full-scale process.

CONCLUSIONS

In this paper, we have raised a number of emerging issues that may enhance or limit applicability of anaerobic processes to complex wastewaters and wastes. Anaerobic reactor technologies have emerged substantially from the previously available high-rate systems (applicable to medium strength industrial wastewater), and mixed digesters (applicable to liquid phase solids digestion). There are now a wider range of reactors available in both highly concentrated and dilute applications. In particular, solid phase leach bed reactors can be applied as an alternative to other organic solids disposal options.

A continuing issue is prediction of degradability and rate of materials, particularly for those which have been limited in application previously. Batch testing is an effective and low cost method for testing speed and extent of anaerobic digestion. Our analysis has shown that batch testing is slightly conservative, but representative of hydrolysis controlled substrates such as activated sludge. However, it is not representative of complex materials where both rapidly and slowly degradable materials simultaneously exist.

ACKNOWLEDGEMENTS

Dr Damien Batstone is the recipient of an Australian Research Council Australian Research Fellowship (ARC Discovery Project number DP0985000). Travel support was provided by Australian Reciprocal funding coordinated by the Australian Academy of Sciences to Anamix IRSES EU Project Contract Grant No. GA-2008-230829.

REFERENCES

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A., Jenícek, P., Kalyuzhnui, S.V., Van Lier, J. (2006). *Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition (ABAI) Task Group* Meeting 9 to 10 October 2006, in Prague. In: Angelidaki I, editor. Available in: http://orbit.dtu.dk/getResource?recordId=202846&objectId=1&versionId=1. Prague: Orbit.

Batstone, D.J, Tait S, Starrenburg D. (2009). Estimation of Hydrolysis Parameters in Full-Scale Anerobic Digesters. *Biotechnology and Bioengineering,* 102(5): 1513-1520.

Batstone, D.J., and Jensen, P.D. (2010a) Treatise on Water Science Chapter 97 – ANAEROBIC PROCESSES. Elsevier, London

Batstone, D.J., Jensen, P., Ge, H. (2010b). "Comparison of methods to assess biosolids anaerobic degradation rate and extent." *Wat. Sci. Tech*., (*In-press)*

Speece, R.E. (2008). Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control for Municipalities and Industries. Nashville, Tennessee: Archae Press.

van Lier J. (2008). High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. *Water Science and Technology,* 57(8): 1137-1148.

Use of animal by-products of slaughterhouses for the production of biogas. Legal aspects and characterisation

J. Juste*

Jefe del Servicio de Trazabilidad. Subdirección General de Explotaciones y Sistemas de Trazabilidad-Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Alfonso XII, 62. E-28070-Madrid (Spain).

*Corresponding author: sandach@marm.es

Abstract
Slaughterhouses are one of the most important sources of animal by-products. These materials are regulated due to public and animal health reasons. The regulation classifies by-products according to their risk and specifies which uses are allowed for each one. Biogas production is an option for the valorisation of animal by-products coming from slaughtered houses, but these materials are also demanded for other purposes as pet food production. Potential changes in feed regulations could also threaten the profitability of biogas production.

Keywords
Animal by-products; biogas production; slaughterhouse.

INTRODUCTION

Animal by-products not intended for human consumption (ABP) are a potential source of risks to public and animal health, as past crises have shown: outbreaks of foot-and-mouth disease, the spread of transmissible spongiform encephalopathy or the presence of dioxins in feeding stuff. These crises were linked in their origin to improper use or management of certain ABP, resulting in a reintroduction of these products in the feed chain. These crises had also a strong adverse impact on society, by their impact on the socioeconomic situation of the farmers and of the industrial sectors concerned, as well as on consumer confidence in the safety of food and products of animal origin. Environment has been also affected due to problems related with the disposal of ABP, as well as regarding biodiversity.

In 2002 the European Parliament and the Council laid down Community health rules (Regulation (EC) nº 1774/2002) concerning ABP. These rules, based on scientific advice, were aimed at protecting the safety of the food and feed chain by way of classifying ABP into three categories according to their potential risk and setting for each category specific conditions for collection, transport, handling, treatment, transformation, processing, storage, placing on the market, distribution, use or disposal.

In 2009 a new ABP regulation has been approved (Regulation (EC) nº 1069/2009), which will start to apply in 2011 (Reg. 1069/2009). This regulation, which will repeal the former one, tries to improve it, clarifying its objectives, considering scientific and technical progress since 2002, reducing administrative burden and being more proportionate to the real level of risks arising from the different ABP.

In Spain, the ABP regulation was implemented by *Real Decreto 1429/2003, de 21 de noviembre, por el que se regulan las condiciones de aplicación de la normativa comunitaria en materia de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano*. This Decree, among other measures, creates the *Comisión Nacional de subproductos animales no destinados al consumo humano*, in which all competent authorities concerned by this regulation are represented. As a first step, the *Comisión*

published a white book on ABP (MAPA, 2007), a comprehensive analysis from different points of view of the production and management of ABP in Spain. The white book gathers the works of eleven working groups dedicated each one to a specific part of the management chain of ABP. Working group nº 3 was responsible for the analysis of ABP generated in slaughterhouses.

This communication will try to characterize, under the point of view of the ABP regulation, what animal by-products are generated in slaughterhouses; which requisites have been set for their disposal by anaerobic digestion; and which other possibilities for their use and management are allowed by the regulation that could threaten their potential use for the production of biogas.

MATERIALS AND METHODS

The review of the legal requisites required for the production of biogas from ABP have been worded considering the current legal framework (Reg. 1774/2002) as well as the one which will apply from march 2011 (Reg. 1069/2009).

The same documents have been used to review other possible ways for the management of those ABP, as well as figures on the use of ABP for the production of pet food, as presented by ANFACC in the seminar "*Jornadas SANDACH*" which took place last 29-30 April 2010 (Guadalajara, Spain).

The estimation of the amounts of ABP generated in slaughterhouses has been made using the average quantities per slaughtered animal of different species included in the final report of the Working Group nº3 on ABP of slaughterhouses, during the elaboration of the white book. These figures have been applied to the number of animals slaughtered in Spain in 2008, according to the statistical information elaborated by the *Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino* of Spain (ANFAAC, 2008).

RESULTS

Processing requirements for the production of biogas

Under Reg. 1774/2002, ABP must receive a treatment before being used in a biogas reactor for the production of biogas. The processing requirements depend on the category and type of ABP to be used. This regulation classifies the by-products in three categories, according to their potential risk for human and animal health, and specifically for the food and feed chain. Category 1 is for those materials presenting maximum risk, and category 3 for those presenting minimum potential risk. Category 3 materials come mostly from slaughterhouses, food industry, food retailers and kitchen waste.

Category 1 materials cannot be used for the production of biogas, unless using the high pressure hydrolysis process (annex III of Reg. 92/2005), which requires prior processing of the raw material using method 1 (133ºC, 3bar, 20 minutes), a treatment of the defatted material at a minimum temperature of 220ºC for at least 20 minutes at an absolute pressure of at least 25 bar. The resulting material is then mixed with water and fermented in a biogas reactor and the biogas shall be combusted rapidly in the same plant at a minimum temperature of 900 ºC followed by rapid chilling. Digestion residues must be disposed of as material of Category 1.

Category 2 materials must be processed prior to their use in a biogas reactor, in an authorised processing plant using pressure sterilisation, also called "method 1" (133ºC, 3bar, 20 minutes). However, the following category 2 ABP do not require any treatment before being introduced in the reactor: manure, digestive tract content separated from the digestive tract, milk and colostrums.

Category 3 materials must be submitted to a pasteurisation/higienization (70ºC, 60 minutes, and 12 mm of maximum particle size entering the unit). Milk, milk products and colostrums of category 3 does not require this higienization.

Biogas plants must be equipped with a pasteurisation/higienization unit which cannot be by-passed, and with installations for monitoring temperature against time, recording devices for this parameters and a safety system preventing insufficient heating. The pasteurisation unit is not compulsory if it transforms only material that has been processed in other plant or material which does not require pasteurisation.

The competent authority may authorise the use of other standardised process parameters. The applicant must demonstrate that such parameters ensure minimising of biological risks. The demonstration must include a validation carried out according to the procedure specified in Reg. 1774/2002 (Annex VI, chapter II.C.13a). Generally speaking, this validation includes a complete identification and analysis of possible risks; a risk assessment evaluating how processing conditions are achieved under normal and atypical circumstances; a full definition of processing conditions; a measure of the reduction of viability/infectivity using endogenous indicator organisms or test organism or virus; and a control programme monitoring the functioning of the process.

Digestion residues can be used as fertilisers and soil amendments if they do not come from category 1 raw material.

In the framework of the new ABP regulation, requirements for the production of biogas from ABP are still under discussion between the experts of the European Commission, the member states and the European Food Safety Agency (EFSA).

Characterization of ABP generated in slaughterhouses

In slaughterhouses a variety of ABP are generated during its operations. It is difficult to calculate global quantities or amounts per category of ABP, for it depends on a large number of variables, as the species of origin, the size of the slaughterhouse, the season of the year or the preferences of the customers (for instance, the size of the carcasses or their presentation), which may vary significantly between regions. Table 1 includes a list of ABP that can arise in slaughterhouses.

Considering the processing requirements for biogas production, these raw materials can be classified in the following groups: ABP not suitable for biogas production; ABP requiring prior processing (method 1); ABP requiring only pasteurization/higienization; and ABP not requiring treatment (Table 2).

The white book on ABP includes an estimation of the average amount of by-products obtained by animal slaughtered of different species. Applying these values to the number of animals slaughtered in Spain (2008), an estimation of the total amount of ABP produced in slaughterhouses is obtained (Tables 3a, b, c and d).

According to the groups made in Table 2 regarding process requirements, the amounts of slaughterhouse ABP produced in 2008 in Spain are estimated in Table 4.

ABP requiring only pasteurization are probably the most interesting group for the production of biogas in slaughterhouses, as they do not require being prior processed in a processing plant, and are next to 79% of the total amount of ABP in slaughterhouses.

However these are precisely the ABP with have more possible uses allowed by ABP Regulation, and with the exception of some of then (fur or feathers) with specific management problems, they are demanded for the production of processed animal protein and feeding stuff. For instance, ANFACC (ANFAAC, 2008) estimates that an average of 1.500.000 tons of ABP (from slaughterhouses and rendering plants) is used in Spain every year for the production of pet food.
This means that there is an active market and strong demand for category 3 material originated in slaughterhouses.

Table 1. Types of ABP in slaughterhouses and categorization.

By-product	**Category**
Hides and skins Fur, feathers Stomachs Intestines not SRM Other viscera (lungs, liver, spleens, etc.) Bones, horns, hooves, etc. Legs, heads, necks (poultry) Fat Blood	**3**
Digestive tract content and manure from transport or boxes Viscera rejected for human consumption Viscera and parts of carcasses rejected for human consumption due to the presence of residues of veterinary drugs and contaminants exceeding the permitted levels Parts of carcasses rejected for human consumption Animals dead during transport or while waiting for slaughtering Manure from transport or boxes Material collected when treating waste water in slaughterhouses in which SRM is not removed	**2**
Specified risk material (SRM) Viscera and parts of carcasses rejected for human consumption due to the presence of certain prohibited substances and residues or environmental contaminants or residues Material collected when treating waste water in slaughterhouses in which SRM is removed	**1**

Furthermore, there is a debate at UE level reconsidering the prohibition of feeding farm animals with meat and bone meal. Should this prohibition be lifted, the demand for processed animal protein will significantly raise.

Other problem that may arise is the management of digestion residues. They can be a good quality fertiliser, due to the nature of the raw material used, but in case the market couldn't admit all the quantities produced, the operators should face extra costs disposing of these residues.

Table2. Processing requirements for the use of slaughterhouse ABP for biogas production.

Processing requirements	BY-PRODUCT
ABP not suitable for biogas production	Specified risk material Viscera and parts of carcasses rejected for human consumption due to the presence of certain prohibited substances and residues or environmental contaminants or residues Material collected when treating waste water in slaughterhouses in which ERM is removed
ABP requiring prior processing (method 1)	Viscera and parts of carcasses rejected for human consumption due to the presence of residues of veterinary drugs and contaminants exceeding the permitted levels Animals dead during transport or while waiting for slaughtering Material collected when treating waste water in slaughterhouses in which ERM is not removed
ABP requiring only pasteurization/higienization	Fat Blood Stomachs Intestines not SRM Other viscera (lungs, liver, spleens, etc.) Bones, horns, hooves, etc. Fur, feathers Legs, heads (poultry) Hides and skins
ABP not requiring treatment	Manure from transport or boxes Digestive tract content

Table 3.a. Production of ABP in slaughterhouses –Ruminants.

	Bovine < 12 months		**Bovine > 12 months**		**Ovine**		**Caprine**	
Average weight (carcass)	230 kg		325 kg		13,5 kg		13,5 kg	
Nº animals slaughtered	945.434		1.494.971		12.555.904		1.154.508	
By-product	**kg/ carcass**	**Total 2008**	**kg/ carcass**	**Total 2008**	**kg/ carcass**	**Total 2008**	**kg/ carcass**	**Total 2008**
Hides and skins	35	33.090.190	42	62.788.782	2,5	31.389.760	2,5	2.886.270
Fur	0	0	0	0	0	0	0	0
Stomach	0	0	0	0	0,2	2.511.181	0,2	230.902
Other viscera	3,25	3.072.661	5,25	7.848.598	0,2	2.511.181	0,2	230.902
Bones, hornes, hooves, etc.	20	18.908.680	35	52.323.985	0,4	5.022.362	0,4	461.803
Fat	30	28.363.020	50	74.748.550	0,25	3.138.976	0,25	288.627
Blood not destined for human consumption	18,5	17.490.529	18,5	27.656.964	3	37.667.712	3	3.463.524
SRM	22,5	21.272.265	35	52.323.985	0,3	3.766.771	0,3	346.352
Digestive tract content	30	28.363.020	50	74.748.550	1	12.555.904	1	1.154.508
Viscera rejected for human consumption	2,75	2.599.944	2,75	4.111.170	0,2	2.511.181	0,2	230.902
Parts of carcasses rejected for human consumption	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	**162**	**153.160.309**	**238,50**	**356.550.584**	**8,05**	**101.075.028**	**8,05**	**9.293.790**

Table 3.b. Production of ABP in slaughterhouses –Mammals non ruminants.

	Pigs		**Equidae**		**Rabbits**	
Average weight per carcass	80 kg		240 kg		1,2 kg	
Nº animals slaughtered	41.395.592		30.563		42.501.220	
By-product	**kg/ carcass**	**Total 2008 (kg)**	**kg/ carcass**	**Total 2008 (kg)**	**kg/ carcass**	**Total 2008 (kg)**
Hides and skins	0	0	20	611.260	0,2	8.500.244
Fur	1,2	49674710	0	0	0	0
Stomach	0,6	24837355	0	0	0	0
Intestines	0	0	0	0	0,377	16.022.960
Other viscera	2,8	115907658	0	0	0	0
Bones, hooves, etc.	0,108	4470724	26	794.638	0,098	4.165.120
Fat	2,76	114251834	15	458.445	0	0
Blood not destined for human consumption	3	124186776	26,6	812.976	0,045	1.912.555
SRM	0	0	0	0	0	0
Digestive tract content	3	124186776	10	305.630	0	0
Viscera rejected for human consumption	0,25	10348898	55	1.680.965	0	0
Parts of carcasses rejected for human consumption	0	0	0	0	0,029	1.232.535
TOTAL	**13,718**	**567.864.731**	**152,6**	**4.663.914**	**0,749**	**31.833.414**

Table 3.c. Total production of ABP in slaughterhouses (mammals). (Table 3.a and 3.b).

By-product	**TOTAL (Kg)**
Hides and skins	139.266.506
Fur	49.674.710
Stomach	27.579.438
Intestines	16.022.960
Other viscera	129.571.000
Bones, horns, hooves, etc.	86.147.312
Fat	221.249.452
Blood not destined for human consumption	213.191.036
SRM	77.709.373
Digestive tract content	241.314.388
Viscera rejected for human consumption	21.483.060
Parts of carcasses rejected for human consumption	1.232.535
TOTAL	**1.224.441.770**

Table 3.d. Production of ABP in slaughterhouses –Poultry. Note: Only broilers and laying hens have been considered.

	BROILERS		**LAYING HENS**		
Average weight per carcass	2,350 kg		2 kg		
Animals slaughtered (2008)	579.541.100		36.850.400		
By-product	**ABP /carcass (g)**	**Total 2008 (kg)**	**g/carcass**	**Total 2008 (kg)**	**TOTAL (kg)**
Manure	7,99	4.630.533	29	1.068.662	5.699.195
Dead animals in transport	23,5	13.619.216	20	737.008	14.356.224
Blood	94	54.476.863	80	2.948.032	57.424.895
Feathers	164,5	95.334.511	172	6.338.269	101.672.780
Other viscera	117,5	68.096.079	266	9.802.206	77.898.285
Legs	94	54.476.863	60	2.211.024	56.687.887
Necks and heads	188	108.953.727	112	4.127.245	113.080.972
Liver, gizzard, fat	110,45	64.010.314	176	6.485.670	70.495.984
TOTAL	**799,94**	**463.598.106**	**915,2**	**33.718.116**	**497.316.222**

CONCLUSIONS

The use of animal by-products in slaughterhouses for biogas production in annexed plants it's an interesting alternative for the management of ABP, as it means a treatment in place, avoiding extra costs of collection and transport, and allowing an energetic valorisation of this materials.

However, there are several threatens to the profitability of this projects: The ABP more suitable for biogas production (as they could be pre-treated in place) are also demanded by other sectors. Other ABP may be not so profitable, for them need to be processed by pressure sterilisation prior to their use in the biogas plant. The demand for ABP of category 3 could increase significantly if the feed ban were revised by the European Union, because the production of feeding stuff could potentially be a more profitable way for the management of ABP than the biogas production. The operators will have to find a way to eliminate digestion residues if the market does not admit all this residues as fertilisers, and this may mean extra cost or less income.

Table 4. ABP produced in Spain (2008), classified according to process requirements.

	BY-PRODUCT	MAMMALS	POULTRY	TOTAL
ABP not suitable for biogas production	Specified risk material	77.709.373		77.709.373
	Viscera rejected for human consumption and parts of carcasses rejected for human consumption due to the presence of certain prohibited substances and residues or environmental contaminants or residues			
	Material collected when treating waste water in slaughterhouses in which ERM is removed			
ABP requiring prior processing (method 1)	Viscera rejected for human consumption and parts of carcasses rejected for human consumption due to the presence of residues of veterinary drugs and contaminants exceeding the permitted levels	22.715.595		37.071.819
	Animals dead during transport or while waiting for slaughtering		14.356.224	
	Material collected when treating waste water in slaughterhouses in which ERM is not removed			
ABP requiring only pasteurization/hygienization	Fat	221.249.452		1.359.963.217
	Blood	213.191.036	57.424.895	
	Stomachs	27.579.438	70.495.984	
	intestines	16.022.960		
	Other viscera (lungs, liver, spleens…)	129.571.000	77.898.285	
	Bones, horns, hooves…	86.147.312		
	Fur, feathers	49.674.710	101.672.780	
	Legs, heads, necks (poultry)		169.768.859	
	Hides and skins	139.266.506		
ABP not requiring treatment	Manure from transport or boxes		5.699.195	247.013.583
	Digestive tract content	241.314.388		
	TOTAL	**1.224.441.770**	**497.316.222**	**1.721.757.992**

REFERENCES

ANFAAC (2008). Asociación Nacional de Fabricantes de Alimentos para Animales de Compañía.

Encuesta mensual de sacrificio de Ganado, resultados definitivos año 2008 (censo exhaustivo). Document available in: http://www.mapa.es/es/estadistica/pags/sacrificio/encuesta.htm

MAPA (2007). *Libro Blanco Subproductos de Origen animal no destinados al consumo humano*. Madrid. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. ISBN 978-84-491-0774-0.

Regulation (EC) nº 1774/2002 of the European Parliament and of the Council of 3 october 2002 laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption. OJ L273, 10.10.2002, p.1.

Regulation (EC) No 92/2005 of 19 January 2005 implementing Regulation (EC) No 1774/2002 of the European Parliament and of the Council as regards means of disposal or uses of animal by-products and amending its Annex VI as regards biogas transformation and processing of rendered fats. Text with EEA relevance. OJ L019, 21/01/2005 P. 0027 – 0033.

Regulation (EC) nº 1069/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 laying down health rules as regards animal by-products and derived products not intended for human consumption and repealing Regulation (EC) nº 1774/2002 (Animal by products Regulation). OJ L300, 14.11.2009, p. 1.

Anaerobic co-digestion of treated slaughterhouse wastes

A. Rodríguez-Abalde*, Z. Juznic-Zonta, B. Fernández

GIRO Centro Tecnológico. Rambla Pompeu Fabra, 1. E-08100. Mollet del Vallès. Barcelona (Spain).

*Corresponding author: angela.rodriguez@giroct.irta.cat

Abstract
Co-digestion of solid pasteurized slaughterhouse pig waste (PSW) with pig manure (PM), and in a final step with residual glycerine from biodiesel production (in order to increase C/N ratio), was studied in a mesophilic continuous stirred reactor. The reactor operation was divided in 5 periods, with an organic loading rate (OLR) between 2.5-3.2 $kgCOD \cdot m^{-3} d^{-1}$ and a hydraulic retention time (HRT) between 20-33 days. Significant differences between period 1 and the rest were observed and also positive differences related to methane potential were found in period 5 (higher C/N ratio). Inhibition processes due to ammonia and/or VFA concentration were not observed in any period. The biodegradability of every waste in mesophilic batch assays was previously assessed. It was started up (period 1) with an adapted inoculum to high ammonium concentration (2.7 gNH_4^+/L) and was fed with PM alone at 20 days of HRT, with a methane yield of 3.63 $m^3CH_4 \cdot t^{-1}$. The addition of PSW in period 2, increased the methane yield till 9.73 $m^3CH_4.t^{-1}$, while the increment of the HRT from 20 to 33 days, the methane yield improved till 13.61 $m^3CH_4.t^{-1}$. In the period 4 and 5, with 33 days of HRT, glycerine was added to increase the C/N ratio (8.0-10.3), reaching a maximum yield of 18.66 $m^3CH_4.t^{-1}$.

Keywords
Anaerobic co-digestion; glycerine; low C/N ratio; pasteurized slaughterhouse waste.

INTRODUCTION

Pig industry (farm and slaughterhouses) is one of the most important economic activities, being the 4th in Spain (Blancafort, 2008; MAPA, 2009). This sector, due to the high production quantities, has associated a high generation of wastes, which belong to the so-called animal by-products (ABP). Depending on the animal, a 25-40% of the animal weight will became a waste, since only the 68%, 62-75%, 54-60% and 52-58% of the weight of a chicken, a pig, a cow or a goat/sheep, respectively, is destined to human consume (MEMO/04/107). Daily in the slaughterhouses, different types of wastes are obtained (blood, bones, hoofs, rumens content, stomachs or intestines) as well as manure from the delivery hall (Álvarez and Liden, 2008). In the European Community, the ABP are regulated by specific regulations (1774/2002/EC, modified by the 92/2005) which divide these materials in 3 categories, depending on their dangerous for human and animal health and for the environment. It also includes anaerobic digestion as a valorisation method, but after applying higienization methods (pasteurization is the less restrictive and is applied to category 3 wastes: 70º during 60 minutes with a particle size < 12 mm).

ABP are characterized by the high organic content and biological oxygen demand, but a low carbon/ nitrogen ratio. They are composed by proteins, lipids and carbohydrates, mineral salts, vitamins and water in different proportions, depending on the slaughterhouse specialization and centralization, and if one or more types of animals are processed in the same facility (Madrid, 1999; Álvarez and Liden, 2008). Slaughterhouse wastes also have a high theoretical methane potential, but during their fermentation in anaerobic digesters, an increase in the ammonia concentration, due to protein decomposition, or LCFA concentration, due to fat degradation, could inhibit the process (Salminen and

Rintala, 1999; Chen *et al*., 2008; Galbraith *et al*., 1971; Hanaki *et al*., 1981; Koster and Cramer, 1987; Hwu *et al*., 1996). Although it is generally accepted that the unionized form of ammonia causes inhibition of the anaerobic microorganisms (Angelidaki and Ahring, 1993; Hansen *et al*., 1998), the inhibitory concentration values are different in bibliography: from low values as 0.10-0.14 $gNH_3\ L^{-1}$ (Poggi-Varaldo *et al*., 1991; Webb and Hawkes, 1985) to higher ones, as 0.7-1.1 $gNH_3\ L^{-1}$ (Angelidaki and Ahring, 1993; Hansen *et al*., 1998). Floating scum and foam also can be produced due to fat concentration (Broughton *et al*., 1998; Cuetos *et al*., 2008). Moreover, the degradation of high LCFA concentrations could cause an accumulation of unionized VFA, which are inhibitory to anaerobic microorganisms too. For this reason, an exhaustive control of the ammonia, VFA, pH and alkalinity should be done to avoid inhibitions.

If the control of the anaerobic process is suitable, a progressive acclimatization of the bacteria to an ammonia rich medium is possible (Angelidaki and Ahring, 1993; Edström *et al*., 2003) and also with the high fats and LCFA concentration (Broughton *et al*., 1998).

A good option to treat these slaughterhouse wastes is the co-digestion with another waste with a less total solid concentration for diluting it, as pig manure. Pig manure although has a low biogas production potential due to the poor organic matter content has an important buffer capacity and contribute with a wide nutrients variety that are necessary for the anaerobic microorganisms growing (Angelidaki *et al*., 1997). Co-digestion is considered as one strategy to improve the biogas production using the pig manure as substrate (Hartmann *et al*., 2006), another are thermal pre-treatments (Bonmatí *et al*., 2001) or even the increase of the anaerobic digestion temperature (Angelidaki *et al*., 1993). There is a lot of positive results about the co-digestion of this waste plus substrates with very different characteristics, as sludge from wastewater treatment plants (Flotats *et al*., 1999), vegetal wastes (Dar and Tandon, 1987; Trujillo *et al*., 1993), wastes from dairy industry (Gavala *et al*., 1996; Desai and Madamwar, 1994), wastes from the fish cannery or sludge from the beer industry (Callaghan *et al*., 1999).

Despite of possible inhibitions, good results have been also found related to the co-digestion of ABP, reaching high yields of about 0.7-0.86 m^3biogas·kgVS^{-1} and 0.8-1.0 m^3biogas·kgVS^{-1} (Edstrom *et al*., 2003, Murto *et al*., 2004) and specific methane yields from 0.52-0.55 m^3CH_4·kg VS^{-1} added depending of the mixture tested (Salminen and Rintala, 2002).

The objective of this work was to select the mixture with pig manure that enhances the anaerobic digestion of pasteurized slaughterhouse pig waste, at different operation conditions of hydraulic retention time (HRT), organic loading rate (OLR) and also with glycerine supplementation.

MATERIAL AND METHODS

Raw materials

Pasteurized slaughterhouse waste (PSW) of category 3, pig manure (PM) and glycerine (G) were used as substrates. Slaughterhouse waste was collected in a pig slaughterhouse facility located in Barcelona (Spain) and it was composed by a mixture of internal organs (kidney, lungs, livers and hearts, reproductive organs and piggery fatty wastes). All the slaughterhouse fractions were minced (4 mm maximum particle size), mixed and frozen. Thermal pretreatment (pasteurization: 70º during 60 minutes) was applied in the GIRO laboratory by triplicate and the pretreated samples (PSW) were lyophilized before characterization in order to improve their homogeneity. The PM was obtained from a mesophilic anaerobic digestion plant located in Lleida (Spain), where pig manure is the principal substrate. During the continuous reactor experiment, the collected fresh PM (14 different samples) had

different characteristics, due to seasonal variations and to the animal type. Residual glycerin was collected from a biodiesel plant of Barcelona (Spain).

Analytical methods

Total and volatile solids (TS, VS), pH, alkalinity, total and ammonia nitrogen (TN, TAN), volatile fatty acids (VFA) and soluble chemical oxygen demand (COD_s) of the three wastes were measured according to Standard Methods (APHA, AWA, WEF, 2005). Total carbon and nitrogen were determined by elemental analysis (Leco, USA). The total chemical oxygen demand (COD_t) was also determined by elemental analysis using the empiric formulas of each sample (Angelidaki *et al*., 2009). Proteins were calculated by multiplying the organic nitrogen by 6.25 g protein $gNorg^{-1}$ (Gelegenis *et al*., 2007). The fat content was analyzed by the Soxtec™ 2050 extraction equipment (Foss, Denmark) according to recommendations of n-hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples (EPA 2005, Method 9071B). Volatile fatty acids (VFA) were determined with a CP-3800 gas chromatograph (Varian, USA), according to Campos *et al*. (2008). Methane (CH_4) content was determined by gas chromatography according to Angelidaki *et al*. (2009).

Thermal pretreatments

Pasteurization at 70ºC during and 60 minutes was performed by triplicate with 500 g of solid slaughterhouse pig waste in a high pressure and temperature autoclave of 2 L (working volume), with maximum operational conditions of 232ºC and 151 bars (Iberfluid Instruments, Spain).

Anaerobic batch experiments

The anaerobic biodegradability (AB; %CODt initial) of wastes was determined according to Campos *et al*. (2008) and Soto *et al*. (1993). Anaerobically digested sewage sludge from a mesophilic anaerobic digester of a WWTP was used as inoculum. It was characterized by its volatile suspended solids (VSS) and methanogenic activity. AB was determined by triplicate in glass flaks of 1200 mL, which were filled with 500 g of a solution composed for inoculum, macro and micronutrients, substrate and $NaHCO_3$ as a buffer. Three flasks without substrate were performed as blanks to obtain the methane production of the residual COD, although the inoculum was maintained in an incubation chamber (35ºC) during 7 days to reduce the amount of this residual COD. The initial inoculum and substrate concentrations were 5 gVSS L^{-1} and 5 gCODt L^{-1}, respectively. The pH was adjusted to neutrality using HCl or NaOH. The flasks were continuously shacked (100 rpm) during incubation at 35ºC for 30 days. The time course of methane production was followed, sampling the head space periodically. The gas volume was normalized to 35ºC and 1 atmosphere.

Experimental set up

A 6 L mesophilic continuous stirred reactor was used in this work due to its simplicity (Gavala *et al*., 1999). It was inoculated with a mixture of 4 L mesophilic sludge from an anaerobic digestion plant of pig manure (Lleida, Spain) and 1 L mesophilic sludge of the digester of a WWTP (Barcelona, Spain). The stirrer and pump of its feed were temporized to work simultaneously 4 times per day. The biogas flow was measured by displacement Ritter flow-meter, after a silica bed (to lose water vapor) and a filter (to avoid particles in the gas).

The operational values were fixed at a hydraulic residence time (HRT) of 20-30 days, and an organic loading rate (OLR) of 2-3 $kgCODt \cdot m^{-3}d^{-1}$. For each experimental condition, the reactor was continuously operated at least for two consecutive HTRs to achieved steady-state conditions. Reactor performance was monitored by daily measured (inlet and outlet flows, biogas flow and temperature) or twice a week measured parameters (pH, alkalinity, NH_4^+, VFA, biogas composition and effluent CODt).

Statistical data analyses

Statistical data analysis was carried out with the software MatLab (The Mathwork, USA), one-way analysis of variance and Tukey-Kramer test were applied to compare the average values.

RESULTS

Raw materials characterization

The 3 substrates used in this work have very different characteristics, especially CODt, TS and C/N ratio (Table 1). The C/N ratio was 5.7 and 14.1 $gC \cdot gN^{-1}$ for the pig wastes, while residual glycerine had a very high value (587.5 $gC.gN^{-1}$). The organic matter of PWS was 1318.0 $gCODt.kg^{-1}$ and 1517.0 $gCODt.kg^{-1}$ for G. PM had an average value for 14 samples of 45.4 $gCODt.kg^{-1}$, with 34.7 and 54.9 $gCODt.kg^{-1}$ as minimum and maximum values, respectively.

Volatile solids were very different between the three substrates, having the pig manure the lowest value and being perfect to dilute the mixtures. The total nitrogen content was high in PM and PSW: 3.2 and 26.0 $gNT.kg^{-1}$, respectively, being organic nitrogen the predominant form in the PSW. The N was almost inexistent in glycerine.

Table 1. Initial characterization of wastes. Nomenclature: PM- pig manure (average of 14 different samples), PSW - pasteurized pig waste, G – glycerine, nd- not detected.

Parameter	PM	PSW	G
TS ($g.kg^{-1}$)	36.7±10.2	551.7±3.1	926.1±0.1
VS ($g.kg^{-1}$)	26.0 ±8.3	542.5±2.1	924.4±1.2
IS ($g.kg^{-1}$)	1.2	0.9	2.0
C/N (g/g)	5.7	14.1	587.5
CODt ($g.kg^{-1}$)	45.4±7.1	1318.0*	1517.0±12.9
CODs ($g.kg^{-1}$)	-	175.4±7.5	-
N- NH_4^+ ($g.kg^{-1}$)	2.7±0.4	1.9±0.0	nd
Protein ($g.kg^{-1}$)	3.1	156.7	nd
VFA ($gCOD.L^{-1}$)	8.3±4.9	2.5±0.1	-
Fat ($g.kg^{-1}$)	-	363.4 ±0.6	-
SO_4^{2-} ($g.kg^{-1}$)	-	-	1.7±0.1

*Calculated value from elemental analysis.

Biodegradability of raw materials

First of all, anaerobic biodegradability (AB) of substrates was studied (Table 2). Neither lag phase nor acidification was observed in all assays after 30 days (*data not shown*). The PM had the lower AB, compared to PSW and G (41.0, 94.3 and 65.3 %CODt respectively), with a non-biodegradable fraction of 49.0% COD_t (being 5.7 % and 34.7 %CODt for PSW and G, respectively).

PSW had the highest methane potential yield (476.33 $m^3CH_4.t^{-1}$ or 0.88 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$), while PM had the lowest (5.99 $m^3CH_4.t^{-1}$ or 0.20 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$). PSW potential is higher than 0.23-0.62 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$ reported by Hefjnfelt *et al*. (2009). PM potential is lower than 0.36-0.52 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$ (Moller *et al*., 2004; Grebrezgabher *et al*., 2009) or 16 $m^3CH_4.t^{-1}$ (Bernet *et al*., 2009), probably due to slowly degradable lignocellulosic materials (Moller *et al*., 2004) or different particle sizes or distribution during manure storage (Rodriguez *et al*., 2002) or even manure management (Palatsi *et al*.

2004). Residual glycerine had a potential of 201.93 $m^3CH_4.t^{-1}$ (or 0.35 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$), less that 1.295 $m^3CH_4.t^{-1}$ reported by Amon *et al*. (2006), due to the presence of sulphate or other components from biodiesel production.

Table 2. Anaerobic biodegradability of wastes. Nomenclature: PM- pig manure, PSW- pasteurized pig waste and G- glycerine.

Parameter	PM	PSW	G
AB (%CODt)	41.0± 0.70	94.3± 3.00	65.3± 4.80
Yields:			
$m^3CH_4.kgVS^{-1}$	0.20± 0.00	0.88± 0.00	0.35± 0.03
$m^3CH_4.t^{-1}$	5.99± 0.13	476.33± 7.24	201.93± 29.34

Continuous reactor experiment

The continuous experiment was 85 weeks, divided in 3 steps. Table 4 gives the feed composition and the main operational / control parameters. The first step (periods 1 and 2) began with a feed composed by 100:0:0 (%VS) and 93:7:0 (%VS) PM:PSW:G mixtures, both with 20-22 days of HRT. The second step (periods 3) consisted in an increment of the HRT till 33 days and a feed composed by a 64:36:0 (%VS) PM:PSW:G mixture. The third step (periods 4 and 5) was carried out to quantify the specific CH_4 yield after the supplementation of glycerine, without changing the HRT: 34:50:16 and 35:47:18 (%VS) PM:PSW:G mixtures. The OLR was between 2.5-3.2 $kgCOD.m^{-3}d^{-1}$, except in period 1 with 0.8 $kgCOD.m^{-3}d^{-1}$.

Table 4. Operation and control parameters during the continuous co-digestion with different feeding mixtures. Nomenclature: PM-pig manure, PSW pasteurized pig waste, G-glycerine.

Period	P1	P2	P3	P4	P5
PM:PSW:G (%VS_{in})	100:0:0	93:7:0	64:36:0	34:50:16	35:47:18
C/N influent ($g.g^{-1}$)	6.3	6.1	5.9	8.0	10.3
HRT (d)	22	20	33	33	32
OLR ($kgCOD.m^{-3}d^{-1}$)	0.8	3.0	2.6	2.5	3.2
COD degrad. (%)	30%	48%	44%	51%	55%
CH_4 (%v/v)	65%	73%	73%	71%	71%
Yields:					
$m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$	0.22	0.47	0.39	0.48	0.64
$m^3CH_4.kgVS_{in}^{-1}$	0.13	0.34	0.41	0.38	0.38
$m^3CH_4.t^{-1}$	3.63	9.73	13.61	15.12	18.66
Effluent:					
$N\text{-}NH_4^+$ ($g.L^{-1}$)	1.7	2.8	3.4	2.7	2.5
$N\text{-}NH_3$ ($g.L^{-1}$)	0.1	0.3	0.4	0.2	0.3
VFA (% CODt)	1.5%	3.6%	2.8%	4.2%	1.9%
Alkalinity (g $CaCO_3.L^{-1}$)	0.19	0.19	0.22	0.22	0.24

Step 1: Periods 1(100% PM) and 2 (mixture PM:PSW:G= 93:7:0)

The period 1 was operated feeding only PM. The steady-state was achieved quickly due to the previous adaptation of the inoculum to this type of substrate. The COD degradation was 30% and the yield was 3.63 $m^3CH_4.t^{-1}$ (0.22 $m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$). Biogas composition was 65% v/v and the effluent ammonia and

VFA concentration were 0.1 g L^{-1} y 1.5% $COD_{tin,}$ respectively. The low yield of pig manure was due to the low organic matter concentration. The addition of a 7% VS of PSW at the beginning of period 2 caused an OLR increase from 0.8 to 3.0 kgCOD.$m^{-3}d^{-1}$, improved biogas production till 9.73 $m^3CH_4.t^{-1}$ (0.47 $m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$). The CH_4 also grew until 73% v/v. So, in period 2, improved methane yields: 114% ($m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$) and 168% ($m^3CH_4.t^{-1}$) respect to period 1. Although ammonia and VFA concentrations in the effluent increased (0.3 $gNH_3.L^{-1}$ and 3.6 % $CODt_{in}$ of VFA), there was not instability in the system.

Step 2: Period 3 (mixture PM:PSW:G = 64:36:0)
In this period, the HRT was increased from 20 to 33 days to avoid possible problems due to the increase of PSW concentration from 7 to 36 % VS. Higher HRT were used to facilitate the adaptation of biomass in manure digesters (Viswanath and Nand, 1994, Salminen and Rintala, 2002) or codigestion of sewage sludge and manure (Murto *et al*., 2004). An increment of the biogas production was observed respect to pig manure digestion, achieving values of 13.61 $m^3CH_4.t^{-1}$ and 0.39 $m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$. With an ammonia concentration of 0.4 $g.L^{-1}$ due to the PM characteristics, a little decrease in COD degradation (from 48% to 44%) and methane yields were observed compared to period 2, but there was no VFA accumulation (2.8 % $CODt_{in}$).

Step 3: Periods 4 (mixture PM:PSW:G = 34:50:16) and 5 (mixture PM:PSW:G = 35:47:18)
Due to the low ratio C/N of PW and PSW, glycerine was added for increasing C/N ratio of feeding. ORL were different (2.5 and 3.2 kgCOD.$m^{-3}d^{-1}$) although the substrate percentage was almost the same, by the different volatile solid content in pig manure. Amon *et al* (2006) also used glycerine like carbon supplementation, adding 6%, which produced and increase from 0.57-0.68 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$ in the mixture of pig manure and maize silage.

Volumetric yields and COD degradation improved from 0.22 to 0.48 $m^3CH_4\ m^{-3}d^{-1}$ and 0.54 $m^3CH_4\ m^{-3}d^{-1}$, and from 30 % to 51% and 55%COD comparing periods 4 and 5 with 1. After the glycerine addition, there was an increase in VFA concentration (4.2%COD_{tin}) but in last period, with the similar G percentage, it decreased due to the microorganisms' degradation (1.9% COD_{tin}). Methane yield achieved 15.12 $m^3CH_4.t^{-1}$ and 18.66 $m^3CH_4\ t^{-1}$, which represents an increment of 316.5% and 414.05% respect to period 1. Biogas composition in periods 4 and 5 was 71% v/v CH_4. Ammonia concentrations in period 4 and 5 (0.2 and 0.3 g $NH_4^+.L^{-1}$ respectively) were lower than in 3.

Periods 3 and 4 had the same HRT (33 days) and similar OLR, but different C/N ratio due to the glycerine addition in period 4. This different composition improved the yields of the period 4: 23% ($m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$) and 11% ($m^3CH_4.t^{-1}$) respect to period 3. In period 3, the bigger N-NH_4^+ concentration was found, but the VFA was low (2.8% COD), comparing to periods 2 and 4.

Angelidaki and Ahring (1993) observed that the growing rate of methanogenics decreased a 20% with concentrations of 0.7 $gNH_3.L^{-1}$ and Poggi-Varaldo *et al*. (1991) also demonstrated that the acetoclastic methanogens growth rates were very sensitive to the concentrations of free ammonia below about 0.10 $gNH_3.L^{-1}$. Respect to pig manure, Hansen *et al*. (1998), observed inhibition from 1.1 $gNH_3.L^{-1}$ in pig manure due to the long adaptation of the inoculums used.

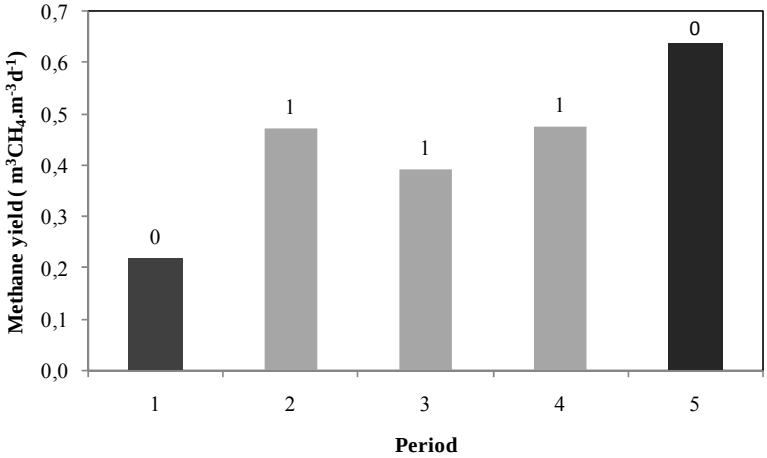


Figure 1. Methane yield ($m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$) and differences between periods, where: 1 - not significant difference and 0 - significant difference.

The main difference between periods 4 and 5 was the dilution of feeding that permitted maintains the substrates percentages varying only the OLR (2.5 and 3.2 $kgCOD.m^{-3}d^{-1}$). There were increases in yields of period 5 respect to 4: $m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$ (33%), $m^3CH_4.kgCOD_{in}^{-1}$ (6%) and $m^3CH_4.t^{-1}$ (23%), except in $m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$ that remain equal. In period 5, the pH and alkalinity reached the highest values (8 and 0.24 g $CaCO_3$/L, respectively) meanwhile VFA had a very low, similar to period 1 (only PM).
The yields obtained ($m^3CH_4.kgVS^{-1}$) in period 2, 3, 4 and 5 (Figure 1) were slightly bigger than other referenced in bibliography as the co-digestion of animal by-products with pig manures and fruit (0.27-0.35 $m^3CH_4.kgVS^{-1}$; Alvarez *et al*., 2008) or even ABP and sludges (0.38-0.43 $m^3CH_4.kgSV^{-1}$; Luste *et al*., 2010).

CONCLUSIONS

Anaerobic digestibility of solid pasteurized slaughterhouse waste is determined by the high solid content due to the protein and fat concentration. Co-digestion with pig manure gave good results, also improved by adding glycerine as carbon source. Batch assays of pig manure and solid pasteurized slaughterhouse did not show a lag phase or inhibition processes when were carried out previously. The same behavior happened with the three mixtures, showing that an increment of VS due to PSW was proportional to bigger methane yields, as was expected. The best results related to methane production potential were obtained with the highest C/N periods, 4 and 5, both with glycerin addition, achieving in period 5: 18.66 $m^3CH_4.t^{-1}$, which represents an increment of 414.0, 246.0 and 139.1% respect to PM alone or PM+PSW in period 2 and PM+PSW in period 3, respectively.

High ammonia values were obtained in period 3, due to high PM ammonia value but inhibition processes were not observed in all the experiments.

Significant differences in the methane yield ($m^3CH_4.m^{-3}d^{-1}$), comparing pig manure anaerobic digestion and co-digestion of solid pasteurized slaughterhouse waste, pig manure plus glycerine (with the higher OLR), with the rest of periods, have been found.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the European Commission NIREC project (EU, COOP-CT-2006-033130), OPA_LAP (MICINN, ENE2007-65850) and PROBIOGAS (MICINN, PSE-120000-2008-10).

REFERENCES

Alvarez, R., Liden, G. (2008). Semi- continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure and fruit and vegetable waste. *Renewable energy*, 33: 726-734.

Amon, Th., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., Po¨ E., Zollitsch, W. (2006). Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. *International Congress Series*, 1293: 217– 220.

Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38: 560-564.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K. (1997). Modelling anaerobic codigestion of manure with olive oil mill effluent. *Water Science and Technology*, 36(6-7): 263-269.

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A., Jenicek, P., Kalyuzhnui, S., Van Lier, J. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic waste and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5): 927-934.

APHA, AWWA, WEF (1995). Standard methods for the examination of water and waste water. American Public Health Association / American Water Works Association/Water Environment Federation. 19th edn, Washington DC, USA.

Bernet, N., Béline, F. (2009). Challenges and innovations on biological treatment of livestock effluents. *Bioresource Technology*, 100:5431-5436.

Blancafort, J. (2008). CONFECARNE Informe 2008. Available in:
http://www.anaporc.com/porcinocultura/images/stories/file/noticias/Balance-Confecarne-2008.pdf

Bonmatí, A., Flotats, X., Mateu, L., Campos, E. (2001). Study of thermal hydrolysis as a pre-treatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry. *Water Science and Technology*, 44(4): 109-116.

Broughton, M.J., Thiele, J.H., Birch, E.J., Cohen, A. (1998). Anaerobic batch digestion of sheep tallow, *Water Research*, 5: 1423–1428.

Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., Forster, C.F. (1999). Co-digestion of waste organic solids:batch studies. *Bioresource technology*, 67: 117-122.

Campos, E., Almirall, M., Mtnez-Almela, J., Palatsi, J., Flotats, X. (2008). Feasibility study of the anaerobic digestion of dewatered pig slurry by means of polyacrylamide. *Bioresource Technology*, 99: 387-395.

Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology*, 99: 4044–4064.

Cuetos, M. J., Gómez, X., Otero, M., Morán, A. (2008). Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochemical Engineering Journal*, 40: 99-106.

Dar, G.H., Tandon, S.M. (1987). Biogas production from pretreated wheat straw, lantan residue, apple and peach leaf litter with cattle dung. *Biological wastes*, 21: 75-83.

Desai, M., Madamwar, D. (1994). Anaerobic digestion of a mixture of cheese whey, poultry waste and cattle dung: a study of the use of adsorbents to improve digester performance. *Environmental pollution*, 86: 337-340.

Edström, M., Norberg, A., Thyselius, L. (2003). Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Applied Biochemical Biotechnology*, 109: 127-38.

EPA (2005). United States Environmental Protection Agency. Method 9071B. n-Hexane estractable material (HEM) for sludge, sediment, and solid samples. Available at: http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9071b.pdf

European Community Regulation (EC) no 1774/2002 Of the European parliament and of The Council of 3 October 2002 laying Down Health Rules Concerning Animal By-products Not Intended For Human Consumption. Brussels. Available at: www.europa.eu.int/eur-lex/en/consleg/pdf/2002/ en_2002R1774_do_001.pdf.

European Community Regulation (EC) no 92/2005 of 19 January 2005 implementing Regulation (EC) No 1774/2002 of the European Parliament and of the Council as regards means of disposal or uses of animal by-products and amending its Annex VI as regards biogas transformation and processing of rendered fats. Brussels. Available at: ,www.europa.eu.int/eur-lex/en/consleg/pdf/2002/ en_2002R1774_do_001.pdf.

Flotats X., Bonmatí, A., Campos, E., Antúnez, M. (1999). Ensayos en discontinuo de codigestión anaerobia termofílica de purines de cerdo y lodos residuales. *Información Tecnológica*. 10 (1): 79-85.

Galbraith, H., Miller, T.B., Paton, A.M., Thompson, J.K. (1971). Antibacterial activity of long chain fatty acids and the reversal with calcium, magnesium, ergocalciferol and cholesterol. *Journal of Applied Bacteriology*, 34: 803–813.

Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Bozinis, N.A., Lyberatos, G. (1996). Anaerobic codigestion of agricultural industries' wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11): 67-75.

Gavala, H., Kopsinis, H., Skiadas, I., Stamatelatou, K., Lyberatos, G. (1999).Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 73: 59–63.

Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Mavris, V. (2007). Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, 32: 2147–2160.

Grebrezgabher, SA., Meuwissen, M., Prins, B., Oude, A. (2009). Economic analysis of anaerobic digestion – a case of green power biogas plant in The Netherlands. NJAS Wageningen J. Life Sci., doi:10.1016/j.njas.2009.07.006.

Hanaki, K., Matsuo, T., Nagase, M. (1981). Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acid in anaerobic digestion process. *Biotechnology and Bioengineering*, 23: 1591-1610.

Hansen, K., Angelidaki, I., Ahring, B. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*, 32: 5-12.

Hartmann, H., Ahring, B.K. (2006). Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. *Water Science and Technology*, 53: 7–22.

Hejnftelt, A., Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 33:1046-1054.

Hwu, C.-S., Donlon, B., Lettinga, G. (1996). Comparative toxicity of long-chain fatty acid to anaerobic sludges from various origins. *Water Science and Technology*, 34 (5–6): 351–358.

Koster, I.W., Cramer, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology*, 53:403–409.

Luste, S., Luostarinen, S. (2010). Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – Effect of hygienization and organic loading rate. *Bioresource Technology*, 101: 2657–2664.

Madrid, A. (1999). Aprovechamiento de los subproductos cárnicos. AMV Ediciones.

MAPA (2009) Ministerio de Agricultura, Spain. Web document available on:
http://www.mapa.es/app/SCP/documentos/SITUACIÓN%20MERCADOS%20AÑO%202009%20porcino.pdf

MEMO/04/107 http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/bse/m04_107_en.pdf

Moller, HB., Sommer, SG., Ahring, BK. (2004). Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass Bioen*, 26:485-495.

Murto, M., Björnsson, L., Mattiasson, B. (2004). Impact of food industrial waste on anaerobic codigestion of sewage sludge and pig manure. Journal of Environmental Management, 70: 101-107.

Palatsi, J., Campos, E., Torres, M., Porras, S., Flotats, X. (2004). Full-scale combination of anaerobic digestion and concentration by evaporation in Garrigues (Lleida, Spain): evaluation after 2 years of operation. In: *Proceedings 11th International Conference on the Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture* (RAMIRAN). FAO-SCORENA. Murcia (Spain). 6-9 Oct. Vol. 2, 155-158.

Poggi-Varaldo, H.M., Tingley, J., Oleszkiewicz, J. (1991). Inhibition of growth and acetate uptake by ammonia in batch anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 52: 135–143.

Rodriguez, A., Lomas, JM. (2002). Transition of particle size fractions in anaerobic digestion of solid fraction of piggery manure. *Biomass Bioengineering*, 23: 229-235.

Salminen, E. A., Rintala, J.A. (1999). Anaerobic digestion of poultry slaughtering wastes. *Environmental Technology*, 20: 21–28.

Salminen, E. A., Rintala, J.A. (2002). Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. *Water Research*. 36: 3175-82.

Soto, M., Méndez, R., Lema, J. (1993). Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. *Water Research*, 27(8): 1361-1376.

Trujillo, D., Pérez, J.F., Cebreros, F.J. (1993). Energy recovery from wastes. Anaerobic digestion of tomato plant mixed with rabbit wastes. *Bioresource Technology*, 45: 81-83.

Viswanath, P., Nand, K. (1994). Anaerobic digestion of silk industry wastes. *Bioresource Technology*, 49: 273-276.

Webb, A.R., Hawkes, F.R. (1985). The anaerobic digestion of poultry manure: variation of gas yield with influent concentration and ammonium–nitrogen levels. *Agricultural Wastes*, 14: 135–156.

Lipids and LCFA inhibition: key parameter in anaerobic digestion process

M.A. Pereira*, D.Z. Sousa, M. Mota, M.M. Alves

IBB – Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal.

* Author: alcina@deb.uminho.pt

Abstract
Wastewaters, particularly those from food processing industries, contain considerable amounts of long-chain fatty acids (LCFA). These compounds, resulting from the hydrolysis of lipids, are potentially attractive for biogas production because of their high potential methane yield. Yet, removal of lipids from the wastewaters prior to anaerobic treatment is rather standard, which implies the loss of their energetic value. Reasons for this procedure are, basically, related with the recurrent reports on the alleged toxic/inhibitory effect of LCFA towards methanogenic activity as well as with problems of sludge flotation and washout during the treatment of LCFA-rich wastewater in high rate anaerobic reactors. In the past years, important advances have been made within the anaerobic digestion of lipids/LCFA-based effluents, a main subject of research at our research group. It was found that anaerobic sludge remained metabolically active after extended contact with LCFA, contradicting the bactericidal or permanent toxic effects of LCFA, previously reported. The "floating" sludge was able to produce high amounts of methane from the biomass-associated LCFA accumulated during a continuous reactor operation and transport limitations phenomena were identified as an important factor behind the observed transitory microbial LCFA inhibition. It was demonstrated that the observed LCFA inhibition, either metabolic and/or physical, is reversible in the range of LCFA content between 1000 and 5000 mgCOD-LCFA $gVSS^{-1}$. From our research it became clear that lipids and LCFA-rich anaerobic wastewater treatment can be feasible with energy recovery. This opened new scenarios for the anaerobic treatment of wastewater with high lipid content.

Keywords
Inhibition; LCFA; methanogenic activity; transport limitations.

INTRODUCTION

The concept "waste-to-energy" is nowadays on the world agenda. In this framework, biogas plants, as a core of sustainable multifunctional facilities, combining nutrients and water recycling with energy production are, undoubtedly, the most versatile and flexible options for a sustainable processing of any kind of biodegradable organic matter. Waste lipids are ideal potential substrates for biogas production, since they have a twofold theoretical methane yield when compared to proteins or carbohydrates. Lipids are LCFA bonded to glycerol, alcohols or other groups by an ester or ether linkage. Fats and oils are a subgroup of lipids that have the alcohol groups esterified with fatty acids, predominantly in the form of triglycerides. These compounds are the most abundant family of lipids present in domestic sewage and industrial effluents. Wool scouring and olive mill processes can generate effluents with lipids concentrations in the range of 5 to 25 g L^{-1} (Beccari *et al.*, 1998; Becker *et al.*, 1999). Lower concentrations were detected in a sunflower oil mill wastewater, with LCFA concentrations ranging from 0.2 to 1.3 g L^{-1} (Saatci *et al.*, 2003). Total lipids concentrations in a dairy wastewater were reported to vary from 0.9-2.0 g L^{-1} (Kim *et al.*, 2004b). Slaughterhouses can produce effluents with a total fat matter between 0.35 and 0.52 g L^{-1} (Sayed *et al.*, 1988). In domestic sewage, lipids represent generally 20 to 25% of the total organic matter, with concentrations ranging from 40 to 100 mg L^{-1} (Quémeneur and Marty, 1994).

In general, hydrolysis of fats and oils to glycerol and LCFA proceeds rapidly in anaerobic digestion processes, resulting in the accumulation of LCFA in the wastewater (Hanaki *et al.*, 1981; Angelidaki and Ahring, 1992). Palmitic acid and oleic acid are the most abundant saturated and unsaturated LCFA present in domestic and industrial wastewaters.

Drawbacks of anaerobic treatment of lipids/LCFA-rich wastewaters

Research on the application of anaerobic technology to treat wastewaters containing lipids/LCFA has been emerging in the past 25 years. Two main problems specifically related to the treatment of these effluents were identified: (1) sludge flotation and washout due to the adsorption of lipids/LCFA onto the biomass and (2) inhibition of acetogenic bacteria and methanogenic archaea by LCFA.

Sludge flotation and washout due to the adsorption of fatty matter onto the biomass is widely reported in the literature. Samson *et al.* (1985) referred the treatment failure of an industrial scale UASB reactor treating milk fat, due to sludge flotation. Hawkes *et al.* (1995) observed poor biomass retention in four different reactors treating ice-cream wastewater with high fat content. Rinzema *et al.* (1989; 1993) tested the treatability of LCFA-containing wastewaters in UASB reactors. When the reactors were overloaded a severe washout caused by flotation was observed. Sam-Soon *et al.* (1991) used a UASB reactor to study oleic acid degradation and reported that the original inoculated granules suffered from disintegration and encapsulation by a gelatinous and whitish mass. Hwu *et al.* (1998) showed that the specific LCFA organic load necessary to induce complete sludge flotation (0.203 g COD g VSS^{-1} day^{-1}) corresponded to an LCFA concentration of 263 mg LCFA L^{-1}, which was far below the minimum inhibitory concentration (401 mg LCFA L^{-1}) of methanogenesis. This suggested that deterioration of the UASB process by LCFA adsorption and consequent sludge washout are likely to occur prior to inhibition of the methanogenic archaea by the LCFA.

An acute toxic effect of LCFA on methanogenic and acetogenic microorganisms is generally documented (Hanaki *et al.*, 1981; Koster and Cramer, 1987; Angelidaki and Ahring, 1992; Rinzema *et al.*, 1994; Lalman and Bagley, 2000; Lalman and Bagley, 2001; Lalman and Bagley, 2002). Both, acetoclastic and hydrogenotrophic methanogens, are affected by LCFA, although acetoclastic methanogens are apparently more affected by the presence of these compounds (Hanaki *et al.*, 1981; Hwu and Lettinga, 1997; Alves *et al.*, 2001; Lalman and Bagley, 2001). Inhibitory effects of unsaturated LCFA are reported to be more severe than those of saturated LCFA (Lalman and Bagley, 2002). According to some authors, the mechanism of LCFA toxicity seems to be related to the adsorption of the surface active acids onto the cell wall, which affects its transport and/or protective functions (Demeyer and Henderickx, 1967; Galbraith *et al.*, 1971; Rinzema, 1988).

For many years it was believed that high rate treatment of lipid-rich effluents was not possible. Hwu (1997) tried to enhance the anaerobic treatment of wastewater containing oleic acid and found a higher susceptibility of suspended sludge than granular sludge to LCFA toxicity. This observation in batch assays, though interesting, was of little practical relevance, since granular sludge was not structurally stable when LCFA were present.

New concepts on LCFA inhibition and degradation

Though LCFA are difficult to degrade compounds, microbial injure due to intensive (high concentration) and extended (long time) contact between anaerobic sludge and LCFA was found to be less severe than could be expected (Alves *et al.*, 2001; Pereira *et al.*, 2002; 2004; 2005). When performing a routine assessment of the specific methanogenic activity (SMA) of sludge collected from a continuous reactor fed with oleic acid, we observed a surprisingly high methane production in the blank vials, where no external substrate was added (Alves *et al.,* 2001). The observed methane

production resulted from the degradation of substrate that accumulated onto the sludge during the reactor's operation, contradicting the previous conclusions about permanent LCFA inhibition.

A clear evidence of LCFA inhibition reversibility was provided by an experiment where the SMA of sludge samples, containing a biomass-associated LCFA content between 1000 and 5000 mg COD-LCFA $gVSS^{-1}$, was determined before, and after the conversion of the embedded LCFA to methane. In general, the loaded sludge had no quantifiable activity except with H_2 as substrate. However, after the degradation of the biomass-associated LCFA, a significant increase of the SMA was observed for the selected substrates (Pereira *et al.*, 2004).

The low SMA measured before the depletion of the biomass-associated LCFA, may result from a strong effect of transport (diffusion) limitations imposed by the LCFA layer surrounding the cells, which could hamper the access of the added substrates, as well as the subsequent biogas release. This is reinforced by the fact that H_2, the smallest molecule used as substrate, was easily mineralized to methane. Transport limitations phenomena may also be responsible for the observed lag phases that previously have been ascribed to mechanisms of cell wall damage and bactericidal effects.

Table 1. Specific methanogenic activities exhibited by three different sludges, before and after the conversion to methane of the biomass-associated LCFA (adapted from Pereira *et al.*, 2004).

	Specific methanogenic activity (mg COD-CH_4gVSS^{-1} day^{-1})			
	Acetate		**H_2/CO_2**	
Sludge specific LCFA content (mg COD-LCFA.g VSS^{-1})	**Before**	**After**	**Before**	**After**
1221±144	143±29	326±13	1462±94	1670±81
2838±63	0	579±4	1218±1	2817±146
4571±257	0	533±95	401±21	2709±38

The role of transport limitation effects

The accumulation of LCFA on microbial cells and aggregates has two distinct effects. (*i*) the purely physical barrier that hinders the access of substrates to the cells as well as the transfer of microbial products and (*ii*) the physiological consequence of this substrate privation on microbial metabolism.

The inhibition due to transport limitation/metabolic effects was further studied by Pereira *et al.* (2005). Two anaerobic reactors (EGSB with external settler) were individually fed with oleic and palmitic acids, in order to promote the accumulation of LCFA onto the sludge. Palmitic acid was the main LCFA that accumulated in both sludges. The way of palmitic acid accumulation was different in the oleic and in the palmitic acid fed reactors. When oleic acid was fed, the biomass-associated LCFA (83% as palmitic acid) were mainly adsorbed and entrapped in the sludge that became "encapsulated" by a LCFA layer. However, when palmitic acid was fed, the biomass-associated LCFA (the totality as palmitic acid) was mainly precipitated in white spots like precipitates in between the sludge, which remained "non-encapsulated". Total LCFA content of 4570±257 and of 5200±9 mgCODgVSS^{-1}were determined in the oleate and palmitate fed sludges, respectively. The SMA was assessed for both sludges (Figure 1).

The obtained results evidenced the strong effect of diffusion limitations imposed by the LCFA layer accumulated onto the sludge. The ''non-encapsulated'' sludge exhibited a considerable initial methanogenic activity on all the tested substrates, with the single exception of butyrate. However, for the ''encapsulated'' sludge only methane production from ethanol and H_2/CO_2 was detected during the first 400 hours. Lag phases up to 1200 hours were detected preceding the initial methane production

from the other tested substrates. Hydrogen (H_2), the smallest substrate tested, was the first to be transformed into methane, suggesting a faster transport of this molecule through the LCFA layer than the observed for the other substrates. In the case of ethanol, methane production was also observed, likely because this substrate dissolved the accumulated LCFA, overcoming, to some extent, substrate and product diffusion limitations. In the ‘‘non-encapsulated’’ sludge, the accumulated LCFA was in a loosely association with the cells, and thus mass transfer limitations are not expected to occur in a similar extent as in the “encapsulated” one.

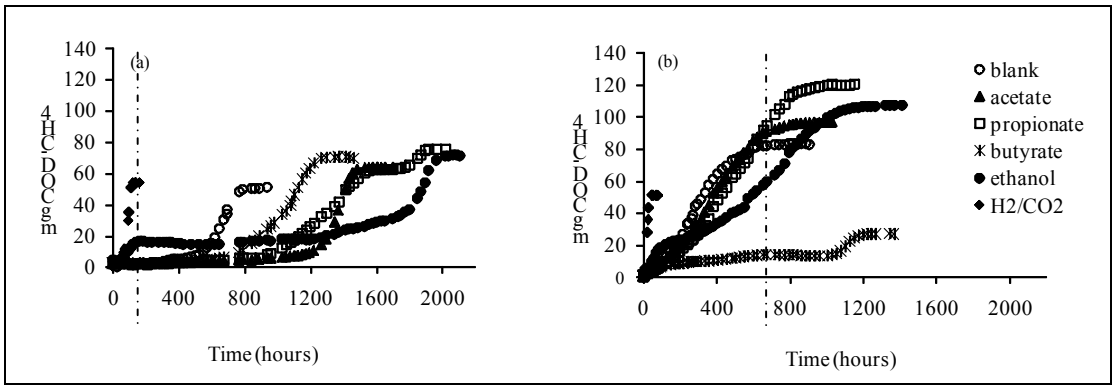


Figure 1. Prolonged monitoring of methane production during the methanogenic activity batch experiments: (a) “encapsulated” sludge containing 4570±257 mgCOD.gVSS^{-1} of biomass-associated LCFA (83% palmitic acid), (b) “non-encapsulated” sludge containing 5200±9 mgCOD.gVSS^{-1} of biomass-associated LCFA (100% palmitic acid).

The “encapsulated” sludge used in this experiment represents a situation of severe LCFA load were a lag phase as high as 500 hours was found to precede the initial methane production from the degradation of the biomass-associated LCFA (Fig1.a). This fact can be overcome when avoiding excessive accumulation of LCFA into the sludge, thus lowering the time required for its degradation. The conditions that allow optimal conversion to methane of the LCFA associated to the sludge were assessed and a specific content of about 1000 mg COD-LCFA gVSS^{-1} was found to be the optimal for an efficient methane production rate (about 250 mg COD-CH_4 gVSS^{-1}day^{-1}) and no lag phase observed (Pereira *et al.*, 2004).

CONCLUSIONS

The anaerobic treatment of wastewater with high lipid content is possible, providing the correct reactor design and feeding strategies are applied (see Picavet *et al.*, this seminar).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Portuguese Science Foundation (FCT) through the grants PRAXIS XXI/BD/20326/99 and SFRH/BPD/14591/2003.

REFERENCES

Alves, M.M., Vieira, J.A., Pereira, R.M., Pereira, M.A. and Mota, M. (2001). Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part II: Oleic acid toxicity and biodegradability. *Water Res.,* 35: 264-270.

Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1992). Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl Microbiol Biotechnol.,* 37: 808-812.

Beccari, M., Majone, M. and Torrisi, L. (1998). Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Sci Technol.,* 38: 53-60.

Becker, P., Koster, D., Popov, M.N., Markossian S., Antranikian, G. and Markl, H. (1999). The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions. *Water Res.,* 33: 653-660.

Broughton, M.J., Thiele, J.H., Birch, E.J. and Cohen, A. (1998). Anaerobic batch digestion of sheep tallow. *Water Res.,* 32: 1423-1428.

Demeyer, D.I. and Henderic, H.K. (1967). Effect of C18 unsaturated fatty acids on methane production in vitro by mixed rumen bacteria. *Biochim Biophys Acta,* 137: 484-497.

Galbrait, H. and Miller, T.B. (1973). Physicochemical effects of long-chain fatty-acids on bacterial-cells and their protoplasts. *J Appl Bacteriol.,* 36: 647-658.

Hanaki, K., Nagase, M. and Matsuo, T. (1981). Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnol Bioeng.,* 23: 1591-1610.

Hawkes, F.R., Donnelly, T. and Anderson, G.K. (1995). Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater. *Water Res,* 29: 525-533.

Hwu, C.-S. (1997). Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid. PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.

Hwu, C.-S. and Lettinga, G. (1997). Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. *Enzyme Microb Technol.,* 21: 297-301.

Hwu, C.-S., Tseng, S.K., Yuan, C.Y., Kulik, Z. and Lettinga, G. (1998). Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Res,* 32: 1571-1579.

Kim, S.H., Han, S.K. and Shin, H.S. (2004a). Two-phase anaerobic treatment system for fat-containing wastewater. *J Chem Technol Biotechnol.,* 79: 63-71.

Kim, S.H., Han, S.K. & Shin, H.S. (2004b). Kinetics of LCFA inhibition on acetoclastic methanogenesis, propionate degradation and b-oxidation. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.,* 39: 1025-1037.

Koster, I.W. and Cramer, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Appl Environ Microbiol.,* 53: 403-409.

Lalman, J.A. and Bagley, D.M. (2000). Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid. *Water Res.,* 34: 4220-4228.

Lalman, J.A. and Bagley, D.M. (2001). Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic and stearic acids. *Water Res.,* 35: 2975-2983.

Lalman, J.A. and Bagley, D.M. (2002). Effects of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Water Res.,* 36: 3307-3313.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M. and Alves, M.M. (2002). Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitic acid as a key intermediate. *Water Sci Technol.,* 45: 139-144.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M. and Alves, M.M. (2005). Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge. *Biotechnol Bioeng.,* 92: 15-23.

Pereira, M.A., Sousa, D.Z., Mota, M. and Alves, M.M. (2004). Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity, and effect of VFA. *Biotechnol Bioeng.,* 88: 502-511.

Quémeneur, M. and Marty, Y. (1994). Fatty-acids and sterols in domestic wastewaters. *Water Res.,* 28: 1217-1226.

Rinzema, A. (1988). Anaerobic treatment of wastewater with high concentrations of lipids or sulfate. PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.

Rinzema, A., Alphenaar, A. and Lettinga, G. (1989). The effect of lauric acid shock loads on the biological and physical performance of granular sludge in UASB reactors digesting acetate. *J Chem Technol Biotechnol.,* 46: 257-266.

Rinzema, A., Alphenaar, A. and Lettinga, G. (1993). Anaerobic digestion of long-chain fatty-acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors. *Process Biochem,* 28: 527-537.

Rinzema, A., Boone, M., van Knippenberg, K. and Lettinga G. (1994). Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Wat Environ Res.,* 66: 40-49.

Saatci, Y., Arslan, E.I. and Konar, V. (2003). Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by UASB reactor. *Bioresour Technol.,* 87: 269-272.

Sam-Soon, P., Loewenthal, R.E., Wentzel, M.C. and Marais, G.V.R. (1991). A long-chain fatty acid, oleate, as sole substrate in upflow anaerobic sludge bed (UASB). reactor systems. *Water SA,* 17: 31-36.

Samson, R., Van den Berg, B., Peters, R. and Hade, C. (1985). Dairy waste treatment using industrial-scale fixed-film and upflow sludge bed anaerobic digesters: design and start-up experience. In 39th Purdue Industrial Waste Conference, J.M.Bell (ed), pp. 235-241. Butterworth Publ., Boston, USA.

Sayed, S., Vanderzanden, J., Wijffels, R. and Lettinga, G. (1988). Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse wastewater. *Biol Waste,* 23: 117-142.

Strategies to prevent or overcome LCFA inhibition: Adsorption as key process

J. Palatsi*, M. Laureni, R. Affes, X. Flotats, B. Fernández

GIRO Centro Tecnológico. Rambla Pompeu Fabra, 1. E-08100, Mollet del Vallès. Barcelona.

*Corresponding author: jordi.palatsi@giroct.irta.cat

Abstract
Anaerobic treatment of lipidic substrate can be limited by long-chain fatty acids (LCFA) inhibition. Physical adsorption of LCFA, that can hinder or limit cell nutrients transport, has been proposed as the main inhibitory mechanism. By mean of specific batch test and semi-continuous manure based reactors, the adsorption process of LCFA, the effect of adsorption over LCFA inhibition, and the possibility of introduce competitive additives, as prevention or recovery strategy, was investigated. The obtained results demonstrated that it was possible to partially prevent LCFA inhibition by the addition of adsorbents like clay mineral bentonite. Those additives can compete with biomass for LCFA adsorption sites, and consequently, influence the kinetics of the LCFA adsorption and inhibition process.

Keywords
Anaerobic digestion; LCFA inhibition; adsorption; suspended and granular biomass.

INTRODUCTION

Lipids are interesting substrates for the anaerobic digestion process, according to their potential methane yields. Lipids are initially hydrolyzed to glycerol and long chain fatty acids (LCFA), which are further metabolized to hydrogen (H_2) and acetate (Ac) by syntrophic acetogenic bacteria. The degradation pathway of LCFA, known as ß-oxidation has been reported to be the rate-limiting step of the anaerobic process (Lalman and Bagley, 2002). Initially, LCFA inhibitory-toxic effects have been related to cell damages, permanent toxic effect (Angelidaki *et al*., 1990), bactericidal effect (Rinzema *et al*., 1994) and cell lysis (Hwu and Lettinga, 1997) and are known to affect both syntrophic acetogens and methanogens (Lalman and Bagley, 2002). Further studies reported that LCFA exert a reversible inhibitory effect and that, after a lag phase, microorganisms are able to efficiently degrade the accumulated LCFA (Hwu *et al*., 1998; Shin *et al*., 2003). Physical adsorption of LCFA onto the active biomass has been proposed as the main inhibition mechanism, creating a physical barrier that hinders the transfer of substrates and metabolites (Pereira *et al*., 2005).

Therefore, methods to prevent or overcome inhibition would have a significant advantage for the safe and stable operation of digestion plants. Although LCFA are inhibitory for the anaerobic biogas process at low concentrations, several improving strategies has been reported. Pulse exposure to LCFA or discontinuous feeding (Cavaleiro *et al*., 2008), co-digestion with other substrates (Fernandez *et al*., 2005; Kuang *et al*., 2002), addition of easily-degradable co-substrates, like glucose and cysteine (Kuang *et al*., 2006), addition of biofibers as adsorbents (Nielsen and Ahring, 2006) or an increase of the ratio biomass/substrate (Palatsi *et al*., 2009) have been used to overcome LCFA inhibition.

The aim of the present work is to study the adsorption process of lipids (LCFA) onto anaerobic biomass, the effect of adsorption over LCFA inhibition process, and the possibility to introduce competitive additives as LCFA inhibition prevention or recovery strategy, using batch tests and semi-continuous anaerobic reactors.

MATERIALS AND METHODS

Analytical Methods

Total solids (TS), volatile solids (VS), volatile suspended solids (VSS), chemical oxygen demand (COD) and pH were determined according to Standard Methods (APHA, AWA,WEF, 1995). Methane content (%CH_4) and volatile fatty acids concentration (VFA; Acetate (Ac), Propionate (Pr), iso-Butyrate (iso-But), n-Butyrate (n-But), iso-Valerate (iso-Val), n-Valerate (n-Val) and Hexanoate (Hex)) were measured with GC-TCD and FID, as described elsewhere (Campos *et al*., 2008; Angelidaki *et al*., 2009). LCFA – laurate (C12:0), myristate (C14:0), palmitate (C16:0), palmitoleate (C16:1), stearate (C18:0) and oleate (C18:1) - were determined as fatty acids methyl esters (FAME) with a CP-3800 gas chromatograph (Varian, USA), fitted with CP7489:CP-Sil 88 FAME capillary column (50m0.25mm0.2μm, Varian, USA) and FID detection, according to Palatsi *et al*. (2009).

Experimental set-up

Adsorbents as recovery agents

To test the addition of adsorbents, as strategies to recover LCFA inhibition, semi-continuous anaerobic manure based reactors were used. Digested thermophilic effluent from a biogas pilot-scale plant (PP), digesting cow manure located at DTU (Kongens Lyngby, Denmark), with an average concentration of 3.0% TS and 2.2% VS, was used as inoculum for experiments. To impose LCFA inhibition to the biogas process, a synthetic LCFA mixture (LCFAM), consisting of sodium oleate (C18:1), sodium stearate (C18:0) and sodium palmitate (C16:0) in a ratio of 40:10:50 (w/w/w) respectively (analytical grade, BDH Chemicals Ltd), was used. This $LCFA_M$ simulated the 3 major constituents in slaughterhouse wastewater sludge (Hwu *et al*., 1998), which is considered to be an interesting co-substrate, often used in manure based biogas plants. Commercial powder bentonite (Al_2O_3 $4SiO_2$ H_2O, Sigma-Aldrich) was used as absorbent for testing the adsorption competition as recovery strategy.

Semi-continuous reactors consisted on glass vials (2.2 L total volume; 1.0 L working volume) closed with a rubber stopper and with attached maprene tubes, inserted for feeding and sampling (liquid/gas). Semi-continuous feeding was applied with diluted manure (2.5% TS and 2.0% VS) during all experimental time (organic loading rate (OLR) of 1.0 g_{VS} L^{-1} day-1 and a hydraulic retention time (HRT) of 20 days). The manure was diluted with distilled water in order to decrease the ammonia level and ensure that LCFA was the only inhibitor in the experiments. The inhibitory $LCFA_M$ pulse was introduced as sodium oleate powder (4 g L^{-1}). The tested recovery actions consisted on the addition of bentonite powder ($R_{bentonite}$), in the quantity of 5 g_{VS} L^{-1} (ratio 1:1 LCFA/adsorbent), 48h after LCFA inhibitory pulse. That experimental set-up (inhibition + recovery action) was reproduced twice (2 $LCFA_M$ pulses). A control reactor ($R_{control}$), not inhibited, and fed daily with diluted fresh manure, was also run during the whole experimental period. More information about the experimental set-up, biomass characterization and $LCFA_M$ inhibitory effect, can be found in Palatsi *et al*. (2009 and 2010). Experimental set-up is summarized in Table 1.

Adsorbents as prevention agents

To test the addition of adsorbents as strategies to prevent LCFA inhibition (not to overcome), discontinuous batch assays experiments were designed. Mesophilic granular sludge was sampled from industrial fruit juice processing industry UASB reactor in Lleida (Spain). Granular sludge was selected to better monitor adsorption process (including image analysis). Sodium oleate powder salt (Riedel-de Haën/Sigma-Aldrich; 82% C18:1/LCFA) was selected as LCFA substrate model due to its high solubility, while bentonite was introduced again as analytical grade reagent (4SiO H_2O, Sigma-Aldrich). Toxicity assays of increasing LCFA concentrations, a complete characterization of granule biomass (in terms of methanogenic activity, surface area and microbial community structure), and the

estimation of the LCFA adsorption isotherms over inactivated biomass and bentonite, were previously performed to better design experimental set-up. Complete information can be found in Palatsi *et al*. (2010).

The tested prevention strategy consisted in the addition of bentonite (5 $g_{bentonite}$ L^{-1}), previously incubated with C18:1 (0.5 $g_{C18:1}$ L^{-1}), in buffered media vials (T) during four days, to force bentonite adsorption prior to the inoculation with active granular sludge (120 mL with a media working volume of 50 mL). Control vials (C), with oleate and biomass but without bentonite, and blank vials (BL), with only biomass, were also run. All vials were maintained at 35ºC under continuous shaking (150 rpm) and anaerobic conditions. Each treatment was performed in triplicate for CH_4 analysis, and 12 vials per treatment were withdrawn periodically to determinate $LCFA_L$, LCFAs and VFA profile. More information about the experimental set-up can be found in Palatsi *et al*. (2010). A summary of experimental set-up is reported in Table 1.

Table 1. Summary of experimental set-up.

Experiment	Reactor configuration	Temp (ºC)	Biomass	LCFA pulse (g/L)	Strategy
Recovery	Semi-continuous	55	Suspended	4.0	application of 5 $g_{bentonite}$/L after 48h
Prevention	Batch	35	Granular	0.5	LCFA incubation with 5 $g_{bentonite}$/L during 4 days, prior to sludge inoculation

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorbents as recovery agents

The time course of the methane production (L_{CH4} L^{-1} d^{-1}), VFA concentration (mM), and (C18:1) oleate - (C16:0) palmitate evolution (mg L^{-1}) during recovery strategy experiments (Table 1) is reported in Figure 1. Table 2 summarized the main process parameters.

The application of $LCFA_M$ pulse (4 g L^{-1}, Table 1) clearly inhibited the anaerobic process, reducing the methane production till values close to zero and detecting a clear accumulation of VFA in the both reactors liquid media (R_{feed} and $R_{bentonite}$ in Figure 1), although the system was able to recover the degradation activity. Addition of adsorbents, ($R_{bentonite}$) as recovery strategy improved the recovery time from 4-5 days to 2-3 days, did not increase the maximum accumulated VFA concentration and, these vials showed a higher utilization of $LCFA_M$ potential, compared to control reactor without adsorbent addition (R_{feed}), according to Figure 1 and Table 2. The recovery time was calculated as the time between the beginning of the recovery action and the time when the methane production rate (L_{CH4} L^{-1} d^{-1}) exceeded the mean for control reactor ($R_{control}$), only feed with manure.

Table 2. Process parameters during experiments with bentonite as recovery agent.

	Max. Prod.Rate (L CH_4/Lday)		Max VFA (mM)		Recovery time (days)	
	1srt pulse	2nd pulse	1srt pulse	2nd pulse	1srt pulse	2nd pulse
$R_{control}$	0.37	0.39	4.8	4.3	-	-
R_{feed}	1.14	1.64	56.3	65.3	4	5
$R_{bentonite}$	1.47	1.88	51.2	41.0	2	3

Beccari *et al*. (1999) also observed positive effect of bentonite addition during anaerobic degradation of olive oil mill wastewaters, while Nielsen and Ahring (2006) reduced oleate inhibition by adding bio-fibers (anaerobically digested fibers) to continuously fed reactors digesting manure. Those reports

proposed that adsorbents were able to bind the lipids or LCFA on their surface, lowering the adsorption to the microbial cells, and thus stimulating methane production. Adsorption is considered as a rapid physico-chemical mediated phenomenon, while desorption is biologically mediated (Hwu *et al*., 1998; Ning *et al*., 1996). Bentonite was added to the reactors 2 days after the $LCFA_M$ pulse, and consequently a significant part of $LCFA_M$ may have already been adsorbed to the biomass. This previous absorption onto biomass might have been the reason for the absence of an initial clear effect in Figure 1, where the concentration of total LCFA (C18:1 or C16:0), just after the application of recovery strategy in $R_{bentonite}$, was quite similar to R_{feed}. By measuring the soluble fraction of LCFA ($LCFA_L$) in the second pulse, i.e. the fraction non-associated to particles, a lower concentration of $LCFA_L$ was found in $R_{bentonite}$ (81.4 $mg_{C18:1}$ L^{-1} or 110.7 $mg_{C16:0}$ L^{-1}), compared to R_{feed} (179.4 $mg_{C18:1}$ L^{-1} or 270.7 $mg_{C16:0}$ L^{-1}), 24 hours after the introduction of the recovery strategy (data not shown). Furthermore, the LCFA degradation rates (mg_{LCFA} L^{-1} d^{-1}) were higher for $R_{bentonite}$ reactor. This was consistent with the assumption that remaining non-particle-associated LCFA was adsorbed on the bentonite, producing a faster system recovery.

The effect of the adsorbents competition (Figure 1) reinforced the hypothesis of the surface- inhibition related process. Other possible processes like flocculation, aggregation or complex structures formation, like adsorbent-cell-LCFA (Hulshoff *et al*., 2004; Kuang *et al*., 2002 and 2006) needs to be considered in further research.

Adsorbents as prevention agents

Figure 2 shows the time course evolution of main detected LCFA, oleate and palmitate, in the solid and liquid phase ($LCFA_S$ and $LCFA_L$), VFA accumulation and CH_4 production for the prevention experiments, in bentonite addition (T), controls (C) and blank (BL) vials. All monitored parameters were expressed in equivalent chemical oxygen demand units (COD) to facilitate comparison and enclose mass balance.

Since LCFA (0.5 $g_{C18:1}$ L^{-1}) was incubated during 4 days in the buffered media and, in the presence or absence of bentonite (Table 1), it was considered (from adsorption isotherms, data not shown) that at time 0 all the LCFA were completely solubilised in the C vials, and completely adsorbed on bentonite in T vials (Figure 2). Initial palmitate (C16:0) concentration (day 1 in Figure 2) was due to the synthesis grade of sodium oleate salt reagent (see Materials and Methods part) and not to the beginning of a C18:1degradation process.

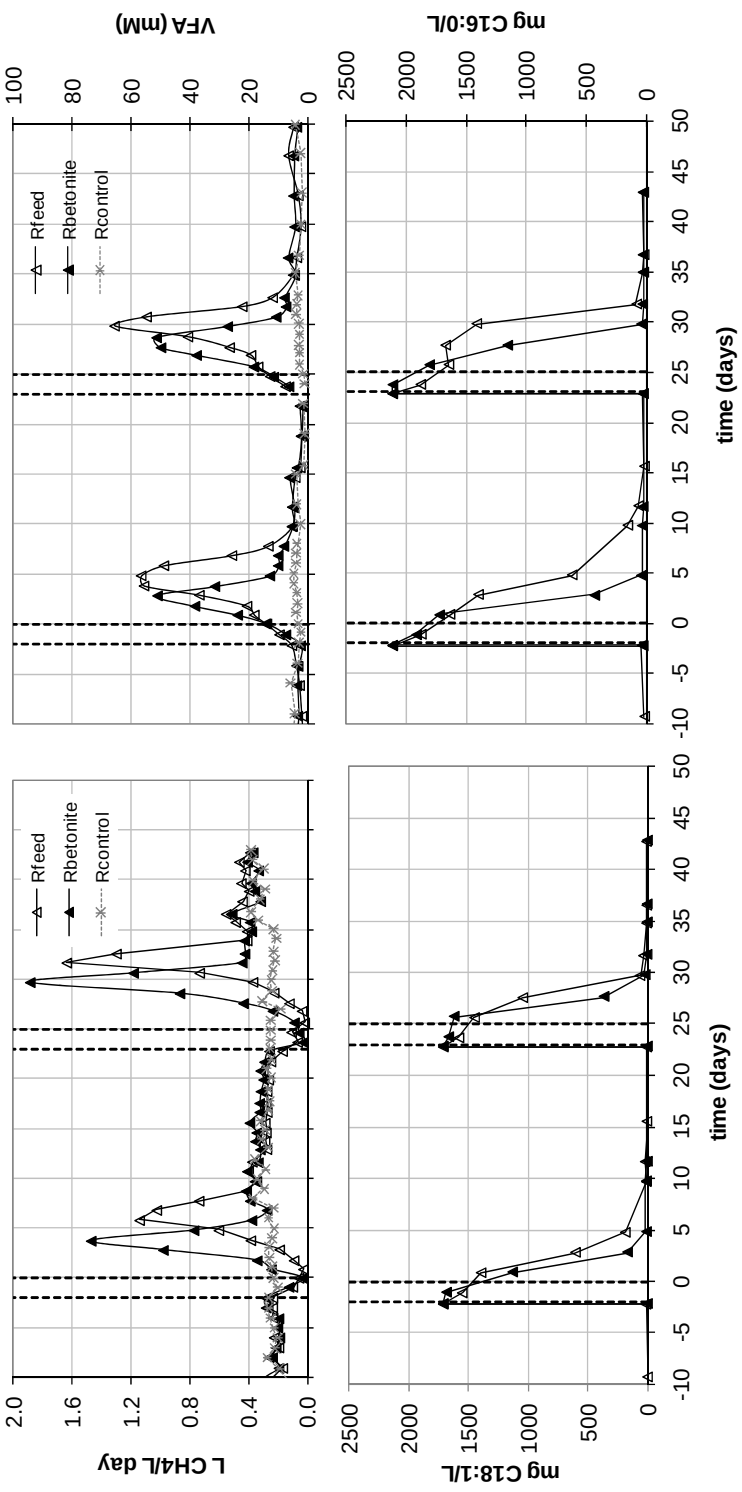


Figure 1. Time course of the methane production (L_{CH4} L^{-1} d^{-1}), VFA concentration (mM) and (C18:1) oleate - (C16:0) palmitate evolution (mg L^{-1}) during recovery strategy experiments. Vertical discontinuous lines indicate the $LCFA_M$ pulses (4 g L^{-1}) and the time of recovery actions application.

The disappearance of C18:1 from the liquid media in control vials (C), where no competitive adsorbent (bentonite) was added was very fast, in less than 5 days (Figure 2), in accordance with previously estimated isotherms and with the definition of adsorption as a fast process compared with LCFA degradation (Hwu *et al*., 1998). In the present experiment, and from the evolution of C18:1 degradation (Figure 2), it was possible to observe differences between treatments, being the LCFA degradation rate higher for the treatment where bentonite was added (T).

No intermediates of oleate ß-oxidation process were detected (data not shown), regards acetate. The reported differences between T and C vials, in terms of LCFA consumption, were also clearly detected by the acetate evolution profile, with a clear Ac accumulation only in C vials (Figure 2).

The inhibition caused by the LCFA pulse, also resulted in slower methane production in C vials, compared to the bentonite vials (T), where no delay in methane formation was detected (Figure 2). Methanogenesis has been reported to be more susceptible to LCFA inhibition compared to acetogenesis (Lalman and Bagley, 2002; Mykhaylovin *et al.*, 2005). Nevertheless, as in previous experiments, LCFA inhibition was a reversible process as methane formation was able to recover.

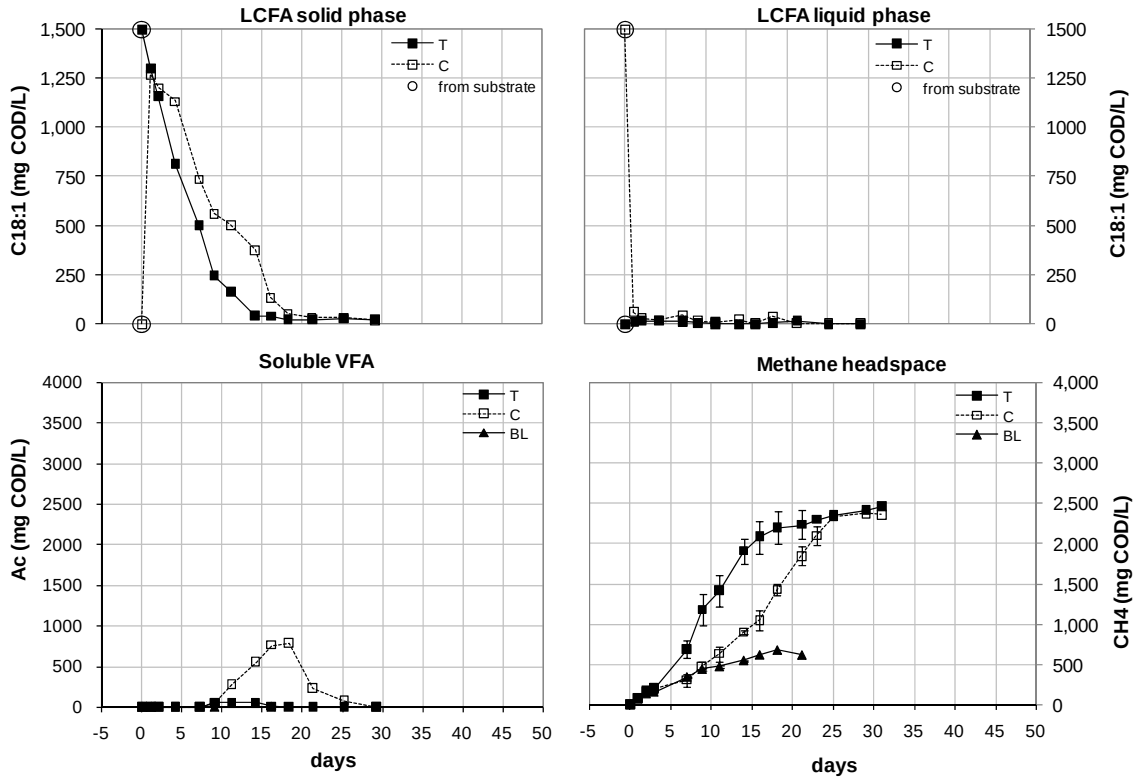


Figure 2. Time course of the oleate and palmitate (C18:1, C16:0), acetate concentration (Ac) and methane production (CH_4), during recovery strategy experiments. All parameters are expressed in COD units.

CONCLUSIONS

The results of the present batch tests demonstrated that it is possible to partially prevent LCFA inhibition by the addition of competitive adsorbents, like clay mineral bentonite. Those additives can compete with biomass for LCFA adsorption sites and, consequently, influence the kinetics of the LCFA adsorption and inhibition process.

Also, the addition of inorganic materials, as cheap clay minerals like bentonite, appeared to be a promising strategy for industrial scale implementation as remediation solution for lipid inhibited processes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Irini Angelidaki from DTU (Denmark) and Madalena Alves from DEB-UMinho (Portugal), for their hospitality and continuous assistance during the research stages. This work was supported by the Spanish Ministry of Education and Science projects CAD/CRAI (MEC ENE2004-00724), OPA_LAP (MICINN, ENE2007-65850) and by the Grand from the Department of Universities, Research and Media Society of Catalonia Government (BE-DGR 2008 BE1 00261).

REFERENCES

Angelidaki, I., Petersen, S.P., Ahring, B.K, (1990). Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite. *Appl Microbiol Biotecnol.*, 3: 469-472.

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A., Jenicek, P., Kalyuzhnui, S., van Lier, J. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Wat. Sci. Technol.,* 59(5): 927-934.

APHA, AWWA, WEF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

Beccari, M.; Majone, M.; Riccardi, C.; Savarese, F. and Torrisi, L. (1999). Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pre-treatment on anaerobic treatability. *Water Science and Technology*, 40(1): 347-355.

Campos, E., Almirall, M., Mtnez-Almela, J., Palatsi, J. and Flotats, X. (2008). Feasibility study of the anaerobic digestion of dewatered pig slurry by means of polyacrylamide. *Bioresource Technol.,* 99: 387-395.

Cavaleiro, A.J., Pereira, M.A., Alves, M.. (2008). Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents. *Bioresource Technology*, 99(10): 4086-4095.

Fernandez, A., Sanchez, A., Font, X. (2005). Anaerobic co-digestion of simulated organic fraction of municipal solid waste and fats of animal and vegetable origin. *Biochemical Engineering,* 26: 22-28.

Hulshoff Pol, L.W., de Castro Lopes, S.I., Lettinga, G., Lens, P.N.L. (2004). Anaerobic sludge granulation. *Water Research*, 38: 1376-1389.

Hwu, S.H and Lettinga, G. (1997). Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic sludges. *Enzyme and Microbial Technology*, 21: 297-301.

Hwu, S.H, Tseng, S.K., Yuan, C.Y., Kulik, Z., Lettinga, G. (1998). Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Research*, 32(5): 1571-1579.

Kuang, Y., Lepesteur, M., Pullammanappallil, P., Ho, G.E. (2002). Influence of co-substrate on structure of microbial aggregates in long-chain fatty acid-fed anaerobic digester. *Letters in Applied Microbiology*, 35: 190-194.

Kuang, Y., Pullammanappallil, P., Lepesteur, M., Ho, G-E. (2006). Recovery of oleate-inhibited anaerobic digestion by addition of simple substrates. *J Chem Technol Biotechnol*, 81: 1057-1063.

Lalman, J.A., Bagley, D.M. (2002). Effect of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Water Research*, 36: 3307-3313.

Mykhaylovin, O., Roy, J.M., Jing, J.A. (2005). Influence of C18 long chain fatty acids on butyrate degradation by a mixed culture. *J. Chem. Technol. Biotechnol*., 80: 169-175.

Nielsen, H.B., Ahring, B.K. (2006). Responses of the biogas process to pulses of oleate in reactors treating mixtures of cattle and pig manure. *Biotechnology and Bioengineering*, 95(1): 96-105.

Ning, Z., Kennedy, K.J., Fernandez, L. (1996). Biosorption of 2,4-diclorophenol by live and chemically inactivated anaerobic granules. *Water Research*, 30: 2039-2044.

Palatsi, J. (2010). Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: Impact of LCFA inhibition. PhD Thesis. University of Lleida. January 2010.

Palatsi, J., Laureni, M., Andrés, M.V., Flotats, X, Nielsen, H.B, Angelidaki, I. (2009). Recovery strategies from long-chain fatty acids inhibition in anaerobic thermophilic digestion of manure. *Bioresource Technology*, 100(20): 4588-4596.

Palatsi, J., Illa, J., Prenafeta, F.X., Laureni, M., Fernandez, B., Angelidaki, K., Flotats, X. (2010). Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresource Technology*, 101: 2243-2251.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2005). Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: Evidence of mass transfer limitation caused by long chain fatty acid accumulation onto anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 92(1): 15-23.

Rinzema A., Boone, M., van Knippenberg, K., Lettinga, G. (1994). Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Wat Environ Res.,* 66: 40-49.

Shin, H.-S.; Kim, S.-H.; Lee, C.-Y.; Nam, S.-Y. (2003). Inhibitory effects of long-chain fatty acids on VFA degradation and beta-oxidation. *Water Science and Technology*, 47(10): 139–146.

Modelling anaerobic digestion of complex particulate/lipid-protein rich substrates: Balancing complexity and model utility using ADM1

J. Rodríguez[1*] S. García

Department of Chemical Engineering. Universidade de Santiago de Compostela. School of Engineering, Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n 15782 Santiago de Compostela, Spain

[*]Author: j.rodriguez@usc.es

Abstract
Mathematical models have an important role to play in anaerobic digestion (AD) development and application in order to fully exploit the capacity of this technology. There is significant accumulated developmental experience in anaerobic digestion from which to draw lessons that illustrate the utility of modelling in developing and understanding a process as well as for control and optimisation. Anaerobic digestion of lipid /protein-rich substrates offers not only the prospect of sustainable elimination of a solid organic waste but also of its valorisation through the recovery of valuable biogas. AD of lipid/ protein-rich substrates is generally limited by hydrolysis and the key parameters of interest are the extent of the biodegradability (the *how-much*) and the hydrolysis rate (the *how-fast*). An adequate characterisation of the substrate in terms of biodegradable (and therefore biomethanisable) COD is key for an accurate prediction of methane productivity. On the other hand an adequate estimation of the coefficient for the first order apparent hydrolysis kinetics is the another crucial element necessary for an accurate prediction of the process rate, key for process design, economics and control purposes. Solids hydrolysis is characterised by a high degree of diversity and uncertainty in the mechanisms of how and in the rates at which solids become bioavailable and hydrolysed. There is a need to manage that uncertainty efficiently. Existing AD mathematical models are capable of describing these two elements of the process and can therefore be used as tools for design and control. Models need however adequate information processed from standard characterisation measurements into model variables to provide accurate predictions. The IWA Anaerobic Digestion Model No.1 is a widely used highly standardised model for anaerobic digestion processes that can be easily adapted to describe AD of high lipid/protein solid substrates. Both good substrate characterisation from typical measurements into ADM1 variables and good interpretation of data from biodegradability tests are needed to inform ADM1 for good prediction of process behaviour, rates and yields.

Keywords
Hydrolysis; solid substrates; ADM1; biodegradability; substrate characterisation.

MODELS IN ANAEROBIC DIGESTION

Models, in a broad sense, are representations of real (or envisaged) systems which make conceptual ideas of the system and, as necessary, its components and their functional relationships apparent. These ideas can be represented in many ways and also mathematically. The mathematical formulation of conceptual ideas related to a real system produces a mathematical model of that system, which can be used for e.g. a quantitative description of its response to external inputs.

In essence a mathematical model can be conceived as a machine transforming inputs (u) into outputs (y) through established relationships. The characteristics of these relationships between inputs and outputs define the basic structure of a model. The outputs are variables of interest to the model user (e.g. biogas production, COD concentration, efficiency) while the inputs are manipulated variables and/or perturbations that affect the system (e.g. flow rates, influent concentrations, temperature).

Some models consist simply of transfer functions which transform inputs directly to outputs. State-space mathematical models however use the so-called state variables (x) as intermediates between inputs and outputs. These state variables define the state of the system at a certain instant in time (e.g. species concentrations in a reaction compartment) determined from their recent past values and the inputs (u) to the system (e.g. a reactor influent composition and flow) through a function known as the state-transition equation (e.g. a mass balance). The defined outputs (y) (e.g. gas flow rate, concentration itself, removal efficiency) are generated from the state variables (x) through the so-called observation equations (Dochain and Vanrolleghem, 2001).

All the constituents of the expressions in a mathematical model are either variables, constants or parameters. Variables include inputs, outputs and states; constants are those constituents that never change their value for any model application (e.g. physical or geometric constants) and parameters are those constituents for which values can change depending on circumstances and application. Parameter values (e.g. kinetic, stoichiometric or operational) must therefore be determined for each particular model application.

Model characteristics affect the model user

Some characteristics in a model structure like level of mechanistic vs. empirism or level of aggregation vs. segregation, are very related to model properties that are relevant to the final model user such as accuracy, interpretability of results, range of applicability of the model, its complexity and number of parameters or time required for model simulation.

As a general rule, tough not strictly, mechanistic and highly segregated models are usually more accurate, their results more interpretable and they have a wider range of applicability. On the other hand they will in general be more complex and include a larger number of parameters that will need identification. They may require long simulation times particularly in the cases of dynamic, highly segregated and/or multidimensional space dependent models.

Highly empirical and very aggregated models are in general less accurate, their results less interpretable and have a narrower range of applicability. They are normally formulated with less complexity and fewer parameters. They tend to require shorter simulation times, particularly lumped parameter models.

Consideration of the model characteristics is important for selecting a modelling approach and structure which is best suited to a specific application and the rules indicated above can be of great help. It is the objective pursued or the application who defines the type of modelling we need.

Typical objectives for models describing anaerobic degradation of solid lipid/protein-rich substrates are normally the prediction of methane yield and productivity and of effluent composition.

In addition to these and considering the number of existing pretreatment options available for enhancement of biodegradability and/or hydrolysis in solids AD, the capability to incorporate the effect of these pretreatments into its structure would be also a big plus for a good mathematical model.

THE IWA ADM1

The IWA task group of mathematical modelling of anaerobic digestion developed a general purpose model for anaerobic digestion processes. The motivations for developing such a generic model were to seek for: (*i*) an increased model application for design, operation and optimisation; (*ii*) a common basis

for further model developments and validation with comparable results; (*iii*) an improvement in the technology transfer to industry (Batstone *et al*., 2002). The resulting ADM1 is widely used today as a reference model for research and design purposes. Many applications and developments based on the ADM1 have been recently reported (Batstone *et al*., 2005).

The ADM1 considers three types of processes: (*i*) the (bio)chemical conversions degrading stepwise solid and soluble substrates to final products mainly methane and carbon dioxide. Biomass decay and hydrolysis of solids and particulates are included among these biochemical conversions; (*ii*) the physicochemical processes consisting of the acid-base equilibrium (ion dissociations); (*iii*) the mass transfer processes between liquid and gas phase.

Figure 1 presents schematically the conversions and species considered in the ADM1. The ADM1 model is rigorous in COD balance, this feature is key for its applicability for prediction of biogas productivity from a well characterised substrates. If complete information about biodegradable COD is provided to the model, the stoichiometric prediction of methane production will be accurate as well. The ADM1 describes solid disintegration and hydrolysis with a first order kinetics since it has been experimentally observed as a good approximation.

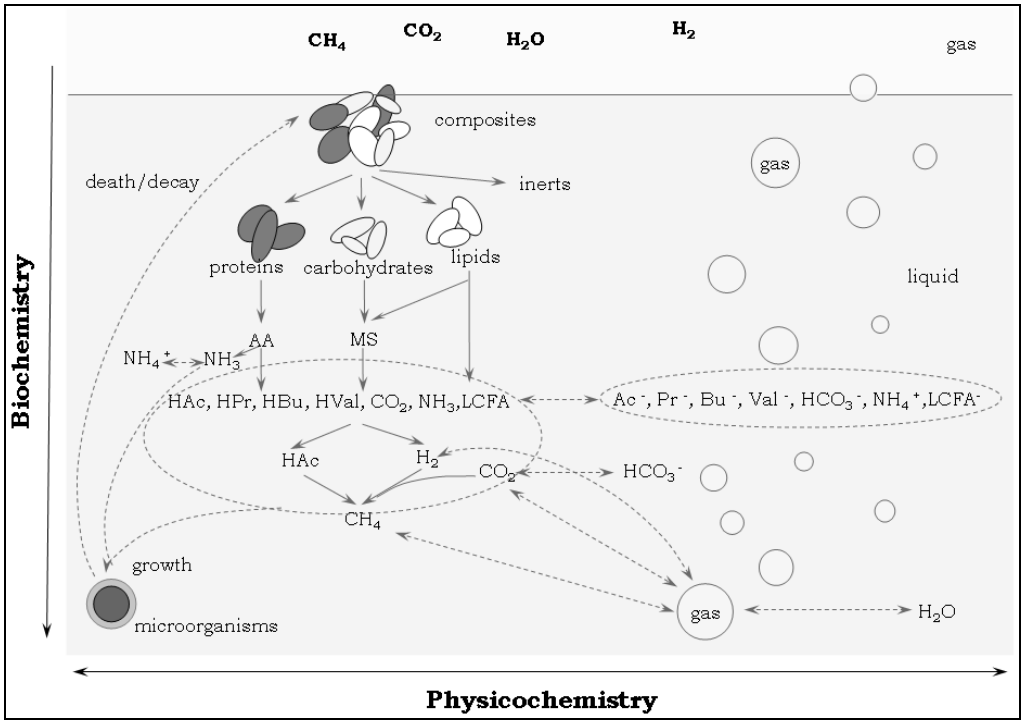


Figure 1. Overview of the processes involved in anaerobic digestion as described in the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (adapted from Batstone *et al*. 2002).

If hydrolysis is the limiting kinetic step, good estimations of the first order kinetic coefficients for hydrolysis, from batch BMP tests or similar, could allow the model to accurately predict process dynamics. This is however not sufficient if it is not accompanied by a good substrate characterisation that can define in particular how much of the substrate COD is biodegradable and will therefore end as methane. Failing to properly characterise the substrate degradability and composition in terms of the model variables is an often encountered cause for inaccurate predictions of biogas production. The biodegradability and composition of the substrate in ADM1 is defined by the stoichiometry of hydrolysis and disintegration distributed into lipids, proteins and carbohydrates (LPC) and the inert

fraction, which is that COD considered not to react biologically and therefore not producing any methane.

SUBSTRATE CHARACTERISATION FOR ADM1: EXAMPLE FOR MANURE

A major purpose of the substrate characterization is to achieve an accurate model prediction of the extent to which the substrate will be converted to methane.

Typically the information available from experimental measurements and essays might include (depending on the level of detail of the characterisation study): Total Solids (TS) and Volatile Solids (VS), Chemical Oxygen Demand (COD), Soluble Chemical Oxygen Demand (Soluble COD), Kjeldhal Nitrogen (TKN-N), Ammonium Nitrogen (NH_4^+-N), Total Alkalinity, VFAs content, Proteins content, Lipids content, Carbohydrates content, pH, Density, Other measures: Liquid fraction, soluble fraction conductivity. Table 1 presents a characterisation sheet for a sample of manure.

Table 1. Composition of a manure sample in terms of standard measurements.

MANURE RESIDUE	
CHARACTERIZATION	INITIAL
Liquid fraction (%)	98.3
pH	6.9
Soluble fr. conductivity (mS/cm)	29.5
Density (kgww/L)	1.00
TS (g TS/kgww)	17.30
VS (g VS/kgww)	11.70
COD (g O2/kgww)	28.90
Soluble COD (g O2/kgww)	15.30
TKN-N (g N/kg ww)	3.30
NH4-N (g N/kg ww)	3.10
Total Alkalinity (g CaCO3/L)	7.70
Chloride (g/kg ww)	0.50
Sulphate (g/kg ww)	0.04
COD/N ratio	8.90
VFA-COD (g VFA-COD/kg ww)	12.20
Acetic Acid (g COD/kg ww)	12.20
Propionic Acid (g COD/kg ww)	0.00
Butyric Acid (g COD/kg ww)	0.00
Valeric Acid (g COD/kg ww)	0.00
Proteins (g/kg ww)	1.10
Lipids (g/kg ww)	1.50
Carbohydrates (g/kg ww)	9.20

The challenge to enable model application for describing the anaerobic digestion of a LPC rich solid substrate is to transform these experimental measurements into model variables as defined in the ADM1 structure with special attention on maximising the accuracy on the estimation of biodegradable COD.

Using the batch BMP assay information

The experimental methane production in a BMP batch test from an initial substrate sample provides direct information of the percentage of biodegradable COD and rate assuming that the process was controlled by hydrolysis and not inhibited in between.

This value by difference with the total substrate COD provides the estimation of the fraction of so-called inert COD to be used in the ADM1 characterisation. This fraction of inerts can be evenly distributed into lipids, proteins and carbohydrates in absence of detailed characterisation of these

fractions at the beginning and end of the essay. This information on degradability and characterisation accompanied with that on the first order rate coefficient also estimated from the methane slope of a hydrolysis limited BMP essay might be sufficient to obtain a good prediction of methane production using ADM1.

Lumped disintegration and hydrolysis

Although ADM1 assumes an initial disintegration step from a so-called complex substrate, experimentally, disintegration and hydrolysis appear often as a single step first order process.

The definition of a complex substrate which first disintegrates into the solid components (protein, lipids, carbohydrates (LPC) and inerts) obtained from the characterization might be inadequate given the uncertainty in these process and variability between substrates considering the little contribution to describing the system dynamics if the whole process is observed as a first order in most cases anyway.

DISINTEGRATION PROCESS

$$\text{Substrate} = \text{Carb}_x\text{Lip}_y\text{Prot}_z\text{In}_t \longrightarrow x\ \text{Carb} + y\ \text{Lip} + z\ \text{Prot} + t\ \text{In}$$

It is for this reason that it appears as adequate to characterise substrates as a function of hydrolysable lipids, proteins, carbohydrates (LPC) and inerts directly. For each complex substrate e.g. manure, a spreadsheet can be set up such that all the characterisation information is gathered taking into account standards analyses and, very importantly, the results of the BMP tests in order to estimate the inert fraction and lipids, proteins and carbohydrates as defined in ADM1.

The growing interest of the inert fraction

Inerts are defined as those components which are not biodegraded in a significantly long time in an essay and therefore considered that will not be either in the anaerobic digestion plant. These components however include substances that may have very interesting characteristics as soil fertilisers. It is for this reason that more detailed study of their composition based on elementary analyses and rigorous mass balances before and after the anaerobic treatment can provide interesting results about a potentially valuable by product of AD.

The formula of the inerts can be estimated from the characterisation data, depending on the level detail available, but it appears as promising to also conduct specific studies on their long term biodegradability, nitrogen content, etc.

MODELLING PRETREATMENT EFFECTS

Existing pretreatment technologies are oriented at increasing either the biodegradability of a given substrate, its hydrolysis rate or both. Very interesting recent work illustrates how the effect of pretreatments can well be described by the ADM1 and other models in an approach considering biodegradability and hydrolysis rate kinetic coefficients alone (Batstone *et al*., 2010; Ge *et al*., 2010). By conducting BMP essays after different pretreatments, some appears as causing an increase in final total methane productivity (impact on biodegradability) while others cause an increase in the hydrolysis rate but show no change in final total methane productivity (impact on hydrolysis kinetic coefficient only) and other on both. Figure 2 tries to illustrate this idea.

Under this approach the impact of pretreatments on biodegradability should be described by modifying the inerts fraction in the characterisation of the substrate fed into the ADM1 model, no model modification is therefore required, only at substrate characterisation level. On the other hand those pretreatments showing and impact on the hydrolysis rate but not on the final methane production can be

modelled by modifying the first order hydrolysis rate coefficient accordingly. These pretreatments therefore imply a model modification at kinetic parameter level.

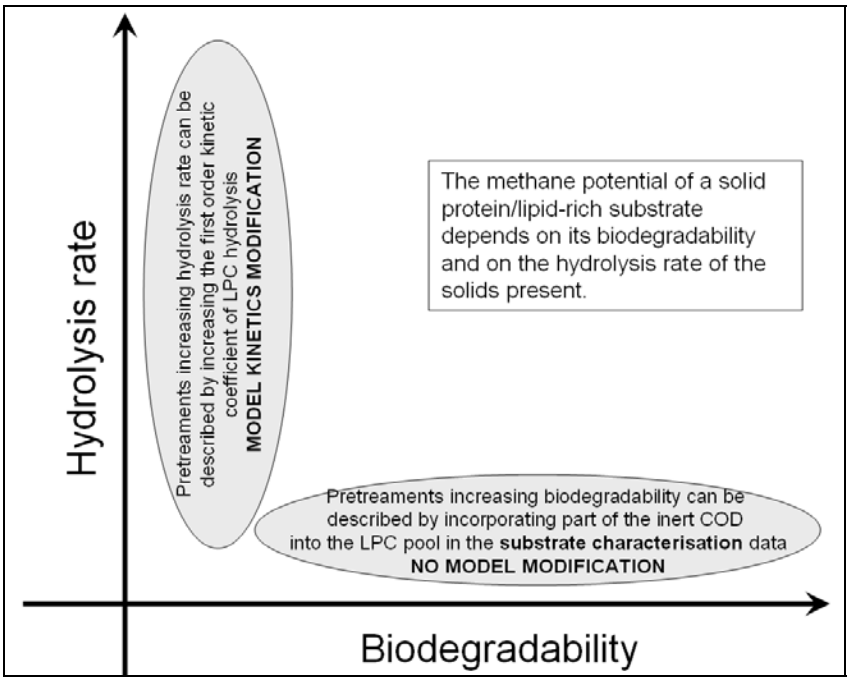


Figure 2. The impact of pretreatments can be graphically represented as a modification on biodegradability, in hydrolysis rate kinetic coefficient (grey areas) or both.

CONCLUSIONS

Mathematical models can be used to predict methane production yield and rate from solid lipids/protein-rich substrates only if they incorporate rigorous COD balance and if adequate information in terms of biodegradability and hydrolysis rate is available.

The IWA ADM1 can be easily applicable to these substrates if accompanied by comprehensive substrate characterisation in terms of COD and determination of the inert fraction. The model first order hydrolysis kinetic coefficients can be estimated from well designed BMP essays for each specific substrate type.

Accurate determination of the biodegradability fraction of a solid substrate is critical to achieve a good prediction of methane productivity, irrespective of the model used and of the accuracy on kinetic parameters estimation.

Detailed substrate specific characterisation in terms of hydrolysable lipids, protein and carbohydrates is preferred to the use of a complex substrate component given the level on uncertainty and specificity to each type of residue that this would involve confronted with the potential perceived improvement in model accuracy.

Investigation of the inert fraction composition and long term degradability deserves more attention and can prove highly useful for AD digestate valorisation as soil fertiliser.

Impact of pretreatment technologies can be easily incorporated into the ADM1 via increased biodegradable fraction, hydrolysis rate kinetic coefficient or both.

REFERENCES

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. and Vavilin, V.A. (2002). *Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)*. IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. IWA Publishing. London.

Batstone, D.J., Keller, J. and Steyer, J.-P. (2005). A review of ADM1 extensions, applications and analysis 2002-2005. *Proceedings of the 1st International Workshop on the Anaerobic Digestion Model No.1*. Lyngby, Denmark. pp. 1-9.

Batstone, D.J., Tait S., Starrenburg, D. (2010) Estimation of Hydrolysis Parameters in Full-Scale Anerobic Digesters. *Biotechnol Bioeng*, 102(5): 1514-1520.

Dochain, D. and Vanrolleghem, P.A. (2001). *Dynamical modelling and estimation in wastewater treatment processes*. IWA Publishing. London.

Ge, H., Jensen, P.D., Batstone, D.J. (2010) Pre-treatment mechanisms during thermophilic–mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. *Water Res.*, 44: 123-130.

A new reactor configuration design for the slaughterhouse waste treatment

M. Picavet[1,2]*, M. Alves[1,2]

[1] IBB, Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal
[2] Ambisys SA, Rua Maria Paz Varzim, 126, Póvoa de Varzim, Portugal.

*Corresponding Author: merijn.picavet@ambisys.pt

Abstract
Existing high rate anaerobic technology such as UASB, EGSB and IC reactors based on granular sludge is not robust when applied to industrial effluents with high lipids content. After discovering the potential of converting fat and long chain fatty acids to methane, the development of a compact high rate anaerobic reactor technology for the treatment of effluents of high lipid content was pursued. In this paper the basic principles of the IASB technology (patented) are described and results of a pilot plant treating a slaughterhouse effluent are presented.

Keywords
Long Chain Fatty Acids; Slaughterhouse wastewater, anaerobic reactor technology

INTRODUCTION

High-rate anaerobic technology is an accepted technology for industrial wastewater treatment. More than 2,000 full-scale installations are running worldwide (Van Lier, 2007) and mainly treat wastewaters containing readily degradable organic pollutants such as volatile fatty acids and carbohydrates. Lipids do not belong to this group, since their hydrolysis results in the production of long chain fatty acids (LCFA). Until recently these were considered toxic to anaerobic bacteria and a nuisance because they induce floatation of biomass (Hwu, 1997). Since the success of conventional anaerobic treatment systems is based on optimisation of biomass sedimentation, floatation leads to washout and subsequent process disruption. Therefore, lipids are normally removed from wastewater prior to anaerobic treatment using e.g. dissolved air floatation.

Pereira *et al*. (2002) showed that lipids are not toxic and can be converted to biogas. As to prevent washout induced by LCFA adsorption, a sequential process including at least a feeding and reaction phase was proposed as the preferred technology for anaerobic LCFA removal from wastewater (Pereira *et al*., 2005). It was further postulated that the specific contact area between bacteria and LCFA should be maximised as to maximise LCFA adsorption and minimise mass transfer limitations. The sequential process was applied at lab scale by Cavaleiro *et al*. (2009). Volumetric loading rates up to 20 kg COD/m3/day were achieved on lab scale with 80% conversion to methane, with a synthetic effluent made by 50% COD as oleic acid. Furthermore, the feeding phase could be prolonged with every cycle, showing that a continuous process for LCFA treatment should be possible. From the current problems encountered at industrial scale with LCFA and the research results from Pereira *et al*. (2002-2005) two main principles may be postulated for the design of a reactor capable of high-rate anaerobic treatment of LCFA containing wastewater. These form the base of the proposed reactor concept:

i. Maximise the contact area between biomass and LCFA as to optimize LCFA adsorption, since LCFA adsorption forms the first step in effective LCFA conversion to biogas.

ii. Use floatation as the primary biomass retention technique, since LCFA induced floatation is currently the main reason why LCFA are removed prior to anaerobic treatment.

These two principles imply that conventional primary biomass retention techniques such as granulation or biomass fixation cannot be applied. However, a settling step is still needed, because sludge settles well again after effective LCFA conversion. This settled sludge can subsequently be intimately contacted with LCFA containing wastewater as to maximise adsorption. Thus, a sludge recycle loop should be present over the reactor. This loop could further provide the mild shear stress needed to maximise the sludge surface area. Additionally, it provides the means to control mixing intensity inside the reactor and reduce possible mass transfer limitations even further. A critical feature of this reactor is to limit the amount of LCFA accumulated onto de cells, since this causes problems of mass transfer (Pereira *et al*., 2005). According to the kinetics determined by Pereira *et al*. (2004), the optimal amount of COD-LCFA that should be accumulated onto the cells in order to maximize the LCFA-to-methane conversion rate was about 1 g COD-LCFA/g TS. This value was however observed in batch assays, in specific and more defined conditions than the ones prevailing in a continuous reactor fed with a real wastewater. Furthermore Pereira *et al*. (2003) also determined that 1 g COD-LCFA/g TS had already a negative effect in the measured specific methanogenic activity.

Summarising, an effective reactor would need to provide the following:

1. Primary biomass retention through floatation.
2. Secondary biomass retention through settling.
3. Contact area maximisation using mild shear stress.
4. Mass transfer maximisation by adequately controlling mixing intensity.
5. LCFA adsorption induction through intimate contact between influent and recycled settled sludge.

This resulted in a novel patented reactor concept (Alves *et al*., 2007). The invention is an apparatus specifically designed for the high rate anaerobic treatment of (waste)waters with relatively high concentrations of lipidic compounds, referred to as the Inverted Anaerobic Sludge Blanket (IASB) reactor. Contrary to conventional anaerobic reactors, it avoids the need of sludge with good settling properties and exploits the problem of sludge flotation due to long chain fatty acid (LCFA) or biogas adsorption onto the sludge and/or biogas encapsulation by the sludge. Furthermore, it provides an increased specific sludge surface area for better LCFA degradation. It is fed from the top and is equipped with a separation step at the bottom. Reactor contents are thoroughly mixed by the novel combined action of a gas lift loop and a liquid recycle over the reactor. The reactor can be operated in continuous and sequential mode. Although it is specifically designed for lipid degradation, its application is not limited to this. Figure 1 shows a schematic representation of the reactor concept.

The main results obtained in the proof of concept of the IASB reactor are presented in this paper.

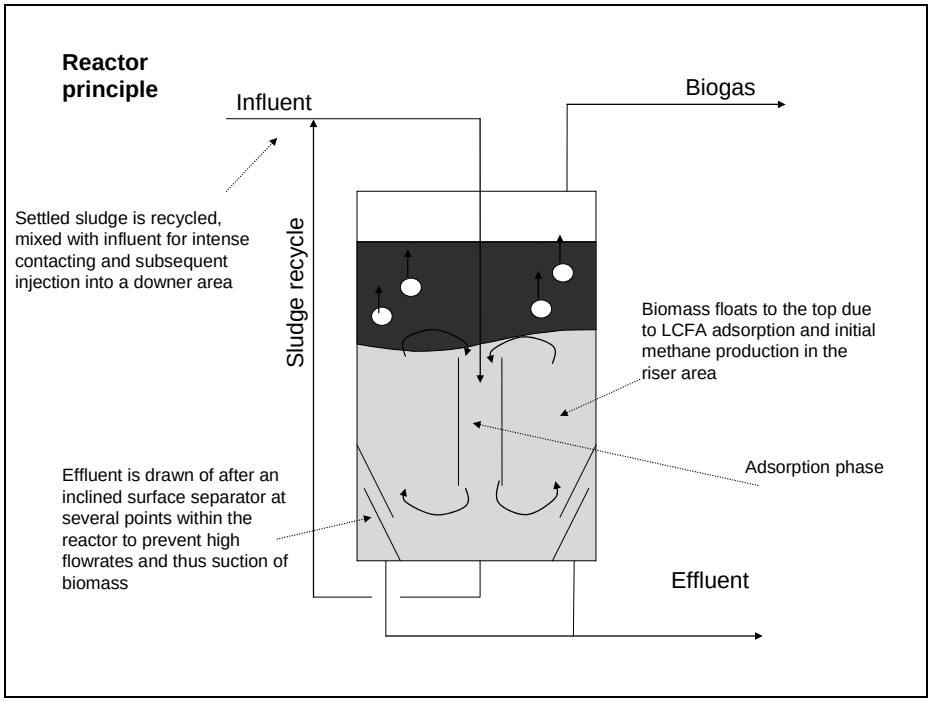


Figure 1. IASB Reactor concept.

MATERIALS AND METHODS

Experimental set-up and routine analysis

The pilot scale reactor had a total volume of 1032 L, was constructed in stainless steel and was composed of three parts: (*i*) reaction, (*ii*) separation and (*iii*) effluent discharge. The operating temperature was set at 37 C. Figure 2 presents the pilot scale reactor "on site", located on the "Matadouro do Barroso e Alto Tâmega", Montalegre, north of Portugal. The raw effluent composition was highly variable (Table 1).

Routine analysis was performed according to Standard Methods (VSS, TSS) and according to adapted Hach Lange methods (COD, P, N, S). Long chain fatty acids were quantified by the method described by Neves *et al*. (2009).

Table 1. Chemical characterization of the slaughterhouse effluent.

Parameters	Average ± standard deviation	Range
Total COD, g/L	10.7±5.6 (n=110)	[4.1-33.1]
Soluble COD, g/L	4.1±2.1 (n=110)	[1.1-12.9]
Total Nitrogen, mgN-NH_4^+/L	694±429 (n=41)	[111-2554]
Soluble Nitrogen, mgN-NH_4^+/L	131±110 (n=41)	[23-457]
Sulphate, mg S-SO_4^{2-} /L	130±105 (n=25)	[11-554]
pH	6.6 ±0.4 (n= 165)	[5.9-8.6]

Figure 2. Pilot scale reactor (Montealegre, Portugal)

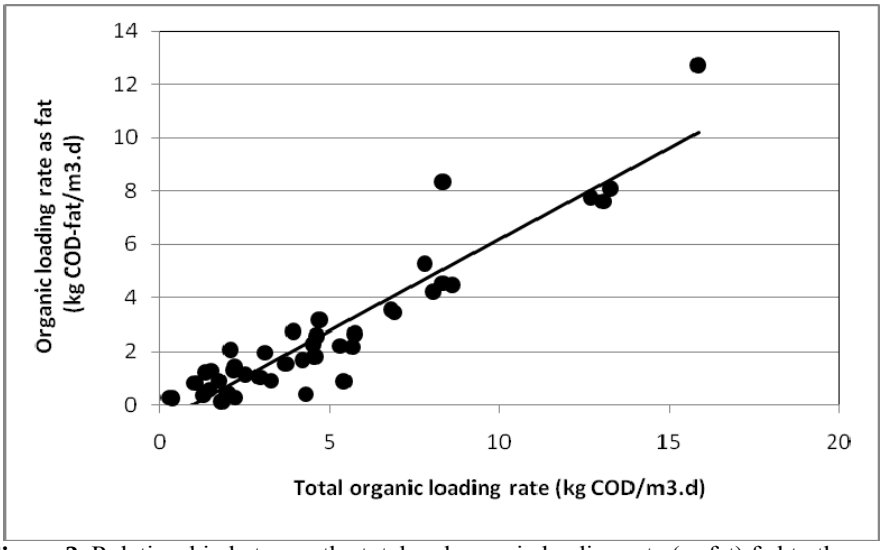


Figure 3. Relationship between the total and organic loading rate (as fat) fed to the reactor, during the operation period II.

Reactor operation was divided in two periods. In the first period, the raw wastewater (composition in Table 1) was fed for a period of about 100 days. The ratio between fat loading rate and total organic loading rate was very variable between 0.6 and 45% in this first operation period. In the operation period II that lasted 80 days, besides feeding the wastewater, animal fat was periodically introduced in the reactor, in order to increase the fat loading rate. Figure 3 represents the relationship between the total organic load and the organic load as fat fed to the reactor, which accounted, on average, to 63% of the total organic loading rate.

RESULTS AND DISCUSSION

The COD removal efficiency of the IASB reactor during the period I, was variable with an average of 83±7% for total COD and 92.3±3 for soluble and colloidal COD. The organic loading rate was relatively low at 1.5±1.0 kgCOD/m^3 d. Figure 4 represents the influent and effluent COD concentration during Period I.

During the period II, the organic loading rate achieved a value of 16 kgCOD/m^3·d and the fat removal efficiency was consistently above 85% for loading rate above 10 kg COD/m^3·day (Figure 5).

Passeggi *et al*., (2009) demonstrated the effectiveness of an anaerobic reactor fed with a dairy industrial wastewater that was constituted by two UASB reactors (in parallel), an external sludge flotation tank and an external settler. The advantage of the present rector concept as compared to the one described by this author is its compactness.

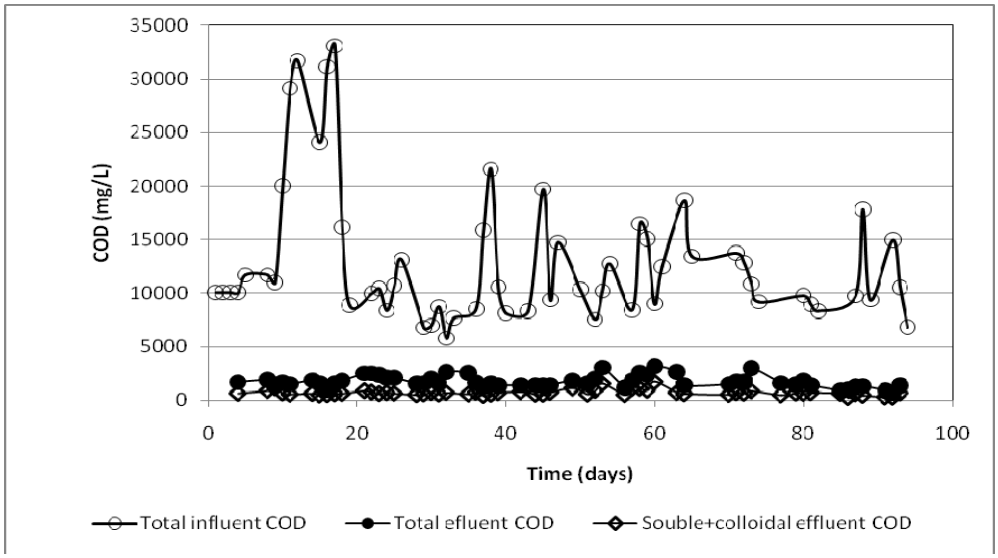


Figure 4. Influent, total and soluble and colloidal effluent COD during operation Period I.

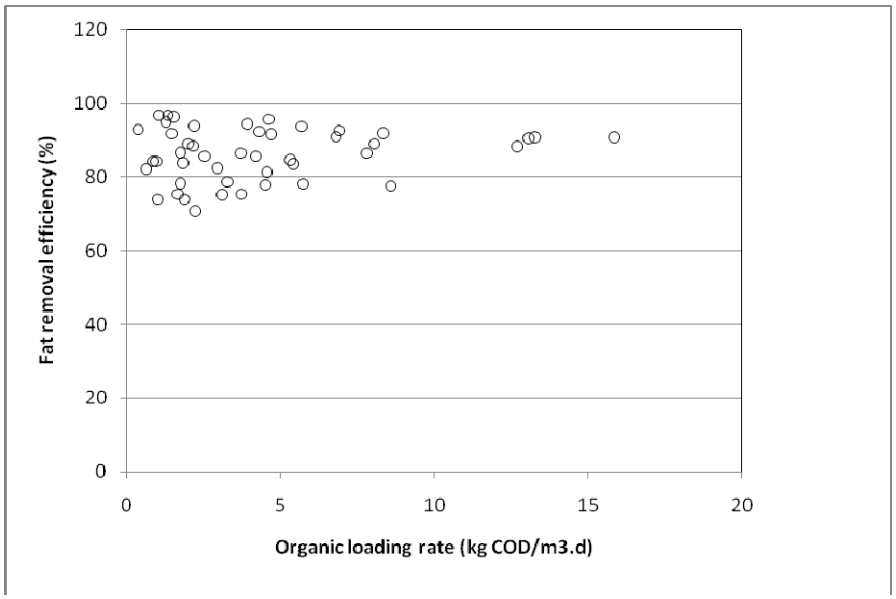


Figure 5. Influence of the organic loading rate on the fat removal efficiency, during period II.

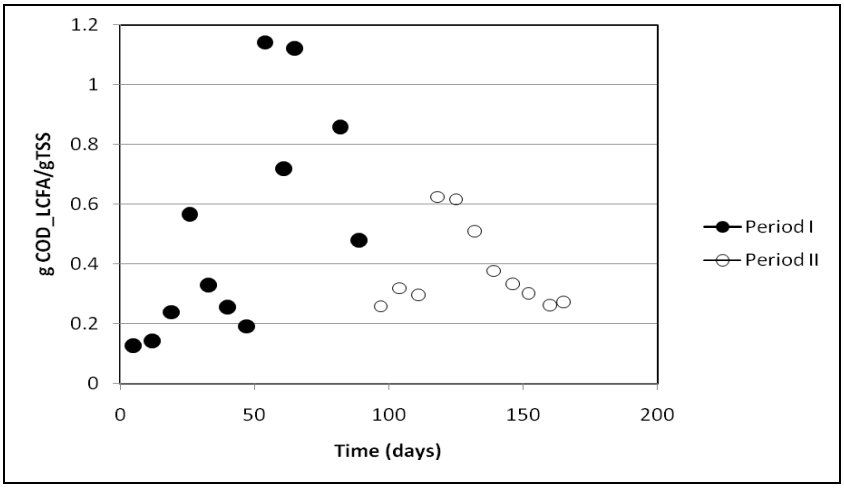


Figure 6. Accumulation of total LCFA in the floting sludge (reaction section).

The accumulation of LCFA in the reaction-flotation section was determined (Figure 6). Interestingly in the Operation Period II the amount of LCFA accumulated decreased considerably, even when the fat loading arte increased up to 12 kgCOD-Fat/m^3·d. The critical value previously determined of 1 gCOD-LCFA/gTS was exceeded only sporadically in the Period I. In Period II a maximum of 0.6 gCOD-LCFA/gTS was not exceeded.

The average effluent VSS concentration in the first and second operation period respectively were 526±148 and 347±123 mg/L.

CONCLUSIONS

- The IASB reactor has proven to remove efficiently fat from an effluent with high lipids content up to 63% of the total organic loading rate.
- Fat removal efficiencies higher than 85% were achieved for organic loading rate between 10 and 16 kg COD/m^3.d, (63% as animal fat).
- The effluent VSS concentration did not change significantly when the fat loading rate increased in the Operation Period II.
- Although sludge flotation was promoted in the top of the reactor the mild shear conditions applied in the reaction section, promoted an efficient LCFA degradation and no excessive LCFA accumulation was observed.

REFERENCES

Alves, M.M., Picavet, M.A., Pereira, M.A., Cavaleiro, A.J., Sousa, D.Z. (2007). Novel anaerobic reactor for the removal of long chain fatty acids from fat containing wastewater. WO 2007058557.

APHA, AWWA, WPCF (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed. American Public Health Association, Washington, DC.

Cavaleiro, A.J., Alves, J.I., Alves, M.M. (2009). Continuous high rate anaerobic treatment of oleic acid based wastewater is possible applying a step feeding start-up. *Environmental Science and Technology,* 43(8): 2931-2936.

Hwu, C.-S. (1997). Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

Neves, L., Pereira, M.A., Mota, M., Alves, M.M. (2009). Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids. *Bioresource Technology*, 100: 91-96.

Passeggi, M, Lopez, I, Borzacconi, L (2009). Integrated anaerobic treatment of dairy industrial wastewater and sludge *Water Sci Technol.*, 59:3: 501-506.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2002). Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitate as a key intermediate. *Wat. Sci. Tech.,* 45, 139-144.

Pereira, M.A., Sousa, D.Z., Mota, M., Alves, M.M. (2004). Mineralization of LCFA associated to anaerobic sludge: kinetics, transport limitations, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA. *Biotechnol Bioeng.,* 88(4): 502-511.

Pereira, M.A., Cavaleiro, A.J., Mota, M., Alves, M.M. (2003). Accumulation of LCFA onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity. *Wat. Sci. Tech.,* 48 (6): 33-40.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2005). Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitations caused by the accumulation of LCFA onto the anaerobic sludge. *Biotechnol Bioeng.,* 92 (1): 15-23.

Van Lier, J.B. (2007). Current trends in anaerobic digestion; Diversifying from waste(water) treatment to resource oriented conversion techniques. *Proceedings of the 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion,* 23-27 September 2007. Brisbane, Australia.

Experiences on anaerobic digestion of poultry slaughterhouse waste

M.J. Cuetos, X. Gómez, M. Otero, A. Morán*

Institute of Natural Resources (IRENA), Avda. de Portugal 41, University of Leon, 24071 Leon, Spain.

*Corresponding author: amorp@unileon.es

Abstract
Anaerobic digestion can be a suitable option when considering management and financial valorization of slaughterhouse wastes, fundamentally due to the use of biogas produced in the process and even more if high methane production is expected thanks to their high lipid content. Although, this high lipid and protein content may redound in difficulties during the control of the process because of volatile fatty acids and long chain fatty acids accumulation, as well as inhibitor concentrations of free ammonia. The digestion with other substrates can reduce inhibition and organic overload problems due to dilution of nitrogen content and improvement of biodegradability. This is the reason why the organic fraction of municipal solid wastes, agricultural wastes (maize) and activated carbon were used as co-substrates in the anaerobic digestion of different slaughterhouse wastes. Specifically, continuous and mesophilic experiments of intestinal content and entrails of poultry slaughterhouse (solid slaughterhouse wastes) were performed, without a cosubstrate addition and in co-digestion with the organic fraction of municipal solid wastes. Infrared spectroscopy and thermogravimetry analysis were used to get an insight in the degree of stabilization reached by the organic matter once the anaerobic process ended.

Keywords
Anaerobic digestion; methane; slaughterhouse; thermogravimetry.

INTRODUCTION

Anaerobic digestion of organic matter has been reported as a widely used technology in the efficient treatment of organic waste and the simultaneous production of a renewable energy source through the use of biogas.

Slaughterhouses generate meat and products marketed for human consumption, pollutant solid waste and other by-products (skins, fats, bones...), as well as substantial volumes of wastewater as a result of cleaning operations. Animal by-products are all bodies or parts of animals and products of animal origin not intended for human consumption, either because they are not fit for human consumption or there is no market for them as foodstuff. Consumer demand for meats with a low unsaturated fat content in order to reduce cholesterol has led to the expansion of the poultry industry and hence to an increase in lipid and protein waste. This waste causes important environmental problems as a result of organic pollution and microbial loads, and the increasing problems of its removal must be addressed as a result of legislative constraints and the cost of treatment and disposal.

Slaughterhouse waste is an ideal substrate for anaerobic digestion and elimination more than 90% chemical oxygen demand (COD) can be attained. Lipids represent an important fraction of the organic charge in slaughterhouse waste. They consist mainly of triglycerides and long chain fatty acids (LCFA). Triglycerides may be hydrolyzed to LCFA and glycerol. Accumulation of LCFA may inhibit anaerobic digestion, because they are toxic for acetogens and methanogens, the two main groups involved in LCFA degradation (Salminen *et al*., 2002).

Analyzing anaerobic process stability of the end product and assessment of organic matter of waste during the process is necessary for obtaining the best information about the stabilization process carried out. In this way, Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis are among the most promising tools for characterizing the heterogeneous organic matter, providing important information on the chemical characteristics of the samples.

In the present study we present some experiences carried out about the biomethanization (anaerobic digestion) of both slaughterhouse waste (SHW) and mixtures of solid slaughterhouse waste with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) at semi-pilot scale in mesophilic semi-continuously fed digesters (Cuetos, 2008) and some results of the transformations undergone by the organic fraction of slaughterhouse waste during anaerobic digestion through FTIR and thermogravimetry combined with mass spectrometry (TG–MS), with the main objective of determining the stability level of the end product (Cuetos, 2009).

MATERIALS & METHODS

The inoculum used for starting up the digesters was obtained from the sludge digester of an urban wastewater treatment plant of the North West of Spain, with total solids (TS) and volatile solids (VSS) concentration of 11.3 and 7.0 g L^{-1}, respectively. The digester treated a mixture of primary sludge and waste activated sludge. The temperature of the digestion process was 32°C and the average hydraulic retention time (HRT) was 26 days. The bacterial consortia were adapted for 60 days to an ammonia-rich environment, since the adaptability of anaerobic microorganisms, by pre-exposing the cultures to non-inhibitory fat and high concentrations of free ammonia, is fundamental to carry out a successful anaerobic process.

Two feeds were prepared for the study being periodically analyzed to always ensure the same solids content. A SHW feed was prepared by diluting the sample with distilled water to the desired feed load; the SHW:H_2O ratio being 1:5 in weight. The percentages of total solids (TS) and volatile solids (VS) of this feed were 4.7 and 4.3%, respectively. A combined mixture with slaughterhouse waste was prepared with an SHW:OFMSW co-digestion ratio of 1:5 in weight. The mix as prepared had a TS and VS percentages of 10 and 9.3%, respectively.

The digestion of SHW and its co-digestion with OFMSW was carried out in two completely mixed stirred digesters, with a working volume of 3 litres (Figure 1) and thermostatized at 34º±1ºC. Both digesters had a side inlet via which the systems were fed daily. Digestion of the slaughterhouse waste was carried out in Digester A. Co-digestion of the mixtures of SHW together with OFMSW was carried out in Digester B.

The initial HRT was 50 days and it was successively reduced and the organic loading was gradually increased in accordance with the parameters shown in Table 1. For each experimental condition, the reactors were continuously operated for two consecutive HRTs to ensure a situation of steady state before changing their operational conditions.

Table 1. Digester operational parameters in the second reactor set-up carried out.

Digester	Description	Days	HRT (d)	Loading rate ($kgVS_{feed}\ m^{-3}d^{-1}$)
A	SHW Digestion	0-100	50	0.90
A	SHW Digestion	101-175	36	1.16
A	SHW Digestion	176-225	25	1.70
B	SHW + OFMSW Co-digestion	0-100	50	1.85
B	SHW + OFMSW Co-digestion	101-175	36	2.56
B	SHW + OFMSW Co-digestion	176-225	25	3.70

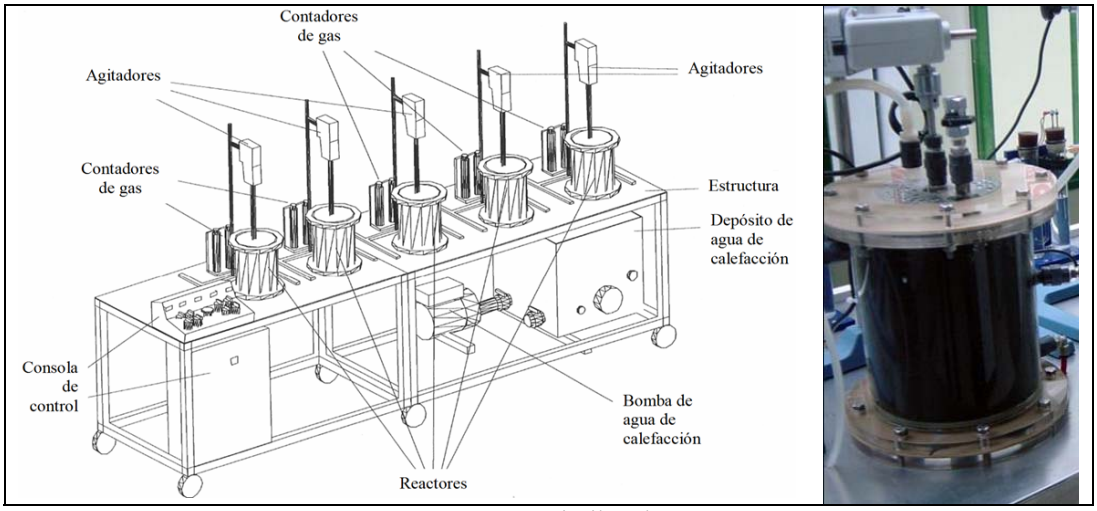


Figure 1. Semi-pilot plant.

The following parameters were monitored periodically during the digestion process: pH, total solids (TS), volatile solids (VS), alkalinity, chemical oxygen demand (COD), ammonia, yield and composition of the biogas produced and concentration of volatile fatty acids (VFA). All these variables were measured twice a week, except for ammonia, which was monitored once a week, and gas production, which was daily measured.

The analyses of pH, total and volatile solids (TS, VS), alkalinity and ammonia were carried out according to Standard Methods. The chemical oxygen demand (COD) was determined using a Hanna Instruments Series C99 multi-parameter photometer. The homogenized sample was digested in the presence of dichromate at 150ºC for 2 hours in a Hanna C9800 reactor.

Daily gas production was measured using a reversible device with liquid displacement with a wet-tip counter. Biogas composition was analyzed using a Varian CP-3800 GC gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD). A 4-m long column packed with Hayesep 80/100 Mesh followed by a 1-m long Molecular Sieve column 13 x 80/100 Mesh (1.0 m x 1/8''x 2.0 m) were used to separate methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2), nitrogen (N_2), hydrogen (H_2) and oxygen (O_2). The carrier gas was helium and the columns operated at 331kPa at a temperature of 50ºC. Standard 234 from Supelco was used to calibrate the apparatus.

Volatile fatty acids (VFA) were determined on the same gas chromatograph, using a flame ionization detector (FID) equipped with a Nukol capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) from Supelco. The carrier gas was helium. Injector and detector temperatures were 220 and 250ºC, respectively. The oven temperature was set at 150ºC for 3 min and thereafter increased to 180ºC. The detection limit for VFA analysis was 5.0 mg L^{-1}. The system was calibrated with a mixture of standard volatile acids from Supelco (for the analysis of fatty acids C2-C7). Samples were previously centrifuged (10 min, 3500 x g) and the supernatant filtrated through 0.45 μm cellulose filters.

The original wastes (SHW and OFMSW) and the final effluents of reactors were dried at 105ºC in a furnace for 48 h and then ground in laboratory ball mill (Retsch mill model MM200) prior to FTIR and TG analysis. Total nitrogen, total organic carbon and C/N ratios were determined as described in Cuetos *et al*. (2008) for the effluents obtained from the reactors studied.

Two milligram of separate dried milled samples were ground up with 200 mg KBr (FTIR grade) and homogenized in an agate mortar. KBr pellets were compressed under vacuum in a standard device underpressure of 6,000 kg/cm for 10 min. Infrared spectra were recorded as described Cuetos *et al*. (2009). The original wastes and the digestates were analyzed and mean values of three replicates were estimated for each sample.

TG experiments were carried out with a thermobalance coupled to a quadrupole mass spectrometer as described Gómez *et al*. (2007a). The heating rate applied to the dried and milled samples was 15ºC/ min from 20 to 650ºC with a flow rate of 100 mL/min of synthetic air. Three replicates of each sample were analyzed and the mean values calculated.

RESULTS

The main results corresponding to the steady state periods, for different HRT and loading, are presented in Table 2. To avoid problems of system instability, a set of reactors was assembled employing an HRT of 50 days. The reactors were kept under the operational conditions reported in the Materials section during two consecutive hydraulic retention times. Under these conditions, operation of the reactors was highly stable, a fact confirmed by the presence of stable pH, alkalinity and COD.

Levels of VFA of below 2.5 and 1.0 g L^{-1}, respectively, were detected at the commencement of digestion of the SHW and co-digestion with the OFMSW. A short time after start-up, and without having completed one operational hydraulic retention time, no values of VFA were detected in either of the two reactors (*results not showed*).

The average values of total ammonia during the steady state in the digesters with an HRT of 50 days (Table 3) were below the toxic limits reported in the literature (Henze, 1983). With the change of HRT and loading the system needed a period of time to adapt to the newly imposed conditions until reaching steady profiles (Figure 2).

Table 2. Steady-state operational parameters of Digesters A and B.

Parameters	Feed					
	SHW			SHW+OFMSW		
HRT (d)	50 d	36 d	25 d	50d	36d	25d
Biogas (L d^{-1})	2.5±0.5	3.4±0.7	4.3±0.9	3.7±0.6	5.6±0.8	8.6±0.9
CH_4(%)	64.3±2.2	65.6±0.3	66.2±0.5	59.4±4.1	61.9±1.4	64.5±2.6
TS (g L^{-1})	16.1±2.3	12.7±1.9	13.5±1.8	27.2±0.7	21.8±1.4	23.1±2.2
VS (g L^{-1})	10.1±0.5	8.7±0.8	8.7±0.7	18.1±0.1	16.1±0.5	16.2±0.5
pH	7.6±0.2	7.7±0.2	7.8±0.1	7.7±0.1	7.8±0.1	7.9±0.1
Total ammonia (mg L^{-1})	2143.3±88.4	3022.2± 149.4	3210.8± 103.9	2106.8±59.2	3830.2±73.8	4099.7±53.9
Free ammonia (mg L^{-1})	115.0±12.7	203.3±48.8	270.2±24.6	121.9±4.8	237.9±26.5	337.4±24.9
VFA (mg L^{-1})	ND	ND	ND	ND	ND	ND
COD (mg L^{-1})	18798.6± 998.7	17116.0± 966.6	17156.3± 758.6	36139.2± 153.4	26395.8± 502.9	27603.0± 472.6
Fat removal (%)	89.5±1.3	81.8±1.0	81.6±0.5	91.7±0.4	91.9±0.7	92.2±0.5
Methane yield (m^3 $kg^{-1}VS_{feed}$)	0.6±0.1	0.7±0.2	0.6±0.1	0.4±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1

ND: not detected

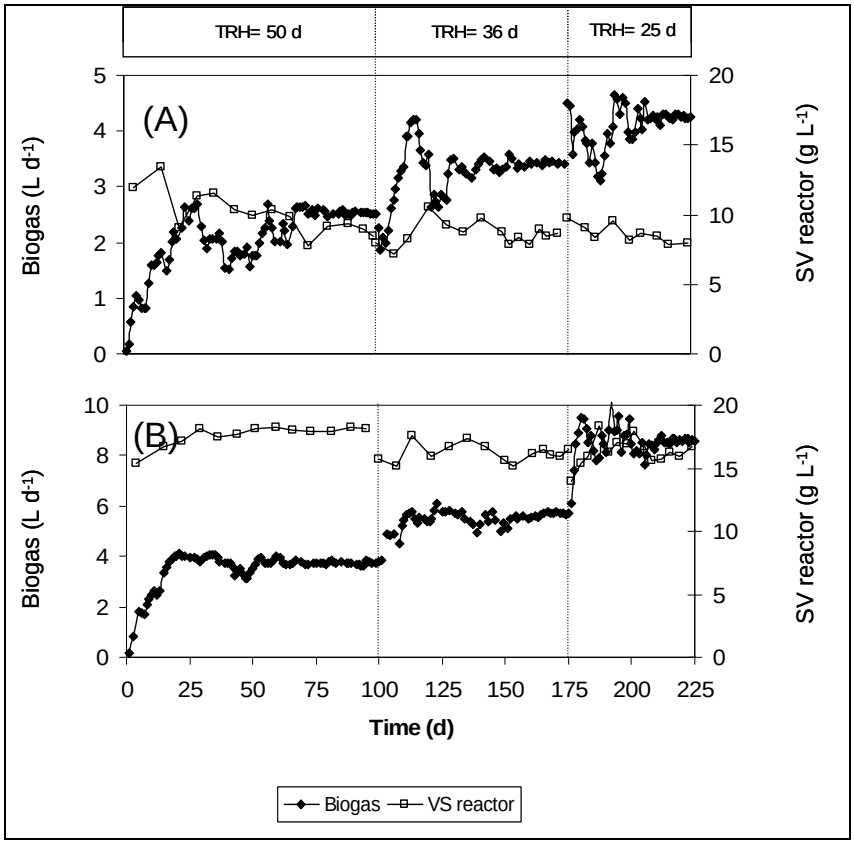


Figure 2. Daily biogas and VS concentration in Digesters A and B.

However, the release of ammonia from the proteins provoked an increase in alkalinity concentration of the system, leading to an average value for the period higher than 5000 mg L^{-1}, the recommended value for standard rate sewage sludge digesters. Due to the high protein concentrations in the waste, pH values in the reactors were expected to be slightly higher than those reported as suitable for the development of methanogenic microorganisms with another type organic substrate; pH values remained between 7.5 and 8.0. Therefore, as a result of the increase in pH, the free ammonia concentration is high, but not inhibitory for the development of microorganisms.

The changes in FTIR spectra were evaluated by calculation of the ratio between the intensity of major peaks (Table 3) (Lguirati *et al*. 2005; Ouatmane *et al*. 2000). The peaks at 2,930, 2,851, 1,630, 1,530 and 1,034 cm-1 were chosen for these calculations. The 1630/2930, 1630/2851 and 1530/2930 ratios show the relationship between aromatic C/aliphatic C and aromatic C/carboxylic C, while the 2930/1034 ratio explain the correlation between aliphatic C and polysaccharide. Easily degradable organic matter constituents, such as aliphatic components, polysaccharides and alcohols are oxidized and the volatile content of wastes is reduced, increasing the aromaticity degree (Gomez *et al*. 2007).

In this sense, these ratios could be used as stability indexes since the changes in these ratios indicate changes in organic matter composition. Ratio analysis allowed distinguishing between anaerobic systems at different HRT, a behaviour that could not be easily appreciated from FTIR spectra. The 1630/2930, 1630/2851 and 1530/2930 ratios decreased as HRT was decreased while 2930/1034 ratio increased with the decrease of HRT. This may rationalized by an increase in lipid content as consequence of a lower efficiency in the anaerobic process, originated from the decrease in fat degradation. An increase in the value of these ratios was expected with the increment in the HRT as consequence of the stabilization process.

Table 3. Ratios of selected FTIR peaks from digestate samples (Cuetos, 2009).

Digester	1630/2851[a]	1630/2930[b]	1530/2930[c]	2930/1034[d]
SHW failed-25	0.43 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.26 ± 0.02	2.26 ± 0.20
SHW + OFMSW failed-25	0.57 ± 0.04	0.46 ± 0.03	0.36 ± 0.02	2.27 ± 0.20
SHW-50	1.70 ± 0.15	1.02 ± 0.09	0.70 ± 0.06	0.77 ± 0.06
SHW-36	1.70 ± 0.15	1.03 ± 0.09	0.71 ± 0.06	0.79 ± 0.07
SHW-25	1.06 ± 0.09	0.72 ± 0.06	0.44 ± 0.03	1.57 ± 0.13
SHW + OFMSW-50	3.05 ± 0.25	1.19 ± 0.09	0.72 ± 0.06	0.51 ± 0.04
SHW + OFMSW-36	2.04 ± 0.20	1.08 ± 0.09	0.77 ± 0.06	0.85 ± 0.07
SHW + OFMSW-25	1.50 ± 0.10	0.88 ± 0.07	0.63 ± 0.05	1.62 ± 0.14

[a] Relationship between aromatic C/aliphatic C

[b] Relationship between aromatic C/carboxylic C

[c] Relationship between aromatic C/aliphatic C

[d] Relationship between aliphatic C/polysaccharide

Digestate SHW-50 presented thermal oxidation at a temperature close to 200ºC, while digestates SHW-36 and SHW-25 initiated this oxidation at a lower temperature. The SHW failed-25 sample presented a peak with a comparable intensity to that of the SHW waste. In this case, it could be attributable to easily biodegradable materials that have not yet been consumed by microbial populations as consequence of the overloading and subsequent collapse of anaerobic digestion suffered by this system.

The degradation of organic matter by means of anaerobic digestion leads to an enrichment in aliphatic components (Gomez *et al*., 2007; Francioso *et al*., 2009) in the study of the digestion of sludge in a two phase process reported the formation exclusively in the methanogenesis phase of alkanes (Cn-12 and Cn-13) by means of HS–SPME–GC–MS. These compounds usually derive from oils or fuels, but their presence in methanogenesis suggests a biological origin.

The continuous mass loss experienced by the digestate sample SHW-50 and SHW-36 may be explained by the higher content of the aliphatic components. In the high-temperature range, corresponding to the weight loss suffered by structurally more complex materials, the intensity of the peaks and the temperature at which they take place changed with the decrease in HRT.

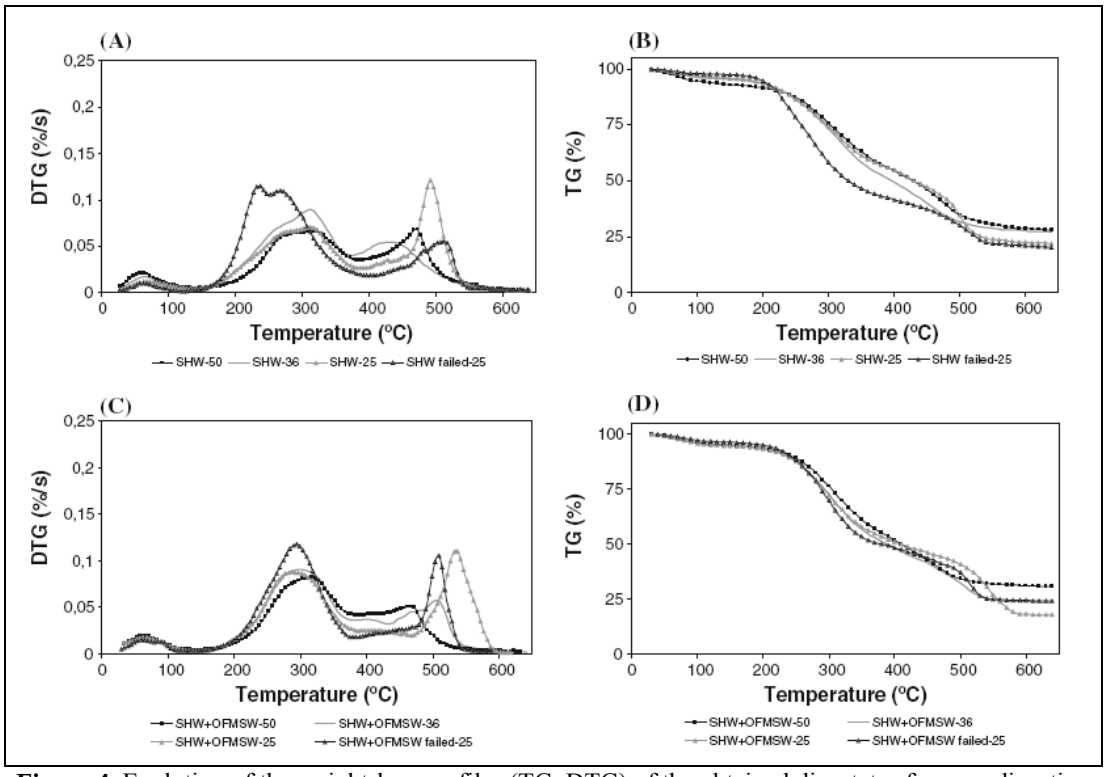


Figure 4. Evolution of the weight-loss profiles (TG–DTG) of the obtained digestates from co-digestion process under the different operational conditions considered.

The intensity of this peak for reactors with higher HRT (SHW-50 and SHW-36) was lower, indicating that complex materials generated during the process are consumed subsequently, showing a preferential degradation during stabilization of the organic matter (in accordance with the increase in the aromatic structures in final effluents showed by FTIR). On the other hand, the DTG from sample of digestate SHW-25 presented a narrow peak with a greater intensity displaced to the right on the temperature scale compared with the other digestates from successful anaerobic process. This fact could be related to the formation of complex compounds during metabolic activity that have not yet been consumed by the microorganisms due to the smaller HRT applied to the digester.

CONCLUSIONS

It was possible to carry out anaerobic digestion of SHW and co-digestion of mixtures of SHW with OFMSW by progressively decreasing the HRT from 50 days to 25 days while increasing the organic loading from 0.9 and 1.85 kgVS $m^{-3}d^{-1}$ to 1.70 and 3.70 kgVS$m^{-3}d^{-1}$, respectively. In consequence, the

adaptability of anaerobic microorganisms to a fat-and free ammonia-rich medium was observed by pre-exposing the cultures to non-inhibitory concentrations.

A successful stabilization process of organic matter led to an increase in aromaticity degree and a reduction of volatile compounds as stabilization process was carried out. FTIR spectra obtained from successful anaerobic systems presented a high amount of unsaturated bands of digestates. These reactors also showed a reduction in the low-temperature range (~300ºC) of derivate thermogravimetry (DTG) profiles, related to easily oxidized materials, while the weight loss in the high-temperature range (450–550ºC) was variable for the different systems, so the intensity of the weight loss peak in the high-temperature range decreased in the reactors with higher hydraulic retention times, whereas its intensity increased and the peak was displaced to higher temperatures for the digesters with lower HRT.

REFERENCES

Cuetos, M.J., Gomez, X., Otero, M., Moran, A. (2008). Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochem. Eng. J.*, 40: 99–106.

Cuetos, M.J., Gomez, X., Otero, M., Moran, A. (2009). Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste: study of biological stabilization by Fourier Transform infrared spectroscopy and thermogravimetry combined with mass spectrometry. *Biodegradation,* DOI 10.1007/s10532-009-9322-7.

Francioso, O., Rodriguez-Estrada, M.T., Montecchio, D., Salomoni, C., Caputo, A., Palenzona, D. (2009). Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by twophase anaerobic digestion for biogas production. *J. Hazard Mater.,* (in press).

Gomez, X., Diaz, M.C., Cooper, M., Blanco, D., Moran, A., Snape, CE. (2007). Study of biological stabilization processes of cattle and poultry manure by thermogravimetric analysis and 13C NMR. *Chemosphere,* 68: 1889–1897.

Lguirati, A., Ait Baddi, G., El Mousadik, A., Gilard, V., Revel, JC., Hafidi, M. (2005). Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill compost. *Int. Biodeter. Biodegr.,* 56: 8–16.

Henze, M., Harremoes, P. (1983). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors- a literature review, *Water Sci. Technol.,* 15: 1-101.

Ouatmane, A., Provenzano, MR., Hafidi, M., Senesi, N. (2000). Compost maturity assessment using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. *Compost Sc. Util.,* 8: 124–134.

Salminen, E., Rintala, J. (2002). Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading, *Water Res.*, 36: 3175-3182.

Full scale application of anaerobic digestion of slaughterhouse wastes – long term experiences, problems and resulting strategies

R. Kirchmayr* [1, 2, 5], C. Maier [2, 5,4], R. Braun [6], R. Waltenberger [2, 5], R. Grossfurtner [3]

[1] Enbasys GmbH, Parkring 18, A-8074 Grambach/Graz.
[2] Bioenergy 2020+ GmbH, Inffeldgasse 21b, A-8010 Graz.
[3] Rudolf Großfurtner GmbH, Hofmark 1, A-4972 Utzenaich.
[4] Vienna University of Technology, VT, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.
[5] University of Natural Resources and Applied Life Sciences Vienna, IFA-Tulln/UT, Konrad Lorenz Str. 20, A-3430 Tulln.

*Corresponding author: roland.kirchmayr@enbasys.com

Abstract
In this contribution a four year-period of operation of a full scale plant operated with blood, colon, gut and fat scrubber content is described. Through the production of methane from diverse slaughterhouse waste products almost half of the energy demand of the slaughterhouse is covered. The semi-continuous operation of the biogas plant results in a characteristic pattern of methane concentration and productivity through the week. High values of Ammonia-Nitrogen result from the high protein content of the substrate and represent approx. 82 to 86% of the TKN. The concentrations of free ammonia are calculated based on simple dissociation-constants and through equilibrium-simulation taking mayor acid components into account. The results suggest that high concentrations of volatile fatty acids are necessary to keep values of unionized Ammonia (NH_3) low.

Keywords
Anaerobic digestion; slaughterhouse wastes; ammonia; toxicity; volatile fatty acids; TSE; prion protein.

INTRODUCTION

Rendering of animal proteins has been an accepted pathway for treatment of slaughterhouse wastes for a long time. Due to the appearance of BSE in Europe, the European Commission banned rendered animal protein from the food given to farmed animals in 2000 (European Commission, 2000). The result was an increase of gate fees for the treatment of slaughterhouse wastes on the one hand and a new regulation from the European Commission and the European Parliament laying down health rules regarding animal by-products not intended for human consumption (European Commission, 2002) on the other hand.

Only specific parts of animals in which concentrations of presumable BSE or TSE-infectious tissues are not present may be used in biogas plants. Experiments have shown that the concentrations of those infectious proteins ("Prions", Prusiner, 1982) may not be reduced substantially under anaerobic conditions (Kirchmayr *et al.*, 2006).

Every year, more than 16 million tons of materials of animal origin not intended for human consumption, the bulk of which derive from healthy animals, are produced in the EU (European Commission, 2010). In Austria 582,000 tons of ABP's per year (including catering waste) need to be treated. From there 347,000 t is slaughterhouse waste (derived directly from slaughtering and from the meat processing industry) which equals around 40 kg per capita and year (Lebensministerium, 2010).

In the Regulation (EC) No 1774/2002 and the Regulation replacing the latter Reg. (EC) No 1069/2009 the treatment of slaughterhouse wastes (animal by-products, ABP's) from animals slaughtered for human consumption in biogas plants is explicitly pointed out and parameters for the operation of those biogas plants are defined. These treatment parameters consist principally of general hygienic rules and a pasteurisation or hygienisation unit is defined, which may not be bypassed (treatment at minimum 70°C during 60 minutes with maximum particle size of 12mm or a corresponding validated process).

Based on this clear European legislation, several abattoirs deliver ABP's to biogas plants which treat slaughterhouse waste in codigestion with other wastes. Only sparse information is available on slaughterhouses constructing their own biogas plant to treat their wastes and to gain energy for slaughterhouses.

Rudolf Grossfurtner GmbH, Austria's biggest pig slaughtering facility runs a biogas plant operated only on ABP's of pigs such as blood, colon, fat scrubber content (after dissolved air flotation) and rumen content from the nearby bovine slaughtering facility. In the actual plant setup the biogas formed allows a production of approx. 4.7 MWh/d of electricity and 7 MWh/d of heat. The electricity produced from biogas is fed into the national power grid and the heat is delivered to the slaughtering facility. The specific heat-load-profile of the slaughterhouse showed that only during 35% of the time the heat produced by the CHP could directly be consumed in the slaughterhouse. Therefore a hot water storage tank serves as a buffer to match the steady heat production with the heat demand of the slaughterhouse. Thus nearly all of the heat produced in the biogas plant is used in the slaughterhouse, covering 45% of its thermal energy demand (Kirchmayr *et al*., 2009).

The handling of a biogas plant operated with ABP's requires sensitivity not only in the field of hygiene and toxicity of nitrogen, but also regarding odour emissions (Kirchmayr *et al.*, 2007). The manipulation hall, the buffer tank and eventually open storage lagoons have to be connected to a sufficient exhaust air treatment or in the latter two tanks connected to the gas collection system due to the emission of hydrophobic substances. Even the digestate used as agricultural fertilizer may cause nuisances, which have to be overcome by low-emission spreading.

In this pig slaughtering facility around 5 L of blood, 6 L of hind gut (and their content) and 10 L of fat scrubber content (after dissolved air flotation) per slaughtered animal are produced and treated in the biogas plant. These figures include a little bit of process water and therefore are slightly higher than those reported by Freudenreich and Bach (1993).

Pilot scale applications and experiences of anaerobic digestion of slaughterhouse wastes (Edström *et al.*, 2006; Hejnfeldt and Angelidaki, 2009; Lopez *et al.,* 2006; Siegrist *et al.*, 2006; Wu *et al.,* 2009) have already been reported, but no full-scale application has been described so far.

High concentrations of free ammonia cause microbial inhibition. Between the different strains of micro organisms involved in anaerobic digestion, the methanogens are the least tolerant and therefore most likely to be inhibited (Koster, 1986; Koster 1988; Angelidaki and Ahring, 1993; Braun *et al.*, 2010; Schnurer and Nordberg, 2008). The inhibition results in bad degradation rates which go along with poor biogas yields and an accumulation of volatile fatty acids. Practical experiences with full-scale bio-waste and slaughterhouse waste digesters show that ammonium concentrations exceeding 5 g/L NH_4^+-N still allow stable operation (Kirchmayr *et al*., 2007; Resch *et al*., 2006). In this biogas plant the monitored concentration of ammonia nitrogen (NH_4^+-N) in the fermenters ranges (depending on the substrate throughput and composition) from 5.3 to 8.5 g/L. Such high levels cause microbial inhibition and drops in the methane potential (Angelidaki and Ahring, 1993; Hansen et, al., 1998).

Inhibition of the biogas process is related to total ammonia concentration (Kayhanian, 1999; Sprott and Patel, 1986; Wiegant and Zeeman, 1986) and free or unionized Ammonia (NH_3, UAN – unionized ammonia nitrogen), which is considered to be the toxic form (McCarty and McKinney, 1961).

Free Ammonia is a function of Ammonium (NH_4^+) concentration, pH, CO_2, the concentration of volatile fatty acids and the digester temperature. Thus thermophilic fermenter temperature increases the part of NH_3, increasing gas pressure and higher concentrations of volatile fatty acids will decrease the inhibiting effect of high ammonia concentrations.

ANAEROBIC DIGESTION OF PRION-PROTEIN CONTAINING MATERIAL

The behaviour of the TSE causing infectious agent denominated prion protein (Prusiner, 1982) through the application of different deactivation protocols (for example: high temperature, pressure and chemicals) has already been described (Taylor *et al*., 1995, 1998; Taylor, 1999, 2001; Oberthür, 2001), however, the behavior of PrPSC under anaerobic degradation conditions has not been reported. Under mesophilic conditions (35 8C) no or very little reduction of the PrPSC titer could be observed. Degradation experiments of TSE positive brain homogenates (22A/SVmouse-scrapie, 301V/VM mouse BSE and bovine BSE) under thermophilic anaerobic conditions (55ºC, CO_2 atmosphere) showed a reduction of the luminescence on the Western blot. PrPSC deriving from bovine BSE shows the highest stability, followed by301V/VM mouse BSE and 22A/SV mouse scrapie.

The luminescence declined within the incubation time of 302 hours to 20–40% of the initial values which equals a reduction of the PrPSC titer of about one order of magnitude.

Under the experimental conditions PrPSC of both prion protein sources (bovine BSE and 301V/VM) showed a clear matrix dependent behavior. The relative luminescence reduction graph of TSE positive brain homogenate in water and active anaerobic sludge is similar.

In sterilized (120 8C/20 min) and poisoned anaerobic sludge (NaN_3) the PrPSC titer reduces much faster. Both PrPSC sources show the fastest reduction of the luminescence in sterilized sludge, although the preliminary experiments showed an improved detection of PrPSC in steam pressure sterilized sludge than in gamma irradiated (26 kGray) anaerobic sludge.

The prion protein in its physiological and not TSE associated form (PrPC) is a cell-surface protein (Hornemann and Glockshuber, 1996; Harris, 2001). Although the pathway of PrPSC formation is not identified yet, parts of membranes could play an essential role (Lehmann and Harris, 1995; Vey *et al*., 1996; Naslavsky *et al*., 1997; Caughey *et al*., 2001; Harris, 2001).

The current knowledge regarding PrPC and PrPSC available and the higher amounts of cell wall fragments present in deactivated anaerobic sludge substantiates the hypothesis of a major involvement of membranes in the enhanced reduction of the PrPSC titer observed.

No PrPSC could be detected without a previous detergent treatment. Consequently PrPSC will attach to the solid fraction in wastewater or the effluent of waste water treatment plants. These estimations of Cohen *et al*. (2001), Gale and Stanfield (2001), and Gale (2002) in their TSE-risk assessment of wastewater were confirmed by our experimental results.

Infectivity
In the experiments described here, the reduction of the prion protein titer under anaerobic degradation conditions was examined. After an incubation time of more than 380 hours under mesophilic anaerobic conditions (35 8C) and 302 hours under thermophilic anaerobic conditions (55 8C) respectively, PrPSC could still be detected.

Beyond doubt, PrPSC plays an essential role in the TSE infectious agent (Büeler *et al*., 1993; Blättler *et al*., 2003). There is serious concern about PrPSC as to whether it is the only fraction of the TSE infectious agent (Wille *et al*., 1996; Manuelidis, 1997; Farquhar *et al*., 1998; Shaked *et al*., 1999, 2001; Manousis *et al*., 2000; Somerville, 2000; Dormont, 2002; Manuelidis, 2002). This leads to the conclusion that the reduction of infectivity may only be confirmed by means of bio-assays. Further research is necessary to correlate the results described here with the supposed reduction of infectivity under the same conditions.

Technical relevance
The anaerobic degradation process has been described as a reaction of the first order (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991a, b). The deactivation of TSE infectivity by means of heat has also been characterized as a reaction of the first order (Oberthür, 2001). In the rendering process a reduction of TSE infectivity by a factor of 102–103 has been reported by Taylor *et al*. (1995, 1997) and Oberthür (2001). Furthermore, through the reduction by anaerobic degradation investigated here, it is obvious that the decrease of PrPSC would require an elevated solids retention time in the biogas reactor. Practice shows that the average solid retention time in biogas reactors should not fall below 30 days. Therefore a considerable degradation of PrPSC by a factor 104–106 within 10 days would give the anaerobic digestion of rendered animal material an opportunity of being considered as an alternative MBM treatment possibility, as in the end an overall PrPSC reduction factor of 106 could be summarized. The experiments described here do not show a PrPSC reduction within an incubation time short enough to bring the anaerobic digestion of TSE infectious tissue into technical considerations. In order to confirm those experiments the reduction of TSE infectivity by incubation with anaerobic sludge has to be assessed.

DESCRIPTION AND OPERATION OF THE BIOGAS PLANT

The plant design corresponds to the classical concept of an agricultural biogas plant: two main fermenters of 600 m³ and 1,000 m³, respectively, a secondary fermentation tank (without heating, 1,000 m³) and a storage tank (3,200 m³) were constructed. The biogas plant is operated with selected fractions of the pig slaughtering process such as pig blood, minced hind gut including content and fat scrubber content (after dissolved air flotation, DAF).

According to the European Regulation (EC) No. 1774/2002, the fat scrubber content has a maximum particle size of 6 mm and the other substrate fractions are crushed to a maximum particle size of 12 mm. The substrate is pumped from the slaughterhouse to a buffer tank and subsequently pasteurised (70°C/60 min). Before feeding, the substrate is cooled to 55°C in order to minimise a possible damage of the bacterial biomass in the biogas fermenter. In average approx. 20 m³ of slaughterhouse wastes per day are fed in parallel to the two digesters.

Rumen content from the neighbouring cattle slaughterhouse is delivered to the biogas plant and fed through a feeding screw directly into the smaller digester. Both digesters are operated at mesophilic temperatures (35ºC). Depending on the substrate composition ammonia-nitrogen levels vary between

5.3 and 6.2 g/L in fermenter 1 and between 6.0 and 7.4 g/L in fermenter 3 respectively, corresponding to a TKN concentration between 7.1 and 8.5 g/L.

Loading rates may be calculated based on the real-case-scenario of feeding 5 days per week or as weekly mean values. The real daily organic loading rate (5 days/week feeding) of the biogas plant is 5.07 kg/m³.d VS (10.8 kg/m³.d COD) in fermenter 1 and 2.95 kg/m³.d VS (6.28 kg/m³.d COD) in fermenter 2 respectively.

Due to reduced blood addition and high water intake there are two periods with lowered NH_4^+-N values. Based on those different Ammonia (and TKN)-concentrations a probable correlation between milieu conditions and gas production may be calculated. Comparing maximum methane yield and real produced as recovery percentage) over the monitoring period of 4 years a fair correlation can be identified between recovery percentage and milieu conditions such as TKN, NH_4^+-N, free ammonia NH_3-N or volatile fatty acids. Although, regression analysis show a tendency of decreasing daily gas yield and increasing volatile fatty acids on increasing nitrogen (TKN; NH_3-N or NH_4^+-N) concentrations.

Only values in fermenter 3 show a reasonable correlation between the concentration of NH_4^+-N and volatile fatty acids. Linear regression analysis show a coefficient of determination for fermenter 3 of r^2=0.4712 (F2: r^2=0.057; F1: r^2=0.1608).

The analysis of correlation between Nitrogen content (TKN, NH_4^+-N or free NH_3-N) and Gas or Methane production or gas quality shows values of the coefficient of determination below 0.1.

The influence of ammonia-nitrogen (NH_4^+) or free ammonia (NH_3) has been described under batch conditions using increasing concentrations of volatile fatty acids as an indicator for process instabilities (Angelidaki and Ahring, 1993; Edström *et al.*, 2003). The concentration of free ammonia has been calculated based on two methods. Based on chemical dissociation constants, pH-values and ammonia-concentrations quite high values for free ammonia concentrations are the result. These values will not represent the real concentrations present in the liquid because they do not consider the acid components and gas bubbles also present in the liquid. Under continuous fermentation conditions, carbamates and other acid components such as volatile fatty acids will reduce the concentration of free ammonia due to their counterion-character to NH_4^+. In a steady state fermentation situation, there will be equilibrium of volatile components such as volatile fatty acids, ammonia and CO_2. Using a process-simulation software (ASPEN PLUS), the equilibrium concentrations of free ammonia were calculated. In these values the equilibrium between liquid and gaseous phase (based on the law of Henry) and acid components (all forms of CO_2, Acetic and Propionic Acid) are considered. These real concentrations of free ammonia (having acid components into account) are in a very constant range between 100 and 200 mg/L. In comparison the simple calculation results in values ranging from 500 to 2000 mg/L. The latter values would far exceed values of NH_3-toxicity reported. The resulting values of the simulation are close to those inhibition values described to unadapted cultures (Braun *et al.*, 1981; de Baere *et al.*, 1984).

Due to the bad correlation none of the resulting values can be used to describe the behaviour of the methane recovery rate.

In fact this result suggests that the high concentrations of volatile fatty acids observed were necessary to keep the concentrations of free ammonia on a very low level. This further suggests that under those conditions volatile fatty acids are not suitable to be used as an indicator for process-stability.

The handling of a biogas plant operated with slaughterhouse wastes (ABP's) requires high sensitivity in regards to hygiene, odour emissions and the influence of ammonia-nitrogen to the activity of micro-organisms. This example shows that the operation of a biogas plant only with slaughterhouse wastes is possible, even covering half of the energy demand of the slaughterhouse.

The operation of this biogas plant shows that anaerobic digestion of high protein containing wastes under sub-optimal (inhibited steady state), but stable conditions is feasible. The micro-organisms will adapt to ammonia-nitrogen (NH_4^+-N) concentrations up to approx. 7.5 g/L transforming more than 85% of the total nitrogen into ammonia-nitrogen. High concentrations of volatile fatty acids in the range of 5 to 25 g/L remain in the fermentation liquid to keep values of free ammonia (NH_3) ranging from 100 to 200 mg/L, causing probable additional odour nuisances.

REMOVAL OF NITROGEN

The influence of high nitrogen concentrations on the micro-organisms involved in the anaerobic degradation cascade has been described for a long time (Kroeker et. al, 1979; van Velsen, 1979).

To overcome nitrogen influence two strategies were assessed in laboratory-scale: widening of the tight C:N ratio by adding a further carbon-source on the one hand or reducing ammonia-nitrogen by simple stripping on the other. Continuous (in a 2L lab-scale fermenter) and discontinuous (batch, 2L) experiments in adding further C to sludge of fermenter 3 from previous described biogas plant by means of glycerine, starch and/or fat did not show a higher biogas yield nor a significant reduction in volatile fatty acids (Resch *et al*., 2007). Using a laboratory-scale steam-stripping column the ammonia-nitrogen concentration of the sludge in fermenter 2 was reduced stepwise to 4g/L. Using this as a substrate to feed a lab-scale fermenter, varying the organic loading rate and hydraulic retention time (using sludge of fermenter 2 as inoculum), a substantial reduction of volatile fatty acids (90%), enhanced degradation of COD (46 % or 100 % of degradable fraction, based on batch-test assays) and a significant increase in the methane yield up to 41% (at TKN-values of 4g/L) compared to the reference could be observed (Resch *et al*., 2010, in preparation).

Based on this experiments a full-scale nitrogen-removal plant based (Patent pending) was designed for the described Biogas plant at the Slaughterhouse Rudolf Großfurtner GmbH.

Adding a 20 fold overdosage of a trace element solution (based on Scherer *et al*., 1983) to sludge of fermenter 2 of the previous described biogas plant using this as a substrate for a continuous operated lab scale fermenter (6L), inoculated with sludge from fermenter 3, could reduce the concentration of volatile fatty acids and showed a significant higher performance. The reference scenario without trace element addition showed remained at levels of VFA corresponding to those in the full scale fermenter.

ACKNOWLEDGEMENTS

Work was carried out within the K1-Competence Centre Bioenergy 2020+ GmbH (Comet frame of the Austrian Federal Government) and EAD.TNP, funded by Austrian Climate and Energy-Funds (Neue Energien 2020, KLI.EN).

Special thanks to Gregor Voitl, Oliver Tichler, Wolfgang Gabauer and Reinhold Waltenberger for their contribution in sampling and analysing a huge amount of samples causing sniffy faces among other

colleagues in the laboratory. Without Alexander Schumergruber together with Daniel Hartl and Josef Fehkührer operating the biogas plant and having always open ears for all kind of experiments, discussion and urgent samples, this contribution would not have been possible.

REFERENCES

Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors, *Applied Microbiology and Biotechnology,* 43 (3): 559-565.

Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: The effect of ammonia, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38 (4): 560-564.

Blättler, T., Brandner, S., Raeber, A.J., Klein, M.A., Voigtla¨nder, T., Weissmann, C. and Aguzzi, A. (2003). PrP-expressing tissue required for transfer of scrapie infectivity from spleen to brain. *Nature*, 389: 69–73.

Braun, R., Drosg, B., Bochmann, G., Weiß, S., Kirchmayr, R. (2010). Recent Developments in Bio-Energy Recovery Through Fermentation. In: Insam, H., Franke-Whittle, I., Goberna, M. (Eds.), *Microbes at Work*; *From Wastes to Resources*, 329; Springer, Berlin Heidelberg; ISBN 978-3-642-04042-9.

Braun, R., Huber, P., Meyrath, J. (1981). Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion, *Biotechnology Letters,* 3 (4): 159-164.

Büeler, H., Aguzzi, A., Sailer, A., Greiner, R.-A., Autenried, P., Aguet, M. and Weissmann, C. (1993). Mice devoid of PrP are resistant to scrapie. *Cell,* 73: 1339–1347.

Cohen, J.T., Duggar, K., Gray, G.M., Kreindel, S., Abdelrahman, H., Habte, M., Tsegaye, O.D. and Tameru, B. (2001). *Evaluation of the Potential for Bovine Spongiform Encephalopathy in the United States*. Harvard Center for Risk Analysis, Harvard, Cambridge, MA, USA.

De Baere, L.A., Devocht, M., Assche, P. van, Verstraete, W. (1984). Influence of high NaCl and NH_4Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Res.,* 18: 543–548.

Dormont, D. (2002). Prions, BSE and food. *International Journal of Food Microbiology*, 78(1–2): 181–189.

Harris, D.A. (2001). Biosynthesis and cellular processing of the prion protein. In: *Prion Proteins*, 57.

Edström, M., Nordberg, Å., Thyselius, L. (2003). Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale, Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A *Enzyme Engineering and Biotechnology,* 109(1-3): 127-138.

European Commission, (2000), Decision 2000/766/EC.

European Commission, (2002), Regulation (EC) 1774/2002.

Farquhar, C.F., Somerville, R.A. and Bruce, M.E. (1998). Straining the prion hypothesis. *Nature*, 391(6665), 345–346.

Freudenreich, P., Bach, H. (1993). Anfall und Verwertung von Schlachtnebenprodukten. In: *Kulmbacher Reihe Band 12, Beiträge zur Erzeugung und Vermarktung von Fleisch*. Hrsg: Institut für Fleischerzeugung und Vermarktung der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, DE.

Gabauer, W., Voitl, G., Waltenberger, R., Bock, P., Braun, R., Kirchmayr, R. (2008). Microbiological monitoring of all biogas plants in the province of Lower Austria. In: *Vth Seminar on Anaerobic Digestion of Solid Wastes and Energy Crops*, Hammamet, Tunisia, May 25-28, 2008.

Gale, P. (2002). *Risk Assessment: Use of composting and biogas treatment to dispose of catering waste containing meat*. DEFRA, London, UK.

Gale, P. and Stanfield, G. (2001). Towards a quantitative risk assessment for BSE in sewage sludge. *Journal of Applied Microbiology*, 91(3): 563–569.

Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia, *Water Research,* 32 (1): 5-12.

Hejnfelt, A., Angelidaki, I., (2009), Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products, *Biomass and Bioenergy*, 33(8): 1046-1054.

Kayhanian, M. (1994). Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59(4): 349-352.

Kirchmayr, R., Proell, T., Schumergruber, A., Grossfurtner, R., Waltenberger, R. (2009). Biogas from waste material as key technology for energy self-sufficient slaughterhouses, in: "ISWA World Congress 2009 - Book of Abstracts", ISWA (International Solid Waste Association), Lisbon, Portugal, 2009, ISBN: 978-989-96421-1-9.

Kirchmayr, R., Resch, C, Mayer, M., Prechtl, S., Faulstich, M., Braun, R. and Wimmer, J. (2007). Anaerobic degradation of animal by-products, In: Oreopoulou, V., Russ, W. (Ed.) Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry, Band 3, 2007, ISBN 978-0-387-33511-7, ISEKI-Food Series.

Kirchmayr, R., Resch, C., Maier, C., Ortner, M., Braun, R. and Grossfurtner, R. (2010). Full scale application of anaerobic digestion of slaughterhouse wastes – long term experiences, problems and resulting strategies, *Bioresource Technology*, Submitted.

Kirchmayr, R., Reichl, H.E., Schildorfer, H., Braun, R., Somerville, R.A. (2006). Prion protein: Detection in 'spiked' anaerobic sludge and degradation experiments under anaerobic conditions, *Water Science and Technology*, 53(8):91-98.

Koster, I.W. (1986). Characteristics of the ph-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 36(10): 445– 455.

Koster, I.W., Lettinga, G. (1988). Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations *Biological Wastes,* 25 (1): 51-59.

Kroeker, E.J., Schulte, D.D., Sparling, A.B., Lapp, H.M. (1979). Anaerobic treatment process stability, *Journal of the Water Pollution Control Federation,* 51 (4): 718-727.

Lebensministerium. (2010). Austrian federal waste management plan (18.02.2010, http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at).

Lindorfer, H., Corcoba, A., Vasilieva, V., Braun, R., Kirchmayr, R. (2008). Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure - A full scale case study, *Bioresource Technology*, 99 (5): 1148-1156.

Lopez, I., Passeggi, M., Borzacconi, L. (2006). Co-digestion of ruminal content and blood from slaughterhouse industries: influence of solid concentration and ammonium generation, *Water Science and Technology*, 54(2): 231–236.

Manousis, T., Verghese-Nikolakaki, S., Keyes, P., Sachsamanoglou, M., Dawson, M., Papadopoulos, O. and Sklaviadis, T.K. (2000). Characterization of the murine BSE infectious agent. *The Journal of General Virology*, 81(6): 1615.

Manuelidis, L. (1997). Beneath the emperor's clothes: The body of data in scrapie and CJD. *Annales de l'Institut Pasteur/Actualites*, 8(4): 311–326.

Manuelidis, L. (2002). The infectious agent in TSEs: Notes from the underground. Parthier, B. (ed.), Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, pp. 91–110.

McCarty, PL, McKinney, R.E. (1961). Salt toxicity in anaerobic digestion. *J Water Pollut Control Fed,* 33: 399-418.

Oberthür, R.C. (2001). Die Inaktivierung von Prionen durch Hitze. In: Prionen und Prionkrankheit, Ho¨rnlimann, B., Kretzschmar, H.A. and Riesner, D. (eds), Walter de Gruyter, Berlin, New York, pp. 389–398.

Pavlostathis, S.G. and Giraldo-Gomez, E. (1991a). Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 24(8): 35–59.

Pavlostathis, S.G. and Giraldo-Gomez, E. (1991b). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. Critical *Reviews in Environmental Control*, 21(5,6): 411–490.

Porak, L. (2006). Evaluation of two methods for the asessment of volatile fatty acids in a biogas-matrix: photometric quick-tests and a 4-point titration, Diploma-Thesis, University of Applied Sciences Wiener Neustadt and University of Natural Resources and Applied Life Sciences Vienna.

Prusiner, S.B. (1982). Novel proteinaceous infectious particles cause scrapie. *Science*, 216(4542): 136–144.

Resch, C., Wörl, A., Waltenberger, R., Braun, R., Kirchmayr, R. (2007). Changing the C:N Ratio by Ammonia Recovery for the Full Scale Enhanced Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Waste. In: Cossu, R., Diaz, L.F., Stegmann, R., Sardinia 2007, Proceedings, pp. 537 - 538, XI International Waste Management and Landfill Symposium, 1. - 5. 10. 2007, S. Margherita di Pula.

Resch, C., Grasmug, M., Smeets, W., Braun, R., Kirchmayr, R.. (2006). Optimised anaerobic treatment of house-sorted biodegradable waste and slaughterhouse waste in a high loaded half technical scale digester, *Water Science and Technology*, 53 (8): 213-221.

Sanco (18.02.2010) available in: http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/animalbyproducts/index_en.htm

Schnürer, A., Nordberg, A. (2008). Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature, *Water Science and Technology,* 57 (5): 735-740

Shaked, G.M., Meiner, Z., Avraham, I., Taraboulos, A. and Gabizon, R. (2001). Reconstitution of prion infectivity from solubilized protease-resistant PrP and nonprotein components of prion rods. *Journal of Biological Chemistry*, 276(17): 14324–14328.

Siegrist, H., Hunziker, W., Hofer, H. (2005). Anaerobic digestion of slaughterhouse waste with UF-membrane separation and recycling of permeate after free ammonia stripping, *Water Science and Technology*, 52(1-2): 531–536

Somerville, R.A. (2000). Is there more to TSE than PrP? *Trends in Microbiology*, 8(4): 157–158.

Sprott, G.D., Patel, G.B. (1986). Ammonia toxicity in pure culture of methanogenic bacteria Syst. *Appl. Microbiol.*, 7: 358-363.

Taylor, D.M. (1999). Inactivation of prions by physical and chemical means. *Journal of Hospital Infection*, 43 (Supplement), S69–S76.

Taylor, D.M. (2001). Resistance of Transmissible Spongiform Encephalopathy Agents to Decontamination. In Prions – A Challenge for Science, Medicine and the Public Health System, Rabenau, H.F., Cinatl, J. and Doerr, H.W. (eds), Karger, Bosle, Switzerland, pp. 58–67.

Taylor, D.M., Fernie, K., McConnell, I., Ferguson, C.E. and Steele, P.J. (1998). Solvent extraction as an adjunct to rendering: the effect on BSE and scrapie agents of hot solvents followed by dry heat and steam. *The Veterinary Record*, 143: 6–9.

Taylor, D.M., Woodgate, S.L. and Atkinson, M.J. (1995). Inactivation of the bovine spongiform encephalopathy agent by rendering procedures. *The Veterinary Record*, 137: 605–610.

Van Velsen, A.F.M. (1979). Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations, *Water Research,* 13 (10): 995-999

Weiland, P., Melcher, F., Rieger, Ch., Ehrmann, Th., Helffrich, D., Kissel, R. (2004). Biogas-Messprogramm – Bundesweite Bewertung von Biogasanlagen aus technologischer Sicht. Report, published by FAL, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft.

Wiegant, W.M., Zeeman, G. (1986) The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes, *Agricultural Wastes*, 16 (4): 243-253.

Wille, H., Zhang, G.F., Baldwin, M.A., Cohen, F.E. and Prusiner, S.B. (1996). Separation of scrapie prion infectivity from PrP amyloid polymers. *Journal of Molecular Biology*, 259(4): 608–621.

Wu, G., Healy, M.G., Zhan, X. (2009). Effect of the solid content on anaerobic digestion of meat and bone meal, *Bioresource Technology*, 100(19): 4326-4331.

Slaughterhouse waste co-digestion – 15 years of full-scale operation

A. E. W. Ek[1, *], S. Hallin[2], A. Schnürer[3], M. Karlsson[2, 4]

[1] Swedish Biogas International Korea Co., Ltd, Totaleco B/D 1302-7, Seocho-Dong, Seocho-Gu, Seoul, Republic of Korea. Tel. +82 10 3883 5110
[2] Dept. of Biogas R & D, Tekniska Verken i Linköping AB, Box 1500, SE-581 15 Linköping, Sweden.
[3] Dept. of Microbiology, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7025, SE-750 07 Uppsala, Sweden.
[4] Dept. of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, SE-581 83, Linköping, Sweden

*Corresponding author: anders.ek@swedishbiogas.eu

Abstract
At Tekniska Verken in Linköping, Sweden, there is a long time experience of handling and, through co-digestion, producing biogas from large volumes of slaughterhouse waste. This experience has lead to a profound understanding about the process of anaerobic digestion of slaughterhouse waste, both on a macroscopic as well as on a microscopic scale. Throughout the years, experiences from R & D and plant operations have lead to the implementation of several process improving technical/biological solutions. Hence, we can in this paper show that the improvements have had several positive effects on the process, including energy savings, better odour control, better gas quality, higher organic loading rates and higher biogas production from less material. Furthermore, all the above have been accomplished with maintained or increased process stability. In addition to the above we can show that much of the mechanism behind process stability in anaerobic digestion of slaughter house waste relates to the plant operation, which allow the microbiological consortia to adapt to the substrate. Because digestion of proteinaceous substrates like slaughterhouse waste leads to high ammonia loads, special requirements in ammonia tolerance are placed on the microbiota of the anaerobic digestion. Biochemical assays revealed that the main route for methane production proceed through syntrophic acetate oxidation, which require longer retention times than methane production by acetoclastic methanogens. Thus, we can show that the long retention time of the plant, accomplished by a low dilution of the substrate, is a vital component of the maintained process stability when treating high protein substrates like slaughterhouse waste.

Keywords
Anaerobic digestión; co-digestion; full-scale; slaughterhouse waste; syntrophic acetate oxidation.

INTRODUCTION

Slaughterhouse waste is the very energy-rich waste stream of meat industry (Edström, 2003). As such, it is an attractive material to treat through anaerobic digestion for the production of biogas. However, there are many potential technical and microbiological problems associated with anaerobic digestion of slaughterhouse waste. These include the practical handling, European Union Animal By-Products (ABP) Regulation (EC 1774/2002), protein content (Hejnfelt, 2009), high degradation and volatile fatty acid (VFA) formation rates, etc. (e.g. Salminen *et al*., 2001; Salminen and Rintala, 2002). The present work reports on the experiences, production results and R & D activities at a full scale co-digestion biogas plant treating slaughterhouse waste in Linköping (Sweden) during the period 1997-2010.

BACKGROUND

Anaerobic digestion

Anaerobic digestion of organic material is a complex microbiological process requiring the combined activity of several groups of microorganisms with different metabolic capacities (Zinder, 1984), which

need to work in a synchronized manner in order to obtain a stable biogas process. One of the key organisms are the methanogens, producing methane mainly from acetate or hydrogen.

Protein-rich substrate, such as slaughterhouse waste, is a well-known source of sulphide-formation during anaerobic degradation. The increased concentration of sulphides in the digester lead to higher concentrations of corrosive H_2S in the biogas and can further lead to sulphide inhibition of the methanogens (Ochieng' Otieno, 1996; Chen, 2008). When the proteins in slaughterhouse waste are degraded, not only sulphides are formed but also ammonia (Hejnfelt, 2009). The released ammonia increases the pH in the digester and with a large ratio of slaughterhouse waste in the substrate mixture, the pH tends to reach over 8.0, which can be growth limiting for some methanogens (Jiunn-Jyi, 1997). The above-optimal pH, together with a high production of VFA from protein and fat in the slaughterhouse waste can lead to VFA accumulation, and subsequent process overload and pH drop. If the organic load to the digester is not decreased at that point, the process overload will lead to a permanent pH drop and, finally, to a total inhibition of the methanogenesis and process collapse will follow.

Although much of the released ammonia (NH_3) from protein degradation is in equilibrium with the less harmful ionized ammonium species (NH_4^+), the non-ionized form is itself also a source of inhibition of microorganisms. This is so because the neutral NH_3 can easily transfer over cell membranes of bacteria and archaea, and upon entering the cell disrupt e.g. intra-cellular pH and concentrations of other ions (Chen, 2008). At increased pH and temperature the equilibrium of ammonia and ammonium is shifted towards the toxic ammonia species, resulting in a positive correlation between toxicity effects with increasing pH and temperature (Siegrist, 2002).

Among the methanogens, the acetate-utilizing methanogens have been suggested to be responsible for 70-80 % of the methane produced (Zinder, 1984). However, recent results suggest that an alternative methane producing pathway is activated at elevated levels of ammonia (Nordberg and Schnürer, 2008). In this pathway, acetate is converted to hydrogen and carbon dioxide by syntrophic acetate oxidizers (SAO), followed by the subsequent reduction of carbon dioxide to methane by a hydrogen utilizing methanogens, i.e. methane is produced only by hydrogen utilizing methanogens. Development of SAO has been shown to occur due to a selective inhibition of acetate-utilizing methanogens by ammonia, released during the degradation of proteins (Schnürer and Nordberg, 2008).

Establishment of co-digestion plant in Linköping

In the city of Linköping, located in the south-eastern part of Sweden, a plant for co-digestion of slaughterhouse waste was built in 1995. The plant, called Linköping Biogas (LB), which started operation in 1996, was a joint-venture project involving the city of Linköping, through its municipal company Tekniska Verken i Linköping AB (TVAB) and a local slaughterhouse, run by Swedish Meats co-op, and the Federation of Swedish Farmers (LRF). The main incentive for construction of the plant was a desire to improve the local air quality in the city, by switching from buses running on diesel, to buses run on biomethane. At the same time, the slaughterhouse was in need of an improved disposal method for its waste products. Currently, the plant is operated by the regional production company Svensk Biogas AB (SvB), a subsidiary of TVAB, and has since start-up continuously supplied vehicle-fuel quality biomethane, upgraded in water scrubbers, to all the city buses. TVAB has an in-house Biogas R & D department, which continuously support and develop their plants and several achievements have also resulted in patents (Holm *et al*., 2004; Ejlertsson, 2005; Holm *et al*., 2005). Extensive biogas process research has also been performed in collaboration with both Linköping University and the Swedish University of Agricultural Sciences.

Co-digestion plant design and operation

The co-digestion plant consists of three basic parts: 1) reception and storage, 2) pasteurization equipment, and 3) anaerobic digesters (Figure 1), and the process is a temperature phased anaerobic digestion (TPAD) of 65-70 °C and 38 °C. Yearly capacity of the plant is 55 000 metric tons, and the proportion of slaughterhouse waste in the total substrate mixture has varied between 35 and 75 % (w/w, yearly average). During 2009/2010, the capacity of the plant is being expanded to 100 000 tons/year.

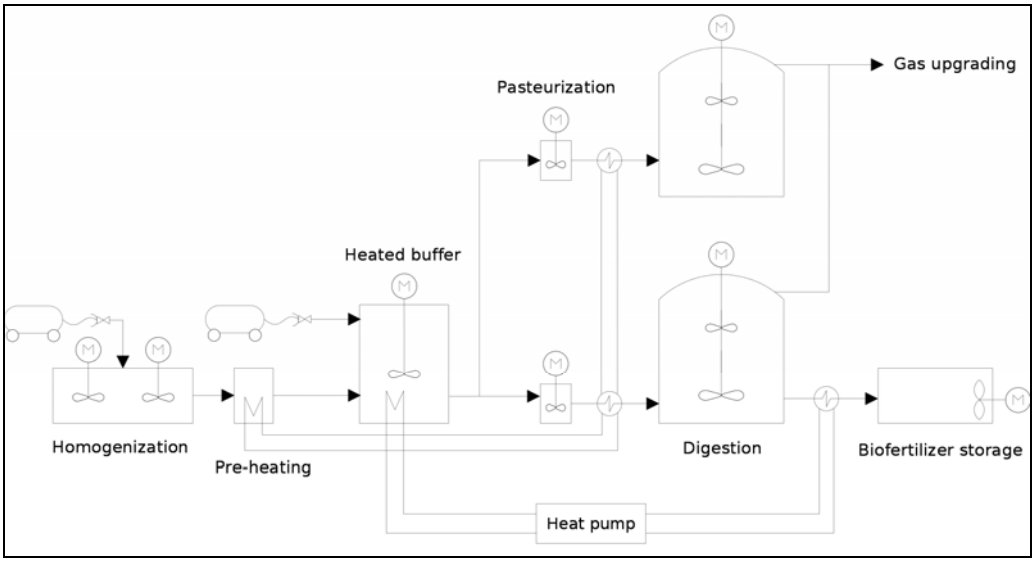


Figure 5. Schematic diagram of the process at Linköping Biogas plant.

The waste is delivered to the plant by closed trucks in a grinded (≤ 12 mm) pumpable form and is either transferred into a combined homogenization and buffer tank or directly into a second, heated buffer tank. A reception pit for solid material exists, but is seldom used due to odor and inconvenience of handling. After homogenization the substrate mixture is pumped to the heated buffer tank. The temperature of the second buffer tank is kept above 65 °C, to avoid foaming, and to provide a stable thermal disintegration of the substrate. Substrate which is delivered warm is pumped directly to the heated buffer tank, to save energy on substrate heating. Before loading of the digesters, the substrate is pasteurized in a batch process for one hour at 70 °C, to fully comply with the EU ABP regulation (EC 1774/2002) for category three materials. The anaerobic digestion takes place in two mesophilic (38 °C) continuously stirred tank reactors (CSTR) run in parallel, with a total volume of 7400 m^3. The hydraulic retention time (HRT) is 45-55 days. Process heat was previously supplied from a steam boiler, operating on internal biogas or external fuel. However, in 2007 the steam boiler was taken out of operation and the process heat was supplied through the city's waterborne district heating system. The gas composition is, on average, 68 % CH_4, 31 % CO_2 and <100 ppm H_2S. No significant modification to the plant has been necessary, as a consequence of ABP regulation implementation, since the plant was already equipped with the required pasteurization function. However, the precise categorization of different substrates of animal origin has changed over the years, as legislation and its interpretation have changed.

MATERIALS & METHODS

Operating and analysis data

Operating data on biogas production, biogas composition and the amount and type of incoming substrates were collected from the plant's SCADA-system. pH was analyzed with a WTW 526 pH

meter (WTW Inolab, USA), according to Swedish Standard SS 028122:2. Partial (bicarbonate) alkalinity was analyzed by titration to pH 5.4, with simultaneous removal of CO_2, in accordance with Swedish standard SS-EN ISO 9963 Part 2. Total solids (TS) and volatile solids (VS) were analyzed according to Swedish Standard SS 028113 issue 1 of 1981-05-20. VFAs was analyzed with a modified spectroscopic HACH method (HACH no. 8196), accredited by SWEDAC (Swedish Board for Accreditation and Conformity Assessment). Ammonium nitrogen was analyzed according to FOSS Tecator's Kjeltec method (sub note 3502), on a Kjeltec 2200 (Foss Tecator, Denmark). The method gives the total ammonium nitrogen concentration (NH_4^+-N (aq) + NH_3-N (aq)).

Labeling experiments

Inoculation of digester samples with isotopically labeled acetate was performed in order to distinguish between methane formation by acetate utilizing methanogens or via syntrophic acetate oxidation. Aliquots of digester content (20 mL), were transferred during flushing (N_2/CO_2; 80/20) to sterile serum vials (118 mL). The bottles were closed with butyl rubber stoppers and aluminium caps and the labeling studies were started by the addition of (2-^{14}C)-acetate (Amersham, England) to a final concentration of 10 kBq/ml. The culture was incubated at 37 °C and the degradation of (2-^{14}C)-acetate and the concomitant formation of $^{14}CH_4$ and $^{14}CO_2$ were determined by scintillation counting according to Schnürer *et al*. (1994). The labeling pattern was analyzed when approximately 90 % of the labeled acetate had been converted. Finally, the ratio of $^{14}CO_2/^{14}CH_4$ was determined and values above 1 were considered as evidence for SAO.

Practical experiences

The general experiences of plant operation were conferred by Peter Johansson (former Plant Manager, Linköping Biogas AB) and Jonas I Ahlbert (former Production Manager, Svensk Biogas AB) (Personal communication, 2010).

RESULTS

Operational strategy development

During the two first year of operation about 50 % (w/w) of the substrate consisted of cattle manure. This is a common way to avoid possible problems with process overloading, nitrogen/ammonia inhibition and micronutrient deficiency (Tafdrup, 1994; Edström, 2003; Alvarez, 2008). However, diluting the substrate mixture with manure has the negative effect of decreasing the amount of methane produced per reactor volume, since the methane yield of manure is far lower than that of slaughterhouse waste (Deublein and Steinhauser, 2008). To increase the profitability of the plant, and to meet the increased local demand for biomethane as a vehicle fuel, a gradual replacement of manure, with more slaughterhouse waste and other organic wastes with higher methane yields has been implemented.

Organic load of digesters and biogas production

At start-up, the plant was designed for a substrate mixture with a TS maximum of 8 %. However, as a result of the constant endeavour to increase the organic load and thereby methane production, the TS of the incoming substrate mixture, sampled in the heated buffer tank, has during 2009/2010 reached a TS of 17 % as a yearly average (Figure 2), with individual samples during 2009/2010 sometimes reaching 20 %. Exchanging steam injection with district heating for pasteurization in 2007, also led to a thicker substrate mixture, since added water no longer enter the system through the steam.

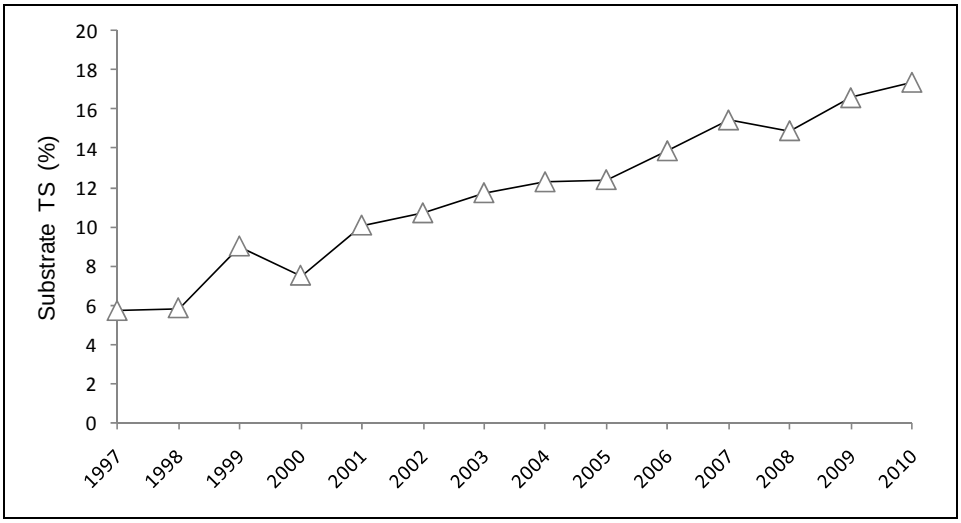


Figure 6. Total solids (TS) of incoming substrate (yearly average) during 1997-2010 (data for 2010 up until 2010-05-06), sampled in the heated buffer tank.

As can be seen in Figure 3, the plant has experienced an almost unbroken increase of yearly biogas production. In 2009 the average volumetric biogas production reached an average of 3.6 $Nm^3/(m^3_R \cdot d)$ and a yearly total production of 9.6 million Nm^3.

Main achievements in process stabilization and optimization

The cut down in manure use put a focus on process development, which was facilitated by three main appendages to the operational strategy of the plant; 1) addition of ferrous chloride, 2) addition of hydrochloric acid and 3) addition of the process additive KMB1 (Figure 3).

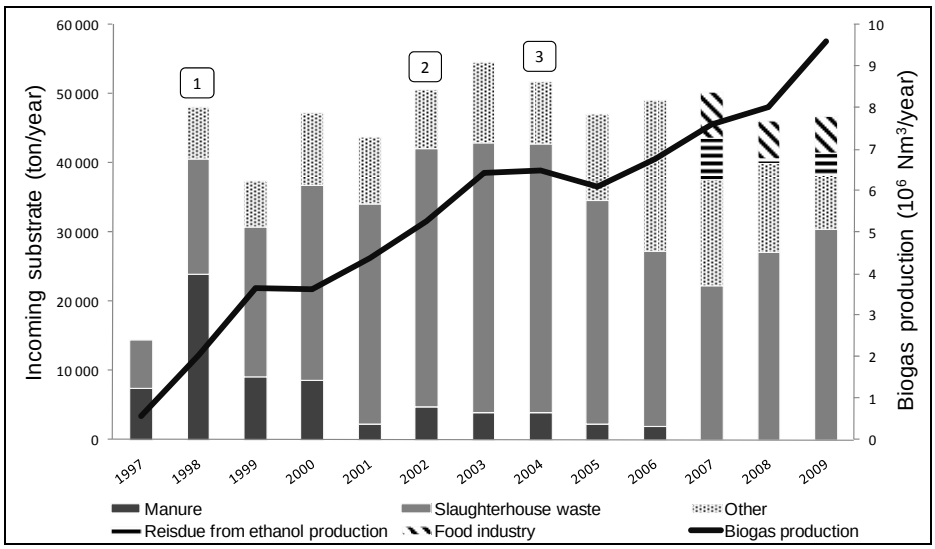


Figure 7. Annual substrate amount, substrate composition and biogas production during 1997 - 2009. Number captions denote implementation of process additives: [1] $FeCl_2$; [2] hydrochloric acid; [3] KMB1.

Addition of ferrous chloride

Sulphide-associated problems, such as corrosive H_2S in the biogas and sulphide-inhibition of the methanogenesis, are both reduced by precipitation of sulphides with Fe(II). At LB, the addition of ferrous chloride to the homogenization and pasteurization tanks commenced in May 1998 and as a

result, the sulphide concentration in the digesters and the concentration of H_2S in the biogas were reduced, as well as the sulphur load on the water scrubbers (Vallin, 2007). Since the addition of the precipitant is made already in the homogenization and pasteurization tanks, the H_2S-induced odors from the buffer and pasteurization tanks are also reduced.

Addition of hydrochloric acid

It was hypothesized, that the two negative effects from degradation of proteins and release of ammonia, i.e. increased pH above optimum for methanogenesis, and the direct toxic effects of ammonia at high pH, could be counteracted by addition of acid to the digester in a controlled way. The acid would bring the pH closer to the optimum of the methanogens, and following the pH decrease, would shift the ammonia-ammonium equilibrium towards the non-toxic form. Laboratory tests, with addition of hydrochloric acid to co-digestion of slaughterhouse waste, manure, fat and hydrolyzed yeast in reactors operated under mesophilic conditions were performed in 1999-2000 (Ejlertsson, 2005). Positive effects on volumetric gas production and VFA levels were seen in the digesters where pH was lowered with hydrochloric acid, compared to control digesters without any acid addition. The acid used should be a non-oxidizing inorganic acid which is not consumed by the microorganisms in the digester.

Full-scale acid addition was started at LB in March 2002. On comparison of the operation performance of the plant in 2000-2001 with 2002-2003, the following direct and indirect effects were observed (Vallin, 2007): digester loading rate could be increased with 70 %, gas production increased (results are adjusted, to take into account time when one of the digesters were taken out of service for maintenance), acetate concentration decreased by 43 % and partial alkalinity concentration increased from 11 000 mg/L to 17 000 mg/L. The gas production increase was a result of the increased loading rate, because the specific methane yield per kg VS was unchanged. Also, the partial alkalinity increase was partly due to longer HRT and increased amount of slaughterhouse waste in the substrate mixture. There was also no visible effect on digester pH. However, the operation was in general more stable.

Addition of process additive KMB1

To further enhance process stability, and to increase the efficiency of the plant, a process additive known as KMB1 was developed at TVAB. The main effects of the additive were: 1) higher methane yield; 2) more stable production and; 3) higher organic loading rate without process disturbances and heavy foaming (Vallin, 2007). Also, the additive enabled the decrease and final removal of manure in the substrate mixture, and has been added to the LB plant since November 2003.

VFA and pH after process improvements

After implementation of the three process improving additives mentioned above, a closer study of the process reveal the positive effects (data from 2004-2005). In the heated buffer tank the VFA levels fluctuate to a great extent and can occasionally get very high (up to 16 000 mg/L) while the pH is low (Figure 4). The differences in the properties of the buffer tank substrate are most likely due to variable composition and age of the incoming substrates. However, even though the buffer tank substrate display a low pH and high, fluctuating VFA concentrations (average 8400 mg/L, pH 5.5), the concentration of VFA in the digester is low and stable (average 1600 mg/L, max 2800 mg/L) and the digester fluid has a stable pH of 8.0 (7.9-8.1).

Ammonium concentration and methane production pathway

Since the plant's early years of operation, the total NH_4-N concentration has been high. The average for both digesters during 1999-2010 has been 5060 mg/L, with a maximum yearly average of 5880 mg/L (digester 1, 2006) and a minimum yearly average of 4120 (digester 2, 2002) (Figure 5). Labeling

experiments were performed in 2008 to establish what type of methane formation pathway is prevalent – methane formation by acetate utilizing methanogens or via syntrophic acetate oxidation?

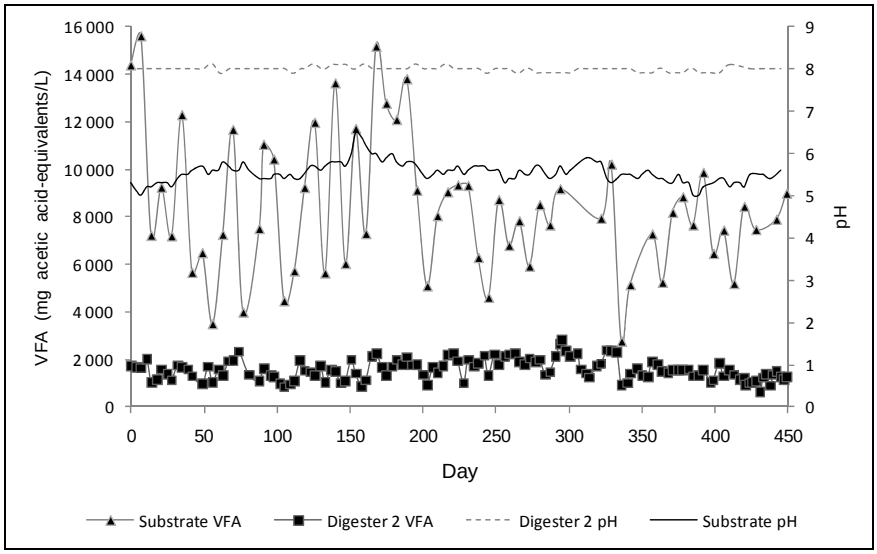


Figure 8. Volatile fatty acid (VFA) concentrations (mg acetic acid-equivalents/L) and pH levels in the heated buffer tank (denoted: substrate) and in the biogas digester (data from 2004-2005). Even though VFA levels are high and fluctuating and the pH is low in the heated buffer tank, the VFA concentration in the digester is low and stable, and the digester fluid has a stable pH.

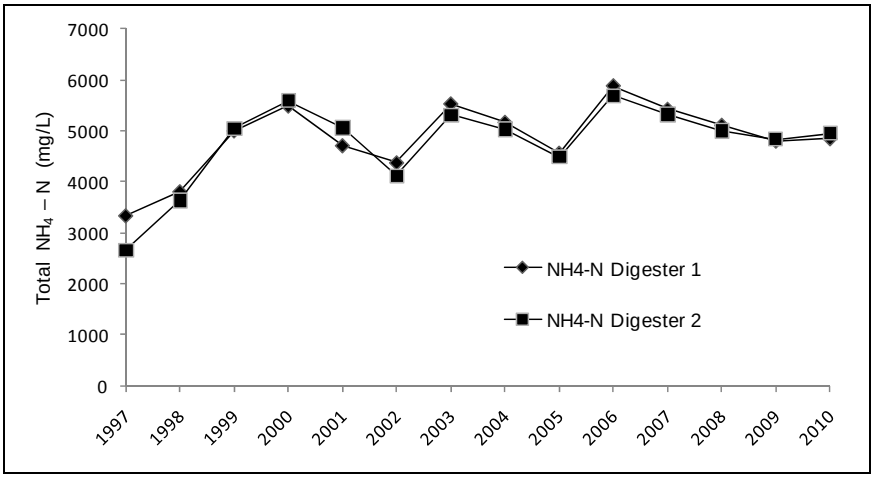


Figure 9. Total ammonium (NH_4^+-N (aq) + NH_3-N (aq)) concentrations (mg/L) in the digesters during 1997-2010.

The labeling analysis showed production of high levels of labeled carbon dioxide in relation to labeled methane. The $^{14}CO_2/^{14}CH_4$ quota was determined to be 16; clearly showing that methane production in the digester occurred mainly through syntrophic acetate oxidation and hydrogenotrophic methanogenesis. Since the digester is operated at high ammonium levels (5300 mg NH_4^+-N/L at the time of sampling), this is a result that was expected and in accordance with the previous studies that have shown development of SAO in response to increasing ammonia levels (Schnürer and Nordberg, 2008). The development of this prevailing metabolic pathway is likely the explanation to the stable operation of the process even at high ammonia levels. Given that methanogenesis via syntrophic acetate oxidation involves a hydrogenotrophic methanogens, that tolerates higher levels of ammonia

than acetoclastic methanogens, methane production from acetate can still proceed even though the acetetoclastic methanogens are inhibited. Furthermore, isolation and characterization of several ammonia tolerant hydrogen utilizing methanogens, as well as ammonia tolerant syntrophic acetate oxidizing bacteria, support this suggested mechanism for ammonia adaptation in biogas processes (Schnürer *et al*., 1996, Schnürer *et al*., 1999, Karlsson *et al*., 2010).

Practical experiences

The general plant operation experiences of anaerobic digestion of slaughterhouse waste concern two main themes: 1) logistics and transportation and 2) process and technology.

An open and good relationship with the local slaughterhouse has been essential for the successful handling of the substrate. At the slaughterhouse, the waste is grinded to ≤12 mm and treated with formic acid. The grinding at the slaughterhouse allows for transportation of the substrate in slurry form, and a closed-system handling at the biogas plant. The fact that the substrate can be pumped in a closed system decreases odor issues significantly, especially compared to open handling of slaughterhouse waste transported in containers. Transportation in containers, when tried in the early days of the plant, also caused problems with icing of substrate during cold winter months. Slaughterhouse waste is in general difficult to store; without acid treatment or heated storage, it is very prone to foaming. Without formic acid treatment, the slaughterhouse waste would already start foaming at the slaughterhouse, thus causing significant problems during storage, transport and subsequent storage at the biogas plant. The thermal disintegration of the substrate in the heated buffer tank, and the fact that the substrate temperature is over 65 °C in large parts of the system, reduces potential problems with clogging and eases pumping of the substrate, due to reduced viscosity. To achieve a stable process, the type of material co-digested with the slaughterhouse waste is important, and the complimentary substrates should work well in the plant, both from a practical and process point of view, and with regards to logistics. If waste reception logistics are well-planned, this leads to an even substrate mixture over time, and thus an even organic loading rate and a stable biogas process.

CONCLUSIONS

From 15 years of full-scale co-digestion of slaughterhouse waste, the following conclusions are drawn:

- It is possible to operate CSTR co-digestion of slaughterhouse waste, at substrate TS levels significantly over the original design level (up to 20 % TS, compared to design level of 8 % TS.)
- Stable storage of the slaughterhouse waste, without foaming, is possible due to formic acid treatment at the slaughterhouse and heated storage at the biogas plant.
- The plant is operating well at high levels of ammonium, and the long (45-55 day) HRT enables establishment of a mesophilic syntrophic acetate oxidizing culture, which has comparably low growth rates. The generation time of a SAO culture was calculated to be approx. 28 day (Schnürer *et al*., 1994) which can be compared with the times of around 2-12 day for acetate utilizing methanogens (Jetten *et al*., 1992).
- With optimization of process parameters, substrate composition and through the addition of process additives, it has been possible to achieve a continued increase of the biogas production, with basically the original plant capacity.

REFERENCES

Alvarez, R. and Lidén, G. (2008). Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, 33 (4): 726-734.

Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99 (10): 4044-4064.

Deublein, D. and Steinhauser, A. (2008). *Biogas from waste and renewable sources*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH.

Edström, M., Nordberg, Å., Thyselius, L. (2003). Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109 (1-3): 127-138.

Ejlertsson, J. (2005). Swedish Patent No SE 525 313.

European Community (2002). Regulation (EC) No. 1774/2002 of the European Parliament and of the Council laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption. Official Journal L 273, (10 October 2002): 1-95.

Hejnfelt, A. and Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 33 (8). 1046-1054.

Holm, S., Ejlertsson, J., Carlson, B. (2004). Swedish Patent No SE 522 262.

Holm, S., Ejlertsson, J., Carlson, B. (2005). Swedish Patent No SE 526 875.

Jetten, M. S. M., Stams, A. J. M., Zehnder, A. J. B. (1992). Methanogenesis from acetate: A comparison of theacetate metabolism in Methanothrix soehngenii and Methanosacrina spp. *FEMS Microbiology Letters*, 88 (3-4): 181-197.

Jiunn-Jyi, L., Yu-You, L., Noike, T. (1997). Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Research,* 31 (6): 1518-1524.

Karlsson, M., Roos, S., Schnürer, A. (2010). Description of 'Candidatus Syntrophicus schinkii' an anaerobic, syntrophic acetate-oxidizing bacterium isolated from mesophilic digester operating at high concentration of ammonia. *FEMS Microbial Lett.,* (accepted).

Ochieng' Otieno, F. A. (1996). Anaerobic digestion of wastewaters with high strength sulphates. *Discovery and Innovation,* 8 (2): 143-150.

Salminen, E., Einola, J., Rintala, J. (2001). Characterisation and Anaerobic Batch Degradation of Materials Accumulating in Anaerobic Digesters Treating Poultry Slaughterhouse Waste. *Environmental Technology* 22 (5): 577-585.

Salminen, E. and Rintala, J. (2002). Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. *Water Research,* 36 (13): 3175-3182.

Schnürer, A. and Nordberg, Å. (2008). Ammonia, a selective agent agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature. *Water Sciences and Technology* ,57 (5): 735-740.

Schnürer, A., Schink, B., Svensson, BH (1996). Clostridium ultunense sp. nov., a mesophilic bacterium oxidizing acetate in syntrophic relationship with a hydrogenotrophic methanogenic bacterium. *Int J Syst Bacteriol*., 46 (4): 1145-1152.

Schnürer A., Zellner G., Svensson BH. (1999). Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in different biogas reactors. *FEMS Microbiol. Ecol.,* 29: 249-261

Siegrist, H., Vogt, D., Garcia-Heras, J.L., Gujer, W. (2002). Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental Science and Technology*, 36 (5): 1113-1123.

Tafdrup, S. (1994). Centralized biogas plants combine agricultural and environmental benefits with energy production. *Water Science and Technology* ,30 (12): 133-141.

Vallin, L, Christiansson, A., Arnell, M., Undén, P. (2007). D2.2 Operational experiences of cost effective production in Linköping, Sweden. Biogasmax Integrated Project No. 019795.

Zinder, S. H. (1984). Microbiology of Anaerobic Conversion of Organic Wastes to Methane: Recent Developments. *ASM news*, 50 (7).