

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LA BIOMASA: APLICACIÓN EN INDUSTRIAS DEL SECTOR AGROALIMENTARIO

José L. García-Morales*¹, Luis I. Romero², Diego Sales¹

¹Departamento de Ingeniería Química. Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. CASEM.

²Departamento de Ingeniería Química. Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias.

Polígono Río San Pedro s/n. Campus de Puerto Real. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz)

*Autores para la correspondencia: jose Luis.garcia@uca.es

Boletín del CIDEU 5: 31-51 (2008)
ISSN 1885-5237

Resumen

La utilización de la biomasa proveniente del sector agroalimentario como una fuente de energía renovable es de gran interés en la actualidad. Ésta puede generar energía, a través de procesos tanto termoquímicos como bioquímicos, susceptible de utilizarse en forma de calor, energía mecánica o electricidad, y en diferentes estados de agregación: sólida, líquida o gas.

La Digestión Anaerobia de vertidos de destilerías vnicas es un ejemplo idóneo de los procesos bioquímicos de conversión de la biomasa para obtener energía, ya que la vinaza se genera en el propio proceso de obtención del alcohol etílico (destilación) de vinos y subproductos de la vinificación) producido por fermentación de una disolución azucarada y el metano se genera en la digestión anaerobia del residuo de la destilación.

En este trabajo se estudia el funcionamiento y operación de diferentes tecnologías anaerobias susceptibles de ser utilizadas para la degradación de vertidos de destilerías vnicas (vinazas de vino) en condiciones anaerobias termofílicas (55°C), estableciéndose una comparación entre procesos con biomasa en suspensión y sistemas con biomasa adherida de tipo filtro anaerobio. En este último caso, además, se comparan diferentes tipos de materiales soportes y se analiza el efecto de la tasa de recirculación sobre el proceso.

Palabras Clave: Energías renovables, Bio metanización, Destilerías Vnicas, Vinazas

Summary

Biomass energetic valorization: application to food industry

Nowadays, the use of food industry biomass as a resource of renewable energy is a very interesting management alternative. Biomass can be converted to energy via thermal, biochemical and mechanical processes. This energy can be used like heat, mechanic o electric energies, and in different aggregation states (solid, liquid or gaseous).

Anaerobic digestion of wine distilleries wastewater (vinasses) is a suitable example of biochemical conversion process of biomass to obtain energy. Vinasses are generated in the obtaining of ethylic alcohol on wine and wine-subproducts distillation process. This alcohol is previously generated in the biological fermentation of sugars from must. Subsequently, the biogas, mainly methane, can be obtained from anaerobic digestion of the residue of alcohol distillation, the vinasses.

This work presents the main operational conditions of different anaerobic technologies used for anaerobic digestion of wine distilleries wastewater (vinasses) in the thermophilic range of temperature (55°C). This study makes the comparison between technologies that used suspended biomass and fixed-film bioreactors (anaerobic filters). In the anaerobic filter technology there is a comparison between different support media and different recirculation rate regimes and its influence in the process.

Keywords: Renewable energies, Biomethanization, Wine distilleries, Vinasses

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Perspectiva general sobre las energías renovables.

En la actualidad la Agencia Mundial de la Energía (WEA) estima que los recursos energéticos existentes a escala mundial en forma de petróleo rondan los $1,43 \times 10^5$ Mtep, de carbón $4,20 \times 10^5$ Mtep y $1,33 \times 10^5$ Mtep en yacimientos de gas natural. Sin embargo, las reservas existentes de las energías renovables se sitúan en las $3,18 \times 10^{14}$ Mtep/año, de las cuales $293,08 \times 10^9$ Mtep/año se corresponde con la biomasa, lo que hace de gran interés su posible aprovechamiento (WEA, 2000). A nivel de la Comunidad Autónoma Andaluza se ha calculado un potencial total de 3.327 ktep/año, proviniendo el 38% de la misma del sector del olivar (Sodean, 2002).

En el ámbito europeo, nacional y autonómico existe una gran dependencia energética de las energías fósiles que ha llevado a desarrollar en los últimos años toda una serie de políticas para impulsar y fomentar el uso de las energías renovables.

En el terreno de las Energías Renovables el mayor porcentaje de generación, marcado por los diferentes planes, a nivel Nacional y Regional, se refiere a la utilización energética de la biomasa. La aplicación energética de la misma se puede realizar por medio de su transformación en electricidad, un aprovechamiento térmico o una utilización en el sector del transporte a partir de la generación de biocombustibles. La gran importancia de estos recursos ha sido puesta de manifiesto con la creación de la *Comisión Interministerial para el aprovechamiento energético de la biomasa* en febrero del año 2004 (ORDEN PRE/472/2004 de 24 de Febrero, BOE N° 50), ya que un 63 por ciento del Plan de Fomento depende de ésta.

A la hora de evaluar su posible influencia en el cambio climático hay que tener en cuenta que el dióxido de carbono emitido al utilizar la biomasa como fuente de energía no sería considerado en referencia al consumo de cuotas de emisión. El CO₂ emitido se asume que ha sido previamente fijado en su generación. Asimismo, la utilización de combustibles de biomasa en lugar de las energías fósiles ha sido marcada por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC) como una de las formas de mitigación de las emisiones de gases con efecto invernadero. El aprovechamiento energético de la biomasa en distintos sectores puede ser la vía de valorización de muchos subproductos industriales, agrícolas y forestales, y un campo de investigación con una gran potencialidad en un futuro.

Nuestro modelo alimentario actual es intensivo en el consumo de la energía, es decir, que se consume mucha energía por cada kilogramo de alimento que nos llevamos a la boca. De hecho, la agricultura y la industria agroalimentaria modernas consumen mucha más energía de la que luego ingerimos en forma de calorías. Una energía, por otra parte, que en su práctica totalidad procede de los combustibles fósiles no renovables: carbón, petróleo o gas natural (Ludevid, 2003).

1.2. Clasificación general de los procesos para el aprovechamiento energético de la biomasa.

La biomasa puede definirse genéricamente como cualquier tipo de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico. Las formas de biomasa en nuestro planeta son muchas y variadas. De esta definición genérica pueden emanar otras definiciones como las de **biomasa energética**, que es aquella materia orgánica de origen vegetal

o animal, incluyendo los materiales procedentes de su transformación como puede ser el caso de los residuos de las industrias del sector agroalimentario.

En función de su fuente de origen la biomasa puede clasificarse en:

- **Biomasa primaria:** producida por la actividad fotosintética de los vegetales, es decir materia orgánica formada por las plantas.
- **Biomasa residual:** incluye la biomasa secundaria (animal), originada en el proceso de alimentación y la producida por la actividad humana. Por ejemplo: *paja, restos de mataderos, estiércol, residuos sólidos urbanos, etc.*
- **Biomasa de cultivos energéticos:** cultivos realizados con la finalidad de producir energía. Por ejemplo: *el cardo, sorgo, etc.*
- **Biomasa fósil:** petróleo, gas natural y carbones.

La biomasa, asimismo, se puede subclasificar por su procedencia en residuos y efluentes industriales, agroganaderos, forestales, urbanos, y cultivos energéticos.

La forma de aprovechamiento va en función del tipo de recurso y, en ocasiones, de los posibles tratamientos previos necesarios. La biomasa está disponible en diversas formas sólida, líquida y gaseosa. El estado de agregación de la biomasa determina sus posibilidades de utilización en distintos sistemas de conversión energética, como motores o plantas de combustión.

El aprovechamiento energético de la biomasa puede realizarse, normalmente, de tres formas genéricas: *producción térmica, eléctrica o en el sector transportes (biocarburantes)*. Para ello se suelen utilizar, genéricamente, dos tipos de procesos: *procesos termoquímicos y procesos biológicos o bioquímicos*. Un proceso a parte es la obtención de biodiesel

a partir de distintas materias primas oleaginosas que se efectúa con distintos pretratamientos a través del proceso de esterificación, generalmente con metanol, generando glicerina como subproducto.

1.2.1. Procesos termoquímicos.

Este tipo de procesos implican la transformación directa de la energía química que contiene la biomasa en energía térmica.

El calor puede generarse a partir de biomasa sólida, líquida o gaseosa. La cantidad de calor generada depende sólo del poder calorífico del combustibles que se utilice, las condiciones básicas requeridas para su combustión completa con bajas emisiones dependen en gran medida de su estado de agregación (Sodean, 2004).

En los procesos termoquímicos la descomposición térmica de la biomasa puede ser realizada en distintas condiciones de oxidación:

- Exceso de oxígeno, lo que daría lugar a un **proceso de combustión**.
- Cierta restricción de oxígeno, obteniéndose un **proceso de gasificación**.
- Ausencia total de oxígeno, dando lugar al **proceso de pirólisis**.

Los residuos agroindustriales pueden tener muchos y muy distintos orígenes. Suelen ser de tamaño reducido (menores de 10 mm) lo que supone una ventaja para su uso en calderas, sobre todo de calefacción en edificios. El grado de humedad varía de forma significativa según el tipo de residuo existiendo un intervalo de variación muy amplio, entre el 10 y el 40 %. Su composición varía mucho según el tipo de residuo, siendo necesario poner especial atención a las emisiones en algunos casos. Su poder calorífico inferior se sitúa en el rango de los 4,0-4,7 kWh/kg (3.500 kcal/kg -4.000 kcal/kg), con una densidad de 200-500 kg/m³ y un contenido de cenizas de un

1-2%, siendo unos combustibles baratos y de gran calidad (IDAE, 2002).

A.- Proceso de combustión.

La combustión de los residuos se produce como consecuencia de la oxidación exotérmica del carbono y el hidrógeno contenido en los mismos.

Cuando se habla de combustión, normalmente, se hace referencia a la combustión de biomasa sólida. La humedad de ésta no ha de sobrepasar el 50-55%, pues en caso contrario el aporte de energía del residuo sería menor que el necesario para evaporar su humedad. La biomasa puede ser utilizada en pequeñas calderas modernas para la generación de calor, o en grandes calderas para la generación de electricidad o una combinación de calor y potencia. La mayoría de la generación eléctrica está basada en el ciclo de Rankine (turbinas de vapor) (Gross, *et al.*, 2003).

La combustión de residuos agroalimentarios tiene dos importantes ventajas. La primera es que proporciona una elevada temperatura de llama: del orden de los 1.000 a 2000 °C, en función de las condiciones de combustión y las pérdidas caloríficas. Una segunda ventaja es la escasa presencia de sulfhídrico en los gases de combustión, los residuos de origen agrícola contienen unos porcentajes de azufre muy pequeños, (0,01-0,06%); generando poca contaminación y el alargamiento de la vida de las instalaciones por su pequeña corrosión (Jiménez, 2005).

B.- Proceso de gasificación.

El proceso de gasificación consiste en la oxidación parcial de la biomasa para obtener monóxido de carbono, hidrógeno, metano, nitrógeno y dióxido de carbono principalmente, en proporciones que dependen de la materia prima considerada y de las condiciones del proceso.

La gasificación de la biomasa convierte la biomasa en un gas combustible con un

potencial calorífico bajo o medio (5-10 MJ/m³).

Se pueden distinguir tres tipos de procesos (Jiménez, 2005):

1) Exotérmicos, que utilizan oxígeno o aire para obtener monóxido de carbono o monóxido de carbono y nitrógeno (gas pobre).

2) Endotérmicos, que utilizan vapor de agua para obtener monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis).

3) Equilibrados o mixtos, que utilizan oxígeno y vapor de agua o aire y vapor de agua para obtener monóxido de carbono e hidrógeno o monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Estos procesos pueden, a su vez, ser simultáneos o sucesivos, dependiendo de si los reactivos (oxígeno, aire y vapor) se introducen al mismo tiempo o uno después del otro.

Las propiedades del combustible, en este caso el residuo de la industria agroalimentaria, tienen una importancia fundamental en la selección de un gasificador, principalmente en lo referente a su composición superficial (pellets, briquetas, astillas, etc) y el grado de humedad. Normalmente, combustibles con un amplio rango de tamaños no son adecuados para la gasificación obteniendo un gas producto limpio. Un ejemplo de utilización de la gasificación en la industria agroalimentaria es la planta de gasificación de gallinazas de Bladel (Países Bajos). El gasificador es una planta de cogeneración de demostración capaz de tratar 900 t/año de gallinaza con una capacidad de generación de entre 40-60kW_e (Sodean, 2004).

C.- Proceso de pirólisis.

El proceso de pirólisis consiste en la degradación térmica de las moléculas complejas de la biomasa en ausencia de oxígeno. Este proceso exige un aporte térmico, que puede provenir de la

combustión de parte la biomasa o de los productos de pirogenación. Los equipos utilizados en la pirólisis son similares a los empleados en la gasificación, pero sin aporte de oxígeno o aire.

1.2.2. Procesos biológicos o bioquímicos

Además de los procesos termoquímicos, utilizables para el aprovechamiento energético de la biomasa, existen dos tipos de procesos bioquímicos que son susceptibles de producir compuestos útiles para generar energía (Demirbas, A., 2001; McKendry, P., 2002; Alonso, J.J., 2004).

En los métodos bioquímicos el producto de interés se genera gracias a la acción de un conjunto de microorganismos (aerobios o anaerobios) que utilizan la biomasa para obtener energía y realizar sus funciones vitales.

Los dos procesos más importantes son los siguientes:

- **Fermentación alcohólica:** los hidratos de carbono contenidos en la materia de partida son transformados por la acción de los microorganismos en etanol.

Las materias primas utilizables suelen ser aquellas que presentan altos contenidos en azúcares (remolacha, caña de azúcar, etc.) o almidón (cereales, etc.). También últimamente ha cobrado gran interés la utilización de biomasa lignocelulósica (biomasa forestal, etc.) para producir etanol. En estos últimos casos es necesario realizar una etapa previa a la fermentación para provocar la hidrólisis ácida o enzimática, de forma que los carbohidratos se transformen en monosacáridos.

- **Digestión anaerobia:** la materia orgánica contenida en el residuo se utiliza, en ausencia de oxígeno disuelto, por varios grupos de microorganismos, capaces de actuar de forma secuenciada, transformándola en un residuo final estabilizado y obteniéndose biogás. El biogás es una mezcla de diferentes gases,

siendo los componentes mayoritarios el dióxido de carbono y el metano. En procesos estables el metano supone entre el 50 y el 70% del total del biogás y la mayor parte del resto es dióxido de carbono. La digestión anaerobia se ha aplicado de forma generalizada para el tratamiento de residuos de alta carga orgánica: fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU), lodos de depuradora y aguas residuales de industrias del sector agroalimentario.

1.2.2. A. Producción de etanol a partir de biomasa

La producción mundial de etanol por vía biológica procede mayoritariamente de cultivos de producción de azúcar (aproximadamente el 60%) y está concentrada principalmente en Norteamérica y Brasil (Demirbas, M.F. y Balat, M., 2006). En 2003 la producción brasileña de etanol fue de 9,9 millones de toneladas lo que supone, aproximadamente, 20 veces la producción europea, que ascendió a 450.000 toneladas, siendo España el principal productor europeo con 180.000 toneladas. Toda la gasolina vendida en Brasil contiene sobre un 25% de etanol. En USA se utiliza etanol procedente de maíz para mezclarlo con la gasolina desde 1980. En Europa la utilización del etanol para mezclarlo con gasolina está aumentando pero principalmente se utiliza para producir ETBE, que puede mezclarse con el petróleo hasta un 15%. En Francia, por ejemplo, el 75% del etanol producido procede de fermentación de disoluciones azucaradas obtenidas a partir de cultivos de remolacha azucarera, mientras que el restante 25% procede de cereales.

La utilización de biomasa lignocelulósica es una alternativa prometedora pero requiere una etapa inicial de hidrólisis de la celulosa para producir azúcares reductores y la posterior fermentación de los azúcares a etanol. El paso hidrolítico es catalizado por enzimas celulasas, mientras que la

fermentación se produce mediante levaduras o bacterias. No obstante, en general, la biomasa lignocelulósica suele someterse previamente a algún tipo de pretratamiento con el objetivo de eliminar la lignina y hemicelulosa e incrementar la porosidad del material (Sun, Y.; Cheng, J., 2002)

Los pretratamientos pueden ser físicos, físico-químicos, químicos y biológicos y sus objetivos y requisitos fundamentales son los siguientes:

- mejorar la formación de azúcares o la capacidad para formar azúcares posteriormente en la etapa de hidrólisis enzimática
- evitar la degradación o pérdida de carbohidratos
- evitar la formación de subproductos inhibidores de los procesos posteriores de hidrólisis y fermentación
- ser económicamente viable.

1.2.2. B. Producción de metano por digestión anaerobia (DA)

Como puede verse en la Figura 1, la degradación anaerobia es un proceso complejo en el que intervienen diferentes grupos microbianos, de manera coordinada y secuencial, para transformar la materia orgánica presente en el residuo hasta los productos finales del proceso: biogás (formado mayoritariamente por metano y dióxido de carbono) y un residuo estabilizado que posee buenas características para su utilización como mejorador del suelo (bien directamente o bien tras un proceso posterior de compostaje aerobio).

Tradicionalmente la degradación anaerobia ha sido considerada como un proceso en dos etapas, aceptando la existencia de dos grandes grupos bacterianos: bacterias formadoras de ácidos o acidogénicas y bacterias formadoras de metano o metanogénicas (McCarty, 1981). Sin

embargo, una descripción más detallada del proceso permite considerar hasta cuatro etapas sucesivas (Breure, 1986).

A.- **Hidrólisis y/o licuefacción** de polímeros orgánicos hasta subunidades pequeñas que pueden ser fácilmente transportadas hasta el interior celular. Así, las proteínas son degradadas a aminoácidos, los polisacáridos a monómeros de azúcares y las grasas o aceites a polioles y ácidos grasos de cadena larga. En general, la hidrólisis tiene lugar gracias a la acción de exoenzimas excretadas por las bacterias acidogénicas.

B.- **Fermentación acidogénica o acidogénesis**, que implica la fermentación de las pequeñas subunidades producidas en la hidrólisis a través de una serie de reacciones sucesivas, generándose gran variedad de compuestos orgánicos simples. Los productos finales de esta etapa son, principalmente, ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono e hidrógeno, así como pequeñas cantidades de ácido láctico y etanol. Estos procesos constituyen la base energética de las poblaciones no metanogénicas.

C.- **Acetogénesis**, en la que los componentes más reducidos de la fermentación acidogénica son oxidados, bajo condiciones anaerobias, a ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno, que sirven de sustrato a las bacterias metanogénicas. Esta conversión es sólo posible si la presión parcial de hidrógeno se mantiene en valores bajos. Los microorganismos que desarrollan esta oxidación son bacterias sintróficas denominadas "acetógenas" u "organismos protón-reductores obligados" (McCarty, 1981).

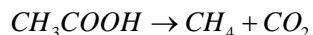
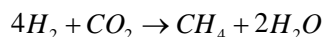
D.- **Fermentación metanogénica** o etapa final en el tratamiento anaerobio, que implica dos tipos de reacciones: aquellas en las que el dióxido de carbono e hidrógeno se combinan para producir metano y agua, y las que convierten el acetato en metano y

dióxido de carbono. Los microorganismos responsables de la primera etapa suelen denominarse “utilizadores de hidrógeno”, mientras que los responsables de la segunda transformación se denominan “acetoclásticos”.

Para el correcto funcionamiento del proceso de degradación anaerobia es necesario, por tanto, que las velocidades de transformación metabólica de los diferentes grupos microbianos estén equilibradas ya que los productos finales de una etapa son consumidos en la siguiente, dando lugar a una relación simbiótica que estabiliza el proceso. Sin embargo, la tolerancia de los diferentes grupos implicados a las modificaciones en las variables de estado del sistema son muy diferentes, encontrándose que las *archaeas*

metanogénicas son mucho más sensibles (además de presentar velocidades específicas de crecimiento inferiores) frente a cualquier modificación del medio. Por todo ello, cuando se producen distorsiones en el sistema (aumentos de la carga orgánica alimentada, acidificación del medio, modificaciones de la temperatura, acumulación de sustancias tóxicas, etc.) sobreviene una acumulación de productos intermedios (en general ácidos grasos de cadena corta e hidrógeno) que provocan una mayor acidificación del medio y, en consecuencia, se establece un “círculo vicioso” que conduce a la paralización del proceso global.

Las principales reacciones involucradas en la producción de metano son las siguientes (Metcalf y Eddie, 1995):



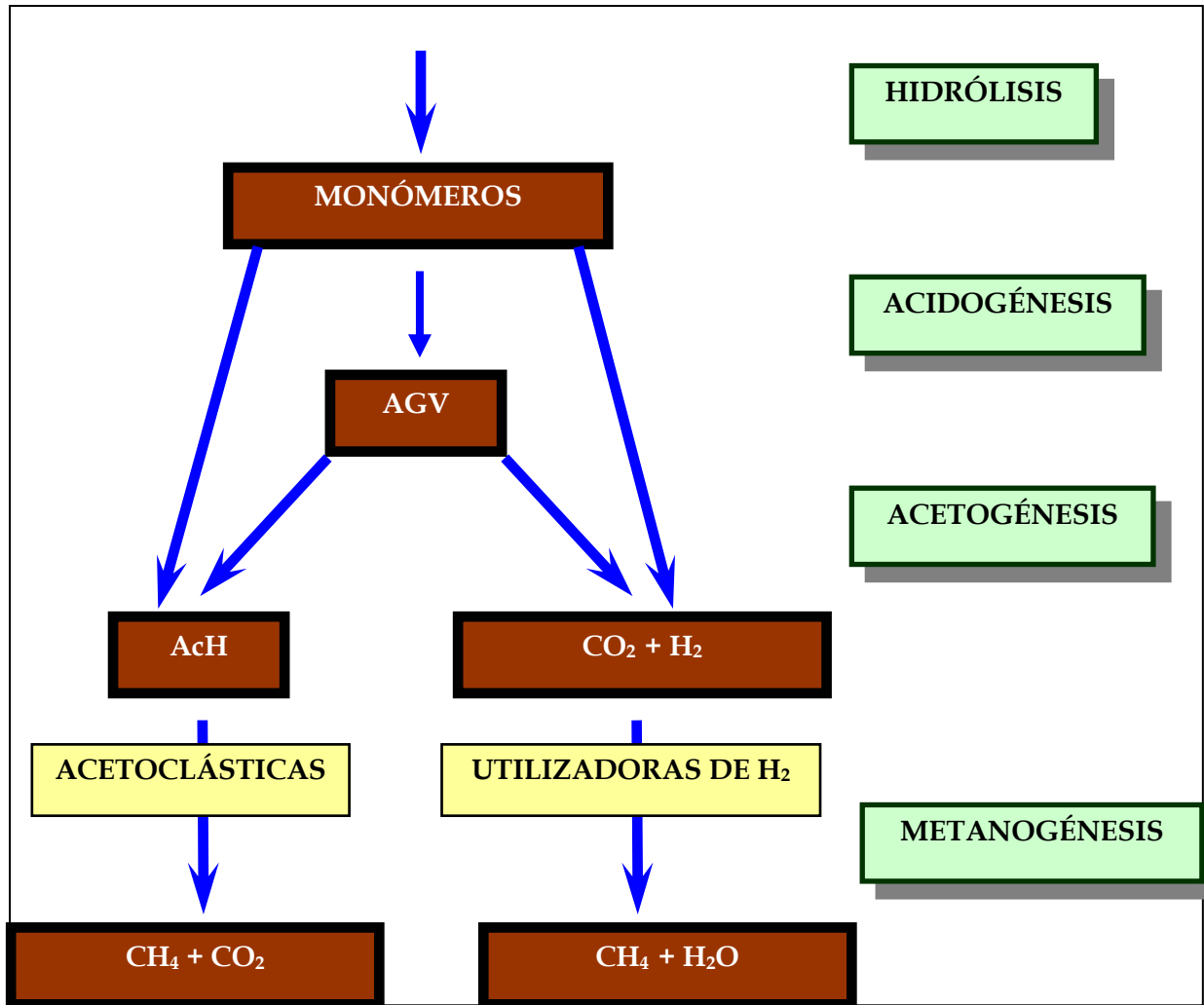


Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia

1.3. CASO PRÁCTICO DE APLICACIÓN: TRATAMIENTO DEPURATIVO DE VINAZAS DE VINO: COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS ANAEROBIAS TERMOFÍLICAS.

Un gran número de industrias del sector industrial español generan vertidos con una elevada carga orgánica. De entre estas industrias, las del sector agroalimentario y, concretamente, las destilerías de alcohol vínico generan un elevado volumen de vertidos con estas características, lo que les confiere un altísimo poder contaminante. Hay que tener en cuenta que la producción de este tipo de alcohol genera una cantidad de residuos, denominados vinazas,

equivalente a ocho veces el volumen de alcohol destilado y que, además, poseen una alta carga orgánica. Las vinazas se suelen clasificar en función de la naturaleza de la materia prima destilada (vinos, orujos fermentados y lías o heces caldosas) y del sistema de destilación utilizado en cada caso (Sales et al, 1982; Valcárcel, 1985). Las vinazas de vinos poseen una elevada carga orgánica (DQO del orden de 20 g/L) y un carácter ácido (3,4 unidades de pH aproximadamente), conteniendo todos los macro y micronutrientes necesarios para poder ser degradadas biológicamente. Las vinazas de lías y piquetas poseen mayor carga orgánica y altos contenidos en sólidos

en suspensión, pero tras un simple pretratamiento físico (centrifugación, filtración, etc.) se obtiene un efluente de características muy similares a las vinazas de vino y que, por tanto, es susceptible de ser tratado empleando las mismas técnicas (Valcárcel, 1985).

Los procesos de tratamiento habitualmente aplicados a estos efluentes suelen ser de carácter físico-químico, tales como la ósmosis inversa (Pan Veira, 1991; Jordan, 1983), coagulación (Beltrán, 1980, Valcárcel, 1985), filtración (Pierre et al., 1978) y, fundamentalmente, debido a su contenido en material orgánico biodegradable, procesos de índole microbiológica, tanto de carácter aerobio como anaerobio (Fiestas, 1981; Romero, 1985; Ramírez, 1989; Nebot, 1992; Paris, 1992; Pérez, 1995; García-Morales, 1997).

1.3.1. Tecnologías anaerobias para el tratamiento de vinazas

Debido a su carácter orgánico, las vinazas de vino son susceptibles de ser tratadas tanto con microorganismos aerobios como anaerobios. Entre ambos tipos de tratamientos es la degradación anaerobia la que presenta unos mejores resultados, debido a que, además de conseguirse rendimientos en la eliminación de la carga orgánica del vertido superiores al 90%, las instalaciones de tratamiento tienen un bajo coste de funcionamiento. Las plantas de tratamiento anaerobio, además, producen un excedente energético global del proceso debido a la generación de un biogás con un elevado contenido en metano que puede ser utilizado en la propia destilería.

En cuanto a las tecnologías anaerobias utilizables para desarrollar el proceso de DA de vinazas de vino, a continuación se presenta un breve resumen de las mismas, en función de los principales criterios de clasificación.

a) Temperatura de operación: existen tres rangos en los que pueden desarrollarse los microorganismos (criofílico, mesofílico y termofílico) pero, a efectos prácticos, sólo los dos rangos que se indican presentan especial interés:

- Rango mesofílico. Los microorganismos mesófilos actúan en el rango de temperaturas comprendido entre 15 y 45 °C y presentan una actividad óptima a 35 °C
- Rango termofílico. Los microorganismos termófilos pueden actuar en el rango de 45 a 65°C, presentando un óptimo a 55°C.

Las principales ventajas e inconvenientes del proceso anaerobio termofílico, cuando se compara con su homólogo mesofílico, son las siguientes:

- La velocidad de degradación es sensiblemente superior en rango termofílico (Tabla 1).
 - La eficacia respecto de la destrucción de patógenos es muy superior en el tratamiento termofílico, lo cual es de especial importancia cuando se pretende dar una utilidad ulterior al residuo del tratamiento anaerobio. Se ha demostrado que la eliminación de patógenos se debe a la combinación de la temperatura termofílica y el ambiente anaerobio (Lund et al. 1996).
 - El aumento de temperatura reduce la viscosidad de los líquidos, favoreciendo de este modo el grado de mezcla y la sedimentabilidad de las partículas formadas
 - La digestión anaerobia a altas temperaturas es mucho más sensible a cambios ambientales como pH, temperatura, etc. y se potencia el efecto tóxico de algunos compuestos como el amoníaco.
 - El aumento de temperatura de operación supone mayores requerimientos energéticos.
- No obstante, la cantidad de biogás producida permite obtener más energía de la necesaria

para el calentamiento de los reactores termofílicos. (Zábranská *et al.*, 2000).

- Incremento del nivel de ácidos grasos volátiles en el efluente. Sin embargo, ciertos estudios (van Lier *et al.*, 1993) demuestran que la eficacia de conversión en los procesos termofílicos está determinada por la configuración del reactor, la estrategia de arranque y la estrategia de operación.

Para el caso de las vinazas de vino ha de tenerse en cuenta que las vinazas se descargan de la torre de destilación a temperaturas del orden de 90°C, lo que minimiza los costes de calentamiento del sistema y hace especialmente interesante la operación en rango termofílico.

b) Número de fases. Según este criterio pueden diferenciarse dos categorías:

- Digestión monoetapa. El proceso se desarrolla en un único digestor en el que coexisten todos los microorganismos

involucrados en el proceso. Las condiciones de trabajo en el reactor deben permitir el desarrollo de los diferentes grupos microbianos.

- Digestión en fases separadas. Se disponen dos reactores secuenciales, desarrollándose en el primero de ellos las etapas hidrolítica y acidogénica y en el segundo reactor las etapas acetogénica y metanogénica acetoclástica. En el primer reactor se genera algo de metano como consecuencia de la actividad de los microorganismos metanogénicos utilizadores de hidrógeno. La separación de fases conduce a un proceso más estable ya que en cada reactor pueden imponerse las condiciones idóneas de funcionamiento de los grupos bacterianos involucrados, evitándose problemas tales como la acidificación de los reactores.

Tabla 1. Velocidades medias de crecimiento de micro-organismos implicados en la formación de acetato y en la metanogénesis a 30-35 °C y 55 °C.

Reacción	Velocidad de crecimiento $\mu_{\text{máx}}(\text{h}^{-1})$	
	30-35°C	55°C
H ₂ / CO ₂ → Metano	0,190	0,330
Acetato → Metano	(<i>M. sarc.</i>)	0,023
	(<i>M. thrix</i>)	0,010
Propionato → Acetato	0,008	0,030
Butirato → Acetato	0,008	0,030

La separación de fases consigue un mayor grado de estabilización del sistema con respecto al proceso convencional monoetapa pero, sin embargo, produce un importante aumento de los costes de inmovilizado debido a la operación con dos reactores secuenciales.

c) Tipo de crecimiento de los microorganismos: Dependiendo de la forma en la que crecen los microorganismos en el interior del sistema, pueden diferenciarse los siguientes tipos de procesos anaerobios:

- Cultivo en suspensión. Son los procesos en los que los microorganismos responsables de la conversión de la materia orgánica del residuo se mantienen en suspensión dentro del líquido. Dentro de esta categoría puede distinguirse, a su vez, en función de la carga de sólidos admisible, entre la digestión anaerobia convencional o de baja carga, en la que los reactores no disponen de sistemas de agitación ni calentamiento, y sistemas de alta carga, en los que el reactor se agita y calienta y, por tanto, las cargas admisibles son muy superiores. Hoy en día, la mayor parte de las unidades de digestión anaerobia corresponde a sistemas de alta carga.

- Cultivo fijo o adherido. Son los procesos en los que los microorganismos responsables de la conversión de la materia orgánica están fijados a un medio inerte, tal como piedras, escorias, materiales cerámicos o plásticos diseñados especialmente para cumplir con esta función. En estos procesos, el fluido pasa a través de este medio inerte, ya sea en flujo descendente o ascendente. El exceso de lodo es extraído fuera del reactor. Entre este tipo de sistemas pueden citarse las tecnologías de filtro anaerobio FA, en el que el relleno actúa como un lecho fijo, y la tecnología de lecho fluidizado LF (Iza,

1991; Pérez *et al.*, 1997, García-Morales, 1997).

Entre los sistemas de crecimiento en suspensión la tecnología más utilizada, hoy en día, para el tratamiento anaerobio de residuos industriales es la denominada UASB (upflow anaerobic sludge blanket) en la que se fomenta que los microorganismos se unan formando grandes flóculos que permanecen en el interior del sistema debido a la existencia de un separador sólido-líquido-gas. Los reactores convencionales de crecimiento en suspensión de alta carga, tipo tanque agitado, siguen utilizándose habitualmente en el tratamiento de lodos de EDAR, debido a las altas concentraciones de sólidos presentes en la alimentación.

Los sistemas de crecimiento adherido o en película presentan la gran ventaja (al igual que los UASB) de desacoplar el tiempo hidráulico de retención (THR) y el tiempo de retención de sólidos o microorganismos (TRS) de forma que pueden utilizarse altos caudales de alimentación (bajos THR) manteniendo elevados TRS, con lo que no se produce el lavado de la población microbiana. No obstante, este tipo de tecnología sólo es utilizable para el tratamiento de aguas residuales con un bajo contenido en sólidos, como es el caso de las vinazas de vino y otros vertidos de industrias agroalimentarias, ya que un elevado contenido en sólidos en el agua residual colapsaría el relleno. Dentro de las tecnologías de crecimiento adherido, los sistemas tipo *filtro anaerobio* se han utilizado frecuentemente para el tratamiento de vertidos de destilerías vínicas (Nebot, 1992, Nebot *et al.*, 1995, Pérez, 1995), obteniéndose muy buenos resultados.

El presente trabajo aborda un estudio comparativo de los diferentes procesos de tratamiento mediante digestión anaerobia

de vinazas de destilerías vónicas en rango termofílico de temperatura (55°C). La comparación se establece entre procesos con biomasa en suspensión y sistemas con biomasa adherida tipo filtro anaerobio y, en este último caso, utilizando diferentes tipos de materiales soportes y condiciones de operación (velocidad de carga orgánica y porcentaje de recirculación del sistema (R')).

2. MATERIAL Y MÉTODOS

La descripción de los diferentes reactores, los medios soportes empleados, las características de la alimentación y técnicas analíticas utilizadas en los estudios abordados en el presente trabajo se detallan a continuación:

Reactores de tanque agitado. Éstos han sido utilizados tanto en los ensayos en una sola fase como en fases separadas y presentan una configuración mostrada en la Figura 2. Se trata de un tanque cilíndrico vertical de vidrio (25 cm de longitud) con un volumen total de 2,0 L y un volumen útil de 1,8 L. La temperatura del reactor se mantiene mediante una cinta calefactora que lo recubre, aislada del exterior por un encamisado de lana de vidrio, conectada con un termopar insertado en el reactor, y con un equipo de control que permite mantener la temperatura de trabajo ($55 \pm 1^{\circ}\text{C}$). El biogás generado es recogido en un gasómetro. La homogeneización del sistema se consigue mediante un agitador magnético.

Reactores de lecho fijo. La configuración de los reactores utilizados, tanto en los ensayos con FLOCOR como en aquellos con SIRANTM, es similar a la presentada en

la Figura 3.

El equipo dispone de un tanque cilíndrico vertical (25 cm de longitud y 10 cm de diámetro interno) con un volumen total de 2,4 L y un volumen útil de 2,0 L. La temperatura del reactor se mantiene a $55 \pm 1^{\circ}\text{C}$ mediante recirculación por un encamisado de agua caliente, y el biogás generado se recoge en un gasómetro. La homogeneización y la mezcla del sistema se consiguen por recirculación del efluente en sentido ascendente dentro del reactor.

Material soporte

Las características del material soporte al que se adhieren los microorganismos condicionan, decisivamente, algunos aspectos de la operación con reactores avanzados. En los estudios desarrollados se han utilizado dos tipos de material soporte atendiendo a sus características superficiales:

- Soporte no poroso de plástico corrugado en forma de anillos (FLOCOR).
- Soporte poroso comercial de vidrio sinterizado en forma de perlas (SIRANTM).

Las principales características de ambos soportes se presentan en la Tabla 2. El FLOCOR se presenta en forma de cilindros huecos de $1,6 \times 1,6$ cm, que se distribuyen al azar en el interior del reactor, con una elevada porosidad (superior al 94%) y una superficie específica de $450 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El SIRANTM está constituido por perlas, aproximadamente esféricas, que poseen una estructura porosa (constituida por macro y microporos) que le confiere una elevadísima superficie específica ($87.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) y una baja densidad.

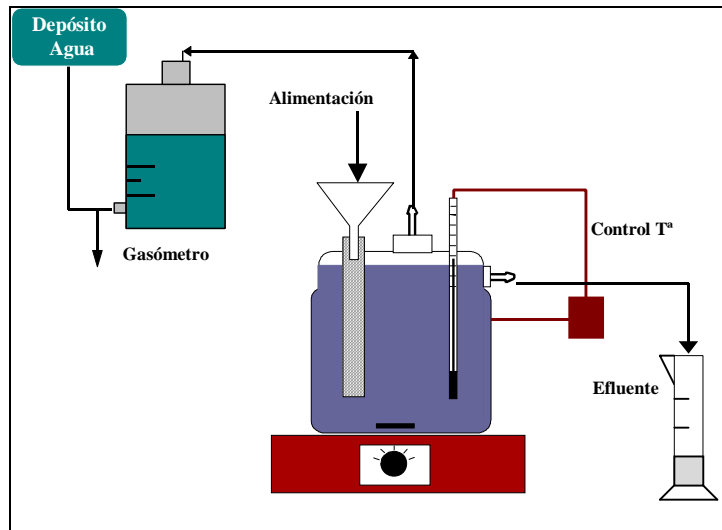


Figura 2. Esquema del reactor de tanque agitado

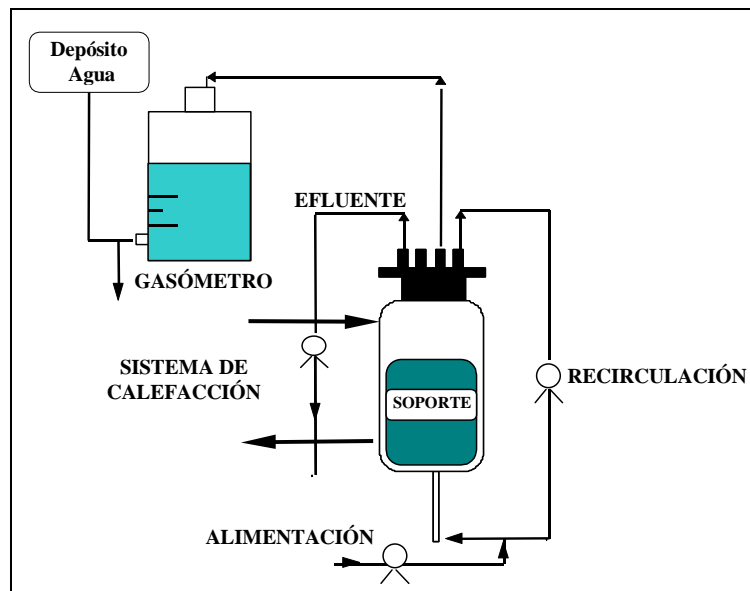


Figura 3. Esquema del reactor de lecho fijo.

Tabla 2. Características comparativas de los soportes utilizados en los reactores avanzados.

CARACTERÍSTICAS	FLOCOR	SIRAN™
Densidad real (g/L)	1.161,4	1.832,0
Densidad aparente (g/L)	73,0	499,3
Porosidad (%)	93,71	55-60
Sup. específica, m ² /m ³	450	87.000
Altura (cm)	1,6	-
Diámetro (cm)	1,6	0,15

Alimentación

Las vinazas de vino utilizadas provienen de destilerías de vino ubicadas de Tomelloso (Ciudad Real), y sus características principales eran un pH ácido de 3,4; una DQO de 30 gO₂/L; una DBO₅ de 21 gO₂/L y un contenido en sólidos en suspensión de 0,14 g/L. Un exhaustivo estudio de las características y propiedades generales de las vinazas se encuentra detallado en trabajos previos de los autores (Sales *et al*, 1982). Las vinazas fueron transportadas y mantenidas a 4 °C antes de su utilización como alimentación en los reactores experimentales y fueron diluidas, cuando era necesario, hasta los valores requeridos en los distintos ensayos realizados.

Técnicas analíticas

En el seguimiento de los diferentes reactores se cuantificaron de los siguientes parámetros: Demanda Química de Oxígeno (DQO), pH, Sólidos Totales y Volátiles en Suspensión (STS y SVS), volumen de biogás generado y composición del mismo (CH₄ y CO₂). Las técnicas utilizadas corresponden a las descritas en los “Métodos Estandarizados”.

La biomasa adherida al soporte plástico, FLOCOR, se evaluó en forma de Sólidos Volátiles adheridos al soporte efectuando la cuantificación, previa división del volumen del reactor en cuatro fracciones, y extrayendo 20 unidades representativas de cada fracción. La biomasa adherida se separó del soporte por aplicación de una corriente de agua a presión (y a una temperatura de 55°C), hasta un volumen total de 250 mL. A estas disoluciones acuosas, que contenían la biomasa separada del relleno, se les determinó el contenido en sólidos volátiles y totales en suspensión, según los métodos estandarizados (Pérez y col., 1997). La biomasa adherida al soporte de vidrio sinterizado, SIRANTM se evaluó en forma de sólidos volátiles adheridos al mismo mediante calcinación del soporte

colonizado a 550 °C, previa deshidratación del mismo a 110 °C durante 24 h, según método descrito por Shieh y colaboradores (1981).

El volumen de biogás se midió mediante un gasómetro por desplazamiento de agua acidulada y su composición fue analizada mediante cromatografía gaseosa, con detector de conductividad térmica, utilizando un cromatógrafo de gases KONIK 2000 serie C, con programa de temperaturas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de la comparación de las distintas tecnologías se agrupan según se comparen tecnologías con biomasa en suspensión o sistemas con retención de la biomasa.

3.1. Tecnologías con biomasa en suspensión

Los equipos utilizados son reactores de laboratorio de tipo tanque agitado, sin recirculación de sólidos y sin sistema de retención de la biomasa, según se muestra en la Figura 1. La Tabla 3 recoge los principales resultados experimentales registrados para este tipo de tecnologías tanto en rango mesofílico (óptimo a 35°C) como termofílico (óptimo a 55°C). Los resultados muestran que, para una misma carga orgánica, los sistemas termofílicos pueden operar a un Tiempo Hidráulico de Retención (THR) de 4 días debido a la mayor velocidad específica de crecimiento de los microorganismos termofílicos. En las condiciones de experimentación, la velocidad específica máxima de crecimiento de los microorganismos termofílicos es próxima a 0,6 días⁻¹ (Romero *et al.*, 1990), mientras que para los microorganismos mesofílicos el valor resultante es de 0,35 días⁻¹ (Valcárcel, 1985) lo que implicaría tiempos de lavado de los microorganismos de 1,7 y 2,9 días, respectivamente.

Los estudios realizados de digestión anaerobia de vinazas de vino en fases separadas demuestran que esta tecnología no consigue una disminución importante del volumen de planta necesario para la depuración de un caudal de vertido dado, aunque representa una considerable estabilización del sistema con respecto al convencional en una sola fase. Las condiciones óptimas de funcionamiento se sitúan, para cada reactor (reactores de tanque agitado, operando en rango termofílico y sin sistema de recirculación de sólidos), en torno a un THR de 2 días, lo que no supone ninguna disminución respecto del sistema monoetapa. No obstante, cabe destacar que el reactor que opera en condiciones acidogénicas (primer reactor de la serie) puede soportar tiempos hidráulicos de retención próximos a 1 día (Ramírez, 1989).

3.2. Tecnologías con retención de la

biomasa

Los estudios realizados mediante la utilización de sistemas de tipo *filtro anaerobio* se han desarrollado en reactores monoetapa, con una configuración similar a la recogida en la Figura 2. Los resultados obtenidos para los filtros anaerobios con ambos tipos de soporte, FLOCOR y SIRANTM, se muestran también en la Tabla 3.

El trabajo con reactores de tipo filtro anaerobio, utilizando FLOCOR como material soporte, en régimen de alimentación semicontinuo (una dosis diaria), permite alcanzar una operación estable con tiempos de retención del orden de 1,5 días (Tabla 3). Los resultados obtenidos muestran que el sistema alcanza porcentajes de eliminación de la materia orgánica superiores al 75% para toda la gama de THR utilizados (desde 10 hasta 1,5 días).

Tabla 3. Resultados experimentales para el tratamiento anaerobio de vinazas vino utilizando diferentes tecnologías y condiciones de operación.

TIPO DE TECNOLOGÍA	T ¹	Operación ²	THR _{opt}	Referencia
TANQUE AGITADO (Monoetapa) ³	M	SC	8	Valcárcel, 1985
TANQUE AGITADO (Monoetapa)	M	SC	6	Valcárcel, 1985
TANQUE AGITADO (Monoetapa)	T	SC	4	Romero, 1985
TANQUE AGITADO (Fases separadas)	T	SC	2 (RM) ⁴ 1-2 (RA)	Ramírez, 1989
LECHO FIJO (FLOCOR)	T	SC	1,5	Nebot, 1992
LECHO FIJO (FLOCOR)	T	C	1	Nebot, 1992
LECHO FIJO (SIRAN TM)	T	C	0,7	Pérez, 1995

¹ Rango de temperatura. M: mesofílico (35°C) y T: Termofílico (55°C).

² Procedimiento de alimentación en semicontinuo (SC) o en continuo (C).

³ Proceso aerobio.

⁴ Tipo de reactor. RM: reactor metanogénico; RA: reactor acidogénico

Si se opera en régimen continuo de alimentación, se produce una estabilización del sistema y puede llegar a THR inferiores a 1 día (Nebot, 1992; Pérez, 1995). No obstante, para este rango inferior de operación se produce una disminución gradual de la eficacia depurativa que se sitúa en las proximidades del 50% para THR situados en el rango 0,8 – 0,9 días y velocidades de carga orgánica próximas a 20 gDQ/L/d (Pérez, 1995)

La utilización de un soporte de mayor superficie específica y con una estructura

microporosa, el SIRANTM, posibilita alcanzar elevadas eficacias operando en tiempos de retención inferiores a 1 día. Así, se realizaron diferentes estudios utilizando este soporte en condiciones de lecho fijo y analizando el efecto de la velocidad de carga orgánica, VCO (Pérez, 1995 y García-Morales, 1997) y el grado de mezcla en el reactor, modificando la tasa de recirculación (García-Morales, 1997). Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 4 y 5, respectivamente.

Tabla 4. Evolución del rendimiento depurativo y de producción de metano del reactor de lecho fijo (SIRANTM), con la velocidad de carga orgánica (Pérez, 1995).

THR* d	VCO gDQO/L/d	%DQO _c	VCH ₄ L/L/d
1,20	12,52	83,56	2,59
0,75	19,91	78,82	3,63
0,65	22,99	74,70	4,35

* Referidas a volumen de lecho, 208,4 mL

Tabla 5. Evolución del rendimiento depurativo y de producción de metano del reactor de lecho fijo para distintas velocidades de carga orgánica y grado de mezcla (García-Morales, 1997).

VCO gDQO/L/d	THR* días	R' días ⁻¹	%DQO _c	VCH ₄ L/L/d
		298	89,6	2,30
15,63	0,99	616	91,2	3,32
		993	84,8	3,57
		298		4,07
23,18	0,70	616	84,1	5,04
		993		5,72

* Referidas a volumen de lecho, 650 mL

En estos últimos estudios la razón de recirculación (R') se define como:

$$R' = \frac{\text{Caudal de recirculación}}{\text{Volumen de reactor activo}} = \frac{V_r \cdot S}{L \cdot S} = \frac{V_r}{L}$$

donde V_r es la velocidad lineal del fluido debida a la recirculación; S es la sección del reactor y L su longitud.

Este parámetro tiene unidades de días^{-1} y representa el número de veces diarias que se recircula un volumen equivalente al volumen del reactor activo. En consecuencia, está relacionado con la velocidad lineal del fluido a través del sistema y, por tanto, con el esfuerzo cortante o rozamiento que éste provoca sobre la biopelícula bacteriana.

Los resultados muestran que la utilización del soporte poroso permite operar con velocidades de carga orgánica mayores que con el soporte tipo plástico corrugado. Así, para una VCO de 23 gDQO/L/d se obtienen eficacias depurativas del orden de un 75% de eliminación de materia orgánica, mientras que con FLOCOR la eficacia era menor del 50% para VCO del orden de 20 gDQO/L/d.

Para el ensayo realizado con VCO de 15,63 gDQO/L/d se observa que un aumento de la razón de recirculación provoca, en primera instancia, un aumento del rendimiento depurativo pero, si sigue aumentándose la tasa de recirculación se produce una disminución de la eficacia (Tabla 5 y Figura 4). Este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que un aumento de la turbulencia provoca una disminución de las limitaciones difusionales que se producen en sistemas de crecimiento en película, pero cuando la velocidad del fluido aumenta y el rozamiento con la biopelícula es suficiente para provocar el desprendimiento de la

misma, se observa la disminución del rendimiento depurativo.

En el ensayo realizado con una VCO de 23,18 gDQO/L/d no se observa, sin embargo, ningún efecto neto de la razón de recirculación sobre la eficacia depurativa. Este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que este ensayo se realiza de forma secuencial al anterior en el que se produjo el fuerte desprendimiento de la biomasa adherida en las capas más externas, por lo que cabe esperar que el crecimiento de la biomasa se produzca ahora en las zonas del soporte más resguardadas del rozamiento del fluido. Por ello, en este caso, se observa un mayor grado de estabilidad del proceso con una eficacia depurativa prácticamente constante. En cuanto al rendimiento de producción de metano, que refleja la actividad metanogénica de la microbiota adherida a la biopelícula, si se comparan los resultados obtenidos para valores similares de la VCO (en el entorno de 19-20 gDQO/L/d), operando con SIRAN™ y con FLOCOR, se observa que son muy similares: 3,63 y 3,55 $\text{LCH}_4/\text{Ldigestor/d}$, respectivamente. Finalmente, la recirculación del sistema ejerce una influencia positiva sobre el mismo, tal como se puede observar en la Tabla 5 y en la Figura 5. Esta tendencia se relaciona con un incremento del grado de mezcla en el interior del reactor que favorece el contacto entre los microorganismos y el sustrato, aumentando, por tanto, el rendimiento.

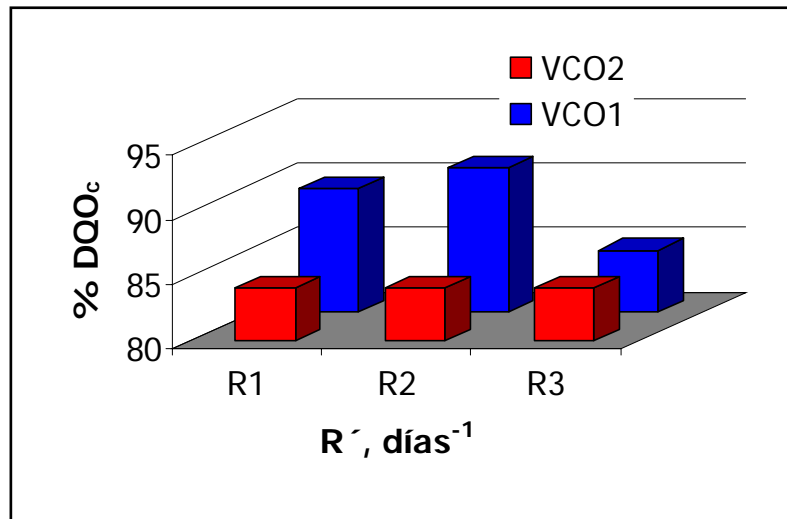


Figura 4. Evolución del rendimiento depurativo con la razón de recirculación R' para dos velocidades de carga orgánica ($VCO1= 15,63$ y $VCO2= 23,18$ gDQO/L/d).

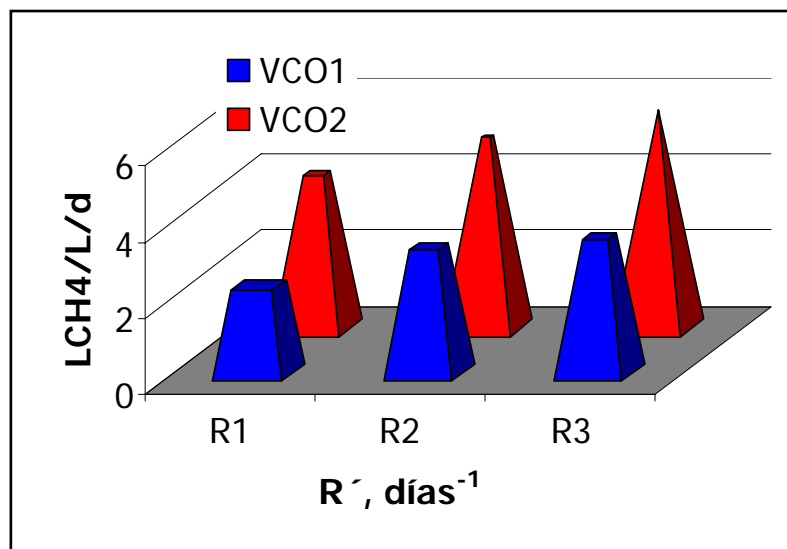


Figura 5. Evolución de la producción de metano con la razón de recirculación R' para dos velocidades de carga orgánica ($VCO1= 15,63$ y $VCO2= 23,18$ gDQO/L/d).

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos indican que los sistemas con biomasa inmovilizada (filtros anaerobios) pueden depurar elevadas velocidades de carga orgánica de vinazas de vino, manteniendo eficacias depurativas superiores que aquellas resultantes en sistemas de biomasa en suspensión (tanque agitado), cuando las condiciones de THR impuestas son similares.

Por otro lado, la tecnología de lecho fijo con soporte plástico no poroso tipo FLOCOR es adecuada para el tratamiento de vertidos fácilmente biodegradables o bien cuando no se requieren unos altos porcentajes de depuración. Las características físico-químicas que presenta el FLOCOR lo hacen muy adecuado para la operación en lecho fijo dado que la elevada porosidad del lecho evita los posibles fenómenos de colmatación asociados a esta tecnología.

La tecnología de lecho fijo con soporte poroso comercial, SIRAN™, permite alcanzar, para velocidades de carga orgánica similares, rendimientos depurativos superiores, debido a la mayor cantidad de biomasa presente en el sistema como consecuencia de la elevada área superficial de este soporte. Un aumento en la razón de recirculación del sistema (R') supone un incremento en el rendimiento depurativo y en la producción de biogás debido a un aumento del contacto entre fases y de la actividad de la biomasa adherida al sistema.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al MEC (Proyecto CTM2004-01655 cofinanciado con fondos FEDER) y a la Junta de Andalucía (Proyecto TEP-185) el soporte económico para la realización de este trabajo

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, J.J. 2004. Las posibilidades energéticas de la biomasa en la Comunidad Autónoma de Madrid. *Observatorio Medioambiental*, 7, 195-220
- Beltrán, V.M. 1980. Depuración de aguas residuales por coagulación. *Ingeniería Química*. Junio. 41-49.
- Breure, A.M. 1986. Hidrolysis and acidogénica fermentation of protein and carbohydrates in anaerobic wastewater treatment. *Off. Setduikkerij. Kanters B.V.*; Alblasterdam.
- Demirbas, Ayhan 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.
- Demirbas, M.F.; Balat, M. 2006. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective, *Energy Conversion and Management*, 47, 2371-2381.
- Fiestas, J.A.; Len, R.; Garcia, A.J.; Fernandez, J.R.; Sainz, A. 1981. Aplicación de los procesos anaerobios en la depuración de las aguas residuales industriales de alta carga orgánica. *Ingeniería Química*. Junio. 85-89.
- García-Morales J.L. 1997. Dinámica de colonización de la biopelícula bacteriana en reactores anaerobios termofílicos. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- Gross, R.; Leach, M.; Bauen, A. 2003. Progress in renewable energy. *Environment International*. 29:105-122.
- IDAE, 2002. Calefacción en grandes edificios con biomasa. Aspectos técnicos básicos. En http://www.bioheat.info/pdf/brochure_es_calef.pdf (15 Mayo, 2007)
- Iza, J. 1991. Fluidized bed reactors for anaerobic wastewater treatment. *Water. Sci Tech*. 24.109-132.
- Jiménez, L. 2005. Aprovechamiento de residuos agrícolas. En *Nuevas tendencias en Ingeniería Química*. Editores: Martínez de la Ossa, E.; Caro, I. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz.
- Jordan, P.T. 1983. Cleaning up fermentation waste by reverse osmosis. *Brewing and Distilling International*. August. 17-35.
- Ludevid, M. 2003. Un vivir distinto. Como el medioambiente cambiará nuestra vida. Nivela Libros y ediciones. Madrid
- Lund, B., Jensen, V. F., Have, P. and Ahring, B. K. 1996. Inactivation of virus during anaerobic digestion of manure in laboratory scale biogas reactor. *Antonie van Leeuwenhoek*, 69, 25-31.
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part2): conversión Technologies *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- McCarty, P.L 1981. One hundred years of anaerobic treatment. *Anaerobic Digestion 1981*, D. Hughes et al. (Eds.) Elsevier Biomedical Press..Amsterdam 3-22.
- Metcalf y Eddie. 1995. Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. 3ª ed. McGraw-Hill. Madrid.
- Nebot, E. 1992. Caracterización de los Principales Parámetros de Sistemas Filtro Anaerobio: Aplicación al diseño. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- Nebot, E.; Romero, L.I.; Quiroga, J.M.; Sales, D.. 1995. Effect of the feed frequency on the performance of anaerobic filters. *Anaerobe*, 1.
- Pan Veira, L.M. 1991. Tratamientos de efluentes de industrias lácteas en reactores anaerobios de alta carga orgánica: influencia de la relación C/N/P y del equipo. Tesis Doctoral, Univ. Santiago de Compostela.

- Paris, J.M. 1992. Tratamiento de aguas residuales por digestión anaerobia. *Tecnología del Agua*. Febrero. 92: 35 y ss.
- Pérez, M. 1995. Utilización de Bio-reactores Avanzados en la Depuración Anaerobia de Vertidos de Alta Carga Orgánica. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- Pérez, M., Romero, L.I., Sales, D. 1997. Tecnologías anaerobias para la depuración termofílica de vertidos de destilerías vínicas. *Ingeniería del agua* 4(2), 7-16.
- Pierre, J.; Cohen, J.; Moreno, J.M. 1978. Tratamiento de las aguas residuales urbanas por filtración en lechos de turba. *Ingeniería Química*. Junio. 91-96.
- Ramírez Vicente, L. 1989. Depuración anaerobia termofílica de vertidos de destilería vínicas en fases separadas. Tesis de Licenciatura. Universidad de Cádiz
- Romero, L.I. 1985. Digestión anaerobia termofílica de vertidos de destilería vínicas. Tesis de Licenciatura. Universidad de Cádiz.
- Romero L.I., Nebot E., Martínez de la Ossa E., Sales D. 1990. Microbial purification kinetics of wine- distillery wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, 141-149.
- Sales, D.; Valcarcel, M.J.; Martínez de la Ossa, E. 1982. Determinación de la carga contaminante y naturaleza de los vertidos de destilerías de alcohol de vino y alcohol vínico. *Química e Industria* 28 (10):701-706.
- Shieh, W.K., Sutton, P.M., Kos, P. 1981. Predicting reactor biomass concentration in a fluidized-bed reactors. *J. Water Pollut. Control Fed.* 53.1574-1584.
- Sodean, 2002, Potencial y aprovechamiento energético de la biomasa del olivar en Andalucía en http://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/cocoon/aae/portal/com/bin/contenidos/publicaciones/aprovechamiento_energetico/1130059713839_potencial_y_aprovechamiento.pdf (15 Mayo, 2007)
- Sodean, 2004. Instalaciones de Biomasa. Manual para uso de instaladores, fabricantes, proyectistas y arquitectos, instituciones de enseñanza y de investigación. Ed. Junta de Andalucía. SODEAN S.A. Consejería de Empleo y Desarrollo Tecnológico
- Sun, Y.; Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11
- Valcárcel, M. J. 1985. Depuración de Vertidos de Destilerías Vínicas. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- van Lier, J. B., Hulsbeek, J., Stams, A. J. M. and Lettinga, G. 1993. Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation. *Bioresource Technology*, 43, 227-235.
- WEA, 2000. Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme. En <http://www.undp.org/energy/weapub2000.htm> (15 Mayo, 2007)
- Zábranská, J., Dohányos, M., Jeníček, P and Kutil, J. 2000. Thermophilic process and enhancement of excess activated sludge degradability – two ways of intensification of sludge treatment in the Prague central wastewater treatment plant. *Wat. Sci. Tech*, 41(9), 265-272.