

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Plaza: 6070 Catedrático de Universidad  
Área de conocimiento Ingeniería Agroforestal

Perfil: Maquinaria y Mecanización Agraria  
Bioenergía forestal

Diciembre 2018

# TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS  
RESIDUOS DE PODA DEL ÁRBOL DEL  
LECHERO COMO MATERIA PRIMA  
PARA BIOCOMBUSTIBLE



Borja Velázquez Martí





# **TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS RESIDUOS DE PODA  
DEL ÁRBOL DEL LECHERO COMO MATERIA PRIMA PARA  
BIOCOMBUSTIBLE

Plaza: 150/18 6070 Catedrático de Universidad

Área de conocimiento Ingeniería Agroforestal

Perfil: Maquinaria y Mecanización Agraria

Bioenergía forestal

Borja Velázquez Martí

Diciembre 2018



# TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Borja Velázquez Martí

Diciembre 2018

## **CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS RESIDUOS DE PODA DEL ÁRBOL DEL LECHERO COMO MATERIA PRIMA PARA BIOCOMBUSTIBLE**

### **Índice general**

	Pag.
1. Resumen del trabajo de investigación	1
2. Introducción	2
3. Objetivos	7
4. Materiales y Métodos	7
5. Resultados y Discusión	16
6. Conclusiones de la caracterización	32
7. Referencias de la caracterización	34
8. Revisión bibliográfica de los modelos cinéticos existentes en la fermentación	38
9. Referencias revisión bibliográfica modelos fermentación	60
10. Anexos del trabajo de investigación	65



# TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Borja Velázquez Martí

Diciembre 2018

## **CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS RESIDUOS DE PODA DEL ÁRBOL DEL LECHERO COMO MATERIA PRIMA PARA BIOCOMBUSTIBLE**

### **Índice general**

	Pag.
1. Resumen del trabajo de investigación	1
2. Introducción	2
3. Objetivos	7
4. Materiales y Métodos	7
5. Resultados y Discusión	16
6. Conclusiones de la caracterización	32
7. Referencias de la caracterización	34
8. Revisión bibliográfica de los modelos cinéticos existentes en la fermentación	38
9. Referencias revisión bibliográfica modelos fermentación	60
10. Anexos del trabajo de investigación	65



# **TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

## **CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS RESIDUOS DE PODA DEL ÁRBOL DEL LECHERO COMO MATERIA PRIMA PARA BIOCOMBUSTIBLE**

El concurso de acceso a plazas de Cuerpos Docentes Universitarios convocado en la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) por la resolución de 17 de octubre de 2018 establece que los candidatos entregarán al Presidente de la comisión, en el acto público de presentación, un trabajo original de investigación realizado por el candidato, solo o en equipo, en este último caso como director de la investigación. El presente documento obedece a tal requerimiento

Este concurso se rige por lo dispuesto en la Ley Orgánica 6/2001, de 21 de diciembre, de Universidades, modificada por Ley Orgánica 4/2007, de 12 de abril; en el RD 1313/2007, de 5 de octubre, por el que se regula el régimen de los concursos de acceso a cuerpos docentes universitarios; en los Estatutos de la Universidad Politécnica de Valencia, en la normativa para la regulación de los Concursos para el Acceso a Cuerpos Docentes Universitarios en la Universidad Politécnica de Valencia, aprobada por acuerdo del Consejo de Gobierno de fecha 25 de septiembre de 2008; y por la legislación general de funcionarios que le sea de aplicación.

### **1. RESUMEN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

El objetivo de esta investigación ha sido realizar una caracterización completa de los residuos de poda del árbol lechero. Los resultados obtenidos fueron publicados en dos artículos en 2018 en la revista Renewable Energy de Elsevier y también en un capítulo de libro de la editorial Intech, presentados en el anexo. Esta especie de árbol es de particular importancia en el Ecuador para su uso como biomasa, ya que produce grandes cantidades de residuos de poda, tiene una alta capacidad de propagación y un crecimiento muy rápido, tanto para el tronco como para las ramas. Los residuos de la poda consisten en una mezcla de madera y hojas, que se someten a análisis calórico, análisis elemental, análisis proximal, análisis termogravimétrico y fermentabilidad. La biomasa seca promedio obtenida por árbol es de 9.95 kg, con una desviación estándar de 1.49 kg. El ratio medio de hojas en biomasa podada es del 40%. El modelo de

regresión para determinar la biomasa de residuos de poda a partir de las mediciones de la planta se obtuvo con 0.7 de  $r^2$ . El valor calorífico de estos residuos es de 19 MJ / kg promedio. El contenido de N y cenizas está influenciado por el contenido de la hoja. Un contenido de hojas inferior al 25% representa un contenido de N inferior al 1% y un contenido de cenizas del 6%. Se presentan modelos de predicción del Poder Calorífico Superior (kJ / kg) basados en análisis elemental, proximal y estructural. Adicionalmente se realiza un análisis de la fermentación y una revisión bibliográfica de los modelos cinéticos de este proceso.

## **2. INTRODUCCIÓN**

A inicios de este siglo XXI, las investigaciones sobre fuentes de energía renovables han alcanzado mucha importancia debido a que las fuentes de energía fósiles (carbón, petróleo, gas natural, etc.) no cumplen con los principios de sostenibilidad y respeto al medio ambiente deseados para el buen vivir de la humanidad. La biomasa procedente de residuos de poda es susceptible de ser aprovechada como fuente de energía. Diversos estudios han sido encaminados a la cuantificación de este recurso (Velázquez-Martí, 2006). Pero estos estudios deben ir complementados con la valoración de las propiedades energéticas de esta biomasa (Vargas-Moreno et al., 2012).

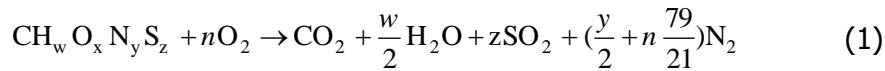
El objetivo de este trabajo ha sido evaluar la madera residual de la poda del árbol del lechero (*Euphorbia laurifolia*), cultivados en la provincia de Bolívar en Ecuador. El lechero es una especie de especial relevancia en cuanto a su aprovechamiento como biomasa en Ecuador. Este árbol ha sido utilizado tradicionalmente como lindero, es decir, ha sido cultivado como arbusto para marcar la frontera de las parcelas, principalmente en parcelas donde se cultivan cereales en pendiente (maíz) con la finalidad de fijar el suelo y evitar erosión. Este árbol tiene una gran capacidad de propagación, y un crecimiento muy acelerado, tanto del fuste como de las ramas. Por esta razón es fuertemente podado cada año para evitar un crecimiento excesivo. Esta operación proporciona una gran cantidad de residuos, (Dorsey et al., 2013; Velázquez-Martí et al., 2016a). Además de lindero, las hojas y el látex abundante en la madera ha sido empleado tradicionalmente para aplicaciones medicinales (Avila et al., 2010; Duran-Peña et al., 2017). La necesidad de fijar el suelo para evitar la erosión en la provincia de Bolívar ha propiciado su cultivo generalizado.

La caracterización completa supone una tarea multianalítica. El primer parámetro importante es el poder calorífico, que es la cantidad de energía liberada tras la combustión. La presencia de látex en las estructuras vegetales podrían influir significativamente en la energía obtenida. Si esta energía es aceptable, es fundamental una valoración dendrométrica, donde el objetivo es determinar la cantidad de residuo disponible de la operación de poda en función de las dimensiones de la planta, es decir, su altura, diámetro del tronco y diámetro de la copa. En este aspecto han sido exitosos trabajos en otros árboles como *Plananus hispánica* L. (Sajdak et al., 2014), *Sophora Japonica* (Sajdak et al., 2012), olivos (Velázquez-Martí et al., 2011a), almendros (Velázquez-Martí et al., 2011b), entre otros. Con la determinación de ecuaciones que permiten determinar la cantidad de materia prima a partir de variables fácilmente medibles de la planta, y la energía disponible en ellos, es posible la realización de inventarios espaciales y la planificación logística de la recogida y del transporte los materiales. La caracterización dendrométrica generalmente se acompaña de la determinación del porcentaje de mezcla de madera y hojas en el material, así como su humedad.

Otro ámbito de vital importancia es el análisis elemental. Éste consiste en la determinación de la cantidad algunos elementos importantes existentes en el material, principalmente el carbono C, el hidrógeno H, el nitrógeno N, el oxígeno O, el azufre S y el cloro Cl. El contenido de N, S y Cl son elementos limitados por las normas de estandarización de la biomasa porque a través de la combustión pueden formar ácidos corrosivos que perjudican las instalaciones térmicas (Demirbaş, 2005; Saidur et al., 2011). La Norma UNE EN ISO 17225-4 limita en la categoría B el contenido de N a un valor máximo del 1%, el del azufre a un máximo del 0,1% y de cloro el 0,05%.

Por otra parte, el contenido de C, H, N, y O permite definir la fórmula empírica de la material, con la que se puede modelizar su combustión completa (Eq. 1). Esta modelización permite calcular la cantidad de oxígeno necesario para este fin (Eq. 2), y por tanto, la cantidad de aire necesaria desde el punto de vista estequiométrico (Eq. 3). La relación entre el aire necesario para una combustión completa y el que realmente se introduce en un dispositivo se denomina "parámetro exceso de aire",  $\lambda$  (Eq. 4). Si el exceso de aire es mayor que 1, se producirá una combustión completa, si el exceso de aire se menor que 1, la aplicación de calor producirá una pirolisis o carbonización. Por

esta razón, el análisis elemental adquiere mucha importancia (Velázquez-Martí et al., 2017).



$$\text{Moles de oxígeno: } n = 1 + \frac{w}{4} + z - \frac{x}{2} \quad (2)$$

$$\text{Aire (m}^3\text{N/kg biomasa)} = \frac{22,39 \cdot 10^{-3}}{0,21} \cdot \left( \frac{m_C}{12,011} + \frac{1}{4} \frac{m_H}{1,008} + \frac{m_S}{32,060} - \frac{m_O}{32,000} \right) \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{\text{Aire requerido}}{\text{Aire estequiométrico}} \quad (4)$$

$m_C$ ,  $m_H$ ,  $m_S$  y  $m_O$  es la masa de carbono, hidrógeno, azufre, y oxígeno en la muestra medida en gramos por cada kg de biomasa. Sus denominadores corresponden a los pesos atómicos de estos elementos. La N hace referencia a que el volumen de aire es medido en condiciones normales.

Además de conocer la cantidad de aire necesario para una combustión completa, conocer el contenido de carbono en los biocombustibles permite calcular el CO<sub>2</sub> previamente absorbido por el vegetal, y en consecuencia el que se emitirá a la atmósfera en su combustión. Eso permite realizar balance y realizar en análisis de la huella de carbono.

Otros análisis que deben acompañar a la caracterización es el análisis proximal y estructural. El análisis proximal consiste en la determinación de la cantidad de cenizas, volátiles y carbono fijo en la materia orgánica. La cantidad de cenizas permite valorar el residuo a evacuar en una caldera o torre pirolítica tras la combustión; los volátiles permiten conocer la masa de gas que se formará en la pirolisis de la materia. Ambos influyen en el poder calorífico. La Norma UNE EN ISO 17225-4 el contenido en astillas destinadas para la combustión a un valor máximo del 1% en la categoría A1, 1,5% en la categoría A2 y un 3% en la categoría B.

El análisis estructural consiste en determinar la cantidad de lignina, celulosa, hemicelulosa, y almidón en la materia. Estas estructuras influyen en la cinética de la pirolisis, y en su posible fermentabilidad (Zhang et al., 2010).

El análisis termogravimétrico permite analizar la cinética del proceso de pirolisis, en función de la rampa de temperatura, tipo de atmósfera y flujo de aire (Mayoral et al., 2001; García et al., 2013). La utilización de balanza termogravimétrica en la caracterización de biomasa es una técnica bastante utilizada actualmente en los laboratorios (Elder, 1983; Sadek y Herrell, 1984). El análisis termogravimétrico evalúa la pérdida de peso de una muestra a medida que se va aumentando la temperatura en una atmósfera controlada. Ésta puede ser atmósfera oxidante (aire) o atmósfera inerte (Nitrógeno o Helio). Los equipos actuales permiten fijar el método de cada experimento. Un método de análisis consiste en fijar la rampa de aumento de temperatura (R K/min), que puede realizarse en una o varias etapas o segmentos, intercalando periodos de temperatura constante (Idris et al., 2010). Por otra parte, cada método permite fijar una inyección de un flujo de gas sobre la muestra en cada segmento. Esta capacidad de programación de las distintas etapas del proceso permite idear métodos más versátiles y rápidos que los establecidos en las normas para el análisis proximal de biomasa, cuyo objetivo es determinar la cantidad de cenizas, volátiles y carbono fijo (Mayoral et al., 2001).

La Norma EN-ISO 18122: 2015 establece el método para la determinación de cenizas en biocombustibles sólidos. Esta norma fue elaborada por el Comité Técnico CEN/TC 335 del European Committee for Standardization. La muestra requiere una masa mínima de 1 g que debe ser previamente secada en estufa a 105°C durante 1 h. Una vez ha sido secada la muestra se introduce en la mufla y se eleva la temperatura del horno de manera uniforme hasta 250°C durante un periodo de entre 30 min y 50 min (es decir, con una subida entre 4,5°C/min y 7,5°C/min). Se mantiene a esta temperatura durante 60 min para permitir que se evaporen los volátiles antes de la ignición. Posteriormente se sigue elevando la temperatura en el horno de manera uniforme hasta  $(550 \pm 10)$  °C durante un periodo de 30 min, o una elevación de 10°C/min, y se mantiene esta temperatura durante al menos 120 min. Contabilizando el tiempo requerido en los distintos segmentos, la duración mínima del ensayo para la determinación de cenizas es de  $40+60+30+120 = 250$  min.

La EN-ISO 18123:2015 establece el método para la determinación de materias volátiles en biocombustibles sólidos. Ésta también fue elaborada por el Comité Técnico CEN/TC 335 del European Committee for Standardization. Según el procedimiento establecido, se calienta la muestra de mínimo 1 g en crisol cerámico con tapa, sin contacto con el

aire del ambiente, a  $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  durante 7 min. El porcentaje de materia volátil se calcula a partir de la pérdida de masa de la porción de ensayo tras deducir la pérdida de masa debida a la humedad. El inconveniente de la aplicación de este método en mufla es el control del incremento de temperatura y la retirada de la muestra a los  $900^{\circ}\text{C}$ . Para retirar la muestra es necesario esperar que la mufla se enfríe, lo que distorsiona la medida.

Uno de los objetivos de este trabajo fue analizar los factores rampa de temperatura y flujo de aire en la determinación de contenido de cenizas, volátiles y carbono fijo en muestras de biomasa mediante balanza termogravimétrica (TGA) para reducir el tiempo de análisis en el laboratorio. Algunas investigaciones han propuesto métodos de análisis proximal con TGA. Torquato et al. (2017) encontraron, utilizando una serie de metodologías termogravimétricas, que la velocidad de calentamiento, el tamaño de las partículas, la temperatura alcanzada y el gas portador (tipo y velocidad de flujo) son factores importantes para permitir la cuantificación adecuada de los volátiles y carbono fijo. En sus experimentos, la mejor condición se logró al aplicar  $600^{\circ}\text{C}$  y  $\text{CO}_2$  como gas portador (en lugar de  $\text{N}_2$ ). Este método ha demostrado ser ventajoso en tres aspectos importantes: una sola medición es suficiente para la cuantificación de todas las propiedades, se puede realizar en poco tiempo (1 h 27 min) en comparación con los métodos realizados en un horno de mufla, y se puede aplicar para diferentes tipos de biomasa, desde lignocelulósicas hasta residuos. Sin embargo, hay que señalar que García et al. (2013) propusieron un método termogravimétrico de 25 min para determinar el análisis proximal en muestras de biomasa (humedad, ceniza, materia volátil y contenido de carbono fijo) solo por medida directa de los cambios de peso en la balanza de TG de cada muestra. En este trabajo hemos retomado la idea de García et al. (2013), pero partimos de la hipótesis de que si sometemos la muestra a incrementos rápidos de temperatura similares, los pesos residuales son constantes y se relacionarán matemáticamente con los pesos residuales obtenidos cuando la muestra se somete a procesos de calentamiento lento, obteniendo de ellos Porcentaje de ceniza, carbono volátil y fijo. Esta relación matemática se demuestra en este trabajo. Nuestro propósito es reducir el ensayo a 10-15 min.

La fermentación aparece como una alternativa a la combustión directa. La acción microbiológica permite la descomposición de la materia orgánica en biocombustibles como alcoholes o metano.

### **3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

El objetivo de este trabajo es realizar una caracterización completa de los residuos de poda del árbol del lechero. Estos residuos comprenden mezclas de madera y hojas, a las que se le somete a un análisis calorífico, análisis elemental, análisis proximal, análisis termogravimétrico, y fermentabilidad.

Además se pretende, adicionalmente, por un parte, validar métodos rápidos de determinación de contenido de volátiles y cenizas mediante TGA, y por otra, realizar una revisión bibliográfica de los modelos cinéticos existentes en la fermentación para su aplicación a la fermentación del lechero en codigestión con excrementos de porcino.

### **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### *Área de estudio*

El estudio se realizó en la provincia de Bolívar (Ecuador); Bolívar es una provincia en el centro de Ecuador en el lado occidental de los Andes. Su capital es la ciudad de Guaranda. Se caracteriza por profundos valles en los altos Andes, que sirven una vasta área de asentamientos agrícolas. Los ingresos provienen fundamentalmente de los cultivos de secano como maíz blanco, trigo y papas; junto la crianza de especies menores como cuyes, aves, ovejas, cerdos y ganado de leche. Su clima es subtropical, con una estación seca larga (mayo-octubre). Las tierras tienen una pendiente que va del 20 al 30%, el clima oscila entre los 6 y 18°C en las partes altas y de 18 a 22°C en el sub trópico; existe una precipitación pluviométrica que va de 500 a 2000 mm.



Figura 1. Localización de la provincia de Bolívar en Ecuador

Una especie de especial relevancia es el lechero (*Euphorbia laurifolia*), que no es un cultivo propiamente dicho, pero es ampliamente utilizado en la zona como cercos para la separación de diferentes parcelas y también como poste vivo para las explotaciones ganaderas. Su madera se utiliza como materia prima para la construcción de viviendas. El látex se usa como pegamento y en forma de emplastos para tratar afecciones del hígado y abscesos infectados de la piel, además de verrugas. Es todavía una planta de uso tradicional en la sierra ecuatoriana, también como planta ornamental. Este vegetal proporciona una gran cantidad de residuos en su poda porque tiene una gran capacidad de propagación y un crecimiento muy acelerado, tanto del fuste como de las ramas. Además, la localización que ocupa en los linderos de las parcelas facilita la extracción y transporte de la biomasa residual, ya que se puede realizar en los mismos puntos de corta.

Es ampliamente distribuido en Colombia, Venezuela, Guyana, Ecuador, Perú y Bolivia. En Ecuador está muy bien representado en todas las provincias andinas, desde los 1500 hasta 3000 msnm.

Según su manejo es considerado arbusto o árbol. Posee látex lechoso en ramas y hojas.

Las hojas que no presentan pelos, tricomas o estructuras similares en su superficie externa. La inflorescencia posee cinco lóbulos carnosos que alternan con glándulas y con algunas brácteas internas. Posee numerosas flores masculinas alrededor de una flor femenina central pediculada. Posee un futo tricoco.

Las muestras fueron recolectadas en cinco localidades andinas, entre 2673 y 2900 m de altura sobre el nivel del mar, mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Ubicación de las ciudades donde se recolectaron las muestras.

Location	X-UTM	Y-UTM	Number of sampled trees
Casipamba	0724310	9823619	40
Cuatro Esquinas	0703282	9831110	40
San Simón	0722484	9820762	40
Las Conchas	0725105	9828657	40
Negroyaco	0722596	9826577	40

### *Análisis dendrométrico*

Previamente a que un operario lleve a cabo la poda del cultivo, se procedió a la caracterización de las plantas, midiendo el diámetro de tronco, diámetro de copa, altura de la copa al suelo, altura total del árbol, y último año de poda (Figura 2). Tras la poda se procedió a pesar toda la masa obtenida mediante un dinamómetro, realizando gavillas de los materiales leñosos residuales. Como la poda se realizó con presencia de hojas, se tomaron 5 ramas podadas de cada árbol y fueron deshojadas manualmente, midiendo el peso antes y después de la eliminación de las hojas para determinar el porcentaje de masa foliar y el porcentaje de masa de madera. Posteriormente, se tomaron muestras de algunos trozos de madera en botes de plástico para determinar su humedad en laboratorio. También se midió la humedad en las hojas. Posteriormente el valor de la humedad nos permitió realizar la corrección del peso medido y obtener la materia seca de las mismas.

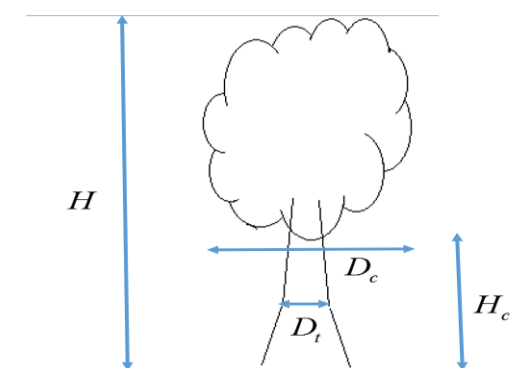


Figura 2. Medición geométrica del árbol

La caracterización termoquímica de los residuos de poda se realizó siguiendo las normas estandarizadas de la Tabla 2. Se evaluaron muestras con distintos porcentajes de madera y hoja: 100% madera, 90% madera/10% hoja, 80% madera/20% hojas, 70% madera/30%hojas, 60% madera/40% hojas, 50% madera/50% hojas, 100% hojas. Esto es muy conveniente porque cuando se utilizan restos de poda como biocombustible, estos residuos presentan distintos porcentajes de hojas (Velázquez-Martí et al., 2011; Callejón-Ferre et al., 2014; Sajdak et al., 2014). Por esta razón se realiza este análisis.

Tabla 2. Normas de análisis para caracterización de biomasa

Referencia de la norma	Título
EN ISO 16559	Biocombustibles sólidos – Terminología, definiciones y descripciones
EN 14778	Biocombustibles sólidos – Muestreo
EN 14780	Biocombustibles sólidos – Métodos para la preparación de la muestra
EN ISO 18134-1	Biocombustibles sólidos – Determinación del contenido de humedad – método de secado en estufa. Parte 1: Total de humedad. Método de referencia
EN 14918	Biocombustibles sólidos – Determinación del valor calorífico
EN ISO 18122	Biocombustibles sólidos – Determinación del contenido de cenizas
EN ISO 18123	Biocombustibles sólidos – Determinación del contenido de materia volátil
EN ISO 16948	Biocombustibles sólidos – Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno – Métodos Instrumentales
CEN / TS 15296	Biocombustibles sólidos – Cálculo de los análisis a las diferentes bases
CEN/TS 15289	Biocombustibles sólidos – Determinación del contenido total de azufre y cloro
CEN/ TS 15105	Biocombustibles sólidos – Métodos para determinar el contenido soluble en agua de cloro, sodio y potasio

### *Poder calorífico*

Para la determinación del poder calorífico una porción de la muestra, previamente secada y triturada, se quemó en el calorímetro isoperibólico LECO AC-500, bajo condiciones especificadas según la norma EN 14918. Para esto la muestra se colocó en un crisol que se introdujo en una bomba con oxígeno a 3000 kPa. La bomba fue introducida en el calorímetro en una cubeta con agua, donde se registraba periódicamente la temperatura. La energía de activación de la transmitió a través de una resistencia.

### *Análisis elemental*

La determinación de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se ha realizado con un analizador elemental Truspec CHN LECO, siguiendo la norma EN ISO 16948. El proceso consiste en la quema de una masa conocida de la muestra en presencia de oxígeno, en condiciones tales que se convierte en cenizas y productos gaseosos de la combustión. Estos productos gaseosos consisten principalmente en dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno elemental y/u óxidos de nitrógeno, óxidos y oxiácidos de azufre. Estas fracciones son arrastradas por helio hacia diferentes detectores para la determinación de cada uno de los elementos. El contenido de azufre se analizó a través del equipo Truspec S LECO, siguiendo la norma CEN/TS 15289, y el contenido de cloro se analizó mediante un analizado potenciométrico Mettler Toledo G70, siguiendo la norma CEN/ TS 15105.

### *Análisis proximal*

La Norma EN ISO 18122 establece el método para la determinación de cenizas en biocombustibles sólidos. La muestra utilizada tuvo una masa mínima de 1 g, que fue previamente secada en estufa a 105°C durante 1 h. Una vez fue secada la muestra se introdujo en la mufla y se elevó la temperatura del horno de manera uniforme hasta 250°C durante un periodo de entre 30 min y 50 min (es decir, con una subida entre 4,5°C/min y 7,5 °C/min). Se mantuvo a esta temperatura durante 60 min para permitir que se evaporen los volátiles antes de la ignición. Posteriormente se siguió elevando la temperatura en el horno de manera uniforme hasta  $(550 \pm 10)$  °C durante un periodo de 30 min, o una elevación de 10°C/min, y se mantiene esta temperatura durante al menos 120 min.

La EN ISO 18123 establece el método para la determinación de materias volátiles en biocombustibles sólidos. Según el procedimiento establecido, se calentó la muestra de mínimo 1 g en crisol cerámico con tapa, sin contacto con el aire del ambiente, a  $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  durante 7 min. El porcentaje de materia volátil se calculó a partir de la pérdida de masa de la porción de ensayo tras deducir la pérdida de masa debida a la humedad.

En los ensayos estándar realizados en mufla, acuerdo a la norma EN ISO 18122, el contenido de cenizas se calculó siguiendo la ecuación (5), donde  $m_1$  es la masa del crisol, su tapa y la muestra en gramos, antes del calentamiento;  $m_2$  es la masa del crisol, su tapa y muestra, en gramos, después del calentamiento;  $m_{\text{crisol}}$  es la masa, del crisol vacío y su tapa, en gramos.

$$\% \text{ cenizas} = \frac{m_2 - m_{\text{crisol}}}{m_1 - m_{\text{crisol}}} \cdot 100 \quad (5)$$

En los ensayos estándar realizados en mufla, acuerdo a la norma EN ISO 18123, el contenido de materias volátiles en cada experimento se calculó siguiendo la ecuación (6), donde  $m_1$  es la masa del crisol, su tapa y la muestra, en gramos, antes del calentamiento;  $m_2$  es la masa del crisol, su tapa y la porción de ensayo, en gramos, después del calentamiento;  $m_{\text{crisol}}$  es la masa del crisol vacío y su tapa, en gramos,.

$$\% \text{ volátiles} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_{\text{crisol}}} \cdot 100 \quad (6)$$

El contenido en carbono fijo se obtiene por diferencia, aplicando la ecuación (7).

$$\% \text{ carbono\_fijo} = 100 - \% \text{ volátiles} - \% \text{ cenizas} \quad (7)$$

### *Análisis termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico evaluó la pérdida de peso de una muestra a medida que se va aumentando la temperatura en una atmósfera controlada. Ésta se realizó en dos tipos de atmósfera: oxidante (aire) y atmósfera inerte (Nitrógeno). Fueron evaluados 4

métodos con rampas de temperatura a 25°C/min y 50°C/min alcanzando 550°C y 900°C. esto se realizó en balanza termogravimétrica Mettler Toledo TGA-2.

La masa de cada muestra colocada en la TGA osciló entre 5 y 7 mg. Se evaluaron muestras con distintos porcentajes de madera y hoja: 100% madera, 90% madera-10% hoja, 80% madera-20% hojas, 70% madera-30%hojas, 60% madera-40% hojas, 50% madera-50% hojas, 100% hojas. Esto es muy conveniente porque cuando se utilizan restos de poda como biocombustible, estos residuos presentan distintos porcentajes de hojas (Velázquez-Martí et al., 2011a; Callejón-Ferre et al., 2014; Sajdak et al., 2014). Por esta razón se realiza este análisis.

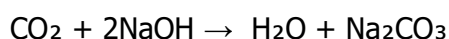
Tabla 3. Diseño experimental para la evaluación de los factores rampa de temperatura, flujo y tipo de atmósfera en la determinación de cenizas y volátiles con TGA

Determinación	Rampa de temperatura	Flujo	Tipo de atmósfera	Rep.	Tiempo análisis
Cenizas (550°C max)	25°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Aire	3	22 min
Cenizas (550°C max)	50°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Aire	3	11 min
Cenizas (550°C max)	25°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Aire	3	22 min
Cenizas (550°C max)	50°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Aire	3	11 min
Cenizas (550°C max)	25°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Nitrógeno	3	22 min
Cenizas (550°C max)	50°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Nitrógeno	3	11 min
Cenizas (550°C max)	25°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Nitrógeno	3	22 min
Cenizas (550°C max)	50°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Nitrógeno	3	11 min
Volátiles (900°C max)	25°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Aire	3	36 min
Volátiles (900°C max)	50°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Aire	3	19 min
Volátiles (900°C max)	25°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Aire	3	36 min
Volátiles (900°C max)	50°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Aire	3	19 min
Volátiles (900°C max)	25°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Nitrógeno	3	36 min
Volátiles (900°C max)	50°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Nitrógeno	3	19 min
Volátiles (900°C max)	25°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Nitrógeno	3	36 min
Volátiles (900°C max)	50°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Nitrógeno	3	19 min

## *Fermentabilidad*

Dado que el lechero es un material lignocelulósico, su fermentación para la producción de metano debe ser ayudada por un inoculador de microorganismos. En este experimento se evaluó la producción de metano en la fermentación de residuos de poda de lechero en codigestión con estiércol de porcino obtenido de granjas del Canton Guaranda, en la misma provincia. Los residuos de poda fueron pretratados mediante molienda con tamaño de partícula menor a 0.5 mm. Realizaron 12 repeticiones con una proporción de mezcla de 250 g de madera y 100 de estiércol y diluido hasta ocupar 1 L. Por tanto, las mezclas fueron tenían una concentración de 0.35 kg of mezcla/L. El proceso se realizó a temperatura ambiente la cual varió entre 10°C (por la noche) y 25°C (por el día).

El esquema del dispositivo experimental es mostrado en la Figura 3. El sustrato a fermentar fue colocado en un matraz Erlenmeyer de 2 litros de capacidad, que funcionaría como biorreactor tipo batch (discontinuo). Posteriormente se tapó la abertura del matraz con un tapón sellándose con silicona. El tapón disponía un orificio a través del cual pasaba un tubo de cristal por el que circularía el gas producido en la fermentación. El tubo de cristal se conectaba a una manguera por la cual se conducía el gas hasta la base de un kitasato. Este kitasato se encontraba lleno de una solución de NaOH 0.5M que actúa como filtro de absorción. El filtro de absorción se encarga de absorber de forma selectiva el CO<sub>2</sub> del biogás de acuerdo a la siguiente reacción:



Al absorber el CO<sub>2</sub> se mejora la pureza del gas obtenido a los niveles deseados del 60% de metano como mínimo, aumentando el poder calorífico.

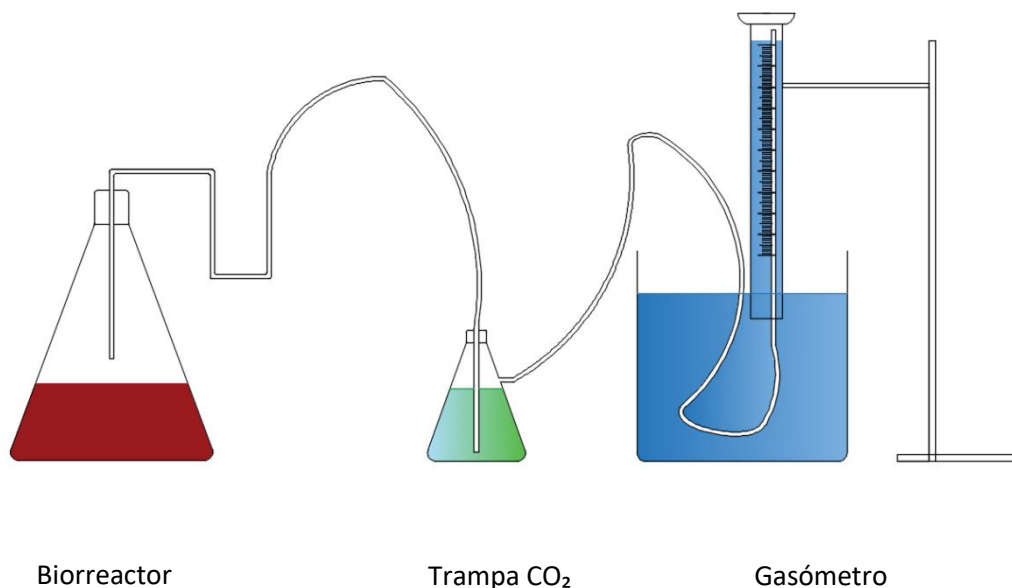


Figura 3. Esquema funcionamiento experimento.

La demanda química de oxígeno (DQO), el recuento de microbios, el pH, los sólidos totales y los sólidos volátiles se evaluaron cada 24 horas, durante un período de 30 días. La medición regular de la demanda química de oxígeno soluble y el análisis de sólidos permitió monitorear el desarrollo del proceso de biodegradación de la materia orgánica (Zaher et al, 2009), mientras que la biodegradabilidad anaeróbica se analiza por el equilibrio en la DQO del sustrato antes y después del tratamiento anaeróbico realizado (Callaghan et al, 1999). Los métodos utilizados se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Métodos utilizados en la determinación de los parámetros físico-químicos en la fermentación

Parámetro	Standard method / technique *
Sólidos Totales (TS)	Gravimetric method - APHA / SM 2540-B
Sólidos volátiles (VS)	Gravimetric method - APHA / SM 2540-B
DQO	5220-C standardized method (Spectrophotometer Hach DR 2800, HACH digester DRB 200)
pH	Potentiometric method, digital pH meter (HACH HQ40d Potentiometer)
Volumen de metano	Volumetric method (NaOH 5%)
Volumen de biogás	Volumetric method (Distilled Water)

\*APHA/SM, 2005

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Análisis dendrométrico*

En Tabla 5 se muestra el resumen estadístico para cada una de las variables medidas en el análisis dendrométrico.  $W_{br \text{ con hojas}}$  es la biomasa de las ramas podadas con hojas en kg por árbol,  $W_{br}$  es la biomasa de las ramas sin hojas en kg por árbol, Dc es el diámetro de la copa en m, Dt es el diámetro del tronco en cm, H es la altura de la planta en m, y Ht es el diámetro del tronco. El resumen estadístico incluye parámetros de tendencia central, variabilidad, y de forma. De particular interés aquí son los estadísticos de forma, coeficiente de asimetría y curtosis estandarizada, los cuales pueden usarse para determinar si la muestra proviene de una distribución normal. Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, las cuales tenderían a invalidar muchos de los procedimientos estadísticos que se aplican habitualmente a estos datos. En este caso, todas las variables se encuentran dentro del intervalo, por lo que concluye que las variables medidas siguen una distribución normal.

Los arboles analizados poseen un diámetro de copa entre 0,3 y 5 m, y una altura entre 1,1 y 9 m. Se puede observar que la biomasa de madera seca media obtenida por árbol es de 8 kg con 1,49 kg de desviación estándar, y el peso seco de la biomasa podada sin hojas medio 5,28 kg, por lo que biomasa foliar media de los residuos de poda son aproximadamente el 40%.

Tabla 5. Resumen estadístico de las variables medidas en el análisis dendrométrico

	Dc (m)	Dt (cm)	H (m)	Ht (cm)	$W_{br \text{ con hojas}}$ (kg/árbol)	$W_{br}$ (kg/árbol)
Promedio	1,41	12,86	3,10	12,14	9,95	5,28
Desviación Estándar	0,69	7,18	1,21	12,55	1,49	1,17
Mínimo	0,3	3,5	1,1	0,16	2,24	1,06
Máximo	5,0	48,38	9,0	55,0	10,3	5,15
Sesgo Estandarizado	1,83	1,77	1,06	1,46	1,02	1,09
Curtosis Estandarizada	1,49	1,17	1,92	-1,01	-1,22	-1,54

La Tabla 6 muestra los coeficientes de correlación de Pearson entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1, y miden la fuerza de la relación lineal entre las variables. Si el coeficiente está cerca de 1, significa que la relación lineal es directa, es decir, si una variable aumenta la pareja también aumenta. Si el coeficiente está cerca de -1, significa que la relación lineal es inversa, es decir

cuando una variable aumenta la otra disminuye. Si el coeficiente está cercano a cero, significa que no existe relación entre las variables. El asterisco indica la significancia estadística de las correlaciones estimadas, es decir, que la relación posee un Valor-P inferior de 0,05, e indican que las correlaciones son significativamente diferentes de cero, con un nivel de confianza del 95,0%. Se puede observar que las dimensiones de la panta están todas relacionadas linealmente de forma directa, es decir, con valores positivos. Un mayor diámetro de tronco implica un mayor diámetro de copa y altura de la planta, con coeficientes 0,52 y 0,61. El peso de los residuos de poda también aumenta con el tamaño de la copa ( $r=0,60$  y  $r=0,67$ ). Sin embargo, su relación con el diámetro del troco es más débil ( $r=0,23$  y  $r=0,29$ ). Esto significa que aunque la relación es positiva, el diámetro del tronco será un mal indicador de la poda potencial obtenible.

Tabla 6. Coeficientes de correlación de Pearson entre las variables medidas

	Dc (m)	Dt (cm)	H (m)	Ht (cm)	$W_{br\ hojas}$ (kg/árbol)	$W_{br}$ (kg/árbol)
Dc (m)		0,5218*	0,7580*	-0,3786	0,6005*	0,6747*
Dt (cm)	0,5218*		0,6186*	-0,1560	0,2303	0,2914
H (m)	0,7580*	0,6186		-0,3535	0,1443	0,2262
Ht (cm)	-0,3786*	-0,1560	-0,3535		0,3474	0,2973
$W_{br\ hojas}$ (kg/árbol)	0,6005*	0,2303	0,1443	0,3474		0,9723*
$W_{br}$ (kg/árbol)	0,6747*	0,2914	0,2262	0,2973	0,9723*	

Fueron probados más de 15 modelos de regresión para predecir la biomasa residual a partir de las variables dendrométricas. El modelo con mejor coeficiente de determinación resultó al utilizar variables normalizadas (Tabla 7). La normalización de las variables utilizadas se muestran en las ecuaciones (8), (9) y (10).

$$H_{nom} = \frac{H - H_{\min}}{H_{\max} - H_{\min}} \quad (8)$$

$$Dc_{nom} = \frac{Dc - Dc_{\min}}{Dc_{\max} - Dc_{\min}} \quad (9)$$

$$Dt_{nom} = \frac{Dt - Dt_{\min}}{Dt_{\max} - Dt_{\min}} \quad (10)$$

La mejora de los modelos predictivos para determinar la cantidad de residuos vegetales al utilizar variables dendrométricas normalizadas ya fue observada por Velázquez-Martí et al., (2016b). Estos investigadores analizaron modelos de cuantificación de la biomasa residual de la poda de naranjos en la provincia de Bolívar (Ecuador) basada

en dendrometría adimensional. No obstante, la mayoría de los estudios predictivos ha utilizado dimensiones absolutas, tales como Velázquez-Martí y Cazco (2017) que trabajaron con ciruelos en Ecuador.

Tabla 7. Modelo de regresión para determinar la biomasa residual de poda y las medidas de la planta

Modelo de regresión	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajustado</sub>	RMS	MAE
$W_{br} \text{ (kg/árbol)} = 2,50 + 6,31 * D_{cnom} - 14,99 * H_{nom} * D_{cnom} + 6,78 * D_{tnom}$	0,70	0,68	0,99	0,77

El RMS, 1 kg, es la desviación estándar de las diferencias entre los valores observados y los predichos por el modelo. Este valor puede usarse para construir límites para nuevas observaciones. El error absoluto medio (MAE) de 0,77 kg es el valor promedio de las desviaciones mencionadas.

#### *Análisis elemental, proximal y poder calorífico*

En la Tabla 8 se muestran las medias, desviaciones estándar y análisis de varianza de los valores obtenidos en el análisis elemental, análisis proximal y poder calorífico en las diferentes mezclas de madera y hojas de los residuos de poda. En análisis de varianza se realizó con un nivel de confianza del 95%. El análisis de la mezcla es muy importante, porque los residuos de poda están compuestos por estos dos materiales en proporciones variables. Se puede observar que el contenido de nitrógeno en los materiales de poda aumenta significativamente con el porcentaje de hojas. Sin embargo la variación del contenido de azufre con el porcentaje de hojas no es significativa. El valor tanto de N como de S está limitado en muchas normas de la biomasa, tal como UNE EN ISO 17225-4. Se observa que el valor de nitrógeno es mayor al 1% cuando el porcentaje de hojas supera el 25%. Si no se desea superar este valor, será necesario aplicar técnicas de separación de hoja y madera tales como ventiladores después del secado.

No existe una influencia significativa de la presencia de hojas en el poder calorífico. Éste se sitúa alrededor de 18,5 MJ/kg. Este valor es muy semejante al de otros residuos leñosos agrícolas como el naranjo, el olivo, la vid, el almendro (Velázquez-Martí et al., 2017). También es similar a los 28 materiales presentados por Channiwala y Parikh (2002), quienes trabajaron en una ecuación unificada para estimar el poder calorífico de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. Tampoco presentan valores diferentes a otros

residuos de poda de otros árboles urbanos como los estudiados por presentados por Velázquez-Martí et al., (2014). Esto significa que el material residual de la poda del lechero supone una oportunidad para ser introducido en el mercado energético si es gestionado adecuadamente.

El contenido de cenizas también aumenta con el contenido de hojas (Figura 4). Sin embargo el porcentaje de volátiles no se ve afectado.

Tabla 8. Medias y desviaciones estándar de los valores obtenidos en el análisis elemental, análisis proximo y poder calorífico superior (PCS)

Hojas	% N	% C	% H	%S	% Cenizas	% Volátiles	% Carbono fijo	PCS (MJ/kg)
0	0,51±0,065 a	44,97±0,40 a	4,58±0,057 a	0,42±0,310 a	3,70±0,04 a	82,92±2,04 a	13,38±2,00 a	18,64±0,56 a
10	0,80±0,018 b	45,00±0,21 a	4,60±0,051 a	0,16±0,050 a	4,95±0,07 b	84,21±0,58 a	10,84±0,56 a	18,54±0,64 a
20	0,88±0,031 c	44,86±0,32 a	4,54±0,065 a	0,09±0,018 a	5,19±0,11 c	79,48±2,66 a	15,33±2,67 a	18,46±0,42 a
30	1,15±0,045 d	44,96±0,35 a	4,54±0,091 a	0,06±0,015 a	6,17±0,14 d	78,85±0,53 a	14,97±0,39 a	18,31±0,29 a
40	1,28±0,033 e	44,83±0,81 a	4,55±0,091 a	0,06±0,011 a	6,50±0,06 e	85,27±9,42 a	8,23±9,48 a	18,61±0,27 a
50	1,62±0,039 f	44,61±0,51 a	4,44±0,036 a	0,06±0,005 a	7,30±0,07 f	76,27±3,90 a	16,44±3,92 a	18,56±0,34 a
100	2,51±0,017 g	45,46±0,29 a	4,38±0,105 a	0,07±0,016 a	10,37±0,17 g	75,75±0,07 a	13,88±0,22 a	18,68±0,07 a
Total	1,25±0,622 h	44,95±0,48 a	4,52±0,101 a	0,13±0,164 a	6,31±2,03 h	80,39±4,91 a	13,30±4,36 a	18,54±0,36 a

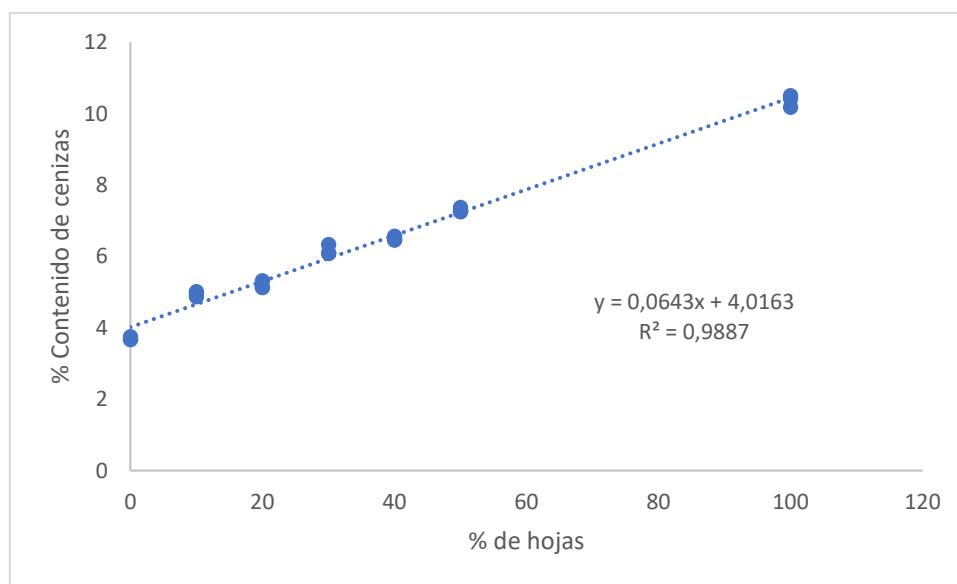


Figura 4. Contenido de cenizas en función del porcentaje de hoja

En la Tabla 9 se muestran los mejores modelos obtenidos para la predicción del poder calorífico a partir de los análisis elemental (ecuación 11), y proximal (ecuación 12). De acuerdo al coeficiente de determinación, los modelos que mejor explican la variabilidad del poder calorífico son los desarrollados a partir del análisis elemental, con 0,81 de R<sup>2</sup>. No obstante, éstos son menores a los propuestos por otros investigadores. Por ejemplo,

Pérez et al.(2015) presentaron modelos predictivos de poder calorífico de 5 especies de la provincia del Guayas en Ecuador (banano, avocado, neem, mango, carob trees) con  $R^2$  de 0,85.

El estadístico AIC y BIC permiten establecer un criterio de información basado en el error cuadrático medio residual con una penalización que crece con el crecimiento del número de coeficientes del modelo. La meta es seleccionar un modelo con el mínimo error residual y con tan pocos coeficientes como sea posible.

Un aspecto importante a destacar es la pendiente de la ecuación 11 indica que 1% C aumenta el poder calorífico en 358 kJ/kg. Este valor es muy similar al obtenido por otros investigadores como Demirbaş y Demirbaş (2004) proporcionaron modelos para celulosa, lignina de madera dura y de madera blanda, madera y corteza de haya, abeto, pino, álamo entre otros muchos otros materiales, y en todos ellos la influencia del porcentaje de carbono se situaba entre 300 y 450 kJ por %C. Lo mismo ocurre con los modelos presentados por Sheng y Azevedo (2005) que proponen un modelo para biomasa en general, y lo mismo en los modelos de Callejón-Ferre et al. (2011) que presenta modelos para predecir el HHV a partir del análisis elemental del residuos hortícolas de invernadero .

En la ecuación 12, la influencia de los volátiles en los modelos obtenidos están en línea con los proporcionados por Kathiravale et al., (2003) que trabajó con residuos urbanos y con los de Sheng y Azevedo (2005) y Yin (2011), que trabajaron con biomasa en general. No obstante se verifica que los modelos de predicción del poder calorífico a partir del análisis proximal es de menor precisión que los obtenidos a partir del análisis elemental. Callejón-Ferre et al. (2011) obtuvo las misma observación.

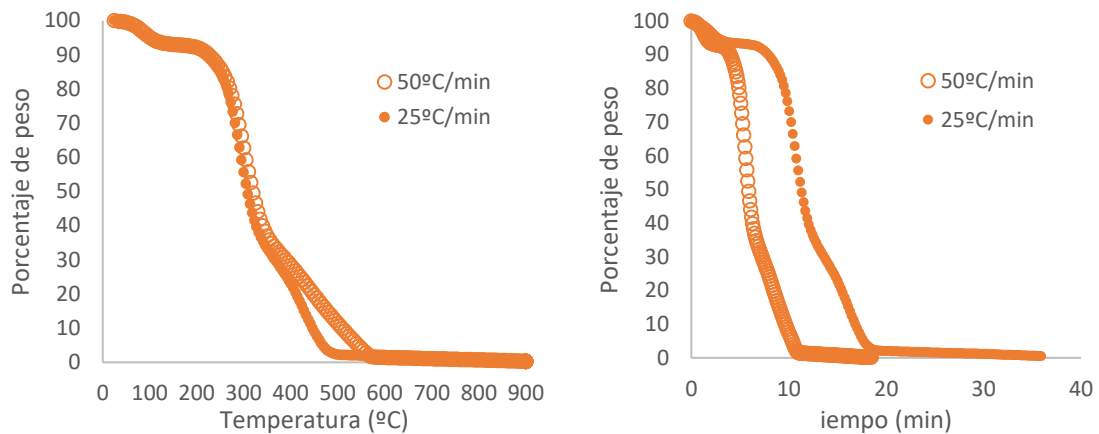
Tabla 9. Modelos de predicción para el cálculo del poder calorífico (kJ/kg) a partir de análisis elemental, análisis proximal y estructural

Eq	Modelo de regresión	$r^2$	$r^2_{aj}$	RMS	MAE	AIC	BIC
11	$PCS = 2,41181 + 0,358645 * C (\%)$	0,81	0,70	109,07	64,02	9,70	9,67
12	$PCS = -25,84 + 7,20071 * \%Ash - 0,068 * \%Ash^2 + 0,52 * \% Vol - 0,079 * \% Vol * \%Ash$	0,75	0,62	128,06	97,45	11,07	11,05

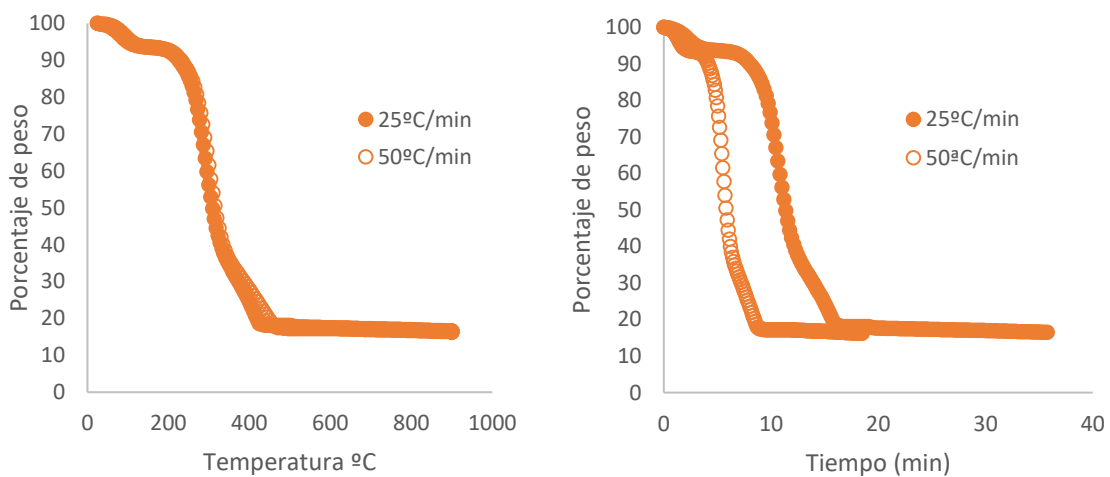
### *Análisis termogravimétrico*

En la Figura 5 se muestra el descenso del peso de la muestra en términos relativos (% de peso) en función de la temperatura y del tiempo en el ensayo con atmósfera de aire, sin ningún flujo. Se puede observar que el perfil obtenido en función de la temperatura con rampas de 25 y 50°C/min son muy similares. Sin embargo cuando se representa en función del tiempo las gráficas son diferentes. Esto significa que la disminución del peso está ligado a la temperatura, independientemente de la velocidad con la que se alcance.

Como se puede observar, del descenso de peso sufre 4 etapas. Primero disminuye lentamente hasta que se alcanzan 250°C. Eso es a los 10 min cuando se utiliza una rampa de 25°C/min, o 5 min cuando se utiliza una rampa de 50°C/min. Posteriormente existe un descenso rápido de peso mucho más pronunciado entre 250 y 350°C. A partir de esta temperatura el descenso de peso se atenúa ligeramente hasta alcanzar el peso residual, 18 min en la rampa de 25°C/min. Es importante señalar que cuando se utiliza una rampa de 50°C/min, no se han llegado a liberar todos los volátiles cuando se alcanzan los 550°C (11 min de ensayo), sino sólo una parte de ellos. Esto nos lleva a concluir que, si no se desea superar la temperatura de 550°C es necesario aumentar el tiempo en el que se mantiene esta temperatura; sin embargo esto aumenta el tiempo de ensayo. En atmósfera de nitrógeno, los perfiles también tienen 4 etapas, pero la masa final es mayor, debido a que corresponde a la masa de carbonilla y la masa de ceniza, mientras que la masa final obtenida en el calentamiento bajo aire es simplemente la masa de ceniza. El peso residual cuando la madera se calienta en atmósfera de nitrógeno concuerda con lo que se muestra en la Tabla 9, aproximadamente el 17%. Éste se alcanza en 473°C.



### Atmósfera de aire



### Atmósfera de nitrógeno

Figura 5. Variación del porcentaje en peso de la muestra en función de la temperatura y el tiempo en diferentes ambientes.

### *Cenizas y volátiles con métodos estandarizados*

En la Tabla 10 se muestra la descripción estadística del porcentaje de cenizas y volátiles obtenidos mediante los métodos estandarizados EN ISO 18122 y EN ISO 18123 respectivamente en las mismas muestras que fueron analizadas con TGA. Los valores de los coeficientes de asimetría y curtosis se sitúan dentro del rango de -2 y +2, lo que significa que siguen una distribución normal. Se puede observar que el porcentaje de cenizas de la muestra con 100% madera es el más bajo, con media 3,93% y desviación típica 0,045% ceniza. Sin embargo, el porcentaje de ceniza de las muestras con 100% hojas es el más alto, con media 10,85% y desviación típica 0,181% ceniza. Se detecta

que existe un incremento lineal del porcentaje de ceniza cuando aumenta el porcentaje de hojas en muestra. La relación lineal se muestra en la Figura 6, donde la ecuación obtenida tiene un  $r^2$  de 0,99. Es importante señalar que la media global de todas las muestras es 6,64% ceniza. Este valor es el sugerido cuando se van a combustionar residuos de poda en los que no se le ha eliminado la hoja, y por tanto se desconoce a priori su contenido.

También se observa que la cantidad de volátiles disminuye ligeramente con el porcentaje de hojas en la muestra. En la Figura 6 se puede observar que la pendiente es negativa pero muy cercana a cero. La relación lineal se muestra en la Figura 6, donde la ecuación obtenida tiene un  $r^2$  de 0,72. El contenido de volátiles medio en la madera es del 81,88% con una desviación típica de 2,14%. El contenido de volátiles medio en las hojas es 74,61% con desviación típica de 0,12%. Se detecta que las desviaciones típicas de las medidas de volátiles son significativamente mayores que las obtenidas en la determinación de cenizas. Además, cuando la relación entre el porcentaje de hojas y el porcentaje de volátiles es estudiado, el coeficiente de determinación es más bajo. Esto puede ser debido a que el método de medición de volátiles es más impreciso que el de cenizas porque en el descenso de la temperatura de 900°C a temperatura ambiente influye de forma más incontrolada en la descomposición de la materia. Es importante señalar que la media global de todas las muestras es 78,72% volátiles. Este valor es el sugerido cuando se van a combustionar residuos de poda en los que no se le ha eliminado la hoja.

Tabla 10. Descripción estadística del contenido de cenizas y volátiles en mezclar de madera y hojas analizados con los métodos estandarizados EN ISO 18122 y EN ISO 18123 respectivamente.

% de hojas	Promedio (% cenizas)	Desviación típica (% cenizas)	Coefficiente de variación	Coefficiente de asimetría	Coefficiente de curtosis	Mínimo (% cenizas)	Máximo (% cenizas)
0	3,93	0,045	1,16%	0,66	0,44	3,89	3,98
10	5,23	0,075	1,43%	-0,14	0,67	5,16	5,31
20	5,51	0,113	2,05%	1,21	0,97	5,44	5,64
30	6,49	0,139	2,14%	1,19	0,33	6,40	6,65
40	6,83	0,053	0,77%	1,03	0,96	6,79	6,89
50	7,63	0,047	0,62%	0,98	1,23	7,60	7,69
100	10,85	0,181	1,67%	-1,07	0,26	10,65	10,99
Total	6,64	2,102	31,66%	1,73	0,44	3,89	10,99

% de hojas	Promedio (% volátiles)	Desviación típica (% volátiles)	Coefficiente de variación	Coefficiente de asimetría	Coefficiente de curtosis	Mínimo (% volátiles)	Máximo (% volátiles)
0	81,88	2,14	2,61%	-0,68	0,99	79,54	83,74
10	83,16	0,79	0,95%	-1,08	0,10	82,6	83,72
20	79,71	1,46	1,83%	-0,51	-0,52	78,68	80,75
30	77,77	0,52	0,66%	-1,13	-0,14	77,18	78,14
40	78,86	2,12	2,69%	1,09	0,36	77,36	80,37
50	76,87	1,43	1,86%	0,93	1,08	75,73	78,48
100	74,61	0,12	0,15%	0,09	0,56	74,5	74,73
Total	78,72	3,03	3,85%	1,60	0,83	74,5	83,74

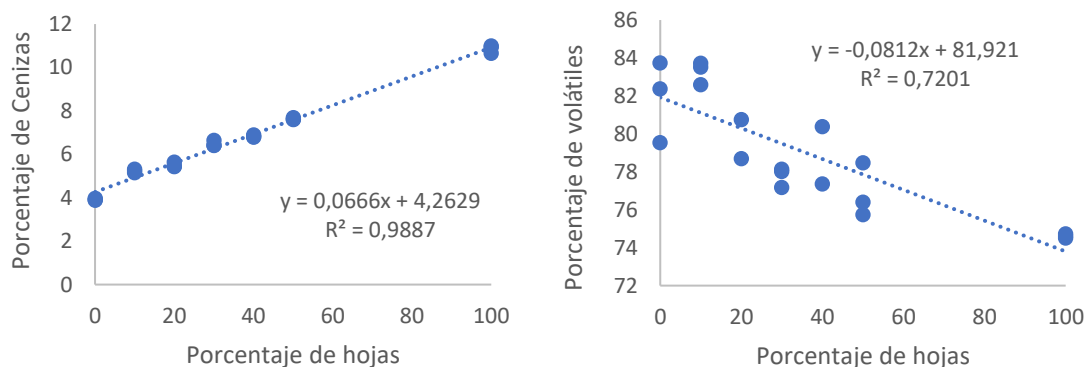


Figura 6. Variación del porcentaje de cenizas y volátiles con la proporción de hojas

### Determinación de cenizas con TGA

En la Tabla 11 se muestra el análisis ANOVA donde se estudió la influencia de los factores: velocidad de incremento de temperatura (rampa), flujo, tipo de atmósfera y porcentaje de hoja sobre el peso final residual obtenido en cada uno de los métodos de análisis para determinación de cenizas probados con TGA. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Se puede observar que todos los factores, excepto el tipo de atmósfera presentan efectos simples significativos. Puesto que sus valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo en peso residual con un 95,0% de nivel de confianza.

También se observa que todos los factores presentan interacciones significativas en el resultado. Este hecho obliga a tratar los métodos probados independientemente. No es posible agrupar los resultados de los distintos métodos puesto que los resultados son significativamente diferentes.

Tabla 11. Análisis de Varianza (ANOVA) para peso residual de los métodos de análisis de cenizas con TGA.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>					
A:Rampa	810,708	1	810,708	103,35	0,0000
B:Flujo	357,626	1	357,626	45,59	0,0000
C:Atmósfera	16,4449	1	16,4449	2,10	0,1521
D:Hoja	4018,66	6	669,776	85,39	0,0000
<b>INTERACCIONES</b>					
AB	0,317138	1	0,317138	0,04	0,8412
AC	0,525523	1	0,525523	0,07	0,7965
AD	170,345	6	28,3908	3,62	0,0035
BC	658,754	1	658,754	83,98	0,0000
BD	110,036	6	18,3393	2,34	0,0408
CD	189,588	6	31,5981	4,03	0,0016
RESIDUOS	549,079	70	7,84399		
TOTAL (CORREGIDO)	7427,04	100			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

En la Tabla 12 se muestran los resultados medios obtenidos. Se puede observar que en todos los métodos el peso residual de la muestra aumenta cuando lo hace el porcentaje de hojas. Se realizó un análisis de muestras pareadas basado en la T-Student para verificar que existen diferencias significativas entre los pesos residuales derivados de los métodos con TGA y los valores de cenizas obtenidos por el método estandarizado. Según este análisis los valores obtenidos con todos los métodos con TGA fueron estadísticamente diferentes al método estandarizado con un nivel de confianza al 95%. Esto significa que ningún método queda validado directamente. Sin embargo cabe la posibilidad de obtener ecuaciones precisas que relacionen esos valores.

En la Figura 7 se muestra el descenso del peso de la muestra en términos relativos (% de peso) en función de la temperatura y del tiempo en el ensayo de determinación de cenizas con atmósfera de aire, sin ningún flujo. Se puede observar que el perfil obtenido en función de la temperatura con rampas de 25 y 50°C/min son muy similares. Sin embargo cuando se representa en función del tiempo las gráficas son diferentes. Esto significa que la disminución del peso está ligado a la temperatura, independientemente de la velocidad con la que se alcance.

Como se puede observar, el peso sigue sufriendo un descenso en 4 etapas. Primero disminuye lentamente hasta que se alcanzan 250°C. Eso es a los 10 min cuando se utiliza una rampa de 25°C/min, o 5 min cuando se utiliza una rampa de 50°C/min. Posteriormente existe un descenso rápido de peso mucho más pronunciado entre 250 y 350°C. A partir de esta temperatura el descenso de peso se atenúa ligeramente hasta alcanzar el peso residual, 18 min en la rampa de 25°C/min. Es importante señalar que cuando se utiliza una rampa de 50°C/min, no se han llegado a liberar todos los volátiles cuando se alcanzan los 550°C (11 min de ensayo), sino sólo una parte de ellos. Esto nos lleva a concluir que, si no se desea superar la temperatura de 550°C es necesario aumentar el tiempo en el que se mantiene esta temperatura; sin embargo esto aumenta el tiempo de ensayo.

Tabla 12. Media y desviación típica ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) de los distintos métodos de determinación de cenizas con TGA

Rampa de temperatura	Flujo ml/min	Atm.	Porcentaje de hojas						
			0	10	20	30	40	50	100
25°C/min + 1min 550°C	0	Aire	1,27±0,08	3,77±0,43	4,11±0,43	10,31±0,43	6,58±0,43	13,49±0,43	22,01±0,43
50°C/min + 1min 550°C	0	Aire	2,08±0,07	14,32±2,91	9,05±0,43	19,83±0,43	15,50±0,43	21,36±0,43	36,85±0,43
25°C/min + 1min 550°C	20	Aire	2,88±0,10	16,91±1,28	11,56±0,43	21,41±0,43	26,03±0,43	19,81±0,43	31,19±0,43
50°C/min + 1min 550°C	20	Aire	2,40±0,07	23,53±0,08	23,68±0,43	25,62±0,43	27,18±0,43	26,69±0,43	32,71±0,43
25°C/min + 1min 550°C	0	N	2,39±0,06	6,43±3,29	13,69±0,43	11,75±0,43	19,32±0,43	14,87±0,43	26,58±0,43
50°C/min + 1min 550°C	0	N	2,65±0,11	15,63±0,74	16,73±0,43	20,60±0,43	26,20±0,43	20,74±0,43	28,77±0,43
25°C/min + 1min 550°C	20	N	2,35±0,12	8,06±1,85	4,92±0,43	13,21±0,43	19,81±0,43	8,74±0,43	26,12±0,43
50°C/min + 1min 550°C	20	N	2,61±0,09	14,17±0,32	18,42±0,43	19,03±0,43	25,16±0,43	22,16±0,43	28,68±0,43

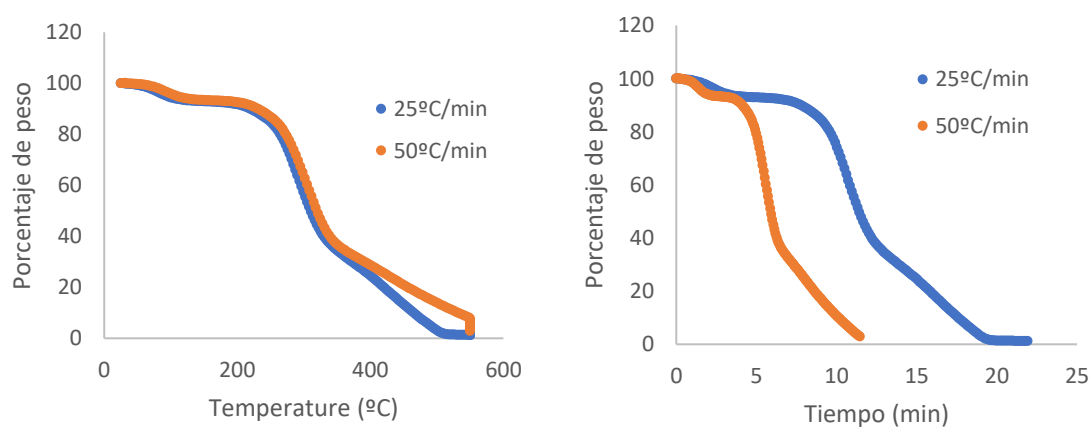


Figura 7. Variación del porcentaje de peso de la muestra en función de la temperatura y del tiempo en el ensayo de determinación de cenizas en atmósfera de aire y sin ningún flujo.

Si el objeto del método a desarrollar es reducir el tiempo de ensayo en niveles de 10-15 min, ninguno de los métodos directos probados con la TGA es factible. Sin embargo, a la vista de los resultados se propone la combinación de un método directo con otro indirecto. Este nuevo método pretende relacionar mediante una ecuación los pesos residuales en experimentos con rampas de 25°C/min y 50°C/min con el contenido de cenizas obtenidos por métodos estandarizados.

La relación entre el porcentaje de peso residual en cada uno de los métodos con TGA y el contenido en cenizas se muestran en la Tabla 13. Se pueden observar que los métodos con mayor coeficiente de determinación son los que y utilizaron rampa de 25°C/min sin flujo con R<sup>2</sup> de 0,95, y rampa de 50°C/min con flujo de 20 ml/min con R<sup>2</sup> de 0,90. Este segundo métodos es más conveniente porque emplea menos tiempo de análisis.

Tabla 13. Ecuaciones que relacionan el peso residual de los métodos con TGA y el contenido de cenizas.

Rampa de temperatura	Flujo	Tipo de atmósfera	Ecuación	R <sup>2</sup>
25°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Aire	$y = 0,2631 \cdot x + 4,3253$	0,95
50°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Aire	$y = 0,1709 \cdot x + 3,7347$	0,79
25°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Aire	$y = 0,238 \cdot x + 2,0547$	0,67
50°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Aire	$y = 0,558 \cdot x - 7,6593$	0,90
25°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Nitrógeno	$y = 0,2255 \cdot x + 3,5905$	0,72
50°C/min + 1min 550°C	0 ml/min	Nitrógeno	$y = 0,198 \cdot x + 2,6807$	0,65
25°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Nitrógeno	$y = 0,2071 \cdot x + 4,233$	0,68
50°C/min + 1min 550°C	20 ml/min	Nitrógeno	$y = 0,2078 \cdot x + 2,547$	0,67

\*y=porcentaje de cenizas; x=%peso residual

#### *Determinación de volátiles con TGA*

Del mismo modo que los métodos evaluados para la determinación de cenizas, todos los factores estudiados con TGA en los métodos probados para determinación de volátiles influyen en el peso final residual obtenido. En el análisis de varianza, mostrado en la Tabla 14, muestra que tanto la velocidad de incremento de temperatura (rampa), como el flujo, tipo de atmósfera y porcentaje de hoja tienen Valor-P menor a 0,05, por lo que tienen un efecto estadísticamente significativo con un 95,0% de nivel de confianza. Esto obliga a que los análisis de comparación con el valor estandarizado se realicen por separado en cada uno de los métodos. Los valores de cada método evaluado con TGA no pueden ser agrupados puesto que estadísticamente son diferentes.

Tabla 14. Análisis de Varianza (ANOVA) para peso residual de los métodos de análisis de volátiles con TGA.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>					
A:Rampa	12,0234	1	12,0234	6,65	0,0119
B:Flujo	21,9039	1	21,9039	12,12	0,0008
C:Atmosfera	27,3523	1	27,3523	15,13	0,0002
D:Hoja	373,98	6	62,33	34,49	0,0000
<b>INTERACCIONES</b>					
AB	8,26598	1	8,26598	4,57	0,0358
AC	12,6422	1	12,6422	7,00	0,0100
AD	34,2242	6	5,70403	3,16	0,0083
BC	8,6885	1	8,6885	4,81	0,0315
BD	7,76562	6	1,29427	0,72	0,6378
CD	43,1326	6	7,18877	3,98	0,0017
RESIDUOS	131,93	73	1,80727		
TOTAL (CORREGIDO)	694,375	103			

El contenido de volátiles estandarizado puede ser comparado con el valor 100-%peso residual en cada experimento con TGA. En la Tabla 15 se muestra la media y la desviación típica de los valores obtenidos. Se vuelve a mostrar que el aumento del porcentaje del contenido de hoja disminuye el contenido de volátiles. Los test de muestras pareadas demuestran que existen diferencias significativas entre los valores obtenidos con TGA y los proporcionados por el método estandarizado. Los valores con TGA se diferencian todos por exceso, lo que significa que puede haber ocurrido descomposición térmica de la fracción mineral. Sin embargo, debido a la reproducibilidad de los experimentos, los valores residuales se pueden relacionar con el contenido de volátiles estandarizado mediante el empleo de modelos de regresión.

Los modelos de regresión que relacionan los resultados de cada método con el contenido de volátiles se muestran en la Tabla 16. Se puede observar que el método con mayor coeficiente de determinación es el que empleó una rampa de 50°C/min + 1min 900°C con atmósfera de nitrógeno. Esto reduce el tiempo de análisis a 22 min.

Tabla 15. Media y desviación típica ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) de los distintos métodos de determinación de volátiles con TGA

Rampa de temperatura	Flujo ml/min	Atm.	Porcentaje de hojas						
			0	10	20	30	40	50	100
50°C/min + 1min 900°C	0	Aire	99,46±0,40	97,29±0,43	96,51±0,02	94,21±2,65	95,44±0,07	95,50±0,01	93,10±0,40
50°C/min + 1min 900°C	0	Aire	99,79±0,09	97,68±0,11	96,89±0,18	96,11±0,04	90,91±3,69	95,11±0,04	92,69±0,13
50°C/min + 1min 900°C	20	Aire	97,92±0,36	96,72±0,23	96,84±0,17	95,88±0,10	94,58±1,84	92,90±0,67	93,02±0,06
50°C/min + 1min 900°C	20	Aire	98,16±0,25	96,70±0,39	95,55±2,39	94,89±1,63	86,20±3,31	89,97±1,17	90,01±3,65
50°C/min + 1min 900°C	0	N	98,50±0,08	97,70±0,08	97,25±0,31	96,25±0,22	96,22±0,58	95,00±0,33	92,74±0,56
50°C/min + 1min 900°C	0	N	98,73±0,14	97,87±0,33	97,34±0,15	96,68±0,18	95,80±0,10	94,36±1,83	92,91±0,22
50°C/min + 1min 900°C	20	N	98,46±0,07	97,33±0,06	96,43±0,85	96,29±0,02	95,33±0,43	94,98±0,87	92,78±0,28
50°C/min + 1min 900°C	20	N	98,07±0,12	97,05±0,45	96,51±0,09	95,70±0,22	95,64±0,11	95,25±0,40	92,44±0,01

Tabla 16. Ecuaciones que relacionan el peso residual de los métodos con TGA y el contenido de volátiles.

Rampa de temperatura	Flujo	Tipo de atmósfera	Ecuación*	R <sup>2</sup>
25°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Aire	$y = 1,4471 \cdot x - 59,933$	0,78
50°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Aire	$y = 0,4199 \cdot x + 39,699$	0,58
25°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Aire	$y = 1,0747 \cdot x - 22,913$	0,47
50°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Aire	$y = 0,2015 \cdot x + 60,534$	0,75
25°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Nitrógeno	$y = 1,5771 \cdot x - 72,627$	0,71
50°C/min + 1min 900°C	0 ml/min	Nitrógeno	$y = 1,5409 \cdot x - 69,422$	0,84
25°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Nitrógeno	$y = 1,7682 \cdot x - 90,408$	0,59
50°C/min + 1min 900°C	20 ml/min	Nitrógeno	$y = 2,324 \cdot x - 143,86$	0,61

\*y=porcentaje de volátiles; x=100-%peso residual

La Figura 8 describe la variación de peso experimentada por la muestra cuando la rampa es de 25 y 50°C/min, con atmósfera de aire, sin ningún flujo. Igual que en los ensayos de cenizas, se puede observar que la forma de las gráficas de la pérdida de peso en función de la temperatura alcanzada son muy similares para las dos rampas utilizadas. La misma conclusión fue obtenida por Xu et al (2017) trabajando con paja de colza con rampas de 20°C/min, 30°C/min y 40°C/min. Sin embargo son diferentes cuando la pérdida de peso es analizado según el tiempo. El descenso de peso es más rápido en cuanto la velocidad de incremento de temperatura crece.

Se puede observar que el peso desciende lentamente hasta los 250°C aproximadamente. Eso es hasta los 10 min cuando se utiliza una rampa de 25°C/min, o 5 min cuando se utiliza una rampa de 50°C/min. Posteriormente existe un descenso rápido de peso mucho más pronunciado entre 250 y 350°C. A partir de esta temperatura el descenso de peso se atenúa ligeramente hasta alcanzar el peso residual aproximadamente a 550°C a partir de la cual el peso desciende muy lentamente. Esto es a partir de los 22 min cuando se utiliza una rampa de 25°C/min o 11 min cuando se utiliza una rampa de 50°C/min. El perfil de descenso de peso con la temperatura es una característica de la especie o del material. Morin et al., (2017) describió comportamientos diferentes para el análisis termogravimétrico del carbón obtenido por pirólisis. Por otra parte, de acuerdo con Özsın, y Pütün, (2017), la composición del gas liberado en cada etapa se supone es diferente. Ellos trabajaron con un dispositivo TGA acoplado a un espectrómetro de masas (MS) y un FTIR.

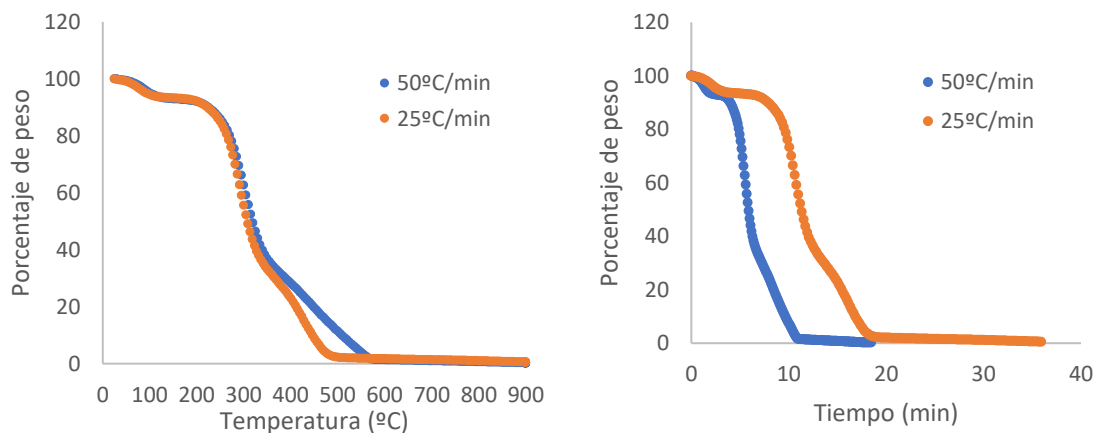


Figura 8. Variación del porcentaje de peso de la muestra en función de la temperatura y del tiempo en el ensayo de determinación de volátiles en atmósfera de aire y sin ningún flujo.

### *Fermentabilidad*

La cantidad de metano generado por unidad de volumen y tiempo es proporcional a la variación de concentración celular ( $X$ ). La constante de proporcionalidad  $Y_{p/x}$  se denomina *rendimiento producto-biomasa*.

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = Y_{p/x} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Dado que a su vez la variación de concentración celular es proporcional a la concentración de células en un instante dado, se tiene que:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X$$

La constante  $\mu$  se denomina tasa de crecimiento celular. Desarrollando la variación de concentración celular con el tiempo, se demuestra que la cantidad de producto obtenido (metano) sigue un crecimiento exponencial durante el crecimiento exponencial de los microorganismos. Es por ello que en los biorreactores tipo Batch se busca siempre trabajar en esta fase dado que es la de mayor rendimiento. Para ello, se debe de ajustar el tiempo de retención a la duración de esta etapa.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \rightarrow \frac{dX}{X} = \mu \cdot dt$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} = \int_{t_{\text{lag}}}^t \mu \cdot dt$$

$$\ln \frac{X}{X_0} = \mu \cdot (t - t_{\text{lag}})$$

$$X = X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{\text{lag}})}$$

$X_0$  representa la concentración celular inicial en el reactor;  $X$  representa la concentración celular en un tiempo  $t$ ,  $t_{\text{lag}}$  es el tiempo de letargo o adaptación celular.

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{\text{lag}})}$$

$$[\text{CH}_4] = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot (e^{\mu(t-t_{\text{lag}})} - 1)$$

Considerando que el valor de  $Y_{p/s} \cdot X_0$  es despreciable frente al de la exponencial, es decir  $Y_{p/s} \cdot X_0 \ll Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{\text{lag}})}$ , se puede representar gráficamente el volumen acumulado obtenido, calculando la tasa de crecimiento celular, la productividad del sustrato, el tiempo de retención óptimo para un mayor aprovechamiento de la energía.

$$[\text{CH}_4] = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{\text{lag}})} \quad (1)$$

En la Figura 9 se muestra el modelo obtenido en los experimentos. Los coeficientes de determinación  $R^2$  se sitúan entre el 0,85 y 0,99 en todas las repeticiones, lo que significa que explican entre el 85 y 99% de la variabilidad de la producción de metano por unidad de volumen. La Tasa de crecimiento celular tiene como media global  $0,76 \text{ day}^{-1}$ . Saturation constant  $K_s$  was  $0,0015 \text{ g L}^{-1}$ , and average of  $1/Y$  was  $253 \text{ g COD removal/g SSV}$ .

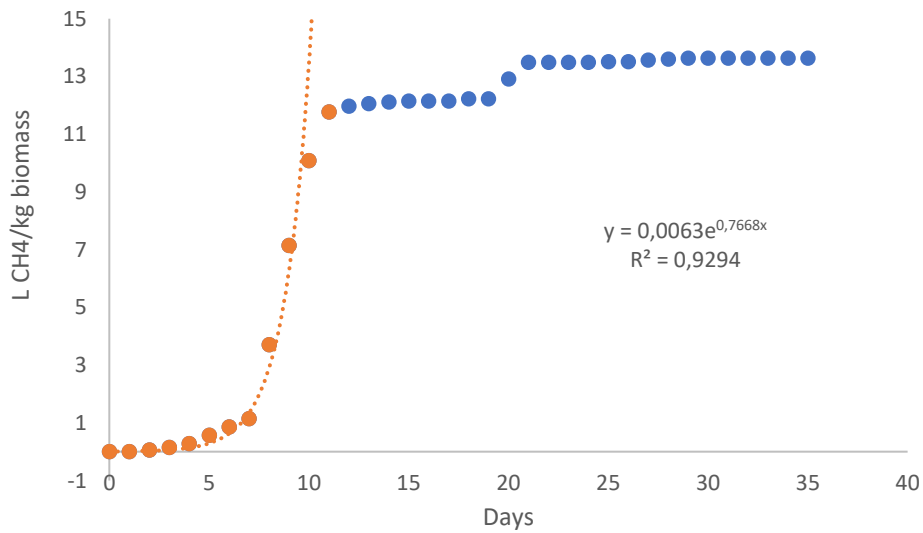


Figura 9. CH<sub>4</sub> acumulado por kg sustrato

## 6. CONCLUSIONES DE LA CARACTERIZACIÓN

En este trabajo se ha demostrado que se pueden desarrollar modelos válidos para predecir los residuos de poda del *Euphorbia laurifolia* en el clima de la provincia de Bolívar en Ecuador.

La cantidad media de material obtenida es alrededor de 10 kg por árbol. El poder calorífico de esos residuos está en línea con los valores de los residuos de otros árboles, situándose como media en 19 MJ/kg.

Los residuos obtenidos de la poda poseen un contenido de N influenciado por el

contenido de hojas. Si el contenido de hojas es menor al 25%, el contenido de N es menor al 1%, lo que indica que el material es apto para ser usado como biocombustible.

La presencia de hojas no posee influencia en el poder calorífico, pero sí en el contenido de cenizas.

Se demuestra que es factible predecir el poder calorífico a partir del análisis elemental y análisis proximal.

En este trabajo han desarrollado métodos para la determinación de cenizas y volátiles con balanza termogravimétrica (TGA) de mezclas de madera y hojas de *Euphorbia lancifolia*. Los resultados muestran que los pesos residuales después de aplicar rampas de 25°C/min y 50°C/min hasta 550°C y 900°C presentan diferencias significativas con los valores obtenidos con los métodos estandarizados EN ISO 18122 y EN ISO 18123 respectivamente. No obstante, los pesos residuales obtenidos con TGA presentan relaciones fijas de acuerdo con modelos de regresión.

Las ecuaciones obtenidas para la determinación de volátiles y cenizas a partir de métodos desarrollados para balanzas TGA presentan una precisión aceptable, permitiendo reducir los tiempos de la determinación a 11 min.

Se demuestra que el aumento del contenido de hojas en las muestras de *Euphorbia laurifolia* aumenta el contenido de ceniza y disminuye el contenido de volátiles.

Además la disminución del peso con las rampas analizadas parece estar ligado a la temperatura, independientemente de la velocidad con la que se alcance.

La disminución del peso en función de la temperatura es independiente de la rampa utilizada, presentando una curva característica de cuatro etapas. Se supone que la composición del gas liberado en cada etapa de calentamiento es diferente. La determinación de la composición del gas en cada etapa se propone para investigaciones posteriores. Para ello, es necesario pasar los gases por un cromatógrafo de gases y analizarlo con un detector que podría ser un detector de conductividad térmica (TCD), o un espectrómetro de masas (MS).

Se ha probado la productividad de la fermentación de mezclas de madera del árbol del lechero y estiércol porcino, determinándose las constantes cinéticas.

## 7. REFERENCIAS DE LA CARACTERIZACIÓN

Avila, L., Perez M., Sanchez-Duffhues, G., Hernández Galán, R., Munoz, E., Cabezas, F., Quinones, W., Torres, F., Echeverri, F. (2010). Effects of diterpenes from latex of *Euphorbia lactea* and *Euphorbia laurifolia* on human immunodeficiency virus type 1 reactivation. *Phytochemistry* 71(2-3): 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2009.10.005>

APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (2005). 21th ed. Washington, DC. American Public Health Association.

Callejón-Ferre, A. J., Velázquez-Martí, B., López-Martínez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2011). Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2): 948-955. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.012>

Callejón-Ferre, A.J., Carreño-Sánchez, J., Suárez-Medina, F.J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2014). Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain). *Fuel*, 116. 377-387 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.023>

Callaghan, F. J., Wase, D. A. J., Thayanithy, K., & Forster, C. F. (1999). Co-digestion of waste organic solids: batch studies. *Bioresource Technology*, 67(2), 117-122. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00108-4)

Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)

Demirbaş, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Prog Energy Combust* 31:171-192. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>.

Demirbaş A., Demirbaş A.H. (2004). Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. *Energy Exploration and Exploit* 22: 135-143. <http://doi.org/10.1260/0144598041475198>

Dorsey, B.L., Haevermans, T., Aubriot, X., Morawetz, J.J., Riina, R., Steinmann, V.W., & Berry P.E. (2013). Phylogenetics, morphological evolution, and classification of *Euphorbia* subgenus *Euphorbia*. *Taxon* 62(2): 291-315

- Duran-Pena J., Flores-Giubi, M.E., Botubol-Ares, J.M., Escobar Montano, F., Macias Sanchez A.J. (2017). Lathyrane Diterpenes from the Latex of *Euphorbia laurifolia*. *Natural product communications* 12(5): 671-673.
- Elder, J. P. (1983). Proximate analysis by automated thermogravimetry. *Fuel*, 62(5), 580–584. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90230-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90230-2)
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2013). Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*, 139, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>
- Idris, S. S., Rahman, N. A., Ismail, K., Alias, A. B., Rashid, Z. A., & Aris, M. J. (2010). Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 101(12), 4584–4592. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.059>
- Kathiravale, S., Muhd Yunus, M. N., Sopian, K., Samsuddin, A. H., & Rahman, R. A. (2003). Modeling the heating value of Municipal Solid Waste☆. *Fuel*, 82(9), 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00009-7)
- Mayoral, M.C., Izquierdo, M.T., Andrés, J.M., & Rubio, B. (2001). Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*, 370(1), 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00789-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00789-9)
- Morin, M., Pécate, S., Masi, E., & Hémati, M. (2017). Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel*, 203, 522–536. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.134>
- Özsin, G., & Pütün, A. E. (2017). Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. *Waste Management*, 64, 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.020>
- Pérez-Arévalo J.J., Callejón-Ferre A.J., Velázquez-Martí B., Suárez-Medina M.D. 2015. Prediction models based on higher heating value from the elemental analysis of neem, mango, avocado, banana, and carob trees in Guayas (Ecuador). *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 7, 053122. <http://dx.doi.org/10.1063/1.493459>
- Sadek, F. S., & Herrell, A. Y. (1984). Methods of proximate analysis by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 81, 297–303. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85134-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85134-5)
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Sajdak, M., & Velazquez-Marti, B. (2012). Estimation of pruned biomass form dendrometric parameters on urban forests: Case study of *Sophora japonica*. *Renewable Energy*, 47: 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.002>

Sajdak, M., Velázquez-Martí, B., López-Cortés, I., Fernández-Sarría, A., & Estornell, J. (2014). Prediction models for estimating pruned biomass obtained from *Platanus hispanica* Münchh. used for material surveys in urban forests. *Renewable Energy*, 66, 178-184 <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.005>

Sheng, C., & Azevedo, J. L. T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28(5), 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>

Torquato, L.D.M., Crnkovic, P.M., Ribeiro, C.A., & Crespi, M.S. (2017). New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(1), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5882-z>

Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5): 3065-83. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>

Velázquez-Martí, B. (2006). Aprovechamiento de los residuos forestales para uso energético. Valencia: Editorial Universidad Politécnica de Valencia.

Velázquez-Martí, B., Fernández-González, E., López-Cortés, I., & Salazar-Hernández, D.M. (2011a). Quantification of the residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean olive groves. *Biomass and Bioenergy*, 35(7) 3208-3217. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.042>

Velázquez-Martí, B., Fernández-González, E., López-Cortés, I., & Salazar-Hernández, D. M. (2011b). Quantification of the residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean almond groves. *Renewable Energy*, 36(2): 621-626 <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.08.008>

Velázquez-Martí, B., Sajdak, M., López-Cortés, I., & Callejón-Ferre, A. J. (2014). Wood characterization for energy application proceeding from pruning *Morus alba* L., *Platanus hispanica* Münchh. and *Sophora japonica* L. in urban areas. *Renewable Energy*, 62: 478-483. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.08.010>

Velázquez-Martí B., Armengot-Carbó B., Gaibor Chávez J., Pérez Pacheco S. 2016a. Estudio de viabilidad de la utilización de residuos agrícolas para uso energético en San Simón y San Lorenzo de la provincia de Bolívar (Ecuador). Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 455 pp

Velázquez-Martí, B., Gaibor-Chávez, J., & Pérez-Pacheco, S. (2016). Quantification based on dimensionless dendrometry and drying of residual biomass from the pruning of orange trees in Bolivar province (Ecuador). *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(2), 175–185. <https://doi.org/10.1002/bbb.1635>

Velazquez-Marti, B., & Cazco-Logroño, C. (2017). Structure analysis and biomass models for plum tree (*Prunus Domestica* L.) in Ecuador. *Experimental Agriculture*, 54(1): 133-141. <https://doi.org/10.1017/S001447971600079X>

Velázquez-Martí B., López-Cortés I., Salazar- Hernández D.M. & Callejón-Ferre A.J. (2017) Modeling the Calorific Value of Biomass from Fruit Trees Using Elemental Analysis Data. In Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy (p. Ch. 12). (Ed.) Rijeka: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/65276>

Velázquez-Martí B. 2017. Tratado sobre el aprovechamiento de la biomasa. Ed. Reverté, Madrid, 1120 pp.

Xu, L., Jiang, Y., & Wang, L. (2017). Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization. *Energy Conversion and Management*, 146, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.020>

Yin, C.Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128–1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>

Zaher, U., Li, R., Jeppsson, U., Steyer, J.-P., & Chen, S. (2009). GISCOD: General Integrated Solid Waste Co-Digestion model. *Water Research*, 43(10), 2717–2727. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.018>

Zhang, L., Xu, C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 969–982. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>



## **8. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LOS MODELOS CINÉTICOS EXISTENTES EN LA FERMENTACIÓN**

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el que la materia orgánica en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en un conjunto de productos gaseosos, llamado biogás, formado por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc., y en un digestato, que es una mezcla de sustancias minerales (N, P, K, Ca, etc.) y compuestos de difícil degradación (Deublein y Steinhauser, 2011). Uno de los objetivos de la digestión anaerobia es la producción de metano, que puede aprovecharse como combustible. La digestión anaerobia es considerada como uno de los procesos más importantes y ventajosos en el tratamiento de residuos de estiércol de ganado y lodos. Representa una posibilidad de reducir su impacto ambiental, mientras que al mismo tiempo proporciona un biocombustible para las necesidades energéticas locales (Chynoweth et al., 1998). Este proceso se conoce desde cientos de años, sin embargo, sigue siendo objeto de investigaciones debido a la gran variabilidad de las condiciones en las que se puede producir, diversidad de materias primas, y factores influyentes.

En la Tabla 1 se muestran algunas de las investigaciones más recientes. Se puede observar que en los últimos años presenta interés la fermentación de nuevas materias primas, principalmente de materiales lignocelulósicos procedentes de la agricultura, o residuos como papel y cartón. Para ello se están analizando procesos de codigestión, que consisten en mejorar la producción de metano realizando mezclas de materiales que fermentan mejor juntos que separados porque la carga microbiana queda enriquecida, y se encuentran mejor complementadas sus necesidades nutricionales.

También se están evaluando nuevos inóculos, como el rumen, y su interacción con la materia prima, junto requerimientos nutricionales. Se están realizando estudios de pretratamientos junto secuencias térmicas en los procesos, alternando etapas termofílicas y mesofílicas, evaluando la productividad, cinética y balance neto de energía. También adquiere interés la identificación microbiológica involucrada en la fermentación de acuerdo con el sustrato y proceso térmico seguido.

Tabla 1. Valores obtenidos del potencial de metano en diversos procesos de codigestion.

<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Potencial de metano m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV</b>
Bayrakdar et al. (2018)	Estiércol de pollo		0.272
Franco et al. (2018)	Paja de trigo + inóculo		0.229
Franco et al. (2018)	Paja de trigo + glucosa + ac. Fórmico + inóculo*		0.276
Guo et al. (2018)	Paja de maíz excesivamente marchitos + glucosa		0.282
Li et al. (2018)	Papel/cartón + estiércol de oveja		0,152
Mancini et al. (2018)	Lignocelulosa en general	N-óxido de N-metilmorfolina	0.304
Martín Juárez et al. (2018)	Microalgas + estiércol de cerdo	pretatamiento alcalino con NaOH	0.377
Mustafa et al. (2018)	Bagazo de caña de azúcar + inóculo*	pretratamiento hidrotérmico	0.318
Vazifehkhoran et al. (2018).	Paja de trigo + aguas residuales		0.314
Xu et al. (2018)	Paja de maíz+ Bacillus Subtilis	microaeróbico mesolítico	0.270
Zahan et al., (2018)	Gallinaza (serrín, virutas de madera y cascarilla de arroz o paja) con suero de yogur		0.670
Aboudi et al. (2016)	Sedimento seco de colas de remolacha azucarera + estiércol de cerdo		0.260
Dennehy et al., (2016)	Desperdicios de comida y el estiércol de cerdo		0.521
Glanpracha y Annachhatre, (2016)	Pulpa de yuca con estiércol de cerdo		0.380
Marin Batista et al., (2016)	vinaza y gallinaza de jaula (estiércol de pollo)		0.650
Aboudi et al. (2015)	Gránulos secos de cosetas de remolacha azucarera + estiércol de vaca		0.280
Belle et al., (2015)	Rábano forrajero con estiércol de vaca		0.200
Cestonaro et al., (2015)	Lecho de oveja (mezcla de en cáscara de arroz con heces y orina) + estiércol del ganado bovino		0.171
Di Maria et al. (2015)	Lodos de aguas residuales con residuos de frutas y verduras		0.216
Fu et al. (2015)	Paja de maíz + inóculo*	microaerobio termófilo	0.326
Fu et al. (2015b)	Paja de maíz + inóculo*	microaerobio termófilo secundario	0.381
Agyeman y Tao (2014)	Residuos alimenticios + el estiércol de ganado		0.467

\* Inóculo es material obtenido del efluente de una planta de biogás previa que fermenta forma mesófila materias primas, tales como estiércoles de cerdos, vacas, ovejas, pollos y otros animales.

Uno de los aspectos más discutidos es el de la modelización matemática. El objetivo de la modelización es poder establecer parámetros característicos de la materia prima y condiciones del proceso para predecir la evolución del sistema con el tiempo, el rendimiento obtenido y la velocidad de la fermentación. En este trabajo se revisan los modelos más importantes.

La digestión anaerobia comprende un mecanismo de descomposición de la materia orgánica basado en tres etapas (Capson-Tojo et al., 2017): primero una *fase hidrolítica*, en la que se rompen polímeros de largas cadenas de carbonos obteniendo cadenas más cortas de carácter ácido; posteriormente, una *fase acetogénica*, en la que los ácidos de cadena corta obtenidos en la fase anterior se transforman en ácido acético; y por último, una *fase metanogénica*, en la que el ácido acético se transforma en metano.

Cada una de estas etapas está propiciada por un grupo microbiológico diferenciado. Cada grupo toma como sustrato el producto generado en la fase anterior. Cuando se analiza la evolución de un grupo microbiano con el tiempo en un reactor tipo batch, es decir por lotes, la variación de concentración de células varía como se muestra en la Figura 1.

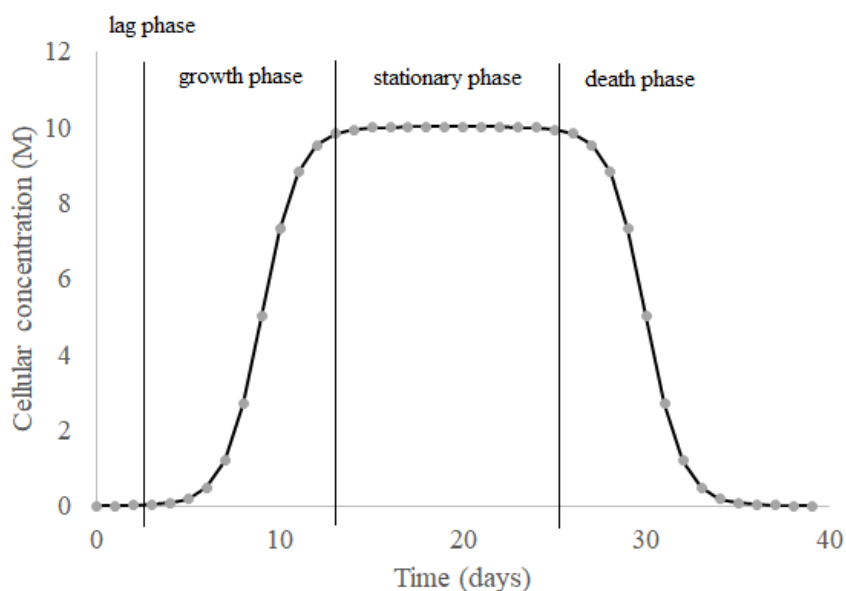


Figura 1. Variación de la concentración de células con el tiempo en un reactor batch

Inicialmente, la concentración de microorganismos responsables de esa etapa de la digestión es pequeña, y evoluciona muy lentamente porque necesita un tiempo de adaptación. Esta fase se denomina *fase de latencia o letargo*. Posteriormente se produce

un aumento muy rápido de la concentración celular, que se denomina *fase de crecimiento*. La fase de crecimiento termina cuando aparece alta competencia entre las células, y la escasez de sustrato provoca que el número de reproducciones celulares se iguale a las defunciones, por esto el número de células vivas se estabiliza. Esta fase donde la concentración de células es estable se denomina *fase estacionaria*. La fase estacionaria termina cuando la elevada competencia y la escasez de sustrato provocan que las defunciones sean superiores a las reproducciones, por lo que la concentración celular cae bruscamente. Esta fase se denomina *fase de muerte celular*.

Desde el punto de vista práctico sólo interesa analizar el periodo comprendido entre el inicio de la fermentación hasta la fase estacionaria apareciendo una curva parecida a la sigmoidea. Sin embargo, la ecuación sigmoidea no ajusta correctamente a los resultados experimentales obtenidos.

### Modelo exponencial

Un modelo muy utilizado para describir la variación de la concentración celular en la fase de crecimiento ha sido el modelo exponencial. Este modelo parte de la hipótesis de que la velocidad de crecimiento en un instante es proporcional a la concentración de células existente en ese momento. Esto se expresa matemáticamente por la ecuación (1), donde  $X$  es la concentración de células, y  $\mu$  es la constante de proporcionalidad llamada *tasa de crecimiento celular*.

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (1)$$

El desarrollo de la ecuación (1) demuestra que en la fase de crecimiento la variación de células sigue una curva exponencial.

$$\frac{dX}{X} = \mu \cdot dt$$

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X} = \int_{t_{lag}}^t \mu \cdot dt$$

$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \mu \cdot (t - t_{lag})$$

$$X_2 = X_1 e^{\mu \cdot (t - t_{lag})}$$

$t_{lag}$  es el tiempo de latencia. La tasa de crecimiento celular tiene como unidad la inversa del tiempo ( $h^{-1}$ ) y experimentalmente se puede calcular con la ecuación (2).

$$\mu = \frac{X_2 - X_1}{X_1 \cdot (t - t_{lag})} \quad (2)$$

Este modelo no es completamente satisfactorio porque se comprueba que  $\mu$  no es constante. Varía con el tiempo. A medida que aumenta la competencia por el sustrato, la curva de la Figura 1 se aleja de la exponencial. Para conseguir un mejor ajuste, Monod propuso un modelo para el cálculo de la tasa de crecimiento celular en función de la concentración de sustrato según la ecuación (3), donde  $S$  es la concentración de sustrato en un instante dado,  $\mu_{max}$  es la tasa máxima de crecimiento celular,  $K_s$  es una constante llamada de saturación.

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad (3)$$

El modelo de Monod propone la existencia de una tasa máxima de crecimiento celular y una constante de saturación que son características de las especies microbianas creciendo en unas condiciones definidas. La tasa máxima de crecimiento es la que se produce inicialmente en la fase de crecimiento de forma exponencial. Cuando el sustrato empieza a escasear la tasa disminuye respecto a la máxima.

Junto al modelo de Monod existen otros con el mismo estilo que se pueden observar en la Tabla 2. En todos ellos se puede observar que el valor máximo considerado en la fase exponencial queda minorizado cuando la concentración de sustrato es baja.

Tabla 2. Modelos de variación de la tasa de crecimiento celular

Tipo de modelo	Autor	Modelo
Modelos cinéticos sin inhibición	Tessier	$\mu = \mu_{max} \cdot \left(1 - e^{-S/K_s}\right)$
	Moser	$\mu = \mu_{max} \frac{S^n}{K_s \cdot a + S^n}$
	Contois	$\mu = \mu_{max} \frac{S}{BX + S}$
Modelos cinéticos con inhibición	Andrews y Noak	$\mu = \mu_{max} \frac{1}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{is}}}$

---

Webb	$\mu = \mu_{\max} \frac{S \cdot \left(1 + \frac{\beta \cdot S}{K_{is}}\right)}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{is}}}$
Aiba et al.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} e^{-S/K_{si}}$
Teissier	$\mu = \mu_{\max} \left[ e^{-S/K_{si}} - e^{-S/K_s} \right]$
Tseng y Wymann	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - K_{si}(s - s_c)$

---

La relación entre la variación de concentración de células es siempre proporcional al consumo de sustrato. La contante de proporcionalidad se le denomina *rendimiento biomasa/sustrato*  $Y_{x/s}$  y viene definida por la ecuación (4), donde  $S_0$  y  $S_1$  son la concentración de sustrato inicial y final; y  $X_0$  y  $X_1$  son la concentración de células inicial y final.

$$Y_{x/s} = \frac{X_1 - X_0}{S_0 - S_1} \quad (4)$$

Si es conocida la concentración inicial de sustrato  $S_0$ , a partir de la relación biomasa/sustrato del proceso  $Y_{x/s}$  se obtiene la variación de masa celular durante el proceso. El limitar la disminución la tasa de crecimiento a un porcentaje determinado de su valor máximo permite calcular el tiempo de retención ( $TR$ ) en un biorreactor tipo batch.

$$z \cdot \mu_{\max} = \frac{\mu_{\max} S_1}{K_s + S_1} \quad (0 < z < 1) \rightarrow S_1 = \frac{z}{1-z} \cdot K_s$$

$$Y_{x/s} = \frac{X_1 - X_0}{S_0 - S_1} \quad \rightarrow \quad X_1 = X_0 + Y_{x/s} \cdot (S_0 - S_1)$$

$$\ln \frac{X_1}{X_0} = \mu_{\max} \cdot (TR - t_{lag}) \quad \rightarrow \quad TR = t_{lag} + \frac{1}{\mu_{\max}} \ln \frac{X_1}{X_0}$$

La cantidad de producto generado por unidad de volumen y tiempo ( $P$ ), metano en nuestro caso ( $M$ ), es proporcional a la variación de concentración celular ( $X$ ). La constante de proporcionalidad  $Y_{p/x}$  se denomina *rendimiento producto-biomasa*.

$$Y_{p/x} = \frac{P_1 - P_0}{X_1 - X_0}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Dado que a su vez la variación de concentración celular es proporcional a la concentración de células en un instante dado, se tiene que:

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X$$

Desarrollando la variación de concentración celular con el tiempo, se demuestra que la cantidad de producto obtenido (metano) sigue un crecimiento exponencial durante el crecimiento exponencial de los microorganismos. Es por ello que en los biorreactores tipo batch se busca siempre trabajar en esta fase dado que es la de mayor rendimiento. Para ello, se debe de ajustar el tiempo de retención a la duración de esta etapa.

$X_0$  representa la concentración celular inicial en el reactor;  $X$  representa la concentración celular en un tiempo  $t$ ,  $t_{lag}$  es el tiempo de letargo o adaptación celular.

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X_0 \cdot e^{\mu(t-tlag)}$$

$$M = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot \left( e^{\mu(t-tlag)} - 1 \right)$$

Considerando que el valor de  $Y_{p/s} \cdot X_0$  es despreciable frente al de la exponencial, es decir  $Y_{p/s} \cdot X_0 \lll Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-tlag)}$ , se puede representar gráficamente el volumen acumulado obtenido en cada experiencia con el modelo de la ecuación (1), calculando la tasa de crecimiento celular, la productividad del sustrato, el tiempo de retención óptimo para un mayor aprovechamiento de la energía.

$$M = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-tlag)}$$

## Modelo de Gompertz

A pesar de la practicidad del modelo exponencial cuando es complementado con la ecuación de Monod, éste no resulta completamente satisfactorio porque no describe bien la variación de la concentración celular a medida que se consume el sustrato y se acerca la fase estacionaria. Conocer cómo se comporta el crecimiento celular en esta zona tiene mucha relevancia si se desean utilizar tiempos de retención altos.

Para encontrar, una función de ajuste adecuada para todas las fases del proceso, Winsor (1932) propone usar una ecuación desarrollada por Gompertz (1825) en la demografía humana. Este propone un modelo que considera la tasa de crecimiento celular variable, tal como se muestra en la ecuación (5) y (6) donde  $a$  y  $c$  son constantes.

$$\frac{dX}{dt} = c \cdot \ln(a/X) \cdot X \quad (5)$$

$$\mu = c \cdot \ln(a/X) \quad (6)$$

Según la ecuación (6), Gompertz se aleja radicalmente del planteamiento de Monod, puesto que la tasa de crecimiento celular no tiene máximo. Si existiera máximo la derivada de la ecuación (6) se anularía en algún punto, cosa que no sucede.

$$\lim_{X \rightarrow 0} \mu = \lim_{X \rightarrow 0} c \cdot \ln(a/X) = \infty$$

$$\lim_{X \rightarrow \infty} \mu = \lim_{X \rightarrow \infty} c \cdot \ln(a/X) = -\infty$$

$$\frac{d\mu}{dt} = c \frac{X}{a} \cdot \left( \frac{-a}{X^2} \right) = \frac{-c}{X}$$

Para obtener la función de la concentración celular con el tiempo según Gompertz, hay que resolver la ecuación (5), que es una ecuación diferencial de variables separables.

$$\frac{dX}{X \cdot \ln(a/X)} = c \cdot dt$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X \cdot \ln(a/X)} = \int_0^t c \cdot dt$$

$$-\int_{X_0}^X \frac{-dX}{X \cdot \ln(a/X)} = \int_0^t c \cdot dt$$

$$-\left[ \ln\left(\ln \frac{a}{X}\right) - \ln\left(\ln \frac{a}{X_0}\right) \right] = ct$$

$$\ln \left( \frac{\ln \frac{a}{X_0}}{\ln \frac{a}{X}} \right) = ct$$

$$\frac{\ln \frac{a}{X_0}}{e^{ct}} = \ln \frac{a}{X}$$

Dado que  $a$  y  $X_0$  son contantes, se puede hacer la siguiente consideración:

$$\ln \frac{a}{X_0} = B = e^b$$

$$e^{e^{-ct+b}} = \frac{a}{X_0}$$

Por tanto, se obtiene la ecuación (7) que es la que describe la concentración celular en el reactor para cada instante. Esta ecuación es el verdadero aporte del Gompertz.

$$X = a \cdot e^{\left[ -e^{-ct+b} \right]} \quad (7)$$

Al analizar los límites en cero y en el infinito, observamos que se cumple que la concentración inicial de células es  $X_i$ , y que  $a$  representa una asíntota que equivale al potencial máximo de células, que se daría en el estado estacionario.

$$\lim_{t \rightarrow 0} X = a \cdot e^{-B} = a \cdot e^{\frac{\ln X_0}{a}} = X_0$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} X = a$$

### *Consideraciones al modelo de Gompertz*

Si aceptamos el modelo de Gompertz, Zwietering et al. (1990) propone modificaciones proporcionando significado físico a las variables. La velocidad de crecimiento se puede redefinir como la ecuación (8):

$$\frac{dX}{dt} = a \cdot e^{\left[ -e^{-ct+b} \right]} \cdot \left( -e^{-ct+b} \right) \cdot -c = a \cdot c \cdot e^{\left[ -e^{-ct+b} \right]} \cdot e^{-ct+b}$$

$$\frac{dX}{dt} = a \cdot c \cdot e^{\left[-e^{-ct+b}\right]} \cdot e^{-ct+b} \quad (8)$$

El instante en el que se produce la máxima velocidad de crecimiento  $t_m$  se calcularía a partir de la primera derivada de la velocidad igual a cero, que es lo mismo que la segunda derivada de la ecuación de Gompertz (7). Esto implica que en ese punto donde la velocidad de crecimiento es máxima la función de Gompertz posee un punto de inflexión.

$$\frac{d^2X}{dt^2} = a \cdot c^2 \cdot e^{\left[-e^{-ct+b}\right]} \cdot \left(e^{-ct+b}\right)^2 - a \cdot c^2 \cdot e^{\left[-e^{-ct+b}\right]} \cdot \left(e^{-ct+b}\right)$$

$$\frac{d^2X}{dt^2} = a \cdot c^2 \cdot e^{\left[-e^{-ct+b}\right]} \cdot \left(e^{-ct+b}\right) \cdot \left[\left(e^{-ct+b}\right) - 1\right]$$

$$\frac{d^2X}{dt^2} = a \cdot c^2 \cdot e^{\left[-e^{-ct_m+b}\right]} \cdot \left(e^{-ct_m+b}\right) \cdot \left[\left(e^{-ct_m+b}\right) - 1\right] = 0$$

$$-ct_m + b = 0$$

$$t_m = \frac{b}{c}$$

La concentración de células donde se produce la máxima velocidad de reproducción se calcula introduciendo el valor de  $t_m$  en la ecuación (7), y se demuestra que la tasa de crecimiento donde la velocidad de reproducción es máxima es igual a  $c$ .

$$X = a \cdot e^{\left[-e^{-ct_m+b}\right]} = a \cdot e^{\left[-e^{-c \frac{b}{c} + b}\right]} = \frac{a}{e}$$

$$\mu_m = c \cdot \ln(a/(a/e)) = c$$

El valor de la velocidad máxima de reproducción se obtiene sustituyendo  $t_m$  en la ecuación (8):

$$v_{\max} = \frac{dX_m}{dt} = a \cdot c \cdot e^{\left[-e^{-ct_m+b}\right]} \cdot e^{-ct+b} = a \cdot c \cdot e^{\left[-e^{-c \frac{b}{c} + b}\right]} \cdot e^{-c \frac{b}{c} + b} = \frac{a \cdot c}{e}$$

De acuerdo con lo anterior, la tangente de la curva  $X$  en el punto de inflexión  $t_m$  tiene la forma.

$$X = \frac{a \cdot c}{e} t + k$$

Dado que  $t = t_m = \frac{b}{c}$  y  $X_{tm} = \frac{a}{e}$  entonces:

$$\frac{a}{e} = \frac{a \cdot c}{e} \cdot \frac{b}{c} + k \rightarrow k = \frac{a}{e} - \frac{a \cdot b}{e} = \frac{a}{e} (1 - b)$$

$$X = \frac{a \cdot c}{e} t + \frac{a}{e} (1 - b) = \frac{a}{e} \cdot (ct + (1 - b))$$

Si definimos el tiempo de latencia,  $t_{lag}$ , como el tiempo en el que la recta tangente en el punto de inflexión de la curva  $X$  (punto que coincide con velocidad máxima) corta el eje de las abscisas, tenemos que el tiempo de latencia es en  $X = 0$ :

$$0 = ct_{lag} + (1 - b)$$

$$t_{lag} = \frac{(b - 1)}{c}$$

De esta ecuación tenemos que  $b$  se puede expresar también como:

$$b = c \cdot t_{lag} + 1$$

Y como  $v_{max} = \frac{a \cdot c}{e}$ , tenemos que

$$b = \frac{v_{max} \cdot e}{a} \cdot t_{lag} + 1$$

Obteniendo la ecuación de Gomperzt como la ecuación (9). Esta ecuación se ha popularizado como la *ecuación de Gomperzt modificada*.

$$X = a \cdot e^{-e^{\left[ \frac{v_{max} \cdot e}{a} \cdot (t_{lag} - t) + 1 \right]}} \quad (9)$$

Esta ecuación ha sido utilizada en investigaciones actuales, tales como Bah et al., (2014) Capson-Tojo et al. (2017), Bayrakdar et al. (2018), Mancini et al. (2018), Martín Juárez et al. (2018), Li et al. (2018).

Para obtener experimentalmente la velocidad máxima de reproducción y el tiempo de latencia, midiendo  $X$  y el tiempo en un reactor, y definiendo el valor de  $a$  como la concentración máxima de celular obtenible, se puede linealizar la ecuación (9).

$$\ln\left(\ln \frac{X}{a}\right) = -\frac{v_{\max} \cdot e}{a} t + \left(1 + \frac{v_{\max} \cdot e}{a} t_{lag}\right)$$

El tiempo de latencia y la velocidad máxima de reproducción celular serán características del grupo microbiano en unas determinadas condiciones.

### *Curva acumulativa de producción de metano aplicando Gompertz*

Si consideramos el rendimiento producto/biomasa se tiene:

$$Y_{p/x} = \frac{P_1 - P_0}{X_1 - X_0} = \frac{dM}{dX}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \frac{dX}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{-ct+b} \right] \cdot e^{-ct+b}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{-\frac{v_{\max} \cdot e}{a} t + \frac{v_{\max} \cdot e}{a} \cdot t_{lag} + 1} \right] \cdot e^{-\frac{v_{\max} \cdot e}{a} t + \frac{v_{\max} \cdot e}{a} \cdot t_{lag} + 1}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} \right] \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1}$$

$$M = \int_0^t Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} \right] \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} dt$$

De la ecuación (10) se obtiene la ecuación de producción de metano acumulado (11)

$$M = Y_{p/x} \cdot a \cdot e^{-\left[ -e \frac{v_{\max} \cdot e}{a} \cdot (t_{lag} - t) + 1 \right]} \quad (11)$$

Tomando límite cuando el tiempo tiende a infinito, se demuestra que el potencial de metano producido es  $Y_{p/x} \cdot a$ .

$$\lim_{t \rightarrow 0} M = Y_{p/x} \cdot a \cdot e^{-B} = Y_{p/x} \cdot a \cdot e^{\frac{\ln X_1}{a}} = Y_{p/x} \cdot X_0$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M = Y_{p/x} \cdot a$$

Si calculamos la segunda derivada de la curva de producción de metano e igualamos a cero se obtiene el punto donde la velocidad de producción de metano es máxima.

$$\frac{d^2 M}{dt^2} = 0$$

$$Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot \left( e^{-\left[ -e \frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t_{CH4_m}) + 1 \right]} \left( -e \frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t_{CH4_m}) + 1 \right) \cdot \left( -\frac{v_{\max} \cdot e}{a} \right) \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t_{CH4_m}) + 1} + \right. \\ \left. + e^{-\left[ -e \frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t_{CH4_m}) + 1 \right]} \cdot \left( -\frac{v_{\max} \cdot e}{a} \right) \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t_{CH4_m}) + 1} \right) = 0$$

$$Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e^{-\left[ -e \frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1 \right]} \cdot \left( -\frac{v_{\max} \cdot e}{a} \right) \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} \left( \left( -e \frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1 \right) + 1 \right) = 0$$

$$\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1 = 0$$

$$t = \frac{a}{v_{\max} \cdot e} + t_{lag} = \frac{b}{c}$$

La velocidad de producción de metano máxima es  $v_{CH4\max}$

$$vM_{\max} = Y_{p/x} \frac{a \cdot c}{e}$$

Lay et al. (1996) propuso modificar la ecuación de Gompertz (9) aplicando el potencial de metano producible  $M_e = Y_{p/x} \cdot a$ , expresándose como la ecuación (12)

$$M = M_e \cdot e^{-\left[ -e \frac{vM_{\max} \cdot e}{M_e} \cdot (t_{lag} - t) + 1 \right]} \quad (12)$$

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos del potencial de metano en diversos estudios de codigestión. Todos ellos fueron realizados en condiciones mesófilas, entre 30 y 37°C. Se puede observar que la producción de metano en la mayoría de los casos oscila entre 0.15 y 0.65 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV. En base a esto podríamos clasificar los procesos de digestión en tres grupos: a) procesos de producción baja, cuando la cantidad de metano producido está entre 0.15 y 0.30 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV; b) procesos de producción media, cuando la cantidad de metano producido está entre 0.300 y 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV; c) procesos de producción alta, cuando la cantidad de metano producido es superior a 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV.

Estas producciones y su equivalencia energética hacen que los procesos de digestión anaerobia sean considerados más como un proceso de gestión y tratamiento de residuos con un producto energético complementario, que como una fuente de energía alternativa a los problemas derivados de la limitación de los combustibles fósiles.

#### *Conclusiones del modelo de Gompertz*

El modelo de Gompertz proporciona una ecuación que describe la concentración celular en el tiempo en un proceso de fermentación.

Para definir esta ecuación es necesario obtener el valor de tres constantes:  $a$  es la concentración celular máxima;  $b$  es una constante que depende de la concentración inicial de células y de  $a$ ; y  $c$  es el valor de la tasa de crecimiento celular donde la velocidad de crecimiento es máxima, es decir, en el punto de inflexión de la curva.

El modelo de Gompertz implica que no hay tasa de crecimiento celular máximo.

### **Modelos cinéticos**

La complejidad del modelo de Gompertz y los problemas existentes cuando son aplicados los derivados de la ecuación de Monod y Contois han llevado a ciertos investigadores a proponer modelos que no se centran en la tasa de crecimiento, sino en la cinética de degradación del sustrato o formación del producto. Brulé et al. (2014) clasifica los modelos cinéticos en cuatro grupos:

- a) Reacción en un solo paso con cinética de primer orden
- b) Reacción de dos pasos con cinética de primer orden
- c) Reacción en dos velocidades de un solo paso con cinética de primer orden
- d) Reacción en dos velocidades de dos pasos con cinética de primer orden

#### *Reacción en un solo paso con cinética de primer orden*

Este modelo asume que la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de reactivo, en este caso sustrato. Por tanto:

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot S \rightarrow S = S_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Donde  $S$  es la cantidad de sustrato en un tiempo  $t$ ,  $S_0$  es la cantidad de sustrato inicial, y  $k$  es la constante cinética.

Como la masa en la reacción se conserva la masa de producto  $M$  (metano) se calcula como

$$M = S_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

Angelidaki et al. (2009) utilizó este tipo cinética, relacionando la concentración de metano que se genera en un reactor con el potencial máximo a través de la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{M_e - M}{M_e}\right) = -k \cdot t$$

$$M = M_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

Donde  $M$  es el metano producido en un momento dado  $t$ ,  $M_e$  es el valor de la producción final de metano y  $k$  es la constante de la velocidad de hidrolisis.

Díaz et al. (2011) evaluaron la digestión de celulosa con estiércol comparando la ecuación de primer orden, incluyendo en la ecuación el tiempo de latencia (13), y la ecuación de Gompertz modificada. Concluyeron que ambos modelos no ofrecían diferencias significativas en el coeficiente de determinación obtenido en los modelos ( $r^2$ ); tampoco en el potencial de metano predicho  $M_e$ , ni entre la constante cinética  $k$  y  $v_{M_{\max}}$ . Sin embargo, demuestra que el modelo cinético de primer orden proporciona un tiempo de latencia mayor. El potencial máximo de metano  $M_e$  resultó entre 0.30 y 0.33 m<sup>3</sup>/kg SV.

$$M = M_e \cdot \left(1 - e^{-k \cdot (t - t_{lag})}\right) \quad (13)$$

Zang et al. (2018) también comparó la ecuación de Gompertz modificada y el modelo cinético de primer orden según la ecuación (13). Zang confirma que el modelo cinético de primer orden proporciona tiempos de latencia y potenciales de metano superiores a los de Gompertz. Sin embargo proporciona coeficientes de determinación ligeramente más bajos.

#### *Reacción de dos pasos con cinética de primer orden*

Shin y Song (1995) propusieron considerar la digestión anaerobia como un proceso de dos pasos que pueden trabajar a velocidades distintas. Aunque ésta comprende un proceso complejo hidrolítico, acetogénico y metanogénico, un modelo cinético más

adecuado que el anterior consistiría en considerar primeramente la formación de ácidos grasos volátiles (*VFA*) a partir del sustrato  $S_e$ ; y posteriormente la conversión de estos ácidos en metano ( $M$ ).

La formación de ácidos grasos volátiles depende de la concentración sustrato, siguiendo una cinética de primer orden; donde  $k_1$  es la constante cinética de transformación del sustrato a *VFA*,  $S$  es la concentración de sustrato y  $S_{VFA}$  la concentración de ácidos grasos.

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = k_1 \cdot S$$

Dado que  $S = S_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$  se tiene la ecuación:

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = k_1 \cdot S_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Por otra parte. la eliminación de los ácidos grasos dependerá de la concentración de los mismos, siguiendo también una cinética de primer orden, siendo  $k_2$  la constante cinética de transformación de los *VFA* a  $M$ .

De acuerdo al balance de masas en la formación de los *VFA*, se obtiene una ecuación diferencial de coeficientes constantes de primer orden (14):

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = k_1 \cdot S_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_2 \cdot S_{VFA}$$

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} + k_2 \cdot S_{VFA} = k_1 \cdot S_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (14)$$

Tal como

$$y' + a(x) \cdot y = b(x)$$

$$y = e^{-\int a(x) dx} \cdot \int b(x) \cdot e^{\int a(x) dx} dx + C \cdot e^{-\int a(x) dx}$$

La solución de la ecuación (14) resulta:

$$S_{VFA} = k_1 \cdot S_0 \cdot \frac{e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1}$$

A partir de esta ecuación se obtiene la producción acumulada de metano como:

$$\frac{dM}{dt} = k_2 \cdot S_{VFA}$$

$$\frac{dM}{dt} = k_2 \cdot k_1 \cdot S_0 \cdot \frac{e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1}$$

$$M = S_0 \cdot \left( 1 - \frac{k_1 e^{-k_2 \cdot t} - k_2 e^{-k_1 \cdot t}}{k_1 - k_2} \right)$$

*Reacción en dos velocidades de un solo paso con cinética de primer orden*

La composición química de los sustratos es generalmente heterogénea y pueden estar constituidos por varias fracciones con distinta velocidad de hidrólisis. Esto implica que podemos considerar el proceso como dos mecanismos paralelos pero independientes que ocurren simultáneamente. Si definimos como  $\alpha$  la relación entre la cantidad de sustrato rápidamente degradable y el a total;  $k_F$  como la constante de cinética de primer orden para la degradación de sustrato rápidamente degradable; y  $k_L$  como la constante de cinética de primer orden para la degradación de sustrato lentamente degradable; la cantidad de metano producido se puede definir con el modelo usaron Kusch et al., (2008) o Luna del Risco (2011).

$$M = S_e \cdot (1 - \alpha \cdot e^{-k_F \cdot t} - (1 - \alpha) \cdot e^{-k_L \cdot t})$$

Dennehy et al., (2016) compararon tres modelos cinéticos diferentes para determinar el más adecuado para describir la cinética de la codigestión discontinua de los desperdicios de comida y el estiércol de cerdo a 37°C; (1) primer orden, (2) Gompertz, y (3) reacción en dos velocidades de un solo paso con cinética de primer orden. Demostraron que los tres modelos proporcionan coeficientes de determinación similares, sin embargo, el RMSE (Raíz de la media de los cuadrados de los errores) se reduce significativamente cuando es considerada la digestión a dos velocidades. El RMSE peor resultó para el modelo de Gompertz. El modelo cinético de primer orden reducía el RMSE un 39%, y el modelo cinético de primer orden, pero con dos velocidades reducía el RMSE un 80%. El rendimiento más alto de metano que obtuvieron fue de  $0.521 \pm 29 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ VS}$

### *Reacción en dos velocidades de dos pasos con cinética de primer orden*

Si consideramos dos pasos en cada una de las fracciones de las que se compone el sustrato, tanto para la fracción de sustrato rápidamente degradable como para la fracción de sustrato lentamente degradable, podemos obtener la siguiente ecuación:

$$M = S_e \cdot \left[ \alpha \cdot \left( 1 - \frac{k_{HF} e^{-k_{MF} t} - k_{MF} e^{-k_{HF} t}}{k_{HF} - k_{MF}} \right) + (1 - \alpha) \cdot \left( 1 - \frac{k_{HL} e^{-k_{ML} t} - k_{ML} e^{-k_{HL} t}}{k_{HL} - k_{ML}} \right) \right]$$

Brulé et al. (2014) evaluó los cuatro modelos cinéticos descritos concluyendo que los modelos que consideran una sola velocidad tanto en un paso como en dos pasos arrojan una estimación razonable. En contraste, el modelo que considera dos velocidades con un solo paso produce sobreestimaciones. Por tanto, se considera inadecuado. Esta sobreestimación se corrige al aplicar el modelo de dos pasos a dos velocidades, pero complica su aplicación.

### **Modelo basado en la función de transferencia**

Varios estudios, tales como Ghufuran y Charles (2004), Li et al. (2015) o Zahan et al. (2018) han utilizado una función derivada del modelo cinético de primer orden pero que sustituye la constante cinética por la relación entre la velocidad máxima y el potencial de metano.

$$M = M_e \cdot \left( 1 - e^{-k \cdot (t - t_{lag})} \right)$$
$$M = M_e \cdot \left( 1 - e^{-\frac{v_{max} M}{M_e} \cdot (t - t_{lag})} \right)$$

### **Modelo de cono**

Por otra parte, investigadores tales como Pitt et al., (1999), El-Mashad (2013), Li et al., (2015) y Zahan et al. (2018), analizaron el modelo de cono. Este modelo describe el proceso de la fermentación según la ecuación (15)

$$M = \frac{M_e}{1 + (k \cdot t)^{-n}} \quad (15)$$

## Comparación de los modelos

Para la evaluación de los modelos la mayoría de los investigadores suelen utilizar dos estadísticos; a) coeficiente de determinación del ajuste ( $r^2$ ), y b) Raíz de la media de los cuadrados de los errores (RMSE) calculado por la ecuación (16), donde  $M_{\text{model}}$  es el valor de metano predicho por el modelo en un instante  $t$ , el  $M_{\text{ob}}$  es el valor del metano observado experimentalmente, y  $n$  el número de valores comparados.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (M_{\text{model}} - M_{\text{ob}})^2}{n}} \quad (16)$$

Pitt et al., (1999), Ghufran y Charles (2004), El-Mashad (2013), Li et al., (2015) y Zahan et al. (2018) compararon el modelo de Gompertz modificada, el modelo cinético de primer orden, el modelo de función de transferencia y el modelo de cono, para distintos tipos de sustratos y combinaciones en codigestión.

Comparando los valores de  $r^2$ , RMSE y tiempo de latencia proporcionados mediante análisis de varianza se obtuvieron los resultados mostrados en las Figuras 2 y 3.

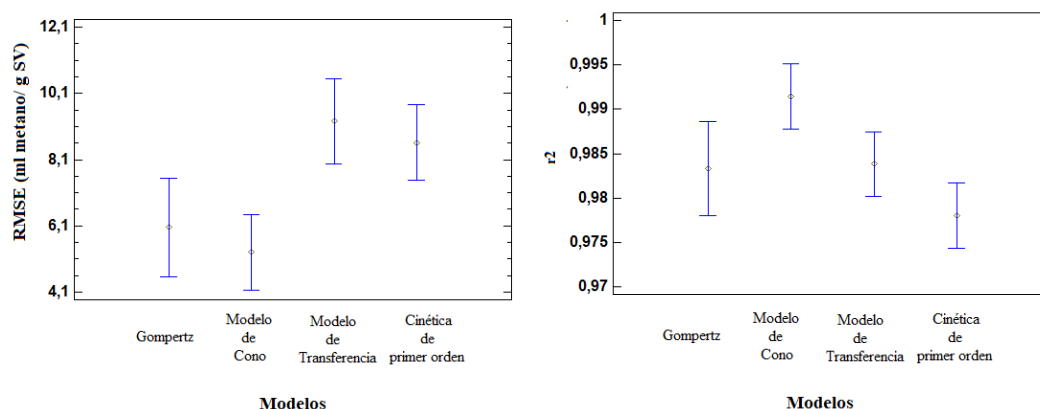


Figura 2. Intervalos LSD del análisis de varianza al 95% de nivel de confianza para la comparación del RMSE, el  $r^2$  de los distintos modelos aplicados a la fermentación de diferentes sustancias y combinaciones en codigestión

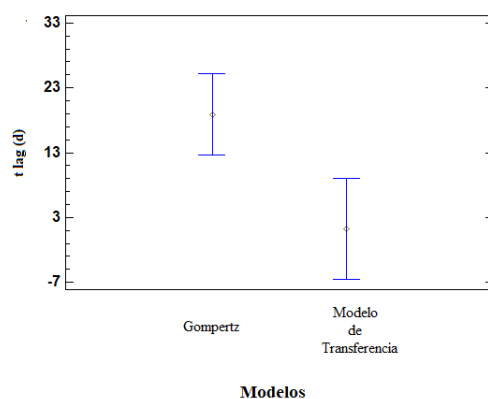


Figura 3. Intervalos LSD del análisis de varianza al 95% de nivel de confianza para la comparación del tiempo de latencia de los distintos modelos aplicados a la fermentación de diferentes sustancias y combinaciones en codigestión

Como se puede observar todos los modelos proporcionan coeficientes de determinación altos y existen pocas diferencias entre ellos. El modelo de transferencia y el modelo cinético de primer orden produce generalmente RMSE mayores, por lo que el modelo de Gompertz modificado y el modelo de cono realizan estimaciones más precisas. Sin embargo, el modelo de Gompertz estima periodos de latencia mayores.

## Conclusiones

En este trabajo se han desarrollado los modelos cinéticos más importantes utilizados para describir la fermentación anaerobia. La comparación entre ellos es un tema actualmente estudiado como se demuestra en las publicaciones recientes. Todos ellos proporcionan coeficientes de determinación altos, sin embargo, presentan diferencias significativas en el RMSE.

La producción de metano en la mayoría de los casos oscila entre 0.15 y 0.65 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV, en condiciones mesófilas (30-37°C). No obstante, los procesos de digestión se pueden clasificar en tres grupos de acuerdo con el potencial de producción de metano:

- a) procesos de producción baja, cuando la cantidad de metano producido está entre 0.15 y 0.30 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV;
- b) procesos de producción media, cuando la cantidad de metano producido está entre 0.30 y 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV;
- c) procesos de producción alta, cuando la cantidad de metano producido es superior a 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV.

El tiempo de latencia medio es de 14 días

La media de la constante cinética de primer orden es de 0.11 d<sup>-1</sup>.

## 9. REFERENCIAS REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA MODELOS FERMENTACIÓN

Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C. J., & Romero-García, L. I. (2015). Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. *Bioresource Technology*, *194*, 283–290.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.031>

Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C. J., & Romero-García, L. I. (2016). Evaluation of methane generation and process stability from anaerobic co-digestion of sugar beet by-product and cow manure. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *121*(5), 566–572.

<https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2015.10.005>

Agyeman, F. O., & Tao, W. (2014). Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure: Effects of food waste particle size and organic loading rate. *Journal of Environmental Management*, *133*, 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.016>

Bayrakdar, A., Sürmeli, R. Ö., & Çalli, B. (2018). Anaerobic digestion of chicken manure by a leach-bed process coupled with side-stream membrane ammonia separation. *Bioresource Technology*, *258*, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.117>

Brulé, M., Oechsner, H., & Jungbluth, T. (2014). Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, *37*(9), 1759–1770.

<https://doi.org/10.1007/s00449-014-1150-4>

Capson-Tojo, G., Rouez, M., Crest, M., Trably, E., Steyer, J.-P., Bernet, N., ... Escudíe, R. (2017). Kinetic study of dry anaerobic co-digestion of food waste and cardboard for methane production. *Waste Management*, *69*, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.002>

Cestonaro, T., Costa, M. S. S. de M., Costa, L. A. de M., Rozatti, M. A. T., Pereira, D. C., Lorin, H. E. F., & Carneiro, L. J. (2015). The anaerobic co-digestion of sheep bedding and ≥50% cattle manure increases biogas production and improves biofertilizer quality. *Waste Management*, *46*, 612–618. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.040>

Chynoweth, D. P., Wilkie, A. C., & Owens, J. M. (1998). Anaerobic processing of piggery wastes: A review. *American Society of Agricultural Engineers (ASAE)*.

Dennehy, C., Lawlor, P. G., Croize, T., Jiang, Y., Morrison, L., Gardiner, G. E., & Zhan, X. (2016). Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. *Waste Management*, *56*, 173–180.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.032>

- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2011). *Biogas from Waste and Renewable Resources*. Resources: An Introduction, Second Edition. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
<https://doi.org/10.1002/9783527632794>
- Díaz, I., Donoso-Bravo, A., & Fdz-Polanco, M. (2011). Effect of microaerobic conditions on the degradation kinetics of cellulose. *Bioresource Technology*, 102(21), 10139–10142.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.096>
- Di Maria, F., Sordi, A., Cirulli, G., & Micale, C. (2015). Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. *Applied Energy*, 150, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.146>
- El-Mashad, H.M., 2013. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae. *Bioresource Technology*, 132, 305–312.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.183>
- Franco, R. T., Buffière, P., & Bayard, R. (2018). Co-ensiling of cattle manure before biogas production: Effects of fermentation stimulants and inhibitors on biomass and methane preservation. *Renewable Energy*, 121, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.035>
- Fu, S.-F., Wang, F., Yuan, X.-Z., Yang, Z.-M., Luo, S.-J., Wang, C.-S., & Guo, R.-B. (2015). The thermophilic (55°C) microaerobic pretreatment of corn straw for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 175, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.072>
- Fu, S.-F., Shi, X.-S., Xu, X.-H., Wang, C.-S., Wang, L., Dai, M., & Guo, R.-B. (2015). Secondary thermophilic microaerobic treatment in the anaerobic digestion of corn straw. *Bioresource Technology*, 186, 321–324. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.053>
- Gompertz, B. (1825). On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode on determining the value of live contingencies. *Philosophical transactions of the royal society of London* 115: 513-585.
- Guo, J., Cui, X., Sun, H., Zhao, Q., Wen, X., Pang, C., & Dong, R. (2018). Effect of glucose and cellulase addition on wet-storage of excessively wilted maize stover and biogas production. *Bioresource Technology*, 259, 198–206.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.041>
- Kusch S, Oechsner H, Jungbluth T (2008) Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems. *Bioresource Technology* 99:1280–1292  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.008>
- Lay, J.-J., Li, Y.-Y., & Noike, T. (1996). Effect of moisture content and chemical nature on methane fermentation characteristics of municipal solid wastes. *Doboku Gakkai Ronbunshu*, 199(552), 101–108.  
[https://doi.org/10.2208/jscej.1996.552\\_101](https://doi.org/10.2208/jscej.1996.552_101)
- Li, K., Liu, R., Sun, C., 2015. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. *Bioresource Technology* 198, 133–140.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.151>

Li, W., Siddhu, M. A. H., Amin, F. R., He, Y., Zhang, R., Liu, G., & Chen, C. (2018). Methane production through anaerobic co-digestion of sheep dung and waste paper. *Energy Conversion and Management*, *156*, 279–287.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.002>

Luna del Risco M, Normak A, Orupold K (2011) Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia. *Agronom Res* 9:331–342

Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2018). Increased biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. *Renewable Energy*, *119*, 608–614.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.045>

Martín Juárez, J., Riol Pastor, E., Fernández Sevilla, J. M., Muñoz Torre, R., García-Encina, P. A., & Bolado Rodríguez, S. (2018). Effect of pretreatments on biogas production from microalgae biomass grown in pig manure treatment plants. *Bioresource Technology*, *257*, 30–38.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.063>

Mustafa, A. M., Li, H., Radwan, A. A., Sheng, K., & Chen, X. (2018). Effect of hydrothermal and Ca(OH)<sub>2</sub> pretreatments on anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production. *Bioresource Technology*, *259*, 54–60.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.028>

Shin H-S, Song Y-C (1995) A model for evaluation of anaerobic degradation characteristics of organic waste: focusing on kinetics, rate-limiting step. *Environ Technol* 16:775–784

<https://doi.org/10.1080/09593331608616316>

Vazifekhoran, A. H., Shin, S. G., & Triolo, J. M. (2018). Use of tannery wastewater as an alternative substrate and a pre-treatment medium for biogas production. *Bioresource Technology*, *258*, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.116>

Winsor CP. The Gompertz curve as a growth curve. *Proceedings of the national academy of sciences* 1932; 18: 1-8.

Xu, W., Fu, S., Yang, Z., Lu, J., & Guo, R. (2018). Improved methane production from corn straw by microaerobic pretreatment with a pure bacteria system. *Bioresource Technology*, *259*, 18–23.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.046>

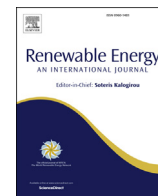
Zahan, Z., Othman, M. Z., & Muster, T. H. (2018). Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. *Waste Management*, *71*, 663–674. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.014>

Zhang, H., Luo, L., Li, W., Wang, X., Sun, Y., Sun, Y., & Gong, W. (2018). Optimization of mixing ratio of ammoniated rice straw and food waste co-digestion and impact of trace element supplementation on biogas production. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *20(2)*, 745–753. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0634-0>

Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M., & van't Riet, K. (1990). Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(6), 1875-1881.  
<http://aem.asm.org/content/56/6/1875.abstract>



# Anexos



## Complete characterization of pruning waste from the lechero tree (*Euphorbia laurifolia* L.) as raw material for biofuel

B. Velázquez-Martí<sup>a,\*</sup>, J. Gaibor-Chávez<sup>b</sup>, Z. Niño-Ruiz<sup>b</sup>, S. Narbona-Sahuquillo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

<sup>b</sup> Centro de Investigación de Ambiente, Departamento de Investigación, Universidad Estatal de Bolívar, Guaranda, Ecuador

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 December 2017

Received in revised form

23 April 2018

Accepted 13 June 2018

Available online 13 June 2018

#### Keywords:

Bioenergy

Renewable energy

Agricultural biomass

### ABSTRACT

The aim of this study is to conduct a complete characterization of the pruning waste from the lechero tree. This tree species is of particular relevance in Ecuador for its use as biomass since it yields large amounts of pruning waste, it has a high propagation capacity and very fast growth, for both the trunk and branches. The pruning waste consists of a mixture of wood and leaves, which are subjected to caloric analysis, elemental analysis, proximate analysis, thermogravimetric analysis and fermentability. The average dry pruned biomass obtained per tree is 9.95 kg, with a 1.49 kg standard deviation. The average ratio of leaves in pruned biomass is the 40%. Regression model to determine pruning waste biomass from plant measurements was obtained with 0.7 of  $r^2$ . The calorific value of these residues is 19 MJ/kg average. N and ash content is influenced by leaf content. A leaf content less than 25% represent N content lower than 1%, and 6% ash content. Prediction models to higher heat value (kJ/kg) based on elemental, proximate and structural analysis is presented.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Research on sources of renewable energy has become of great importance in the 21st century since fossil energy (coal, oil, natural gas, etc.) does not comply with the sustainability principles and environmental respect established for the well-being of humanity. Biomass resulting from pruning waste can be used as a source of energy. Several studies have aimed to quantify this resource [1]. However these studies must be supplemented with assessment of the energetic properties of the biomass [2].

The aim of this work has been to assess the waste wood obtained from pruning the lechero tree (*Euphorbia laurifolia* L.) cultivated in the Bolivar province, Ecuador. The lechero tree is of particular relevance in Ecuador to be used as biomass due to this tree has traditionally been grown as bushes to define boundary lines between plots, mainly on sloped terrain where cereals are cultivated (mainly corn), as it helps to fix the soil and prevent erosion. It has a high propagation capacity and very fast growth, for both the trunk and branches. Because of this, it is heavily pruned every year in order to avoid excessive growth. This activity

produces a great amount of waste material, [3,4]. Up to now the quantification of the amount of available biomass from dendrometry has not been done. This is one of objective of this work.

Besides its use as boundary between plots, the leaves and latex available abundantly in the wood of the lechero have been employed traditionally in medicinal applications [5,6]. The need to fix the soil in order to prevent erosion has led to its widespread cultivation in the Bolivar province.

A complete characterization is a multi-analytical endeavor. The first important parameter is calorific value, the amount of energy released after combustion. The presence of latex in the plant structures could have a significant influence on the energy obtained. To know if the energy is acceptable, it is necessary to perform a dendrometric assessment to calculate the amount of pruning waste available based on the sizes of the plant, such as its height, diameter of the trunk and diameter of the crown. There have been successful results from working with other tree species such as *Plananus hispánica* L. [7], *Sophora Japonica* [8], olive trees [9], almond trees [10], among others. By establishing equations that can determine the total amount of raw materials based on easily measurable variables in the plant, and the energy in them, it is possible to carry out spatial inventories and logistic planning for collection and transportation of the materials. Dendrometric characterization is usually paired with determining the mix

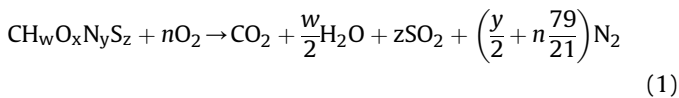
\* Corresponding author.

E-mail address: [borvemar@dmta.upv.es](mailto:borvemar@dmta.upv.es) (B. Velázquez-Martí).

percentage of wood and leaves in the raw material, as well as its moisture content.

The elemental analysis is of vital importance as well. This consists of determining the amount of the most important elements present in the material, mainly carbon C, hydrogen H, nitrogen N, oxygen O, sulfur S and chlorine Cl. The content of N, S and Cl is limited by biomass standardization norms because combustion can turn these elements into corrosive acids, damaging thermal installations [11,12].

The C, H, N and O content is used to define the empirical formula for the material and model its complete combustion (Eq. 1). This model makes it possible to calculate the amount of oxygen necessary to achieve this (Eq. 2), and therefore, the amount of stoichiometric air needed (Eq. 3). The relation between the air necessary for complete combustion and the real amount entered into a device is called “excess air parameter”,  $\lambda$  (Eq. 4). If this parameter is bigger than 1, complete combustion will be achieved, if it is smaller than 1, application of heat will result in pyrolysis or carbonization. For this reason, performing an elemental analysis is extremely important [13].



$$\text{Oxygen moles: } n = 1 + \frac{w}{4} + z - \frac{x}{2} \quad (2)$$

$$\text{Air (m}^3\text{N/kg of biomass)} = \frac{22,39 \cdot 10^{-3}}{0,21} \cdot \left( \frac{m_C}{12,011} + \frac{1}{4} \frac{m_H}{1,008} + \frac{m_S}{32,060} - \frac{m_O}{32,000} \right) \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{\text{Required air}}{\text{Stoichiometric air}} \quad (4)$$

$m_C$ ,  $m_H$ ,  $m_S$  y  $m_O$  stand for carbon, hydrogen, sulfur and oxygen mass present in the sample, measured as grams for every kilogram of biomass. The denominators correspond to their atomic weight. The N means the volume of air is measured under normal conditions.

In addition to know the amount of air necessary for complete combustion, the carbon content in biofuels is used to calculate the amount of  $\text{CO}_2$  previously absorbed by the plant, and consequently, the amount of  $\text{CO}_2$  emitted to the atmosphere by its combustion. This way it is possible to know the balance and carry out a carbon footprint analysis.

Other analyses that must be performed during characterization are the proximate and structural analyses. The proximate analysis consists of determining the amount of ash, volatiles and fixed carbon present in the organic matter. The ash is used to estimate the amount of residue to evacuate after combustion; the volatiles to know the mass of gas formed during pyrolysis. Both affect calorific value significantly. The structural analysis consists of determining the amount of lignin, cellulose, hemicellulose and extractives present in the raw material. These structures influence the kinetics of the pyrolysis and possible fermentability [14].

The thermogravimetric analysis is used to study the kinetics of the pyrolysis, according to temperature ramp, type of atmosphere and air flow [15,16].

Fermentation can be an alternative to direct combustion. Microbiologic action decomposes the organic matter into biofuels such as alcohol and methane.

The aim of this study is to conduct a complete characterization

of the pruning waste from the lechero tree. The pruning waste consists of a mixture of wood and leaves, which are subjected to calorific analysis, elemental analysis, proximate analysis, thermogravimetric analysis and fermentability.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area

The study was conducted in the Bolívar province (Ecuador); this province is located in the central area of Ecuador, on the western Andes. Its capital is the city of Guaranda. It is characterized by deep valleys in the high Andes, which serve as agricultural areas. Its climate is subtropical, with a long (May–October) dry season. The land has slopes of 20–30%, the temperature oscillates between 6 and 18 °C in the highlands, and 18 and 22 °C in the subtropic; rainfall is between 500 and 2000 mm.

The lechero tree (*Euphorbia laurifolia* L.), while not exactly a crop, is widely grown in the area as boundary between plots or fencing for livestock. Its wood is used as raw material for house construction. It also contains latex, which is used as glue as well as plaster. This plant is also used in traditional medicine treatments of liver conditions, infected abscesses and warts. This plant is still given both traditional and ornamental use in the Ecuadorian mountains.

This tree yields large amounts of pruning waste, as it has a high propagation capacity and very fast growth, for both the trunk and branches. Additionally, its location on the periphery of land plots facilitates the extraction and transportation of the residual biomass, as it can be done on the same locations as the pruning.

It is widely distributed in Colombia, Venezuela, Guyana, Ecuador, Peru and Bolivia. In Ecuador it is well represented in every Andean province, from 1500 to 3000 m above sea level.

Depending on handling it is considered either a bush or tree. It has milky latex in its branches and leaves. The inflorescence has five fleshy lobes alternating with glands and some internal bracts. It has several male flowers growing around a single central female flower with pedicels. Its fruits consists of three joined nuts.

Samples were collected in five Andean locations, between 2673 and 2900 m above sea level (Table 1).

### 2.2. Dendrometric analysis

A characterization of the plants, by measuring trunk diameter, crown diameter, height from the crown to the ground, total height of the tree and last year of pruning (Fig. 1), was performed before an operator proceeded to prune the trees. Stem and crown diameter (Dt and Dc) was measured with a diameter tape with precision 0.001 m. The crown diameter was determined by averaging measurements of the long axis with a diameter taken at right angle. Tree height (H) was determined with a Vertex IV hypsometer with precision 0.01 m. The Vertex IV hypsometer uses ultrasonic pulses together with a transponder fixed to a tree. After pruning, the obtained mass was weighted with a dynamometer, forming sheaves with the woody material. Since pruning was performed while

**Table 1**  
Location of cities where samples were collected.

Location	X-UTM	Y-UTM	Number of sampled trees
Casipamba	0724310	9823619	40
Cuatro Esquinas	0703282	9831110	40
San Simon	0722484	9820762	40
Las Conchas	0725105	9828657	40
Negroyaco	0722596	9826577	40

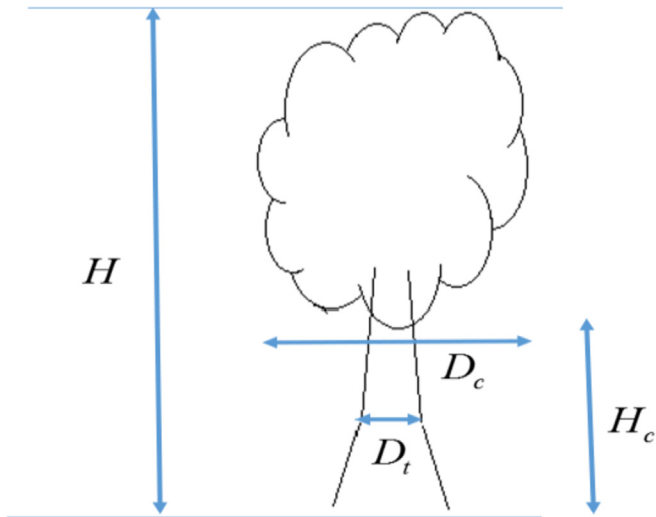


Fig. 1. Geometric measurement of the tree.

leaves were still on the branches, 5 branches were taken from each tree after pruning and the leaves were removed manually, weighting the branches both before and after removal of the leaves to calculate the percentage of leaf and wood mass. Subsequently, wood samples were taken in plastic containers to determine moisture content via laboratory analysis. Moisture content in the leaves was measured as well. The obtained moisture content value was then used to correct the measured weight and obtain the mass of the dry matter.

The thermochemical characterization of the pruning waste was conducted according to the standardized norms in Table 2. Samples with different percentages of wood and leaf matter were studied: 100% wood, 90% wood/10% leaves, 80% wood/20% leaves, 70% wood/30% leaves, 60% wood/40% leaves, 50% wood/50% leaves, 100% leaves. It is very useful to perform this analysis with different percentages since pruning waste can have different ratios, in turn affecting the final biofuel obtained [7,9,17].

### 2.3. Calorific value

In order to determine calorific value, a portion of the sample, previously dried and crushed, was burned in an LECO AC-500 isoperibolic calorimeter, according to conditions specified in the EN 14918 norm. The sample was placed in a crucible then inserted in a pump with oxygen at 3000 kPa. The pump was entered into the calorimeter in a tray of water, where the temperature was periodically registered. Activation energy was transmitted through a

resistance.

### 2.4. Elemental analysis

A Truspec CHN LECO elemental analyzer was used to determine content of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur, in accordance with the EN ISO 16948 norm. The process consists of burning a known mass from the sample in the presence of oxygen, so it turns into ash and gaseous products during combustion. These gaseous products consist mostly of carbon dioxide, water vapor, nitrogen and/or nitrogen oxides, oxides and sulfur oxoacids. These fractions are drawn by helium into different detectors to determine each of the elements.

### 2.5. Proximate analysis

The method used to measure ash content in solid biofuels is specified in EN ISO 18122 norm. The sample used had a minimum mass of 1 g, previously kiln dried at 105 °C for an hour. Once dried, the sample was inserted in the muffle and the temperature was uniformly elevated to 250 °C for a period of 30–50 min (meaning a rise between 4.5 °C/min y 7.5 °C/min). This temperature was maintained for 60 min to allow evaporation of volatiles before ignition. Subsequently, the temperature was uniformly raised to (550 ± 10) °C during a 30 min period, or a rise of 10 °C/min, keeping this temperature for a minimum of 120 min.

Norm EN ISO 18123 specifies the method necessary to determine volatile matter in solid biofuels. Following these specifications, the sample with a minimum mass of 1 g was heated in a covered ceramic crucible, out of contact with air, at 900 °C ± 10 °C for 7 min. The percentage of volatile matter was calculated from the loss of mass in the test portion, after deducting mass loss due to moisture content.

For the standard muffle furnace tests, in accordance with EN ISO 18122 norm, the ash content was calculated using equation (5), where  $m_1$  is the crucible and sample mass in grams before heating;  $m_2$  is the crucible and sample mass in grams after heating;  $m_{crucible}$  is the mass for the crucible and its lid in grams.

$$\%ash = \frac{m_2 - m_{crucible}}{m_1 - m_{crucible}} \cdot 100 \quad (5)$$

For the standard muffle furnace tests, in accordance with EN ISO 18123 norm, the volatile matter content was calculated using equation (6), where  $m_1$  is the crucible and sample mass in grams, before heating;  $m_2$  is the crucible and sample mass in grams, after heating;  $m_{crucible}$  is the mass for the crucible and its lid in grams.

$$\%volatiles = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_{crucible}} \cdot 100 \quad (6)$$

Table 2  
Biomass characterization analysis norms.

Norm Reference	Title
EN ISO 16559	Solid biofuels – Terminology, definitions and descriptions
EN 14778	Solid biofuels – Sampling – Part 1: Sampling methods
EN 14780	Solid biofuels – Methods for sample preparation
EN ISO 18134-2	Solid biofuels – Determination of moisture content – Kiln drying method. Part 2. Simplified method: moisture total.
EN 14918	Solid biofuels – Determination of calorific value
EN ISO 18123	Solid biofuels – Determination of volatile matter content
EN ISO 18122	Solid biofuels – Determination of ash content
EN ISO 16948	Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods
EN ISO 16994	Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine.
EN ISO 16993	Solid biofuels – Calculation of the analyses to different bases
EN ISO 17225-1	Solid biofuels – Specifications of biofuel and classes – Part 1: General requirements
EN ISO 17225-4	Solid Biofuels. Fuel specifications and Classes. Part 4: Wood chips.

The content of fixed carbon is found by difference, using equation (7).

$$\%fixed\_carbon = 100 - \%volatiles - \%ash \quad (7)$$

## 2.6. Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric analysis evaluates weight loss in the sample as temperature rises in a controlled atmosphere. This analysis was conducted in two different atmospheres: oxidizing (air) and inert (nitrogen). Four different methods were evaluated, with temperature ramps of 25 °C/min and 50 °C/min reaching 550 °C and 900 °C. The analysis was performed in a Mettler Toledo TGA-2 thermogravimetric scale.

## 2.7. Fermentability

The lechero tree is a lignocellulosic material, and so its fermentation requires a microorganism inoculator in order to produce methane. This experiment evaluated methane production resulting from the fermentation of pruning waste from the lechero tree in co-digestion with swine manure obtained from farms in the Guaranda Canton, Bolivar province. The pruning waste was ground to particles smaller than 0.5 mm. A total of 12 repetitions were conducted, with a mixture of 250 g of wood and 100 g of manure diluted to occupy 1 L. Thus, the mixture had a concentration of 0.35 kg of mixture/L. The process was carried out at room temperature varying from 10 °C (nighttime) and 25 °C (daytime).

The experimental device is shown in Fig. 2. It consisted of a 2000 ml load-operated vacuum flask, prepared with side outlet, a test tube, a beaker, hoses and rubber stoppers. The produced gases were brought via a hose to an inverted test tube immersed in a beaker filled with water, this made it possible to calculate the volume of biogas by using a volumetric method, according to the shift in distilled water. The percentage of methane was measured by an analyzer in the line. One vacuum flask of 1000 ml with an alkaline solution of sodium hydroxide (NaOH) (5% m/v) and a few drops of phenolphthalein was added. Gases exiting the reactor

were passed through it before being taken to the inverted test tube. The carbon dioxide present in the biogas was stopped by bubbling of the biogas [18] in the sodium hydroxide solution. A thermometer was introduced into the mixture to control the temperature. Once the reactor was set, the mixture was placed, the rubber stopper was sealed with silicone and controlled according to the conditions. The use of a CO<sub>2</sub> filter in one of the devices allowed to verify the CH<sub>4</sub> concentration in each treatment.

Chemical oxygen demand (COD), microbial count, pH, total solids and volatile solids were evaluated every 24 h, over a period of 30 days. Regular measurement of the chemical demand of soluble oxygen (COD) and solids analysis allowed monitoring the biodegradation process of the organic matter [19], while anaerobic biodegradability was analyzed by COD balance of the substrate before and after the anaerobic treatment performed [20]. The methods used are outlined in Table 3.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Dendrometric analysis

Table 4 shows the statistical summary for each of the variables measured in the dendrometric analysis.  $W_{br\ leaves}$  is the biomass in kg per tree of pruned branches with leaves, while  $W_{br}$  is the biomass in kg per tree of pruned branches without leaves,  $D_c$  is the diameter of the crown in m,  $D_t$  is the diameter of the trunk in cm,  $H$  is the height of the plant in m and  $H_t$  is the height of the trunk.

The statistical summary includes parameters of central tendency, variability and shape. The shape parameters, skewness coefficient and standard kurtosis, are especially relevant due to they can be used to determine if the sample comes from normal distribution. Statistical values out of the  $-2$  to  $+2$  range indicate significant deviation from normality, consequently invalidating many of the statistical procedures typically applied to this data. In this case, all the variables are within range, indicating they all have normal distribution.

The trees analyzed have a crown diameter ranging between 0.3 and 5 m, and height ranging from 1.1 to 9 m. The average dry pruned biomass obtained per tree is 9.95 kg, with a 1.49 kg

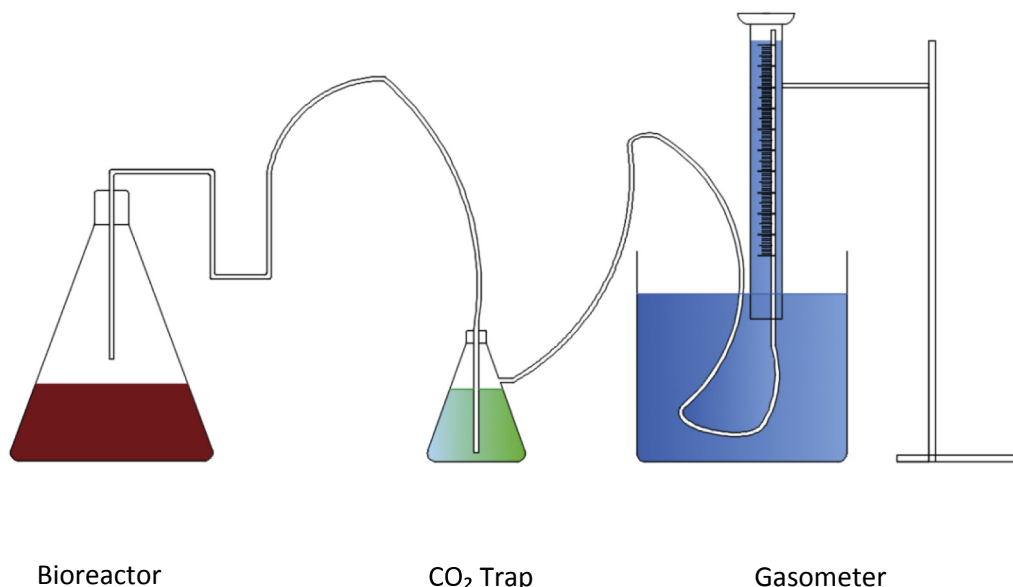


Fig. 2. Diagram of the experiment.

**Table 3**  
Methods used in determining the physico-chemical parameters.

Parameters	Standard method/technique*
Total Solids (TS)	Gravimetric method - APHA/SM 2540-B [21]
Volatile solids (VS)	Gravimetric method - APHA/SM 2540-B [21]
COD	5220-C standardized method (Spectrophotometer Hach DR 2800, HACH digester DRB 200)
pH	Potentiometric method, digital pH meter (HACH HQ40d Potentiometer)
Volume of methane	Volumetric method (NaOH 5%)
Volume of biogas	Volumetric method (Distilled Water)

**Table 4**  
Statistical summary of variables measured in the dendrometric analysis.

	Dc (m)	Dt (cm)	H (m)	Ht (cm)	W <sub>br leaves</sub> (kg/tree)	W <sub>br</sub> (kg/tree)
Average	1.41	12.86	3.10	12.14	9.95	5.28
Standard deviation	0.69	7.18	1.21	12.55	1.49	1.17
Minimum	0.3	3.5	1.1	0.16	2.24	1.06
Maximum	5.0	48.38	9.0	55.0	10.3	5.15
Standard skewness	1.83	1.77	1.06	1.46	1.02	1.09
Standard kurtosis	1.49	1.17	1.92	-1.01	-1.22	-1.54

standard deviation, while biomass with no leaves had a dry weight of 5.28 kg, leaf mass meaning approximately 40% of the weight of the pruning waste.

Table 5 shows the Pearson correlation coefficients between variables. These correlation coefficients range from -1 to +1, and measure the strength of the linear relationship between variables. A coefficient close to 1 indicates a direct linear relationship, if a variable increases so will the other. A coefficient close to -1 indicates an inverse linear relationship, when a variable increases the other decreases. A coefficient near 0 indicates there is no relationship between the variables. The asterisk used in the table indicates the estimated correlations are statistically significant, in other words, the relationship has a P-Value inferior to 0.05 and the correlations are significantly different from zero, with a confidence level at 95.0%. It is evident that the dimensions of the plant all have a direct linear relationship, namely, positive values. A bigger trunk diameter implies greater crown diameter and height, with coefficients of 0.52 and 0.61. The weight of the pruning waste increases with crown size as well (r = 0.6 and r = 0.67). However its relationship with trunk diameter is much weaker (r = 0.23 and r = 0.29). While the relationship is positive, the diameter of the trunk is a poor indicator of potential obtainable pruning waste.

More than 15 regression models were used to predict waste biomass from dendrometric variables. The model with the highest coefficient of determination resulted from using standardized variables. The standardization of the variables used is shown in equations (8), (9) and (10).

$$H_{nom} = \frac{H - H_{min}}{H_{max} - H_{min}} \tag{8}$$

$$Dc_{nom} = \frac{Dc - Dc_{min}}{Dc_{max} - Dc_{min}} \tag{9}$$

$$Dt_{nom} = \frac{Dt - Dt_{min}}{Dt_{max} - Dt_{min}} \tag{10}$$

The improvement of predictive models to determine pruning waste based on standardized dendrometric variables was previously observed by Velazquez et al. (2016) [22]. These researcher analyzed quantification models of residual biomass from the pruning of orange trees in Bolivar province (Ecuador) based on dimensionless dendrometry. However, the majority of these predictive studies used absolute dimensions, Velazquez y Cazco (2017) [23] and their work with plum trees in Ecuador is an example.

The RMS, 1 kg, is the standard deviation of the difference between the observed values and the ones predicted by the model (Table 6). This value can be used to build limits in further observations. The median absolute error (MAE) of 0.77 kg corresponds to the median value of the deviations mentioned.

### 3.2. Elemental, proximate analysis and high heat value

The means, standard deviation and analysis of variance of the values obtained from the elemental analysis, proximate analysis and calorific value of the different wood and leaf matter mixtures from the pruning waste of the lechero tree are shown in Table 7. The analysis of variance was carried out with a confidence level of 95%. Since the pruning waste is composed of both wood and leaves in varying proportions, it is very important to analyze the mixture. The nitrogen content in the waste material increases significantly with higher leaf percentage. However sulfur content does not vary substantially according to leaf percentage. The value for both N and

**Table 5**  
Pearson correlation coefficients between the variables measured.

	Dc (m)	Dt (cm)	H (m)	Ht (cm)	W <sub>br leaves</sub> (kg/tree)	W <sub>br</sub> (kg/tree)
Dc (m)		0.5218*	0.7580*	-0.3786	0.6005*	0.6747*
Dt (cm)	0.5218*		0.6186*	-0.1560	0.2303	0.2914
H (m)	0.7580*	0.6186		-0.3535	0.1443	0.2262
Ht (cm)	-0.3786*	-0.1560	-0.3535		0.3474	0.2973
W <sub>br leaves</sub> (kg/tree)	0.6005*	0.2303	0.1443	0.3474		0.9723*
W <sub>br</sub> (kg/tree)	0.6747*	0.2914	0.2262	0.2973	0.9723*	

**Table 6**  
Regression model to determine pruning waste biomass from plant measurements.

Regression model	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>adjusted</sub>	RMS	MAE
$W_{br} \text{ (kg/tree)} = 2.50 + 6.31 \cdot D_{cnom} - 14.99 \cdot H_{nom} \cdot D_{cnom} + 6.78 \cdot D_{tnom}$	<b>0.70</b>	0.68	0.99	0.77

**Table 7**  
Means and standard deviations of values obtained in the elemental analysis, proximate analysis, and high heat value.

Leaves	% N	% C	% H	% S	% Ash	% Volatiles	% Fixed Carbon	HHV (MJ/kg)
0	0.51 ± 0.065 a	44.97 ± 0.40 a	4.58 ± 0.057 a	0.42 ± 0.310 a	3.70 ± 0.04 a	82.92 ± 2.04 a	13.38 ± 2.00 a	18.64 ± 0.56 a
10	0.80 ± 0.018 b	45.00 ± 0.21 a	4.60 ± 0.051 a	0.16 ± 0.050 a	4.95 ± 0.07 b	84.21 ± 0.58 a	10.84 ± 0.56 a	18.54 ± 0.64 a
20	0.88 ± 0.031 c	44.86 ± 0.32 a	4.54 ± 0.065 a	0.09 ± 0.018 a	5.19 ± 0.11 c	79.48 ± 2.66 a	15.33 ± 2.67 a	18.46 ± 0.42 a
30	1.15 ± 0.045 d	44.96 ± 0.35 a	4.54 ± 0.091 a	0.06 ± 0.015 a	6.17 ± 0.14 d	78.85 ± 0.53 a	14.97 ± 0.39 a	18.31 ± 0.29 a
40	1.28 ± 0.033 e	44.83 ± 0.81 a	4.55 ± 0.091 a	0.06 ± 0.011 a	6.50 ± 0.06 e	85.27 ± 9.42 a	8.23 ± 9.48 a	18.61 ± 0.27 a
50	1.62 ± 0.039 f	44.61 ± 0.51 a	4.44 ± 0.036 a	0.06 ± 0.005 a	7.30 ± 0.07 f	76.27 ± 3.90 a	16.44 ± 3.92 a	18.56 ± 0.34 a
100	2.51 ± 0.017 g	45.46 ± 0.29 a	4.38 ± 0.105 a	0.07 ± 0.016 a	10.37 ± 0.17 g	75.75 ± 0.07 a	13.88 ± 0.22 a	18.68 ± 0.07 a
Total	1.25 ± 0.622 h	44.95 ± 0.48 a	4.52 ± 0.101 a	0.13 ± 0.164 a	6.31 ± 2.03 h	80.39 ± 4.91 a	13.30 ± 4.36 a	18.54 ± 0.36 a

S is limited in several biomass norms, such as EN ISO 17225-4 (Table 2). The value of nitrogen is greater than 1% when the percentage of leaf matter exceeds 25%. In order not to go over this value, it is necessary to apply separation techniques to the wood and leaves, such as fans after drying.

Leaf presence does not influence calorific value significantly. This value is around 18.5 MJ/kg. It is similar to that of other woody agricultural waste such as orange trees, olive trees, almond trees and vines [10]. It is also similar to that of the 28 materials presented by Channiwala and Parikh (2002) [24], who worked on unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. They have similar values to those of pruning waste from urban trees, presented in the work of Velazquez et al. (2014) [25]. This means pruning waste from the fig tree, if properly managed, could be introduced to the energy market.

Ash content increases as well according to leaf content (Fig. 3). However, the percentage of volatiles percentage was not affected.

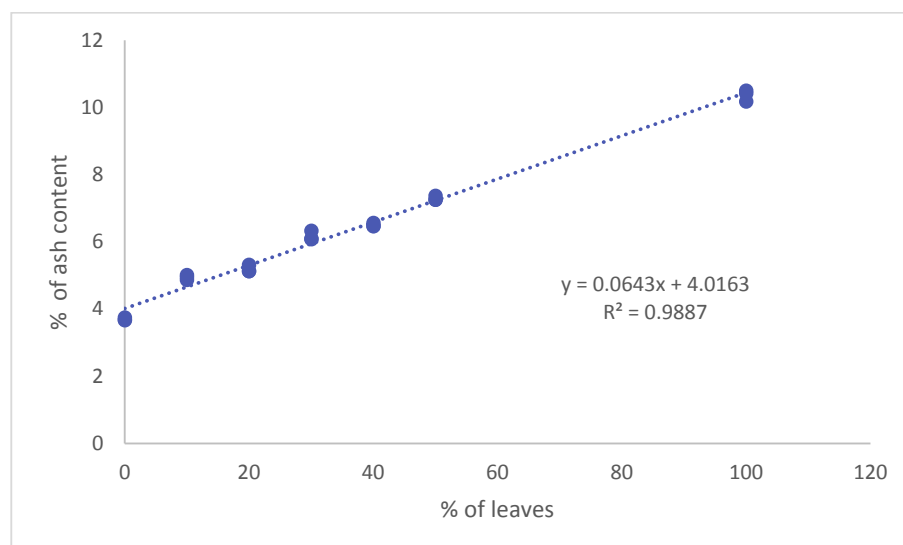
The best models to predict calorific value based on elemental (equation (11)) and proximate analysis (equation (12)) are shown in Table 8. Based on determination coefficient, the models that best explain variability of the calorific value are developed from elemental analysis, with a R<sup>2</sup> of 0.81. However, these are lower than those proposed by other researchers. For example, Pérez et al.

(2015) [26] presented calorific value predictive models for 5 species in the Guayas province in Ecuador (banana, avocado, neem, mango, carob trees) with a R<sup>2</sup> of 0.85.

The AIC and BIC statistics make it possible to establish an information criteria based on residual mean square error with a penalty that grows in accordance with the number of coefficients in the model. The aim is to select a model with minimum residual error and as few coefficients as possible.

The ramp from equation (11) indicates that 1% C increases calorific value by 358 kJ/kg. This value is similar to that obtained by others researchers such as Demirbas y Demirbas (2004) [27] who proposed models for cellulose, hardwood and softwood lignin, beech tree wood and bark, spruce, pine, poplar among many other materials. In all of these, influence of carbon percentage was between 300 and 450 kJ by % C. The same happens in models presented by Sheng and Azevedo (2005) [28], who propose a general biomass model, and Callejón et al. (2011) [29], who introduce models to predict HHV based on the elemental analysis of greenhouse waste.

The influence of volatiles in the models obtained are consistent with that provided by Kathiravale et al. (2003) [30] in his work with urban residues and that of Sheng and Azevedo (2005) [28] and Yin (2011) [31], who worked with biomass in general. However,



**Fig. 3.** Ash content according to percentage of leaves.

**Table 8**

Prediction models to calculate calorific value (kJ/kg) based on elemental, proximate and structural analysis.

Eq	Regression models	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>aj</sub>	RMS	MAE	AIC	BIC
11	HHV = 2.41181 + 0.358645°C (%)	0.81	0.70	109.07	64.02	9.70	9.67
12	HHV = -25.8414 + 7.20071*%Ash - 0.0679335*%Ash <sup>2</sup> + 0.519929*% Volatiles - 0.0792363*% Volatiles*%Ash	0.75	0.62	128.06	97.45	11.07	11.05

calorific value prediction models based on proximal analysis are less precise than those obtained from elemental analysis. Callejón et al. (2011) [28] has made the same observation.

3.3. Thermogravimetric analysis

Fig. 4 shows the drop in weight of the 100% wood sample in relative terms (% of weight) as a function of temperature and time both in the air atmosphere test, without air flow and the nitrogen atmosphere test. It is observed that the profiles obtained for 25 and 50 °C/min temperature ramps are very similar. However, they differ when represented as a function of time. This means the decrease in weight is tied to temperature, regardless of the velocity it is achieved.

As it can be seen, the decrease in weight has got 4 stages. In air atmosphere, first it slowly diminishes until temperature reaches 250 °C. This corresponds at 10 min when 25 °C/min ramp is used, or 5 min when 50 °C/min ramp is used. Subsequently there is a rapid decrease in weight, much more pronounced between 250 y 350 °C. From here on the decrease in weight lessens slightly until reaching residual weight at 18 min when using a 25 °C/min ramp. In nitrogen

atmosphere, the profiles has also got 4 stages, but the final mass is higher, due to it corresponds to the char mass and ash mass, while the final mass obtained in heating under air is simply the ash mass. Residual weight when the wood is heated in nitrogen atmosphere is in concordance with shown in Table 7, about 17%. It is reached at 473 °C.

3.4. Fermentability

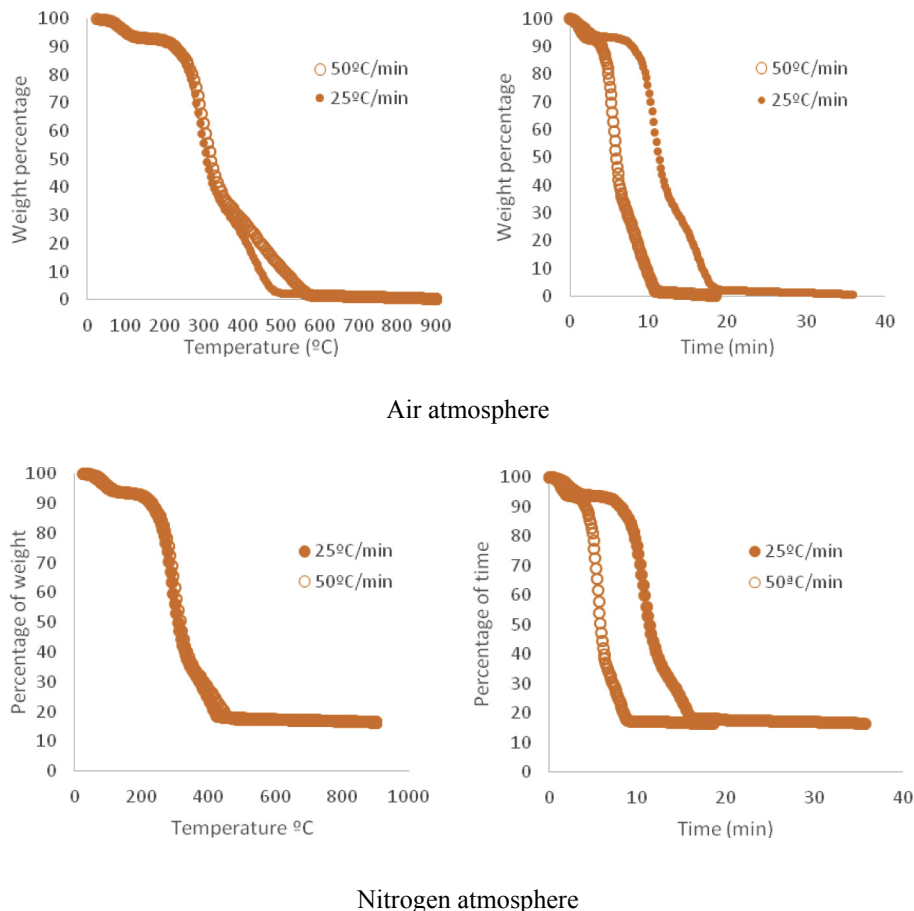
The amount of methane produced by volume and time unit is proportional to the variation of cellular concentration (X). The proportionality constant Y<sub>p/x</sub> is called *product-biomass performance*.

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = Y_{p/x} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Given that variation of cellular concentration is proportional to cellular concentration at any given instant, the following applies:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X$$

The constant μ is the rate of cellular growth. By developing the



**Fig. 4.** Variation of the weight percentage of the sample versus temperature and time in different atmospheres.

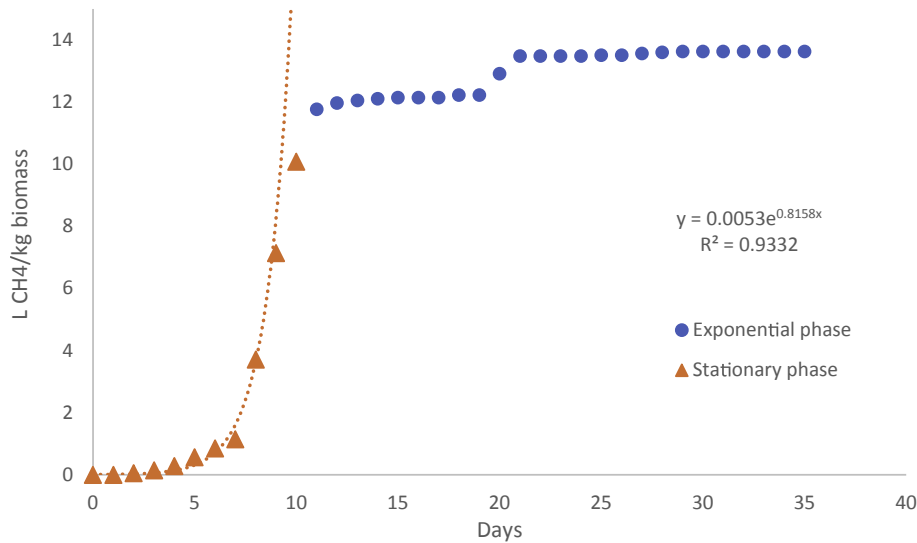


Fig. 5. Accumulated CH<sub>4</sub> per kg of substrate.

variation of cellular concentration over time, it is possible to prove that the amount of product obtained (methane) has an exponential growth during the exponential growth of the microorganisms. Consequently, when employing Batch type bioreactors it is best to work during this phase as it has the highest yield. To this end, retention time must be adjusted to the duration of this phase.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \rightarrow \frac{dX}{X} = \mu \cdot dt$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} = \int_{t_{lag}}^t \mu \cdot dt$$

$$\ln \frac{X}{X_0} = \mu \cdot (t - t_{lag})$$

$$X = X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})}$$

$X_0$  is the initial cellular concentration in the reactor;  $X$  is the cellular concentration at time  $t$ ,  $t_{lag}$  is the lag time or cellular adaptation.

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})}$$

$$[CH_4] = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot (e^{\mu(t-t_{lag})} - 1)$$

Since the value of  $Y_{p/s} \cdot X_0$  is negligible compared to the exponential  $Y_{p/s} \cdot X_0 < < Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})}$ , it is possible to graph the accumulated volume obtained, calculating cellular growth rate, substrate productivity, and optimal retention time for better energy use.

$$[CH_4] = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})} \quad (11)$$

The model obtained from the experiments (Eq. 11) is shown in Fig. 5. The different point shape allows to differentiate the exponential production of CH<sub>4</sub> and the stationary phase where the production of methane is very low. Exponential model of first phase gave determination coefficients ( $r^2$ ) between 0.85 and 0.99 in every repetition, which explains variability in methane production per

unit between 85 and 99%. The rate of cellular growth has an aggregated mean value of  $0.76 \text{ day}^{-1}$ . The saturation constant  $K_s$  was  $0.0015 \text{ g L}^{-1}$ , and  $1/Y$  average was  $253 \text{ g COD removal/g SSV}$ .

#### 4. Conclusions

This research has shown it is possible to develop acceptable models to predict pruning waste from the *Euphorbia laurifolia* in Bolívar province weather, Ecuador.

The average amount of material obtained per tree is around 10 kg every year. The calorific value of these residues is consistent with that of other tree species, with a mean of 19 MJ/kg.

The pruning waste's N content is influenced by leaf content. If leaf content is less than 25%, N content will be less than 1%. This means the material is suitable to be used as biofuel.

It is demonstrated that leaf matter affects ash content, nevertheless the change in calorific content is small and not measurable with the uncertainty in the method, or it could be the case that the chemical composition of the leaf offsets the displacing effect of the ash.

It was proved possible to predict calorific value based on elemental and proximate analyses.

Weight variation of wood and leaf mixtures of *Euphorbia lancifolia* was analyzed in a thermogravimetric scale (TGA). The results indicate residual weights after using  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  ramps up to  $550^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  do not evidence significant differences from those obtained with standardized methods EN ISO 18122 to obtain ash content and EN ISO 18122 to obtain volatile content. It also seems decrease in weight is tied to temperature, regardless of the rate it is achieved at.

The fermentation productivity of lechero wood and swine manure mixtures was proven, determining the kinetic constants.

#### References

- [1] B. Velázquez-Martí, Aprovechamiento de los residuos forestales para uso energético, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2006.
- [2] J.M. Vargas-Moreno, A.J. Callejón-Ferre, J. Pérez-Alonso, B. Velázquez-Martí, A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (5) (2012) 3065–3083. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>.
- [3] Dorsey BL, Haevermans T, Aubriot X, et al. Phylogenetics, morphological evolution, and classification of *Euphorbia* subgenus *Euphorbia*. *Taxon.* 62(2): 291–315. doi: <https://doi.org/10.12705/622.1>.

- [4] B. Velázquez-Martí, B. Armengot-Carbó, J. Gaibor Chávez, S. Pérez Pacheco, Estudio de viabilidad de la utilización de residuos agrícolas para uso energético en San Simón y San Lorenzo de la provincia de Bolívar (Ecuador), Universidad Politécnica de Valencia, 2016, p. 455. ISBN: 978-84-945224-3-7.
- [5] L. Avila, M. Perez, G. Sanchez Duffhues, R. Hernandez Galan, E. Munoz, R. Hernández Galán, F. Cabezas, W. Quinones, F. Torres, F. Echeverri, Effects of diterpenes from latex of *Euphorbia lactea* and *Euphorbia laurifolia* on human immunodeficiency virus type 1 reactivation, *Phytochemistry* 71 (2–3) (2010) 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2009.10.005>.
- [6] J. Durán-Peña, F. Escobar Montano, A.J. Macias Sanchez, Lathyrane diterpenes from the latex of *Euphorbia laurifolia*, *Nat. Prod. Commun.* 12 (5) (2017) 671–673.
- [7] M. Sajdak, B. Velázquez-Martí, I. López-Cortés, A. Fernández-Sarría, J. Estornell, Prediction models for estimating pruned biomass obtained from *Platanus hispanica* Münchh. used for material surveys in urban forests, *Renew. Energy* 66 (2014) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.005>.
- [8] M. Sajdak, B. Velazquez-Marti, Estimation of pruned biomass form dendrometric parameters on urban forests: case study of *Sophora japonica*, *Renew. Energy* 47 (2012) 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.002>.
- [9] B. Velázquez-Martí, E. Fernández-González, I. López-Cortés, D.M. Salazar-Hernández, Quantification of the residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean olive groves, *Biomass Bioenergy* 35 (7) (2011) 3208–3217. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.042>.
- [10] B. Velázquez-Martí, E. Fernández-González, I. López-Cortés, D.M. Salazar-Hernández, Quantification of the residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean almond groves, *Renew. Energy* 36 (2) (2011) 621–626. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.08.008>.
- [11] A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2) (2005) 171–192. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2005.02.002>.
- [12] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (5) (2011) 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>.
- [13] B. Velázquez-Martí, in: *Tratado sobre el aprovechamiento de la biomasa, Reverté, Madrid*, 2017, p. 821. ISBN: 978-84-291-4754-4.
- [14] L. Zhang, C. Xu Charles, P. Champagne, Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass, *Energy Convers. Manag.* 51 (5) (2010) 969–982. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>.
- [15] M.C. Mayoral, M.T. Izquierdo, J.M. Andrés, B. Rubio, Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis, *Thermochim. Acta* 370 (1) (2001) 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00789-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00789-9).
- [16] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J.L. Bueno, Biomass proximate analysis using thermogravimetry, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>.
- [17] A.J. Callejón-Ferre, J. Carreño-Sánchez, F.J. Suárez-Medina, J. Pérez-Alonso, B. Velázquez-Martí, Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain), *Fuel* 116 (2014) 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.023>.
- [18] A. Corsetti, G. Perpetuini, M. Schirone, R. Tofalo, G. Suzzi, Application of starter cultures to table olive fermentation: an overview on the experimental studies, *Front. Microbiol.* 3 (2012) 248. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00248>.
- [19] U. Zaher, R. Li, U. Jeppsson, J.-P. Steyer, S. Chen, GISCOD: general integrated solid waste Co-Digestion model, *Water Res.* 43 (10) (2009) 2717–2727. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.018>.
- [20] F.J. Callaghan, D.A.J. Wase, K. Thayanithy, C.F. Forster, Co-digestion of waste organic solids: batch studies, *Bioresour. Technol.* 67 (2) (1999) 117–122. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00108-4).
- [21] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed., DC. American Public Health Association, Washington, 2005.
- [22] B. Velazquez-Marti, J. Gaibor-Chávez, S. Pérez-Pacheco, Quantification based on dimensionless dendrometry and drying of residual biomass from the pruning of orange trees in Bolívar province (Ecuador), *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 10 (2016) 175–185. <https://doi.org/10.1002/bbb.1635>.
- [23] B. Velázquez-Martí, C. Cazco-Logroño, Structure analysis and biomass models for plum tree (*Prunus Domestica* L.) in Ecuador, *Exp. Agric.* 54 (1) (2018). <https://doi.org/10.1017/S001447971600079X>.
- [24] S.A. Channiwala, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel* 81 (8) (2002) 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4).
- [25] B. Velázquez-Martí, M. Sajdak, I. López-Cortés, A.J. Callejón-Ferre, Wood characterization for energy application proceeding from pruning *Morus alba* L., *Platanus hispanica* Münchh. and *Sophora japonica* L. in urban areas, *Renew. Energy* 62 (2014) 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.08.010>.
- [26] J.J. Pérez-Arèvalo, A.J. Callejón-Ferre, B. Velázquez-Martí, M.D. Suárez-Medina, Prediction models based on higher heating value from the elemental analysis of neem, mango, avocado, banana, and carob trees in Guayas (Ecuador), *J. Renew. Sustain. Energy* 7 (2015), 053122. <https://doi.org/10.1063/1.4934593>.
- [27] A. Demirbaş, A.H. Demirbaş, Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels, *Energy Explor. Exploit.* 22 (2) (2004) 135–143. <https://doi.org/10.1260/0144598041475198>.
- [28] C. Sheng, J.L.T. Azevedo, Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass Bioenergy* 28 (5) (2005) 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>.
- [29] A.J. Callejón-Ferre, B. Velázquez-Martí, J.A. López-Martínez, F. Manzano-Aguilero, Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2) (2011) 948–955. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.012>.
- [30] S. Kathiravale, M.N. Muhd Yunus, K. Sopian, A.H. Samsuddin, R.A. Rahman, Modeling the heating value of municipal solid Waste\*, *Fuel* 82 (9) (2003) 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00009-7).
- [31] C.-Y. Yin, Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses, *Fuel* 90 (3) (2011) 1128–1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>.



## Development of biomass fast proximate analysis by thermogravimetric scale

B. Velázquez- Martí <sup>a,\*</sup>, J. Gaibor-Chávez <sup>b</sup>, Z. Niño-Ruiz <sup>b</sup>, E. Cortés-Rojas <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria, Universitat Politècnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia Spain

<sup>b</sup> Grupo de Biomasa, Centro de Investigación de Ambiente, Departamento de Investigación, Universidad Estatal de Bolívar, Guaranda Ecuador



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 August 2017

Received in revised form

10 February 2018

Accepted 7 April 2018

Available online 9 April 2018

#### Keywords:

Biomass

Biofuel

Pruning residues

Energy wood

### ABSTRACT

EN norms set the methods for determining the ash and volatile content in biomass. These establish the use of a muffle to heat the samples at temperatures of 550 °C and 900 °C respectively, with a minimum analysis time of 4 h as standard method. The objective of this work was to reduce significantly the analysis times, making very short heating periods using a thermogravimetric scale (TGA), and to apply an equation to the residual weight to obtain the weight of ash, volatiles and fixed carbon in biomass samples. We analyzed the factors: the temperature ramp, atmosphere and airflow in the determination. In this work new validated methods were developed with an analysis time of 10–20 min.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The use of thermogravimetric scales in the characterization of biomass is a technique that is widely used in laboratories [1,2]. The thermogravimetric analysis evaluates the loss of weight of a sample when the temperature is increased in a controlled atmosphere. This can be an oxidizing atmosphere (air) or an inert atmosphere (Nitrogen or Helium).

Current equipment allows setting the method of each experiment. A method of analysis fixes the ramp of temperature increase (R K/min), which can be performed in one or several stages or segments, intercalating constant temperature periods [3]. On the other hand, each method allows to fix an injection of a gas flow on the sample in each segment. This programming capability of the different stages of the process allows to devise more versatile and fast methods than those established in the norms for the proximate analysis of biomass, whose objective is to determine the amount of ash, volatile and fixed carbon [4].

EN-ISO 18122: 2015 [5] establishes the method for the determination of ash in solid biofuels. This standard method was developed by the Technical Committee CEN/TC 335 of the European

Committee for Standardization. The sample requires a minimum mass of 1 g which must be pre-dried in an oven at 105 °C for 1 h. Once dried, the sample is introduced into the muffle, where temperature is uniformly raised to 250 °C for a period of between 30 min and 50 min (i.e. with a rise between 4.5 °C/min and 7.5 °C/min). Then, this temperature is maintained for 60 min to allow volatiles being evaporated before ignition. Subsequently the temperature in the oven is continuously raised to 550 ± 10 °C for a period of 30 min, or an elevation of 10 °C/min, and this temperature is maintained for at least 120 min. By counting the time required in the different segments, the minimum test duration for ash determination is 40 + 60 + 30 + 120 = 250 min.

EN-ISO 18123:2015 [6] establishes the method for the determination of volatile matter in solid biofuels. This was also developed by the Technical Committee CEN/TC 335 of the European Committee for Standardization. According to the established procedure, the sample of at least 1 g in a ceramic crucible with a lid, without contact with ambient air, is heated to 900 °C ± 10 °C for 7 min. The percentage of volatile matter is calculated from the mass loss of the test portion after deduction of the mass loss due to moisture. The disadvantage of the application of this method in muffle is the control of the increase of temperature and the withdrawal of the sample at 900 °C. To remove the sample it is necessary to wait for muffle cooling, which can distort the measurement.

The objective of this work was to analyze the factors: the velocity of temperature increase, atmosphere and airflow in the

\* Corresponding author. Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria, Universitat Politècnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain.

E-mail address: [borvemar@dmta.upv.es](mailto:borvemar@dmta.upv.es) (B. Velázquez- Martí).

determination of content of ash, volatile, and fixed carbon in biomass samples by means of thermogravimetric balance (TGA) to reduce the time of analysis in the laboratory. Some investigations have proposed methods of proximate analysis with TGA. Torcuato et al. (2017) [7] found, using a series of thermogravimetric methodologies, that heating rate and particle size are important factors to be taken into account, whereas temperature and carrier gas (type and flow rate) are critical to enable the proper quantification of volatiles and fixed carbon. In their experiments, the best condition was achieved by applying 600 °C and CO<sub>2</sub> as carrier gas (instead of N<sub>2</sub>). It is the highlight of the proposal method regarding the conditions often applied for this purpose. Furthermore, this method has proved to be advantageous in three important aspects: A single measurement is enough for quantification of all properties, it can be performed in a short time (1 h 27 min) in comparison with methods performed in a muffle furnace, and it can be applied for different kinds of biomasses, from lignocellulosic to residue. However García et al. (2013) [8] had proposed a 25 min-last thermogravimetric method as a tool to determine biomass sample's proximate analysis data (moisture, ash, volatile matter and fixed carbon contents) just by direct measure of weight changes on each sample's TG chart. We in this work have taken up the idea of García et al. [8], but started from the hypothesis that if the sample is subjected to rapid similar temperature increases the residual weights are constant, and these are related to the residual weights obtained when the sample is subjected to slow heating processes, obtaining from them the percentage of ash, volatile and fixed carbon. This is demonstrated in this paper, our purpose being to reduce the test to 10–15 min.

## 2. Materials and methods

Initially ash and volatile tests were performed according to EN-ISO 18122:2015 [5] and EN-ISO 18123:2015 [6] respectively, using a muffle. The values obtained served as reference for the validation of the methods developed with TGA.

The experimental design shown in Table 1 was followed. In the experimental design, 4 factors were evaluated: On one hand, temperature increasing speed (ramp factor) at two levels, one at 25 °C/min and the other at 50 °C/min; On the other hand, atmosphere and flow factor were evaluated, also at two levels, 0 and 20 ml/s with airflow and nitrogen flow. Maximum temperature reached 550 °C for ash determination, and 900 °C for volatile

determination. Before each test, the sample was dried in oven at 105 °C following the indications of the norm ISO-EN 18134–3:2017 [9].

Evaluated materials were residual wood of the pruning of *Euphorbia lancifolia*, cultivated in the province of Bolivar in Ecuador. This is a species of special relevance in terms of its use as biomass in Ecuador as well as its medicinal applications [10,11]. This plant provides a large amount of residue, and has a great propagation capacity, with a very fast growth, both of the stem and of the branches after pruning [12,13].

The mass of each sample placed in the TGA ranged from 5 to 7 mg. Samples with different percentages of wood and leaf were evaluated: 100% wood, 90% wood-10% leaf, 80% wood-20% leaves, 70% wood-30% leaves, 60% wood-40% leaves, 50% wood –50% leaves, 100% leaves. This is very convenient because when pruning residues are used as biofuel, these residues present different percentages of leaves [14–16]. For this reason this analysis was performed.

In standard tests performed in muffle, according to EN-ISO 18122:2015 [5], the ash content was calculated according to equation (1), where  $m_1$  is the mass of the crucible, its lid and sample before heating, in grams;  $m_2$  is the mass of the crucible, its lid and sample after heating, in grams;  $m_{crisol}$  is the mass of the empty crucible and its lid, in grams.

$$\%Ash = \frac{m_2 - m_{crisol}}{m_1 - m_{crisol}} \cdot 100 \quad (1)$$

In standard tests performed in muffle, according to EN-ISO 18123:2015 [6], the content of volatile matter in each experiment was calculated according to equation (2), where  $m_1$  is the mass of the crucible, its lid and the sample, in grams, before heating;  $m_2$  is the mass of the crucible, its lid and the sample, in grams, after heating;  $m_{crisol}$  is the mass of the empty crucible and its lid, in grams.

$$\%volatile = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_{crisol}} \cdot 100 \quad (2)$$

Fixed carbon content is obtained by difference, applying equation (3).

$$\%fixed\_carbon = 100 - \%volatile - \%Ash \quad (3)$$

**Table 1**

Statistical description of ash and volatile contents in wood and leaves mixtures analyzed with the standardized methods EN-ISO 18122: 2015 [5] and EN 15148: 2009 [4] respectively.

% leaves	Mean (% ash)	Standard deviation (% ash)	Coefficient of variation	Coefficient of Skewness	Coefficient of Kurtosis	Minimum (% ash)	Maximum (% ash)
0	3.93	0.045	1.16%	0.66	0.44	3.89	3.98
10	5.23	0.075	1.43%	−0.14	0.67	5.16	5.31
20	5.51	0.113	2.04%	1.21	0.97	5.44	5.64
30	6.49	0.139	2.14%	1.19	0.33	6.40	6.65
40	6.83	0.053	0.77%	1.03	0.96	6.79	6.89
50	7.63	0.047	0.62%	0.98	1.23	7.60	7.69
100	10.85	0.181	1.67%	−1.07	0.26	10.65	10.99
Total	6.64	2.102	31.66%	1.73	0.44	3.89	10.99
% leaves	Mean (% volatile)	Standard deviation (% volatile)	Coefficient of variation	Coefficient of Skewness	Coefficient of Kurtosis	Minimum (% volatile)	Maximum (% volatile)
0	81.88	2.14	2.61%	−0.68	0.99	79.54	83.74
10	83.16	0.79	0.95%	−1.08	0.10	82.6	83.72
20	79.71	1.46	1.83%	−0.51	−0.52	78.68	80.75
30	77.77	0.52	0.66%	−1.13	−0.14	77.18	78.14
40	78.86	2.12	2.69%	1.09	0.36	77.36	80.37
50	76.87	1.43	1.86%	0.93	1.08	75.73	78.48
100	74.61	0.12	0.15%	0.09	0.56	74.5	74.73
Total	78.72	3.03	3.85%	1.60	0.83	74.5	83.74

To evaluate if there were influences of the factors studied (temperature, flow, atmosphere type and maximum temperature) in the calculated ash and volatiles, an analysis of variance with a 95% confidence level was performed.

For the validation of the methods with respect to the values given by the reference, tests of the paired samples, based on the Student distribution, were performed.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ash and volatiles with standardized methods

Table 1 shows the statistical description of the percentage of ash and volatiles obtained by the standardized methods EN-ISO 18122:2015 [5] and EN-ISO 18123:2015 [6] respectively in the different sample types. The values of the asymmetry and kurtosis coefficients were within the range of  $-2$  and  $+2$ , which means that they follow a normal distribution. It can be observed that the ash percentage of the sample with 100% wood was the lowest, with a mean of 3.93% and a standard deviation of 0.045% ash. However, the ash percentage of samples with 100% leaves was the highest, with a mean of 10.85% and a standard deviation of 0.181% ash. It is detected that there is a linear increase in ash percentage when the percentage of leaves increases in the sample. The linear relationship is shown in Fig. 1, where the equation obtained has an  $r^2$  of 0.99. It is important to note that the overall average of all samples is 6.64% ash. This value is suggested when combusting pruning residues where the leaves have not been removed, and therefore, their content is unknown a priori.

It is also observed that the amount of volatiles decreases slightly with the percentage of leaves in the sample. In Fig. 1 it can be seen that the slope is negative but very close to zero. The linear relationship is shown in Fig. 1, where the equation obtained has an  $r^2$  of 0.72.

The average volatile content in the wood is 81.88% with a standard deviation of 2.14%. The average volatile content in the leaves is 74.61% with a standard deviation of 0.12%. It is detected that the standard deviations of the measurements of volatiles are significantly higher than those obtained in the determination of ash. In addition, when the relation between the percentage of leaves and the percentage of volatiles is studied, the coefficient of determination is lower. This may be due to the method of measurement of volatiles being more imprecise than that the ash method because the decrease in temperature from 900 °C to room temperature influences more uncontrollably matter decomposition. It is important to note that the overall mean of all samples is 78.72% volatile. This value is suggested when pruning residues are combusted and the leaf has not been removed, therefore the leaf

amount is unknown.

#### 3.2. Determination of ash with TGA

Table 2 shows the ANOVA analysis where the influence of the factors was studied on the residual final weight obtained in each of the analysis methods for determination of ash tested with TGA: temperature increase (ramp), flow rate, atmosphere type and leaf percentage. The  $P$ -values prove the statistical significance of each of the factors. It can be seen that all factors except the type of atmosphere had significant simple effects. Since their  $P$ -values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on residual weight with a 95.0% confidence level.

It is also observed that the interactions of the factors have significant influence in the results. This fact obliges us to treat all tested methods independently. It is not possible to group the results of the different methods since the results are statistically different.

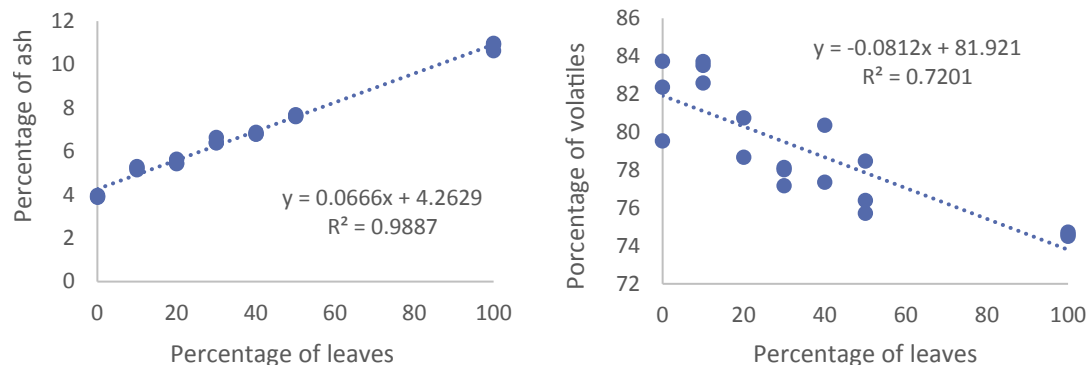
Mean results obtained are shown in Table 3. It can be observed that residual weight of the sample increases when the percentage of leaves increases in all methods. An analysis of paired samples based on T-Student was performed to verify that there are significant differences between the residual weights derived from the TGA methods and the ash values obtained by the standardized method. According to this analysis, the values obtained with all methods with TGA were statistically different from the standardized method with a 95% confidence level. This means that no method is validated directly. However, it is possible to obtain precise equations that relate these values.

Fig. 2 shows the decrease of the weight of the sample in relative

**Table 2**  
Analysis of Variance (ANOVA) for residual weight of ash analysis methods with TGA.

Factor	Sum of squares	Gl	Mean Square	F	$P$ -value
MAIN EFFECTS					
A:Ramp	810.708	1	810.708	103.35	0.0000
B:Flow	357.626	1	357.626	45.59	0.0000
C:Atmosphere	16.4449	1	16.4449	2.10	0.1521
D:Leaves	4018.66	6	669.776	85.39	0.0000
INTERACTIONS					
AB	0.317138	1	0.317138	0.04	0.8412
AC	0.525523	1	0.525523	0.07	0.7965
AD	170.345	6	28.3908	3.62	0.0035
BC	658.754	1	658.754	83.98	0.0000
BD	110.036	6	18.3393	2.34	0.0408
CD	189.588	6	31.5981	4.03	0.0016
RESIDUES	549.079	70	7.84399		
TOTAL	7427.04	100			

All F-ratios are based on the mean residual error square.



**Fig. 1.** Variation of the percentage of ash and volatiles with the proportion of leaves.

**Table 3**  
Mean and standard deviation ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) of the different ash determination methods with TGA.

Percentage of leaves									
Ramp of temperature	Flowml/min	Atm.	0	10	20	30	40	50	100
25 °C/min + 1min 550 °C	0	Air	1.27 ± 0.08	3.77 ± 0.43	4.11 ± 0.43	10.31 ± 0.43	6.58 ± 0.43	13.49 ± 0.43	22.01 ± 0.43
50 °C/min + 1min 550 °C	0	Air	2.08 ± 0.07	14.32 ± 2.91	9.05 ± 0.43	19.83 ± 0.43	15.50 ± 0.43	21.36 ± 0.43	36.85 ± 0.43
25 °C/min + 1min 550 °C	20	Air	2.88 ± 0.10	16.91 ± 1.28	11.56 ± 0.43	21.41 ± 0.43	26.03 ± 0.43	19.81 ± 0.43	31.19 ± 0.43
50 °C/min + 1min 550 °C	20	Air	2.40 ± 0.07	23.53 ± 0.08	23.68 ± 0.43	25.62 ± 0.43	27.18 ± 0.43	26.69 ± 0.43	32.71 ± 0.43
25 °C/min + 1min 550 °C	0	N	2.39 ± 0.06	6.43 ± 3.29	13.69 ± 0.43	11.75 ± 0.43	19.32 ± 0.43	14.87 ± 0.43	26.58 ± 0.43
50 °C/min + 1min 550 °C	0	N	2.65 ± 0.11	15.63 ± 0.74	16.73 ± 0.43	20.60 ± 0.43	26.20 ± 0.43	20.74 ± 0.43	28.77 ± 0.43
25 °C/min + 1min 550 °C	20	N	2.35 ± 0.12	8.06 ± 1.85	4.92 ± 0.43	13.21 ± 0.43	19.81 ± 0.43	8.74 ± 0.43	26.12 ± 0.43
50 °C/min + 1min 550 °C	20	N	2.61 ± 0.09	14.17 ± 0.32	18.42 ± 0.43	19.03 ± 0.43	25.16 ± 0.43	22.16 ± 0.43	28.68 ± 0.43

terms (% of weight) versus temperature and time in the air atmosphere, ash determination test, without any flow. It can be observed that the profile obtained versus temperature with ramps of 25 and 50 °C/min are very similar. However, when it is plotted against time, the graphs are different. This means that the weight decrease is linked to the temperature, regardless of the speed at which it is reached.

As can be seen, weight loss undergoes 4 stages. First it slowly decreases until 250 °C are reached. That is at 10 min when using a 25 °C/min ramp, or 5 min when using a 50 °C/min ramp. Subsequently there is a rapid drop in weight much more pronounced between 250 and 350 °C. From this temperature the decrease in weight is attenuated slightly until residual weight is reached, 18 min with a ramp of 25 °C/min. It is important to note that when a ramp of 50 °C/min is used, all volatiles have not been released when 550 °C (11 min test) are reached, but only a part of them. This leads us to conclude that, if it is not desired to exceed the temperature of 550 °C, it is necessary to increase the time in which this temperature is maintained; However this increases the test time.

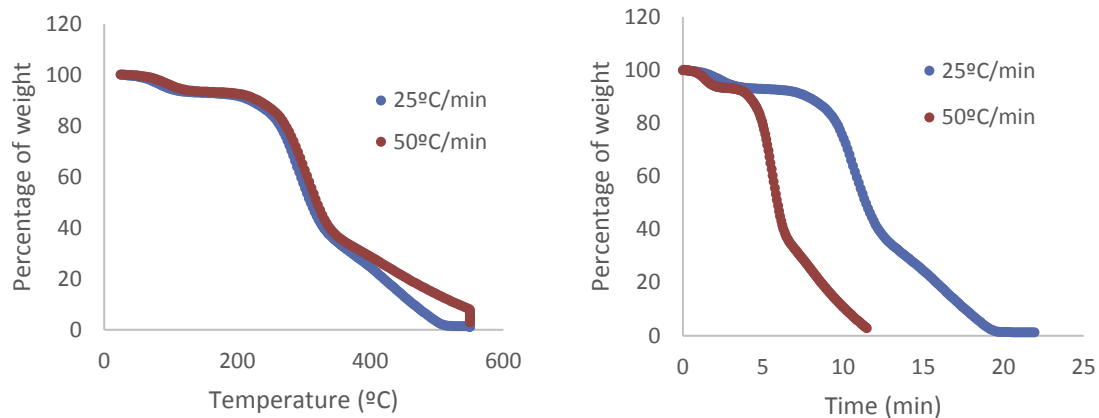
If the object of the method to be developed is to reduce the test

time to levels of 10–15 min, none of the direct methods tested with the TGA is directly feasible. However, according to the results, the combination of a direct and an indirect method is proposed. This new method tries to relate by equation the residual weights in experiments with ramps of 25 °C/min and 50 °C/min with the ash content obtained by standardized methods.

The relationship between the percentage of residual weight in each method with TGA and the ash content are shown in Table 4. It can be seen that the methods with the highest coefficient of determination were when a ramp of 25 °C/min without flow was used, with  $r^2$  of 0.95, and when a ramp of 50 °C/min with a flow of 20 ml/min was used with  $r^2$  of 0.90. This second method is more convenient because it uses less analysis time.

### 3.3. Determination of volatiles with TGA

Same as for the methods evaluated for ash determination, all factors studied in the methods for determination of volatiles with TGA influence the final residual weight obtained. The analysis of variance, shown in Table 5, shows that both the rate of increase of



**Fig. 2.** Variation of the weight percentage of the sample versus temperature and time in the ash determination test in air atmosphere and without any flow.

**Table 4**  
Equations that relate the residual weight from the methods with TGA and standard ash content.

Ramp of temperature	Flow	Atmosphere	Equation <sup>a</sup>	$r^2$
25 °C/min + 1min 550 °C	0 ml/min	Air	$y = 0.2631 \cdot x + 4.3253$	0.95
50 °C/min + 1min 550 °C	0 ml/min	Air	$y = 0.1709 \cdot x + 3.7347$	0.79
25 °C/min + 1min 550 °C	20 ml/min	Air	$y = 0.238 \cdot x + 2.0547$	0.67
50 °C/min + 1min 550 °C	20 ml/min	Air	$y = 0.558 \cdot x - 7.6593$	0.90
25 °C/min + 1min 550 °C	0 ml/min	Nitrogen	$y = 0.2255 \cdot x + 3.5905$	0.72
50 °C/min + 1min 550 °C	0 ml/min	Nitrogen	$y = 0.198 \cdot x + 2.6807$	0.65
25 °C/min + 1min 550 °C	20 ml/min	Nitrogen	$y = 0.2071 \cdot x + 4.233$	0.68
50 °C/min + 1min 550 °C	20 ml/min	Nitrogen	$y = 0.2078 \cdot x + 2.547$	0.67

<sup>a</sup>  $y$  = percentage of ash;  $x$  = %residual weight.

**Table 5**  
Analysis of Variance (ANOVA) for residual weight from methods of analysis of volatiles with TGA.

Factor	Sum of squares	Gl	Mean Square	F	P-value
MAIN EFFECTS					
A:Ramp	12.0234	1	12.0234	6.65	0.0119
B:Flow	21.9039	1	21.9039	12.12	0.0008
C:Atmosphere	27.3523	1	27.3523	15.13	0.0002
D:Leaves	373.98	6	62.33	34.49	0.0000
INTERACTIONS					
AB	8.26598	1	8.26598	4.57	0.0358
AC	12.6422	1	12.6422	7.00	0.0100
AD	34.2242	6	5.70403	3.16	0.0083
BC	8.6885	1	8.6885	4.81	0.0315
BD	7.76562	6	1.29427	0.72	0.6378
CD	43.1326	6	7.18877	3.98	0.0017
RESIDUES	131.93	73	1.80727		
TOTAL	694.375	103			

temperature (ramp), flow, type of atmosphere and percentage of leaf had *P*-value less than 0.05, so they have a statistically significant effect with a 95.0% confidence level. This forces to do the analysis of comparison with the standardized value separately with each method. The values of each method evaluated with TGA can not be grouped since they are statistically different.

The standardized volatile content can be compared to the 100-% residual weight in each TGA experiment. The mean and standard deviation of the values obtained are shown in Table 6. It is shown again that increasing the percentage of leaf content decreases the volatile content. The paired sample tests showed that there are significant differences between the values obtained with TGA and those provided by the standardized method. The values with TGA all differ by excess, which means that thermal decomposition of the mineral fraction may have occurred. However, due to the reproducibility of the experiments, the residual values can be related to the volatile content standardized through the use of regression models.

The regression models that relate the results of each method to the volatile content are shown in Table 7. It can be observed that the

method with the highest coefficient of determination was obtained with the ramp of 50 °C/min+1min 900 °C with a nitrogen atmosphere. This reduces the analysis time to 19 min.

Fig. 3 describes the weight variation experienced by the sample when ramps of 25 and 50 °C/min, with air atmosphere, and without flow are used. Like in the ash tests, it can be observed that the graphs of weight loss versus temperature reached are very similar regardless of the ramp used. The same conclusion was obtained by Xu et al. (2017) [17] working with rape straw with ramps of 20 °C/min, 30 °C/min and 40 °C/min. However they are different when the weight loss is analyzed according to time. The weight loss is faster as the rate of increase in temperature is higher.

It can be seen that the weight drops down slowly to about 250 °C. That is up to 10 min when using a ramp of 25 °C/min, or 5 min when using a ramp of 50 °C/min. Subsequently there is a rapid drop in weight much more pronounced between 250 and 350 °C. From this temperature the decrease in weight is attenuated slightly until reaching residual weight at approximately 550 °C, from which weight descends very slowly. This is from 22 min when using a ramp of 25 °C/min or 11 min when using a ramp of 50 °C/min. The profile of weight loss with temperature is a characteristic of the species or material. Morin et al. (2017) [18] described different behaviors for thermogravimetric analysis of the coal obtained by pyrolysis. On the other hand, according to Özsin and Pütün, (2017) [19], the composition of the gas released at each stage is assumed to be different. They worked with a TGA device coupled to a mass spectrometer (MS) and a FTIR.

#### 4. Conclusions

In this work we have developed methods for the determination of ash and volatiles with thermogravimetric balance (TGA) for mixtures of wood and leaves of *Euphorbia lancifolia*. The results show that the residual weights after applying ramps of 25 °C/min and 50 °C/min up to 550 °C and 900 °C show significant differences with the values obtained with the standardized methods EN-ISO 18122:2015 [5] and EN-ISO 18123:2015 [6] respectively. However, residual weights obtained with TGA present fixed relations

**Table 6**  
Mean and standard deviation ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) of volatiles from the different methods of determination with TGA.

Percentage of leaves									
Ramp of temperature	Flow ml/min	Atm.	0	10	20	30	40	50	100
50 °C/min + 1min 900 °C	0	Air	99.46 ± 0.40	97.29 ± 0.43	96.51 ± 0.02	94.21 ± 2.65	95.44 ± 0.07	95.50 ± 0.01	93.10 ± 0.40
50 °C/min + 1min 900 °C	0	Air	99.79 ± 0.09	97.68 ± 0.11	96.89 ± 0.18	96.11 ± 0.04	90.91 ± 3.69	95.11 ± 0.04	92.69 ± 0.13
50 °C/min + 1min 900 °C	20	Air	97.92 ± 0.36	96.72 ± 0.23	96.84 ± 0.17	95.88 ± 0.10	94.58 ± 1.84	92.90 ± 0.67	93.02 ± 0.06
50 °C/min + 1min 900 °C	20	Air	98.16 ± 0.25	96.70 ± 0.39	95.55 ± 2.39	94.89 ± 1.63	86.20 ± 3.31	89.97 ± 1.17	90.01 ± 3.65
50 °C/min + 1min 900 °C	0	N	98.50 ± 0.08	97.70 ± 0.08	97.25 ± 0.31	96.25 ± 0.22	96.22 ± 0.58	95.00 ± 0.33	92.74 ± 0.56
50 °C/min + 1min 900 °C	0	N	98.73 ± 0.14	97.87 ± 0.33	97.34 ± 0.15	96.68 ± 0.18	95.80 ± 0.10	94.36 ± 1.83	92.91 ± 0.22
50 °C/min + 1min 900 °C	20	N	98.46 ± 0.07	97.33 ± 0.06	96.43 ± 0.85	96.29 ± 0.02	95.33 ± 0.43	94.98 ± 0.87	92.78 ± 0.28
50 °C/min + 1min 900 °C	20	N	98.07 ± 0.12	97.05 ± 0.45	96.51 ± 0.09	95.70 ± 0.22	95.64 ± 0.11	95.25 ± 0.40	92.44 ± 0.01

**Table 7**  
Equations relating the residual weight of the methods with TGA and standard volatile content.

Ramp of temperature	Flow	Atmosphere	Equation <sup>a</sup>	r <sup>2</sup>
25 °C/min + 1min 900 °C	0 ml/min	Air	$y = 1.4471 \cdot x - 59.933$	0.78
50 °C/min + 1min 900 °C	0 ml/min	Air	$y = 0.4199 \cdot x + 39.699$	0.58
25 °C/min + 1min 900 °C	20 ml/min	Air	$y = 1.0747 \cdot x - 22.913$	0.47
50 °C/min + 1min 900 °C	20 ml/min	Air	$y = 0.2015 \cdot x + 60.534$	0.75
25 °C/min + 1min 900 °C	0 ml/min	Nitrogen	$y = 1.5771 \cdot x - 72.627$	0.71
50 °C/min + 1min 900 °C	0 ml/min	Nitrogen	$y = 1.5409 \cdot x - 69.422$	0.84
25 °C/min + 1min 900 °C	20 ml/min	Nitrogen	$y = 1.7682 \cdot x - 90.408$	0.59
50 °C/min + 1min 900 °C	20 ml/min	Nitrogen	$y = 2.324 \cdot x - 143.86$	0.61

<sup>a</sup>  $y$  = percentage of volatiles;  $x$  = 100-%residual weight.

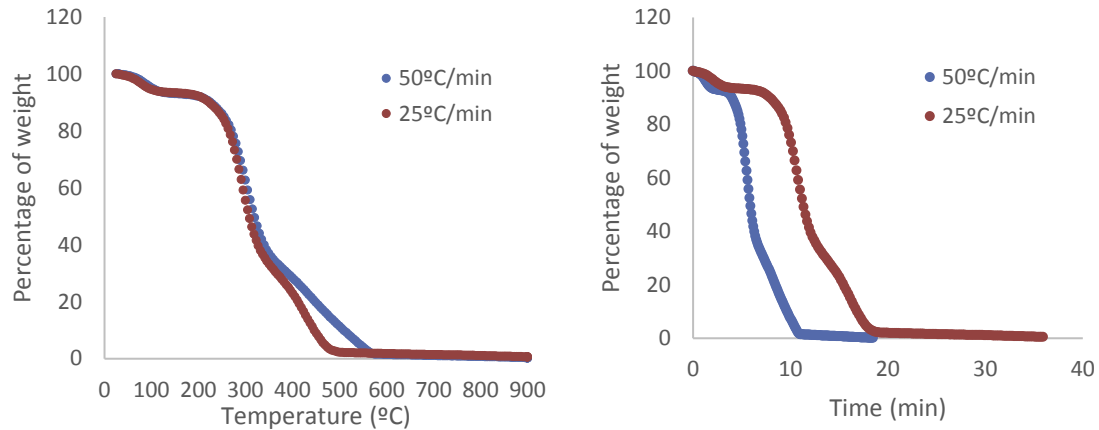


Fig. 3. Variation of the weight percentage of the sample versus temperature and time in the test of determination of volatiles in air atmosphere and without flow.

according to regression models.

The equations obtained for the determination of volatiles and ash from methods developed for TGA present an acceptable precision, allowing reduction of the determination times to 11 min.

The procedure of validation demonstrated the low uncertainty of the data obtained by this method and the low propagation of uncertainty when they were applied for the prediction ash and volatile content of the related biomasses, which supports its applicability as an alternative to biomass characterization.

It is shown that the increase of leaf content in the *Euphorbia lancifolia* samples increases the ash content and decreases the volatile content.

The decrease in weight with temperature is independent of the ramp used, presenting a characteristic curve of four stages. It is assumed that the composition of the gas released in each heating step is different. The determination of the gas composition at each stage is proposed for further investigation. To do this, it is necessary to pass the gases through a gas chromatograph and analyze it with a detector that could be a thermal conductivity detector (TCD), or a mass spectrometer (MS).

### Acknowledgements

This research work has been carried out inside the cooperation framework funded by the ADSIDEO program of the Centro de Cooperación al Desarrollo (CCD) of Universidad Politécnica de Valencia (Spain), in collaboration with the Centro de Estudios de la Biomasa (CEB), Universidad Estatal de Bolívar, Guaranda, Ecuador.

### References

- [1] J.P. Elder, Proximate analysis by automated thermogravimetry, *Fuel* 62 (5) (1983) 580–584.
- [2] F.S. Sadek, A.Y. Herrell, Methods of proximate analysis by thermogravimetry, *Thermochim. Acta* 81 (1984) 297–303.
- [3] S.S. Idris, N.A. Rahman, K. Ismail, A.B. Alias, Z.A. Rashid, M.J. Aris, Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresour. Technol.* 101 (12) (2010) 4584–4592.
- [4] M.C. Mayoral, M.T. Izquierdo, J.M. Andrés, B. Rubio, Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis, *Thermochim. Acta* 370 (1) (2001) 91–97.
- [5] EN-ISO 18122, Solid Biofuels. Determination of Ash Content, European Committee for Standardization, 2015.
- [6] EN-ISO 18123, Solid Biofuels. Determination of the Content of Volatile Matter, European Committee for Standardization, 2015.
- [7] L. Torquato, P.M. Crnkovic, C.A. Ribeiro, M.S. Crespi, New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (1) (2017) 1–14.
- [8] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J.L. Bueno, Biomass 1 analysis using thermogravimetry, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 1–4.
- [9] ISO-EN 18134–3, Solid Biofuels. Methods for Moisture Content Determination. Method of Oven Drying. Part 3. Moisture of the Sample for General Analysis, European Committee for Standardization, 2017.
- [10] L. Avila, M. Perez, G. Sanchez Duffhues, R. Hernandez Galan, E. Munoz, R. Hernández Galán, F. Cabezas, W. Quinones, F. Torres, F. Echeverri, Effects of diterpenes from latex of *Euphorbia lactea* and *Euphorbia laurifolia* on human immunodeficiency virus type 1 reactivation, *Phytochemistry* 71 (2–3) (2010) 243–248.
- [11] J. Duran-Pena, F. Escobar Montano, A.J. Macias Sanchez, Lathyrane diterpenes from the latex of *Euphorbia laurifolia*, *Natl. Prod. Commun.* 12 (5) (2017) 671–673.
- [12] B.L. Dorsey, T. Haevermans, X. Aubriot, J.J. Morawetz, R. Riina, V.W. Steinmann, P.E. Berry, *Taxon* 62 (2) (2013) 291–315.
- [13] B. Velázquez-Martí, B. Armengot-Carbó, J. Gaibor Chávez, S. Pérez Pacheco, in: Estudio de viabilidad de la utilización de residuos agrícolas para uso energético en San Simón y San Lorenzo de la provincia de Bolívar (Ecuador), Universidad Politécnica de Valencia, 2016, p. 455.
- [14] B. Velázquez-Martí, E. Fernández-González, I. López-Cortes, D.M. Salazar-Hernández, Quantification of the residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean olive groves, *Biomass Bioenergy* 35 (2) (2011) 3208–3217.
- [15] A.J. Callejón-Ferre, J. Carreño-Sánchez, F.J. Suárez-Medina, J. Pérez-Alonso, B. Velázquez-Martí, Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain), *Fuel* 116 (2014) 377–387.
- [16] M. Sajdak, B. Velázquez-Martí, I. López-Cortés, J. Estornell, A. Fernández-Sarria, Prediction models for estimating pruned biomass obtained from *Platanus hispanica* Münchh used for material surveys in urban forests, *Renew. Energy* 66 (2014) 178–184.
- [17] X. Li, Y. Jiang, L. Wang, Thermal decomposition of rape straw: pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization, *Energy Convers. Manag.* 146 (2017) 124–133.
- [18] M. Morin, S. Pecate, E. Masi, M. Hemati, S. Pécate, M. Hémati, Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions, *Fuel* 203 (2017) 522–536.
- [19] G. Özsin, A.E. Pütün, Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, *Waste Manag.* 64 (2017) 315–326.

---

# NOTIFICATION OF CHAPTER ACCEPTANCE

---

August 10, 2018, London

Dear Dr. Velazquez-Marti,

It is my pleasure to inform you that the manuscript titled "REVIEW OF MATHEMATICAL MODELS FOR THE ANAEROBIC DIGESTION PROCESS" has been accepted for publication in the book "Biogas."

We firmly believe that your contribution will be of great importance to the scientific community.

Sincerely yours,

IntechOpen





# **Review of mathematical models for the anaerobic digestion process**

Borja Velázquez-Martí<sup>1</sup>, Orlando W. Meneses-Quelal<sup>1</sup>; Juan Gaibor-Chavez<sup>2</sup>; Zulay Niño-Ruiz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria. Universitat Politècnica de Valencia. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia (Spain)

<sup>2</sup>) Centro de Investigación del Ambiente, Departamento de Investigación, Universidad Estatal de Bolívar, Laguacoto II, Km 1y 1/2 vía San Simón, Guaranda, Ecuador

Correponging Author: Velázquez-Martí B. borvemar@dmta.upv.es

## **Abstract**

To describe anaerobic fermentation, many mathematical models have been suggested. A commonly accepted hypothesis in microbial growth is the speed of cellular reproduction is proportional to the concentration of cells at that instant. The constant of proportionality between the speed of growth and cell concentration is called cell growth rate,  $\mu$ . In many occasions the cell growth rate is considered constant. This leads to conclude that the concentration of cells versus time presents an exponential function. The consideration of this equation provides a good adjustment in the beginning of central phase of the anaerobic fermentation process. However, it moves away from the measurements when there is a limited reproduction due to lack of nutrients and competition between the cells in the environment. This produces a sigmoidal variation in concentration. To find a suitable fit function for all phases of the process, Gompertz proposes to model that considers the cell growth rate as variable. In this chapter the Gompertz model, kinetic models, transference and cone models are evaluated. Different adaptations to fit the variables to the obtained values in the experiments have been reviewed.

**Keywords:** Mathematical model, Gompertz, fermentarion, kinetic model, methane

## **1. Introduction**

Anaerobic digestion is a biological process in which the organic matter in the absence of oxygen, and through the action of a group of specific bacteria, is broken down into a set of gaseous products, called biogas, formed by CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S , etc., and in a digestate, which is a mixture of mineral substances (N, P, K, Ca, etc.) and compounds of difficult degradation [1]. One of the objectives of anaerobic digestion is the production of methane, which can be used as fuel. Anaerobic digestion is considered one of the most important and advantageous processes in the treatment of livestock manure and sludge residues. It represents a possibility to reduce its environmental impact, while at the same time

providing a biofuel for local energy needs [2]. This process has been known for hundreds of years, however, it is still the object of research due to the great variability of the conditions in which it can be produced, diversity of raw materials, and influential factors.

Table 1 shows some of the most recent research. In recent years there's been an increasing interest in new raw fermentation materials, mainly lignocellulosic materials from agriculture, or waste such as paper and cardboard. So, co-digestion processes are being analyzed, which consist of improving methane production by mixing materials that ferment better together than separated due to the enriched microbial load this way, their nutritional needs are better complemented.

New inocula are also being examined, such as the rumen, and its interaction with the raw material, together with nutritional requirements. Pretreatment studies are being carried out along with thermal sequences in the processes, alternating thermophilic and mesophilic stages, evaluating the productivity, kinetics and net energy balance. The microbiological identification involved in the fermentation according to the substrate and the followed thermal process also acquires interest.

One of the most discussed aspects is mathematical modeling. The objective of the modeling is to be able to establish characteristic parameters of the raw material and process conditions to predict the system's evolution over time, the performance obtained and fermentation speed. In this study the most important models are evaluated.

Anaerobic digestion comprises a decomposition mechanism of organic matter based on three stages [3]: First a hydrolytic phase, in which polymers of long carbon chains are broken obtaining shorter acid chains; subsequently, an acetogenic phase, in which the short-chain acids obtained in the previous phase are transformed into acetic acid; and finally, a methanogenic phase, in which the acetic acid is transformed into methane.

Each of these stages is provided by a differentiated microbiological group. Each group takes as a substrate the product generated in the previous phase. When the evolution of a microbial group is analyzed in a batch type reactor—in batches, the variation of cell concentration varies, as shown in Figure 1.

Initially, the concentration of microorganisms responsible of digestion is small and evolves very slowly in this stage because it needs time to adapt. This phase is called *lag phase* or lethargy. Subsequently there is a very rapid increase in cell concentration called the growth phase. The growth phase ends when cell compete for substrate, causing a number of cell replications to equal deaths, so the number of living cells is stabilized. This phase is called the *stationary phase*. The stationary phase ends when this battle for substrate causes a higher number of deaths than the number of reproductions, resulting in cell concentration to fall sharply. This phase is called the cell *death phase*.

Table 1. Values obtained from methane potential in various co-digestion processes.

Author	Material	Pretreatment	Methane potential m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> SV
Bayrakdar et al. (2018) [4]	Chicken manure		0.272
Franco et al. (2018) [5]	Wheat straw + inoculum		0.229
Franco et al. (2018) [5]	Wheat straw + glucose + ac. Formic + inoculum*		0.276
Guo et al. (2018) [6]	Excessively withered corn straw + glucose		0.282
Li et al. (2018) [7]	Parton + sheep manure		0,152
Li et al. (2018) [7]	Paper + sheep manure		0,199
Mancini et al. (2018) [8]	Lignocellulose in general	N-methylmorpholine N-oxide	0.304
Martín Juárez et al. (2018) [9]	Microalgae + pig manure	Alkaline pretreatment with NaOH	0.377
Mustafa et al. (2018) [10]	Bagasse of sugarcane + inoculum*	Hydrothermal pretreatment	0.318
Vazifehkoran et al. (2018) [11]	Wheat straw + sewage		0.314
Xu et al. (2018) [12]	Corn straw + Bacillus Subtilis	Microaerobic mesolithic	0.270
Zahan et al., (2018) [13]	Gallinaza (sawdust, wood shavings and rice or straw husk) with yoghurt serum		0.670
Aboudi et al. (2016) [14]	Dry sediment of sugar beet tails + pig manure		0.260
Dennehy et al., (2016) [15]	Food waste and pig manure		0.521
Glanpracha and Annachhatre, (2016) [16]	Cassava pulp with pig manure		0.380
Marin Batista et al., (2016) [17]	Vinasse and chicken manure (chicken dung)		0.650
Aboudi et al. (2015) [18]	Dry beet granules of sugar beet + cow dung		0.280
Belle et al., (2015) [19]	Fodder radish with cow dung		0.200
Cestonaro et al., (2015) [20]	Sheep litter (mixture of rice husk with feces and urine) + cattle manure		0.171
Di Maria et al. (2015) [21]	Sludge from wastewater with fruit and vegetable waste		0.216
Fu et al. (2015) [22]	Corn straw + inoculum *	Thermophilic microaerobic	0.326
Fu et al. (2015b) [23]	Corn straw + inoculum *	Secondary thermophilic microaerobic	0.381
Agyeman and Tao (2014) [24]	Food waste + livestock manure		0.467

\* Inoculum is material obtained from the effluent of a previous biogas plant that ferments raw materials, such as manure from pigs, cows, sheep, chickens and other animals, at mesophilic ranges

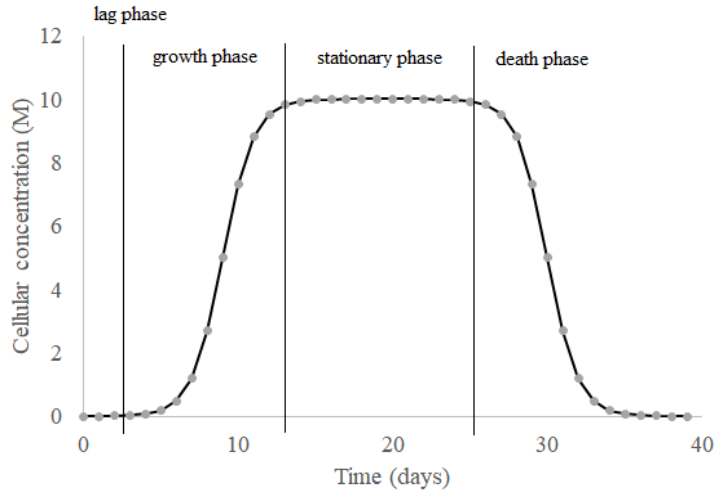


Figure 1. Variation of cell concentration over time in a batch reactor

From the practical point of view, it is only interesting to analyze the period between the beginnings of the fermentation to the stationary phase, appearing a curve similar to the sigmoid one. However, the sigmoid equation does not correctly fit the experimental results obtained.

## 2. Exponential model

A model widely used to describe the variation of cell concentration in the growth phase has been the exponential model. This model is based on the hypothesis that the speed of growth in an instant is proportional to the concentration of cells existing at that moment. This is expressed mathematically by equation (1), where  $X$  is the concentration of cells, and  $\mu$  is the constant of proportionality called cell growth rate.

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (1)$$

The development of equation (1) shows that in the growth phase the variation of cells follows an exponential curve.

$$\frac{dX}{X} = \mu \cdot dt$$

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X} = \int_{t_{lag}}^t \mu \cdot dt$$

$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \mu \cdot (t - t_{lag})$$

$$X_2 = X_1 e^{\mu(t-t_{lag})}$$

$t_{lag}$  it is the lag time. The cell growth rate has as unit the inverse of time ( $d^{-1}$ ) and can be calculated experimentally with equation (2).

$$\mu = \frac{X_2 - X_1}{X_1 \cdot (t - t_{lag})} \quad (2)$$

This model is not completely satisfactory because it has been verified that  $\mu$  it is not constant and it varies as time goes by. As competition for the substrate increases, the curve in Figure 1 moves away from the exponential. To achieve a better fit, Monod proposed a model for calculating the cell growth rate as a function of the substrate concentration according to equation (3), where  $S$  is the substrate concentration at a given time,  $\mu_{max}$  is the maximum rate of cell growth,  $K_s$  is a constant called saturation.

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad (3)$$

The Monod model proposes the existence of a maximum cell growth rate and a saturation constant that are characteristics of microbial species growing under defined conditions. The maximum growth rate is the one that occurs initially in the growth phase exponentially. When the substrate begins to be scarce, the rate decreases with respect to the maximum.

Along with the Monod model there are others with the same style that can be observed in Table 2. In all of them it can be seen that the maximum rate value considered in the exponential phase is minorized when the substrate concentration is low.

The relationship between the variation of cell concentration is always proportional to substrate consumption. The proportionality constant is called the biomass/substrate yield  $Y_{x/s}$ , and is defined by equation (4), where  $S_0$  and  $S_1$  are the initial and final substrate concentration; and  $X_0$  and  $X_1$  are the initial and final cell concentration.

$$Y_{x/s} = \frac{X_1 - X_0}{S_0 - S_1} \quad (4)$$

If the initial concentration of substrate  $S_0$  is known, the variation of cell mass during the process is obtained from the biomass/substrate ratio of the process  $Y_{x/s}$ . Limiting the decrease in the growth rate to a certain percentage of its maximum value allows calculating the time retention ( $TR$ ) in a bioreactor batch.

Table 2. Variation models of the cell growth rate [25]

Type of model	Author	Model
Kinetic models without inhibition	Tessier	$\mu = \mu_{\max} \cdot \left(1 - e^{-S/K_s}\right)$
	Moser	$\mu = \mu_{\max} \frac{S^n}{K_s \cdot a + S^n}$
	Contois	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{BX + S}$
Kinetic models with inhibition	Andrews y Noak	$\mu = \mu_{\max} \frac{1}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{is}}}$
	Webb	$\mu = \mu_{\max} \frac{S \cdot \left(1 + \frac{\beta \cdot S}{K_{is}}\right)}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{is}}}$
	Aiba et al.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} e^{-S/K_{si}}$
	Teissier	$\mu = \mu_{\max} \left[ e^{-S/K_{si}} - e^{-S/K_s} \right]$
	Tseng and Wymann	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - K_{si}(s - s_c)$

$$z \cdot \mu_{\max} = \frac{\mu_{\max} S_1}{K_s + S_1} \quad (0 < z < 1) \rightarrow S_1 = \frac{z}{1-z} \cdot K_s$$

$$Y_{x/s} = \frac{X_1 - X_0}{S_0 - S_1} \quad \rightarrow \quad X_1 = X_0 + Y_{x/s} \cdot (S_0 - S_1)$$

$$\ln \frac{X_1}{X_0} = \mu_{\max} \cdot (TR - t_{lag}) \quad \rightarrow \quad TR = t_{lag} + \frac{1}{\mu_{\max}} \ln \frac{X_1}{X_0}$$

The amount of product generated per unit volume and time ( $P$ ), methane in this case ( $M$ ), is proportional to the variation of cell concentration ( $X$ ). The proportionality constant  $Y_{p/x}$  is called product/biomass yield.

$$Y_{p/x} = \frac{P_1 - P_0}{X_1 - X_0}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Since the variation of cell concentration is proportional to the concentration of cells at a given time, we have to:

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X$$

By developing the variation of cell concentration over time, it has been demonstrated that the amount of product obtained (methane) follows an exponential growth during the exponential growth of microorganisms. That is the reason because working in this phase with batch-type bioreactors is preferred for optimum performance. To do this, you must adjust the retention time to the duration of this stage.

$X_0$  represents the initial cell concentration in the reactor;  $X$  represents cell concentration at a time  $t$ ,  $t_{lag}$  is the time of lethargy or cellular adaptation.

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/s} \cdot \mu X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})}$$

$$M = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot (e^{\mu(t-t_{lag})} - 1)$$

Whereas the value of  $Y_{p/s} \cdot X_0$  is negligible compared to the exponential, that is  $Y_{p/s} \cdot X_0 \ll Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})}$ , the accumulated volume obtained in each experiment can be graphically represented with the model of equation (1), calculating the cell growth rate, the productivity of the substrate, the optimum retention time for a greater use of energy.

$$M = Y_{p/s} \cdot X_0 \cdot e^{\mu(t-t_{lag})}$$

### 3. Model of Gompertz

Despite the practicality of the exponential model when complemented by the Monod equation, it is not completely satisfactory because it does not describe well the variation of cell concentration as the substrate is being consumed and the stationary phase approaches. Knowing how cell growth behaves in this area is significantly relevant if you want to use high retention times.

To find an adequate adjustment function for all phases of the process, Winsor (1932) [26] proposes to use an equation developed by Gompertz (1825) [27] in human demography. This proposes a model that considers the variable cell growth rate, as shown in equation (5) and (6) where  $a$  and  $c$  are constants.

$$\frac{dX}{dt} = c \cdot \ln(a/X) \cdot X \quad (5)$$

$$\mu = c \cdot \ln(a/X) \quad (6)$$

According to the equation (6), Gompertz moves radically away from the Monod approach, since the cell growth rate has no maximum. If there were a maximum, the derivative of equation (6) would be canceled at some point, something that does not happen.

$$\lim_{X \rightarrow 0} \mu = \lim_{X \rightarrow 0} c \cdot \ln(a/X) = \infty$$

$$\lim_{X \rightarrow \infty} \mu = \lim_{X \rightarrow \infty} c \cdot \ln(a/X) = -\infty$$

$$\frac{d\mu}{dt} = c \frac{X}{a} \cdot \left( \frac{-a}{X^2} \right) = \frac{-c}{X}$$

To obtain the function of cell concentration in time according to Gompertz, we must solve equation (5), which is a differential equation of separable variables.

$$\frac{dX}{X \cdot \ln(a/X)} = c \cdot dt$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X \cdot \ln(a/X)} = \int_0^t c \cdot dt$$

$$-\left[ \ln\left(\ln \frac{a}{X}\right) - \ln\left(\ln \frac{a}{X_0}\right) \right] = ct$$

$$\ln \left( \frac{\ln \frac{a}{X_0}}{\ln \frac{a}{X}} \right) = ct$$

$$\frac{\ln \frac{a}{X_0}}{e^{ct}} = \ln \frac{a}{X}$$

Since  $a$  and  $X_0$  are constant, the following consideration can be made:

$$\ln \frac{a}{X_0} = B = e^b$$

$$e^{-ct+b} = \frac{a}{X_0}$$

Therefore, equation (7) is obtained, which describes the cellular concentration in the reactor for each instant. This equation is the true contribution of the Gompertz.

$$X = a \cdot e^{-e^{-ct+b}} \quad (7)$$

When analyzing the limits in zero and infinity, we observe that the initial concentration of cells is  $X_1$ , and that  $a$  represents an asymptote corresponding to the maximum cell potential, which would occur in the steady state.

$$\lim_{t \rightarrow 0} X = a \cdot e^{-B} = a \cdot e^{\frac{\ln X_0}{a}} = X_0$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} X = a$$

### Considerations to the Gompertz model

If we accept the Gompertz model, Zwietering et al. (1990) [28] suggests modifications providing physical meaning to this variables. The rate of growth can be redefined as equation (8):

$$\frac{dX}{dt} = a \cdot e^{-e^{-ct+b}} \cdot (-e^{-ct+b}) \cdot -c = a \cdot c \cdot e^{-e^{-ct+b}} \cdot e^{-ct+b}$$

$$\frac{dX}{dt} = a \cdot c \cdot e^{-e^{-ct+b}} \cdot e^{-ct+b} \quad (8)$$

The instant in which the maximum growth velocity  $t_m$  occurs would be calculated from the first derivative of the velocity equal to zero, which is the same as the second derivative of the Gompertz equation (7). This implies that at that point where the growth speed is maximum, the Gompertz function has a turning point.

$$\frac{d^2X}{dt^2} = a \cdot c^2 \cdot e^{-e^{-ct+b}} \cdot (e^{-ct+b})^2 - a \cdot c^2 \cdot e^{-e^{-ct+b}} \cdot (e^{-ct+b})$$

$$\frac{d^2X}{dt^2} = a \cdot c^2 \cdot e^{-e^{-ct+b}} \cdot (e^{-ct+b}) \cdot [(e^{-ct+b}) - 1]$$

$$\frac{d^2X}{dt^2} = a \cdot c^2 \cdot e^{\left[-e^{-ct_m+b}\right]} \cdot \left(e^{-ct_m+b}\right) \cdot \left[\left(e^{-ct_m+b}\right)-1\right] = 0$$

$$-ct_m + b = 0$$

$$t_m = \frac{b}{c}$$

The concentration of cells where the maximum reproduction speed occurs is calculated by entering the value of  $t_m$  in equation (7), and it is shown that the growth rate where the reproduction speed is maximum equals  $c$ .

$$X = a \cdot e^{\left[-e^{-ct_m+b}\right]} = a \cdot e^{\left[-e^{-c \frac{b}{c} + b}\right]} = \frac{a}{e}$$

$$\mu_m = c \cdot \ln(a/(a/e)) = c$$

The maximum reproduction speed value is obtained by substituting  $t_m$  in equation (8):

$$v_{\max} = \frac{dX_{tm}}{dt} = a \cdot c \cdot e^{\left[-e^{-ct_m+b}\right]} \cdot e^{-ct+b} = a \cdot c \cdot e^{\left[-e^{-c \frac{b}{c} + b}\right]} \cdot e^{-c \frac{b}{c} + b} = \frac{a \cdot c}{e}$$

According to the previous thing, the curve tangent  $X$  in the point of inflection  $t_m$  has the form.

$$X = \frac{a \cdot c}{e} t + k$$

Given the  $t = t_m = \frac{b}{c}$  y  $X_{tm} = \frac{a}{e}$  so:

$$\frac{a}{e} = \frac{a \cdot c}{e} \cdot \frac{b}{c} + k \rightarrow k = \frac{a}{e} - \frac{a \cdot b}{e} = \frac{a}{e}(1-b)$$

$$X = \frac{a \cdot c}{e} t + \frac{a}{e}(1-b) = \frac{a}{e} \cdot (ct + (1-b))$$

If we define the latency time,  $t_{lag}$ , as the time in which the tangent line at the curve inflection point (point that coincides with maximum velocity) cuts the axis of the abscissa, we have that the latency time is in  $X = 0$ :

$$0 = ct_{lag} + (1 - b)$$

$$t_{lag} = \frac{(b-1)}{c}$$

From this equation  $b$  can also be expressed as:

$$b = c \cdot t_{lag} + 1$$

And  $v_{max} = \frac{a \cdot c}{e}$ , the result

$$b = \frac{v_{max} \cdot e}{a} \cdot t_{lag} + 1$$

Obtaining the Gompertz equation as equation (9). This equation has become popularized as the *modified Gompertz equation*.

$$X = a \cdot e^{-\left[ -e \frac{v_{max} \cdot e}{a} \cdot (t_{lag} - t) + 1 \right]} \quad (9)$$

This equation has been used in current research, such as Bah et al., (2014) [29], Capson-Tojo et al. (2017) [3], Bayrakdar et al. (2018) [4], Mancini et al. (2018) [8], Martín Juárez et al. (2018) [9], Li et al. (2018) [7].

To experimentally obtain the maximum reproduction speed and the latency time,  $X$  is measured as well as the reactor time. Next by defining the value of  $a$  as the maximum cell concentration obtainable, equation (9) then can be linearized.

$$\ln\left(\ln \frac{X}{a}\right) = -\frac{v_{max} \cdot e}{a} t + \left(1 + \frac{v_{max} \cdot e}{a} t_{lag}\right)$$

The latency time and the maximum speed of cellular reproduction will be characteristic of the microbial group in certain conditions.

## Cumulative production curve of methane applying Gompertz

If we consider the product / biomass yield, we have:

$$Y_{p/x} = \frac{P_1 - P_0}{X_1 - X_0} = \frac{dM}{dX}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \frac{dX}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{-ct+b} \right] \cdot e^{-ct+b}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{-\frac{v_{\max} \cdot e}{a} t + \frac{v_{\max} \cdot e}{a} \cdot t_{lag} + 1} \right] \cdot e^{-\frac{v_{\max} \cdot e}{a} t + \frac{v_{\max} \cdot e}{a} \cdot t_{lag} + 1}$$

$$\frac{dM}{dt} = Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} \right] \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1}$$

$$M = \int_0^t Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e \left[ -e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} \right] \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} (t_{lag} - t) + 1} dt$$

From equation (10) we obtain the cumulative methane production equation (11)

$$M = Y_{p/x} \cdot a \cdot e \left[ -e^{\frac{v_{\max} \cdot e}{a} \cdot (t_{lag} - t) + 1} \right] \quad (11)$$

Taking limit when the time tends to infinity, it is shown that the methane potential produced is:  $Y_{p/x} \cdot a$ .

$$\lim_{t \rightarrow 0} M = Y_{p/x} \cdot a \cdot e^{-B} = Y_{p/x} \cdot a \cdot e^{\frac{\ln X_1}{a}} = Y_{p/x} \cdot X_0$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M = Y_{p/x} \cdot a$$

If we calculate the second derivative of the methane production curve and we equate to zero, then a maximum methane speed production point occurs.

$$\frac{d^2M}{dt^2} = 0$$

$$Y_{p/x} \cdot a \cdot c \cdot e^{-\left[ -e \frac{v_{\max} \cdot e (t_{lag} - t) + 1}{a} \right]} \cdot \left( -\frac{v_{\max} \cdot e}{a} \right) \cdot e^{\frac{v_{\max} \cdot e (t_{lag} - t) + 1}{a}} \cdot \left( \left( -e \frac{v_{\max} \cdot e (t_{lag} - t) + 1}{a} \right) + 1 \right) = 0$$

$$\frac{v_{\max} \cdot e (t_{lag} - t) + 1}{a} = 0$$

$$t = \frac{a}{v_{\max} \cdot e} + t_{lag} = \frac{b}{c}$$

The maximum methane production rate is  $v_{CH4 \max}$

$$vM_{\max} = Y_{p/x} \frac{a \cdot c}{e}$$

Lay et al. (1996) [30] proposed to modify the Gompertz equation (9) by applying the potential of producible methane  $M_e = Y_{p/x} \cdot a$ , expressed as equation (12)

$$M = M_e \cdot e^{-\left[ -e \frac{vM_{\max} \cdot e (t_{lag} - t) + 1}{M_e} \right]} \quad (12)$$

Table 1 shows the values obtained from the methane potential in various co-digestion studies. All of them were carried out in mesophilic conditions, between 30 and 37°C. It can be observed that the production of methane in most cases ranges between 0.15 and 0.65 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV. Based on this calculation we could classify the digestion processes into three groups: a) low production processes: the amount of methane produced is between 0.15 and 0.30 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV; b) medium production processes: the amount of methane produced is between 0.300 and 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV; c) high production processes: the amount of methane produced is greater than 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV.

These type of productions and their energy equivalence mean that anaerobic digestion processes are considered more as a waste management and treatment process with a complementary energy product, than as an alternative energy source to the problems derived from the limitation of fossil fuels.

### **Conclusions of the Gompertz model**

The Gompertz model provides an equation that describes cell concentration over time in a fermentation process.

To define this equation, it is necessary to obtain the value of three constants:  $a$  is the maximum cellular concentration;  $b$  is a constant that depends on the initial concentration of cells and  $a$ ; and  $c$  is the value of the cell growth rate where the growth velocity is maximum, that is, at the inflection point of the curve.

The Gompertz model implies that there is no maximum cell growth rate.

## **4. Kinetic models**

The complexity of the Gompertz model and the problems that exists when applying the derivatives of the Monod and Contois equation, have led some researchers to suggest models that do not focus on the growth rate, but on the kinetics of substrate degradation or product formation.. Brulé et al. (2014) [31] classify the kinetic models into four groups:

- a) Reaction in a single step with first order kinetics
- b) Two-step reaction with first-order kinetics
- c) Reaction in two speeds of a single step with first order kinetics
- d) Reaction in two speeds of two steps with first order kinetics.

### **One-step reaction with first order kinetics**

This model shows reaction rate is proportional to the amount of reagent, in this case substrate. So:

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot S \rightarrow S = S_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Where  $S$  is the amount of substrate at a time  $t$ ,  $S_0$  is the initial substrate amount, and  $k$  is the kinetic constant.

As the mass in the reaction is conserved the mass of product  $M$  (methane) is calculated as

$$M = S_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

Angelidaki et al. (2009) [32] used this kinetic type, relating the concentration of methane that is generated in a reactor with the maximum potential through the following equation:

$$\ln\left(\frac{M_e - M}{M_e}\right) = -k \cdot t$$

$$M = M_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

Where  $M$  is the methane produced at a given time  $t$ ,  $M_e$  is the value of the final methane production and  $k$  is the constant of the hydrolysis rate.

Díaz et al. (2011) [33] evaluated the digestion of cellulose with manure by comparing the first-order equation, including in the equation the latency time (13), and the modified Gompertz equation. They concluded that both models did not offer significant differences in the coefficient of determination obtained in the models ( $r^2$ ); neither in the methane potential predicted  $M_e$ . Nor between the constant kinetics  $k$  and  $V M_{\max}$ . However, it shows that the first-order kinetic model provides a longer latency time. The maximum methane potential  $M_e$  was between 0.30 and 0.33 m<sup>3</sup>/kg SV.

$$M = M_e \cdot \left(1 - e^{-k \cdot (t - t_{lag})}\right) \quad (13)$$

Zhang et al. (2018) [34] also compared the modified Gompertz equation and the first-order kinetic model according to equation (13). Zhang confirms that the first-order kinetic model provides longer latency times and methane potentials than Gompertz. However, it provides slightly lower coefficients of determination.

### Two-step reaction with first order kinetics

Shin and Song (1995) [35] considered anaerobic digestion as a two-step process that could work at different speeds. Although this comprises a complex hydrolytic, acetogenic and methanogenic process, a more suitable kinetic model than the previous one would consist in first considering the formation of volatile fatty acids (VFA) from the substrate  $S_e$ ; and subsequently the conversion of these acids into methane ( $M$ ).

The formation of volatile fatty acids depends on the substrate concentration, following first-order kinetics; where  $k_1$  is the kinetic constant of transformation of the substrate to VFA,  $S$  is the substrate concentration and  $S_{VFA}$  the concentration of acid grades.

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = k_1 \cdot S$$

Given the  $S = S_0 \cdot e^{-k_1 t}$  you have the equation:

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = k_1 \cdot S_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

On the other hand, the elimination of the fatty acids will depend on the concentration of the same, also following a first order kinetics, being  $k_2$  the kinetic constant of transformation of the VFA to M.

According to the mass balance in the formation of the VFA, a differential equation of constant coefficients of first order (14) is obtained:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{VFA}}{dt} &= k_1 \cdot S_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot S_{VFA} \\ \frac{dS_{VFA}}{dt} + k_2 \cdot S_{VFA} &= k_1 \cdot S_0 \cdot e^{-k_1 t} \end{aligned} \quad (14)$$

Such as

$$\begin{aligned} y' + a(x) \cdot y &= b(x) \\ y &= e^{-\int a(x) dx} \cdot \int b(x) \cdot e^{\int a(x) dx} dx + C \cdot e^{-\int a(x) dx} \end{aligned}$$

The solution to equation (14) results:

$$S_{VFA} = k_1 \cdot S_0 \cdot \frac{e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}$$

From this equation the accumulated methane production is obtained as:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= k_2 \cdot S_{VFA} \\ \frac{dM}{dt} &= k_2 \cdot k_1 \cdot S_0 \cdot \frac{e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \\ M &= S_0 \cdot \left( 1 - \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_1 - k_2} \right) \end{aligned}$$

### Reaction in two speeds of a single step with first order kinetics

The chemical composition of the substrates is generally heterogeneous and can be constituted by several fractions with different hydrolysis rates. This implies that we can

consider the process as two parallel but independent mechanisms that occur simultaneously. If we define as  $\alpha$  the relation between the amount of rapidly degradable substrate and the total  $a$ ;  $k_F$  as the first-order kinetic constant for degradation of rapidly degradable substrate; and  $k_L$  as the first order kinetic constant for the degradation of slowly degradable substrate; the amount of methane produced can be defined with the model used by Kusch et al., (2008) [36] or Luna del Risco (2011) [37].

$$M = S_e \cdot (1 - \alpha \cdot e^{-k_F t} - (1 - \alpha) \cdot e^{-k_L t})$$

Dennehy et al., (2016) [15] compared three different kinetic models to determine the most suitable to describe the kinetics of the discontinuous co-digestion of food waste and pig manure at 37°C; (1) first order, (2) Gompertz, and (3) two-speed one-step reaction with first-order kinetics. They showed that the three models provide similar determination coefficients, however, the RMSE (root of the mean of the squares of the errors) is significantly reduced when the two-speed digestion is considered. The worst RMSE was for the Gompertz model. The first-order kinetic model reduced the RMSE by 39%, and the first order kinetic model but with two speeds reduced the RMSE by 80%. The highest methane yields they obtained was  $0.521 \pm 29 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ VS}$

### Reaction in two speeds of two steps with first order kinetics

If we consider two steps in each of the fractions of which the substrate is composed, both for the rapidly degradable substrate fraction and for the slowly degradable substrate fraction, we can obtain the following equation:

$$M = S_e \cdot \left[ \alpha \cdot \left( 1 - \frac{k_{HF} e^{-k_{MF} t} - k_{MF} e^{-k_{HF} t}}{k_{HF} - k_{MF}} \right) + (1 - \alpha) \cdot \left( 1 - \frac{k_{HL} e^{-k_{ML} t} - k_{ML} e^{-k_{HL} t}}{k_{HL} - k_{ML}} \right) \right]$$

Brulé et al. (2014) [31] evaluated the four kinetic models described, concluding that the models that consider an easy speed in both a step and two steps yield a reasonable estimate. In contrast, the model that considers two speeds with a single step produces overestimates. Therefore, it is considered inadequate. This overestimation is corrected by applying the two-step model at two speeds but complicates its application.

## 5. Model based on the transfer function

Several studies, such as Ghufuran and Charles (2004) [38], Li et al. (2015) [39] or Zahan et al. (2018) [13] have used a function derived from the first-order kinetic model but which substitutes the kinetic constant for the ratio between the maximum and the methane velocity.

$$M = M_e \cdot \left( 1 - e^{-k \cdot (t - t_{lag})} \right)$$

$$M = M_e \cdot \left( 1 - e^{-\frac{v_{\max} M}{M_e} \cdot (t - t_{lag})} \right)$$

## 6. Cone model

On the other hand, researchers such as Pitt et al. (1999) [40], El-Mashad (2013) [41], Li et al. (2015) [39] and Zahan et al. (2018) [13], analyzed the cone model. This model describes the fermentation according to equation (15)

$$M = \frac{M_e}{1 + (k \cdot t)^{-n}} \quad (15)$$

## 7. Comparison of models

For the evaluation of the models, most researchers usually use two statistics; a) coefficient of determination of the fit ( $r^2$ ), and b) root of the mean of the squares of the errors (RMSE) calculated by equation (16), where  $M_{\text{model}}$  is the value of methane predicted by the model at an instant  $t$ , and  $M_{\text{ob}}$  is the value of methane observed experimentally.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (M_{\text{model}} - M_{\text{ob}})^2}{n}} \quad (16)$$

Pitt et al., (1999) [40], Ghufran and Charles (2004) [38], El-Mashad (2013) [41], Li et al., (2015) [39] and Zahan et al. (2018) [13] compared the modified Gompertz model, the first order kinetic model, the transfer function model and the cone model, for different types of substrates and combinations in codigestion..

Comparing the values of  $r^2$ , RMSE and lag time provided by analysis of variance, the results shown in Figures 2 and 3 were obtained.

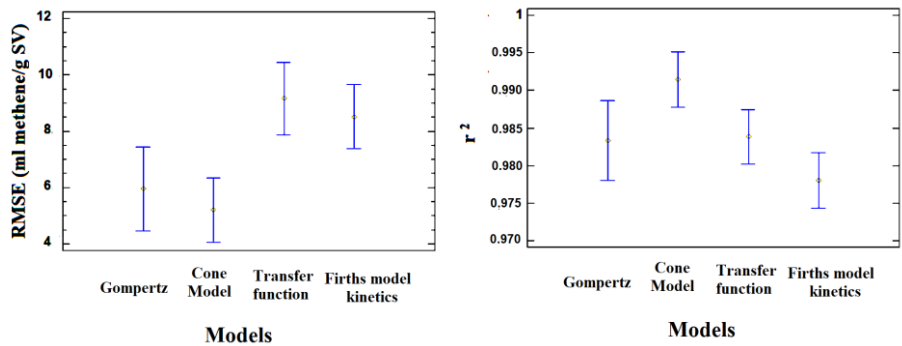


Figure 2. LSD intervals of the analysis of variance at 95% confidence level for the comparison of the RMSE, the  $r^2$  of the different models applied to the fermentation of different substances and combinations in co-digestion

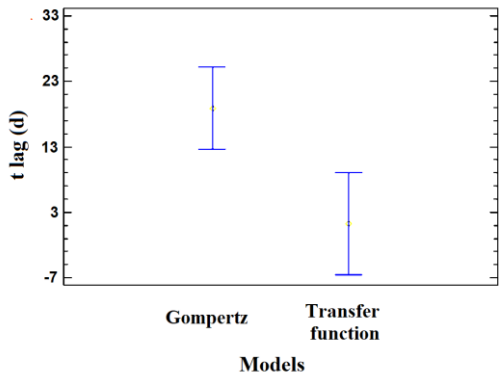


Figure 3. LSD intervals of the analysis of variance at 95% confidence level for the comparison of the latency time of the different models applied to the fermentation of different substances and combinations in co-digestion

As you can see all the models provide high coefficients of determination and there are few differences between them. The transfer model and the first-order kinetic model generally produce higher RMSE, so the modified Gompertz model and the cone model make more accurate estimates. However, the Gompertz model estimates higher latency periods.

## 8. Conclusion

In this research work, the most important kinetic models used to describe anaerobic fermentation have been developed. The comparison between them is a subject currently studied as demonstrated in recent publications. All of them provide high coefficients of determination, however, they present significant differences in the RMSE.

The production of methane in most cases ranges between 0.15 and 0.65 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV, under mesophilic conditions (30-37°C). However, digestion processes can be classified into three groups according to the methane production potential:

- a) low production processes, when the amount of methane produced is between 0.15 and 0.30 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV;
- b) medium production processes, when the amount of methane produced is between 0.30 and 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV;
- c) high production processes, when the amount of methane produced is greater than 0.45 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>SV.

The average lag time is 14 days

The mean of the first-order kinetic constant is 0.11 d<sup>-1</sup>.

## References

- [1] Deublein D, Steinhauser A. Biogas from Waste and Renewable Resources. Resources: An Introduction, 2nd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. 532 p. DOI:10.1002/9783527632794
- [2] Chynoweth DP, Wilkie AC, Owens JM. Anaerobic processing of piggery wastes: A review. In: ASAE Annual International Meeting; 12-16 July 1998; Orlando, Florida, USA. St Joseph: American Society of Agricultural Engineers (ASAE); 1998. 38 pp. ref.7
- [3] Capson-Tojo G, Rouez M, Crest M, Trably E, Steyer J.-P., Bernet N, Delgenès JP, Escudé R. Kinetic study of dry anaerobic co-digestion of food waste and cardboard for methane production. Waste Management. 2017;69:470–479. DOI:10.1016/j.wasman.2017.09.002
- [4] Bayrakdar A, Sürmeli RÖ, Çalli B. Anaerobic digestion of chicken manure by a leach-bed process coupled with side-stream membrane ammonia separation. Bioresource Technology. 2018;258: 41–47. DOI:10.1016/j.biortech.2018.02.117
- [5] Franco RT, Buffière P, Bayard R. Co-ensiling of cattle manure before biogas production: Effects of fermentation stimulants and inhibitors on biomass and methane preservation. Renewable Energy. 2018;121:315–323. DOI:10.1016/j.renene.2018.01.035
- [6] Guo J, Cui X, Sun H, Zhao Q, Wen X, Pang C, Dong R. Effect of glucose and cellulase addition on wet-storage of excessively wilted maize stover and biogas production. Bioresource Technology. 2018;259:198–206. DOI:10.1016/j.biortech.2018.03.041
- [7] Li W, Siddhu MAH, Amin FR, He Y, Zhang R, Liu G, Chen C. Methane production through anaerobic co-digestion of sheep dung and waste paper. Energy Conversion and Management. 2018; 156:279–287. DOI:10.1016/j.enconman.2017.08.002

- [8] Mancini G, Papirio S, Lens PNL, Esposito G. Increased biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. *Renewable Energy*. 2018;119:608–614. DOI:10.1016/j.renene.2017.12.045
- [9] Martín Juárez J, Riol Pastor E, Fernández Sevilla JM, Muñoz Torre R, García-Encina PA, Bolado Rodríguez S. Effect of pretreatments on biogas production from microalgae biomass grown in pig manure treatment plants. *Bioresource Technology*. 2018;257:30–38. DOI:10.1016/j.biortech.2018.02.063
- [10] Mustafa AM, Li H, Radwan AA, Sheng K, Chen X. Effect of hydrothermal and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pretreatments on anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production. *Bioresource Technology*. 2018;259:54–60. DOI:10.1016/j.biortech.2018.03.028
- [11] Vazifekhoran AH, Shin SG, Triolo JM. Use of tannery wastewater as an alternative substrate and a pre-treatment medium for biogas production. *Bioresource Technology*. 2018;258:64–69. DOI:10.1016/j.biortech.2018.02.116
- [12] Xu W, Fu S, Yang Z, Lu J, Guo R. Improved methane production from corn straw by microaerobic pretreatment with a pure bacteria system. *Bioresource Technology*. 2018;259:18–23. DOI:10.1016/j.biortech.2018.02.046
- [13] Zahan Z, Othman MZ, Muster TH. Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. *Waste Management*. 2018;71:663–674. DOI:10.1016/j.wasman.2017.08.014
- [14] Aboudi K, Álvarez-Gallego CJ, Romero-García LI. Evaluation of methane generation and process stability from anaerobic co-digestion of sugar beet by-product and cow manure. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2016;121(5): 566–572. DOI:10.1016/j.jbiosc.2015.10.005
- [15] Dennehy C, Lawlor PG, Croize T, Jiang Y, Morrison L, Gardiner GE, Zhan X. Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. *Waste Management*. 2016;56:173–180. DOI:10.1016/j.wasman.2016.06.032
- [16] Glanpracha N, Annachhatre AP. Anaerobic co-digestion of cyanide containing cassava pulp with pig manure. *Bioresource Technology*. 2016;214:112–121. DOI:10.1016/j.biortech.2016.04.079
- [17] Marin Batista J, Salazar L, Castro L, Escalante-Hernández H. Co-digestión anaerobia de vinaza y gallinaza de jaula: alternativa para el manejo de residuos agrícolas colombianos.

Revista Colombiana de Biotecnología. 2016;18(2): 6–12. Retrieved from <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5798936.pdf>

[18] Aboudi K, Álvarez-Gallego CJ, Romero-García LI. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. *Bioresource Technology*. 2015;194:283–290. DOI:10.1016/j.biortech.2015.07.031

[19] Belle AJ, Lansing S, Mulbry W, Weil RR. Anaerobic co-digestion of forage radish and dairy manure in complete mix digesters. *Bioresource Technology*. 2015;178:230–237. DOI:10.1016/j.biortech.2014.09.036

[20] Cestonaro T, Costa MSS de M., Costa LA de M., Rozatti MAT, Pereira DC, Francisconi Lorin HE, Carneiro LJ: The anaerobic co-digestion of sheep bedding and  $\geq 50\%$  cattle manure increases biogas production and improves biofertilizer quality. *Waste Management*. 2015;46:612–618. DOI:10.1016/j.wasman.2015.08.040

[21] Di Maria F, Sordi A, Cirulli G, Micale C. Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. *Applied Energy*. 2015;150: 9–14. DOI:10.1016/j.apenergy.2015.01.146

[22] Fu S-F, Wang F, Yuan X-Z, Yang Z-M, Luo S-J, Wang C-S, Guo R-B. The thermophilic (55°C) microaerobic pretreatment of corn straw for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*. 2015;175:203–208. DOI:10.1016/j.biortech.2014.10.072

[23] Fu S-F, Shi X-S, Xu X-H, Wang C-S, Wang L, Dai M, Guo R-B. Secondary thermophilic microaerobic treatment in the anaerobic digestion of corn straw. *Bioresource Technology*. 2015;186:321–324. DOI:10.1016/j.biortech.2015.03.053

[24] Agyeman FO, Tao W. Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure: Effects of food waste particle size and organic loading rate. *Journal of Environmental Management*. 2014;133:268–274. DOI:10.1016/j.jenvman.2013.12.016

[25] Velázquez-Martí B. *Aprovechamiento de la biomasa para uso energético*. 1st ed. Barcelona, Spain: Reverté; 2017. 840 p. ISBN: 9788429147544

[26] Winsor CP. The Gompertz curve as a growth curve. *Proceedings of the national academy of sciences*. 1932; 18: 1-8.

[27] Gompertz B. On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode on determining the value of live contingencies. *Philosophical transactions of the royal society of London* 1825;115. 513-585.

- [28] Zwietering MH, Jongenburger I, Rombouts FM, van't Riet K. Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology* 6. 1990;1875-1881.
- [29] Bah H, Zhang W, Wu S, Qi D, Kizito S, Dong R. Evaluation of batch anaerobic co-digestion of palm pressed fiber and cattle manure under mesophilic conditions. *Waste Management*. 2014;34(11).1984–1991. DOI:10.1016/j.wasman.2014.07.015
- [30] Lay J-J, Li Y-Y, Noike T. Effect of moisture content and chemical nature on methane fermentation characteristics of municipal solid wastes. *Doboku Gakkai Ronbunshu*. 1996;552. 101–108. DOI:10.2208/jscej.1996.552\_101
- [31] Brulé M, Oechsner H, Jungbluth T. Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion. a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2014;37(9). 1759–1770. DOI:10.1007/s00449-014-1150-4
- [32] Angelidaki I, Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L, Campos JL, Guwy AJ, ... van Lier, JB. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops. a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*. 2009.59(5);927 LP-934. Retrieved from <http://wst.iwaponline.com/content/59/5/927.abstract>
- [33] Díaz I, Donoso-Bravo A, Fdz-Polanco M. Effect of microaerobic conditions on the degradation kinetics of cellulose. *Bioresource Technology*. 2011;102(21).10139–10142. DOI:10.1016/j.biortech.2011.07.096
- [34] Zhang H, Luo L, Li W, Wang X, Sun Y, SunY, Gong W. Optimization of mixing ratio of ammoniated rice straw and food waste co-digestion and impact of trace element supplementation on biogas production. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2018;20(2).745–753. DOI:10.1007/s10163-017-0634-0
- [35] Shin H-S, Song Y-C. A model for evaluation of anaerobic degradation characteristics of organic waste. focusing on kinetics, rate-limiting step. *Environmental Technology* 1995;16.775–784. DOI:10.1080/09593331608616316
- [36] Kusch S, Oechsner H, Jungbluth T. Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems. *Bioresource Technology*. 2008;99.1280–1292  
DOI:10.1016/j.biortech.2007.02.008
- [37] Luna del Risco M, Normak A, Orupold K. Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia. *Agronom Research*. 2011;9.331–342

[38] Ghufuran R, Charles B. The use of a specific function to estimate maximum methane production in a batch-fed anaerobic reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2004;79(10).1174–1178. DOI:10.1002/jctb.1107

[39] Li K, Liu R, Sun C. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. *Bioresource Technology*. 2015;198.133–140. DOI:10.1016/j.biortech.2015.08.151

[40] Pitt RE, Cross TL, Pell AN, Schofield P, Doane PH. Use of in vitro gas production models in ruminal kinetics. *Mathematical Biosciences*. 1999;159(2).145–163. DOI:10.1016/S0025-5564(99)00020-6

[41] El-Mashad HM. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae. *Bioresource Technology*. 2013;132.305–312. DOI:10.1016/j.biortech.2012.12.183



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA