

Inv. Pesq	50 (3)	págs 367-395	Septiembre 1986
-----------	--------	--------------	-----------------

Utilización de residuos urbanos sólidos en la producción de metano por sedimentos marinos *

J. CASTELLVI y J. ROVIRA

Instituto de Ciencias del Mar de Barcelona
Paseo Nacional, s/n 08003 Barcelona

Palabras clave: Sedimentos marinos, metano, fermentación anaerobia, residuos urbanos sólidos

Key words: Marine sediments, methane, anaerobic fermentation, solid urban residues

RESUMEN: En este trabajo se estudia la actividad de ciertos sedimentos marinos en relación con su metabolismo anaerobio. Se ha experimentado en el laboratorio la formación de gas metano por ciertos grupos fisiológicos relacionados con la fermentación de los ácidos grasos volátiles y la utilización del carbono como aceptor final de electrones.

La experimentación que se presenta en este trabajo se relaciona con la utilización de los sedimentos marinos metaníferos para la obtención de biogás con alto contenido en metano. Se ha utilizado la técnica de Ghosh de metanización en dos fases, utilizando como fuente de energía los residuos urbanos sólidos.

Se hace también un estudio de las condiciones físicas y químicas óptimas para el desarrollo de la fermentación acidogénica y de la fase metanizadora.

SUMMARY: SOLID URBAN RESIDUES IN THE METHANE PRODUCTION BY MARINE SEDIMENTS — This work deals with the activity of some marine sediments in relation to their anaerobic metabolism. In laboratory experiments, we have studied the production of methane by physiological groups, which are related to the volatile fatty acids fermentation and to the use of carbonate as final electron acceptor.

In the experimental part, we use marine sediments in order to obtain biogas having high content of methane by means of the Ghosh technique of methanization in two phases, with solid urban residues as source of energy.

We also study the optimum physicochemical conditions for the acidogenic fermentation and for the methanizer phase.

INTRODUCCIÓN

En general, en un perfil vertical de un sistema marino, se pueden distinguir dos subsistemas superpuestos (CASTELLVI, 1981): *a*) el superficial, rico en oxígeno en el que dominan los procesos reductivos implicados en la síntesis de materia orgánica realizada por la función clorofílica, y *b*) el profundo, donde se implantan preferentemente los procesos oxidativos y en el que no

* Recibido el 5 de junio de 1985. Aceptado el 30 de abril de 1986.

existe producción de oxígeno debido a la ausencia de luz. A estos niveles la concentración de O_2 depende del equilibrio existente entre los procesos respiratorios y el aporte del mismo, desde las capas superficiales, por difusión.

Es muy difícil encontrar una zona de agua profunda con ausencia total de oxígeno, ya que, en general, los procesos de difusión bastan para mantener condiciones aerobias incluso a grandes profundidades. No obstante, existen enclaves oceánicos de características particulares que condicionan la anoxia a partir de cierta profundidad. Ejemplos típicos son el mar Negro (CASTELLVÍ, 1975), algunos fiordos de Noruega, la fosa de Cariaco en el Caribe (CASTELLVÍ y FERNÁNDEZ, 1978), la corriente de Benguela a la altura de las costas de Namibia en el Atlántico Sur, etc.

Cuando un sedimento recibe una carga orgánica elevada, el aporte de oxígeno se interrumpe o se hace precario; sus poblaciones microbianas se adaptan a estas condiciones pasando de un metabolismo aerobio a una respiración anaerobia, utilizando el carbonato como aceptor final de electrones, dando metano como producto residual. Los gérmenes responsables de esta acción son anaerobios estrictos altamente especializados y su actividad está ligada a potenciales de oxidorreducción por debajo de los -250 mV. En realidad, se pueden diferenciar dos tipos de génesis de metano: *a*) por respiración anaerobia, en la que la aparición de CH_4 está ligada exclusivamente a la reducción del CO_2 utilizando como fuente de energía el hidrógeno molecular, y *b*) por fermentación, en la que se producen reducciones parciales de ciertos compuestos orgánicos. En el caso más simple del acetato, se ha demostrado, mediante técnicas que utilizan el ^{14}C como trazador, que el CH_4 se origina exclusivamente del grupo metílico del ácido acético (STAINER, DOUROFF y ADELBERG, 1970).

Las bacterias oxidadoras de metano están dotadas de un equipo enzimático capaz, en presencia de oxígeno, de utilizar el CH_4 como fuente de energía. Así, RUDD *et al.* (1974) determinan que un tercio del C del CH_4 pasa a formar material estructural de la propia célula bacteriana y moléculas orgánicas excretadas; el resto es oxidado a CO_2 . De esta manera, la doble vía, oxidativa y reductora, del ciclo del C relacionado con el CH_4 en el mar, se cierra en el propio sistema. El hecho de que el metano se forme en ambientes anaerobios extremos y que se necesite O_2 para su metabolización hace pensar que las zonas de frontera entre la anoxia y la aerobiosis son las más activas al respecto, tanto más cuanto que se ha determinado que el metano se empieza a oxidar a tensiones de O_2 muy bajas.

Tomando como base las referencias teóricas y ecológicas que se acaban de exponer, se ha hecho un intento de utilización de los sedimentos metanóferos naturales para la obtención de biogás rico en CH_4 en instalaciones de laboratorio, utilizando como fuente de energía los residuos urbanos sólidos (RSU). La técnica de metanización de basuras domésticas y residuos industriales orgánicos se está desarrollando a nivel mundial debido, por una parte, a la gran cantidad de residuos que se producen (una persona, por término

medio, genera 300 kg de basura/año), y, por otra, a la creciente demanda energética.

Actualmente, la forma más comúnmente utilizada para el aprovechamiento de los residuos es el digestor anaerobio instalado en explotaciones agropecuarias que suministra calor y, más raramente, electricidad a la propia instalación. Los rendimientos son relativamente bajos. Según LE ROUX *et al.* (1979), la composición media del biogás obtenido en tales digestores es de 58 por ciento de CH_4 y 42 por ciento de CO_2 , lo que hace que el poder calorífico sea moderado y que no pueda utilizarse para alimentar motores de explosión.

Los experimentos que aquí se presentan van dirigidos a la determinación de las condiciones físicas y químicas óptimas para la obtención de un biogás de alto nivel energético utilizando el sedimento marino como fase metanogénica y al RSU como sustrato metanizable.

MATERIAL Y MÉTODOS

OBTENCIÓN DE LOS SEDIMENTOS Y SU TRATAMIENTO

Los testigos de los sedimentos tomados en el prodelta del Ebro por el Dr. A. Maldonado y sus colaboradores (Instituto Jaime Almera, C.S.I.C.) han sido obtenidos con un tomatestigos Kullenger que permite mantener la ordenación original del sedimento. Desde el momento del muestreo hasta su tratamiento en el laboratorio, se mantuvieron en la cámara frigorífica a 4°C; posteriormente el testigo se cortó en trozos de 40 cm y se taparon herméticamente los dos extremos. Así preparados, se obtuvieron radiografías de los diversos cilindros de sedimento en un aparato de rayos X modelo Facsitron 43805 N automático (Hewlett Packard). En la imagen de la figura 1 se muestra un ejemplo de estas radiografías donde es posible observar las burbujas de gas (manchas de tonalidad clara), que permiten conocer la presencia de gas sin destruir el testigo.

Con el fin de comprobar que este sedimento era capaz de producir metano en condiciones de laboratorio, se tomaron submuestras de los testigos a niveles distintos y se depositaron en viales de antibióticos estériles, cerrándolos herméticamente con el tapón de goma y la cápsula metálica correspondiente. Así dispuestos, se mantuvieron en una estufa a 28°C, por espacio de 24 h, con el fin de que el metano original del sedimento tuviera tiempo de equilibrarse con la atmósfera del vial. Pasado este tiempo se procedía a un lavado de esta atmósfera mediante una corriente de He que entraba y salía del vial por dos agujas de inyectable que atravesaban el tapón de goma. Este lavado se prolongaba hasta que el análisis cromatográfico del gas saliente indicaba la ausencia total de metano y oxígeno. En este momento, en el que el ambiente era anaerobio y no había residuos del CH_4 original, se retiraban las

agujas y se empezaba la incubación a 28°C. A intervalos de tiempo variables, se tomaba una muestra del gas del vial, a través de su tapón, y se procedía a un análisis cromatográfico para observar la actividad metanogénica de la muestra.

FUENTES DE ENERGÍA

Fundamentalmente se han utilizado dos: hierba y residuos urbanos sólidos. En los primeros estadios de la experimentación, el sedimento metanífero se alimentó con césped de jardín secado, molido y esterilizado al autoclave.



FIG 1 — Imagen radiográfica de un core obtenido en el prodelta del río Ebro. Las manchas de tonalidad clara corresponden a los depósitos de gas.

Más tarde, aplicando la técnica de GHOSH *et al.* (1983), que comporta una metanización en dos fases, se utilizaron los residuos urbanos sólidos representados por una basura doméstica común, a la que se le habían separado los plásticos, cristales y piezas metálicas. A lo largo del experimento, este material se ha utilizado molido o sin previo tratamiento

ANÁLISIS DE GASES PRODUCIDOS POR CULTIVOS BACTERIANOS

Para seguir la evolución de los gases producidos por actividad bacteriana, se han empleado técnicas cromatográficas de muestreo del «espacio de cabeza» (Head space).

El análisis de espacios de cabeza es un caso particular entre los métodos de análisis de gases, usado en muestras en equilibrio termodinámico entre dos fases, líquido-gas y sólido-gas (NAVARRO, BALLESTER y CALMET, 1978).

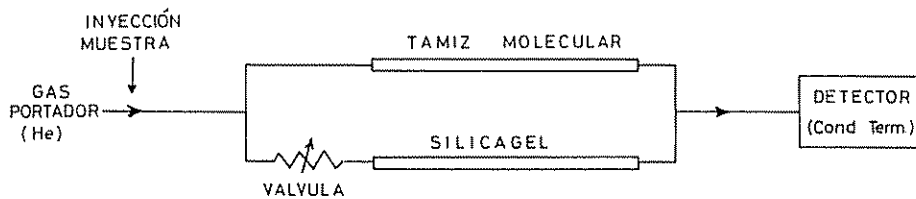


FIG. 2 — Esquema del equipo de análisis de O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 por cromatografía en fase gaseosa. Consta de un detector de conductividad térmica y dos columnas conectadas en paralelo al circuito de gas portador por medio de una válvula partidora de flujo

El análisis de oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono se ha llevado a cabo mediante un cromatógrafo Carlo Erba, Fractovap ATC/E, equipado con detector de conductividad térmica y dos columnas, conectadas en paralelo al circuito de gas portador mediante una válvula partidora de flujo (fig. 2). Las columnas utilizadas han sido:

- 1) $0,8\text{ m} \times 5\text{ mm}$ d.i. rellena con silicagel 510/1100 mallas/cm².
- 2) $1,5\text{ m} \times 5\text{ mm}$ d.i. rellena con tamiz molecular de 5 Å 60/80 mallas/cm².

El flujo de gas portador a través de las columnas era de 85 ml/min (Helio) y la temperatura del horno 60°C.

La columna de silicagel deja pasar libremente O_2 , N_2 y CH_4 (picos *T* y *X* de los cromatogramas, fig. 3) y retarda la salida del CO_2 (último pico) respecto a estos gases, que son separados por la columna de tamiz molecular que absorbe de manera irreversible el CO_2 .

El muestreo del espacio de cabeza se realiza mediante una jeringa, inyectando de 0,5 a 1 ml en el cromatógrafo.

Para realizar un análisis cuantitativo, hay que conocer el volumen del espacio de cabeza en cada muestra (teniendo en cuenta que la presión de éste

se mantiene constante e igual a la atmosférica) y el factor de respuesta del detector para cada gas.

En la figura 3 podemos ver, a la derecha, un cromatograma de un patrón mezcla y, a la izquierda, el cromatograma de una muestra real, donde el pico *T* es la señal compuesta $O_2 + N_2$ no resueltos (columna de silicagel) y el pico *X*

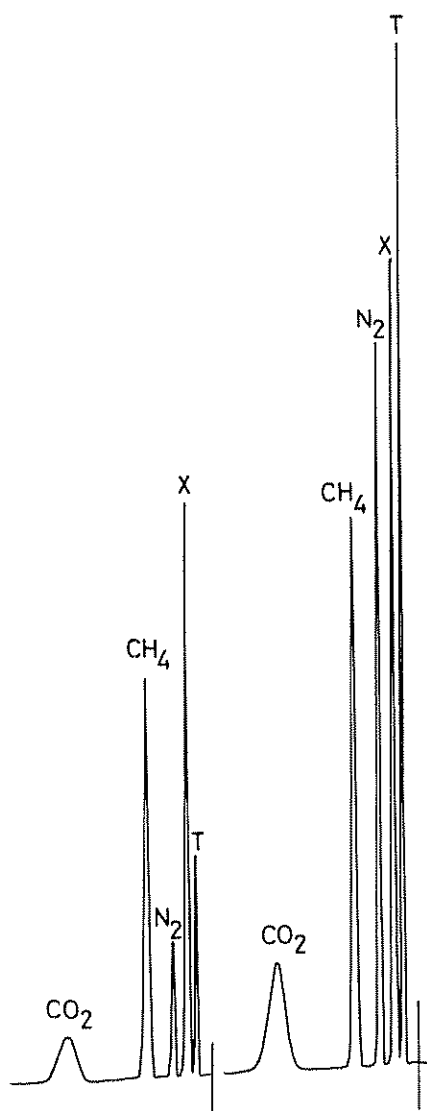


FIG 3 — Cromatogramas de análisis de gases. Derecha, patrón mezcla
Izquierda, muestra real

corresponde a la elución simultánea de CH_4 (columna de silicagel) y de O_2 (columna de tamiz molecular). La cuantificación de los gases en las muestras se realiza por comparación de las áreas obtenidas inyectando volúmenes conocidos de patrones puros de los diferentes gases.

ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (AGV) MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE GASES

Los ácidos grasos volátiles (C2-C6) producidos durante la fermentación anaerobia de los cultivos bacterianos, han sido analizados mediante cromatografía gas-líquido (ANÓNIMO, 1975 *a* y *b*).

El análisis de las muestras comprende la acidificación inicial del cultivo ($\text{pH} = 2$), mediante la adición de H_2SO_4 concentrado, con el fin de tener en solución los ácidos grasos en la forma libre ($\text{R}-\text{COOH}$) tanto en agua como en éter. 2 ml de esta muestra acidificada se extraen mediante agitación, con 1 ml de éter etílico. La separación completa de las dos fases se lleva a cabo mediante centrifugación (2400 rpm) y congelación de la fase acuosa. La fase etérea, después de ser secada con Na_2SO_4 , puede inyectarse directamente en el cromatógrafo de gases.

Para estos análisis se utilizó un cromatógrafo Varian Serie 2700, equipado con detector de ionización de llama y una columna empacada de vidrio de $2 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ d.i., rellena con 10 % FFAP + 1 % H_3PO_4 en chromosorb W-AW 80/100. Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

- Gas portador: nitrógeno (40 ml/min)
- T. inyector: 150°C
- T. detector: 200°C
- T. columna: 145°C

En la figura 4 puede verse, a la izquierda, el cromatograma del patrón de ácidos grasos volátiles utilizado, y, a la derecha, los cromatogramas de dos muestras.

La cuantificación de las muestras se realiza mediante comparación de las áreas obtenidas para cada componente, con las obtenidas en la inyección de un patrón de concentraciones conocidas.

TÉCNICA DE GHOSH

En lugar del fermentador anaerobio único, clásico en la obtención de biogás, se ha aplicado el método de GHOSH (1983) de gasificación en dos fases: Cultivo acidogénico y Fase sólida, que se describen a continuación.

El esquema de lo que podría ser una planta de circuito cerrado adaptada a los sedimentos marinos se encuentra en la figura 5. En el trabajo que aquí se presenta no se ha llegado a la fase piloto de trabajo en continuo, sino que cada proceso se hacía por separado y los productos resultantes se añadían manualmente a la instalación siguiente.

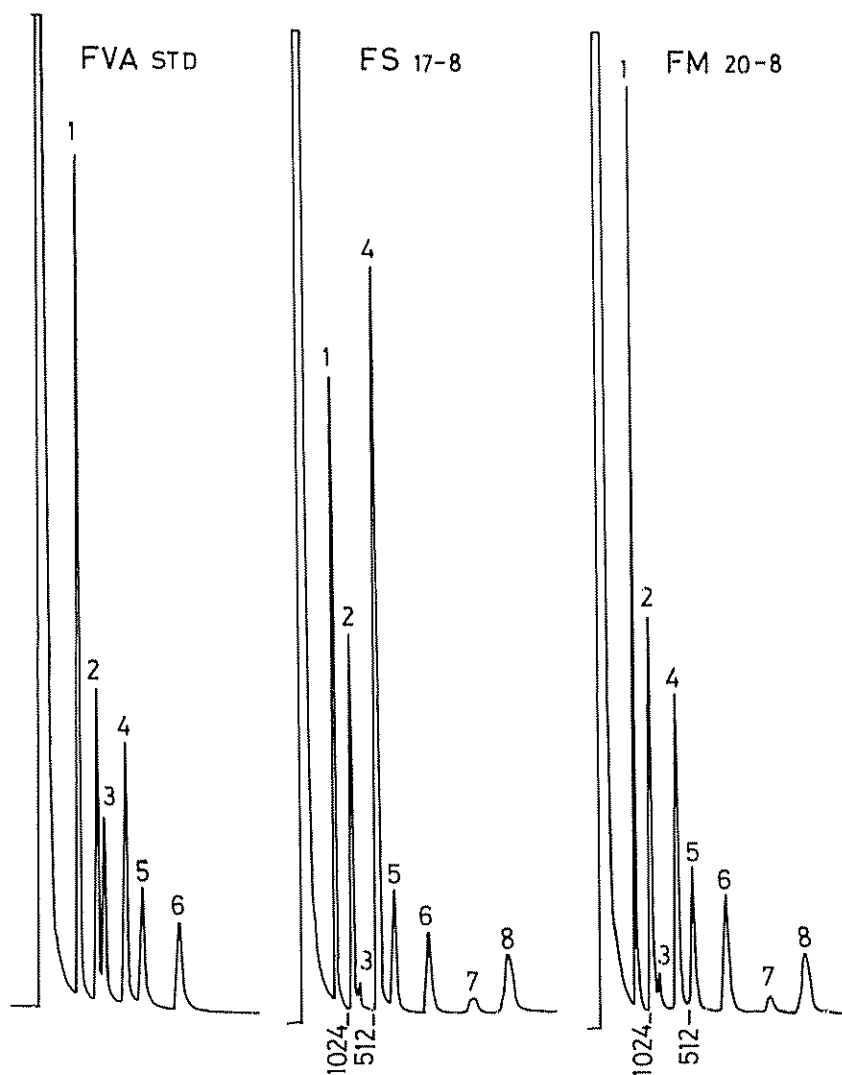


FIG. 4. — Cromatogramas del análisis de ácidos grasos volátiles. Izquierda, patrón. Centro y derecha, dos muestras reales. 1: Acético; 2: Propiónico; 3: *i*-Butírico; 4: Butírico; 5: *i*-Valérico; 6: Valérico; 7: *i*-Caproico; 8: Caproico

Los elementos utilizados en cada caso han sido:

Cultivo acidogénico

Fermentador Bioflot de 800 ml de capacidad. Funcionamiento en continuo con depósito de reserva de medio cultivo. Temperatura 30°C. El medio de cultivo utilizado ha sido:

Peptona	10 g
Extracto de levadura	5 g
Glucosa	10 g
ClNa	30 g
H ₂ O destilada	1000 ml

pH 6,90-7,00, esterilización en autoclave a 121°C.

Se ha mantenido constantemente el registro de pH del cultivo. Del líquido de drenaje se obtenían las células bacterianas por centrifugación (12 000 rpm), que se lavaban dos veces con suero fisiológico antes de ser añadidas a la fase sólida.

Fase sólida (FS)

En la fotografía de la figura 6 se observa el dispositivo de fase sólida que se utilizó en esta experimentación. Consta de una columna de plástico con una base de grava que permite un buen drenaje; en su interior se disponen los RSU, triturados o no, con una capacidad media de unos 8 kg. La parte superior está cerrada con una goma látex que permite su perforación con 20 agujas de inyectable que dejan caer gota a gota, a manera de lluvia, el contenido de un depósito, situado en la parte superior, compuesto de suero fisiológico

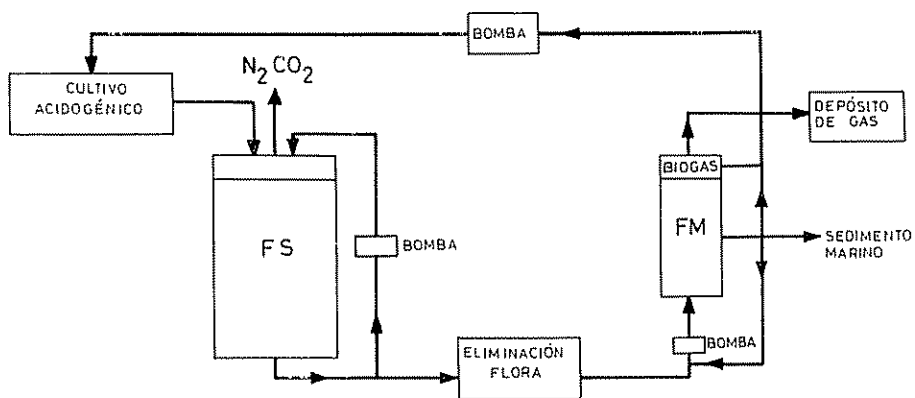


FIG 5 — Esquema de una planta piloto de circuito cerrado para trabajar con sedimentos marinos según la técnica de Ghosh. FS, fase sólida; FM, fase metanizadora.

lógico y la suspensión bacteriana acidogénica obtenida en el fermentador. Entre el depósito superior y la columna FS, se han interpuesto reguladores gota a gota de los utilizados en servicios hospitalarios a fin de poder controlar la velocidad y homogeneidad de la caída del líquido. El volumen circulante es de unos 2 litros.

En la parte inferior de la columna, en la zona de la grava, hay un tubo de salida que recoge el líquido percolado que a su vez es recirculado al depósito superior mediante una bomba. La velocidad de caída del líquido se regula de tal manera que la columna esté constantemente bañada por él pero que en ningún momento se produzca encharcamiento de la misma, con lo cual no existe espacio muerto.

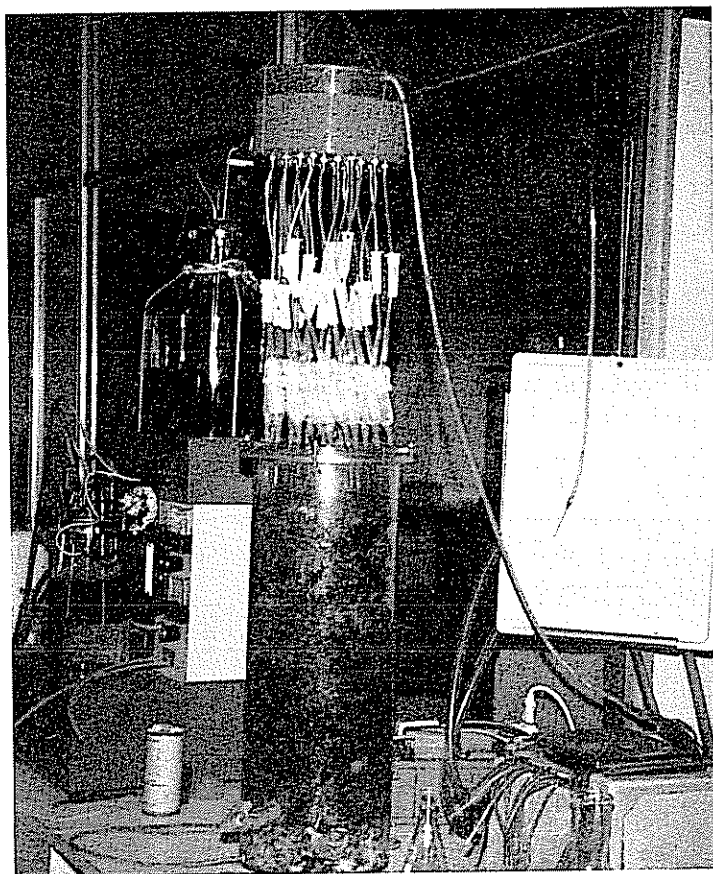


FIG. 6.— Fase sólida que contiene los RSU. El depósito superior contiene la suspensión bacteriana acidogénica obtenida en el fermentador y que, en forma de lluvia, cae sobre los RSU. El percolado de la columna vuelve al depósito superior mediante una bomba.

Aunque este proceso de licuefacción se produce en anaerobiosis, no se ha procedido a un lavado previo de la atmósfera retenida en la columna al comienzo de la operación, debido a que la demanda biológica de oxígeno es tan alta que bastan unas pocas horas de funcionamiento para que se consiga la anoxia total.

Fase metanizadora (FM)

El sedimento marino metanífero se ha dispuesto dentro de una columna de cristal, diseñada al respecto, en la que se ha preparado una base de lana de vidrio que procura una buena difusión del líquido circulante a la vez que retiene el sedimento. Por encima de la superficie de la columna de sedimento y hasta la cúspide de la columna (fig 7), queda una cámara donde se aloja el gas desprendido. Dada la peligrosidad de mantener el gas a presión, se preparó un dispositivo, para que el gas se mantuviera a la presión atmosférica, a base de conectar la cámara de gas de la FM a un depósito que, por desplazamiento del agua, servía de almacén.

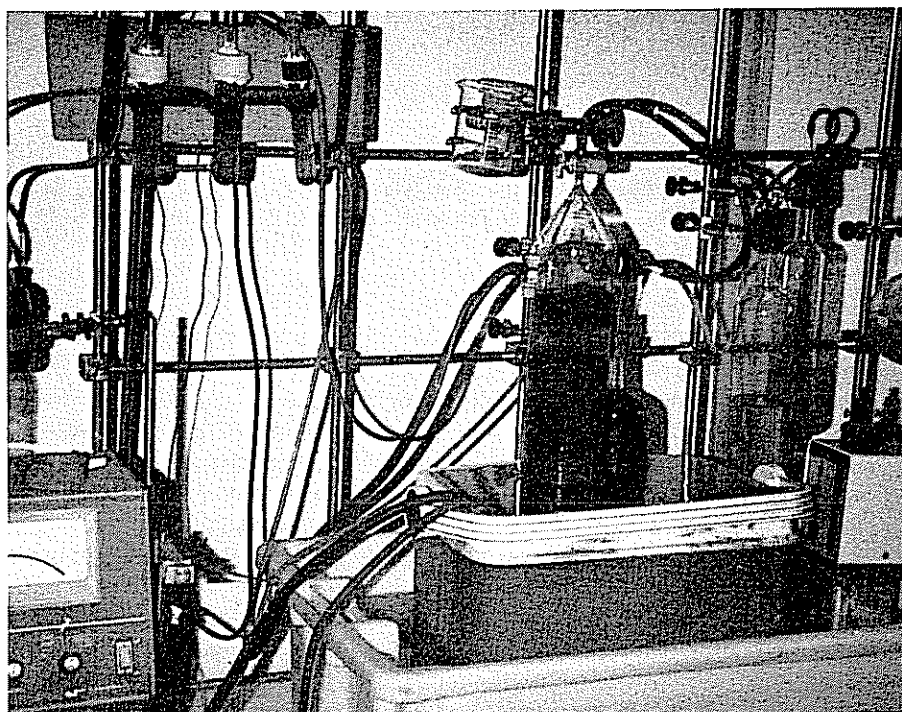


FIG 7.— Fase metánica. En el ángulo superior izquierdo se puede observar las cubetas que contienen los electrodos de pH y de potencial de oxidorreducción.

En principio, el funcionamiento consiste en que el percolado de la FS, portador de los AGV producidos por fermentación del RSU, atraviese de abajo hacia arriba la columna de sedimento de la FM, en régimen de circulación continua, de manera que, mediante una bomba de líquido emergente en la parte superior de la FM, vuelve a la base de la misma. En este circuito externo a la FM se intercaló un sistema de cubetas portadoras de sensores de pH y de potencial de oxidorreducción, que permitían el registro continuo de estos parámetros durante la operación.

El percolado de la FS contiene los gérmenes acidogénicos añadidos al sistema más los originados durante el proceso de fermentación de los RSU. La concentración bacteriana de este licor determinada por el método NMP, es del orden de 10^{10} a 10^{12} células/ml. Si al sedimento de la FM se le añade el percolado de la FS sin tratamiento alguno, es evidente que en poco tiempo se producirá un desplazamiento de la población metanogénica por una invasión de heterotrofos banales que malograrán la operación. La eliminación de esta flora contaminante se hizo en un principio por centrifugación seguida de una filtración del líquido sobrenadante a través de membranas de $0,45 \mu$ de diámetro de poro. Más tarde se utilizó la filtración tangencial (Minitan, Millipore), con resultados excelentes.

RESULTADOS

Se han ensayado 6 cultivos puros de bacterias heterotrofas marinas con poder acidogénico pronunciado. Así se obtuvieron cultivos cuyo pH se mantenía siempre por debajo de 5,0, llegando en ocasiones a 3,5.

FASE SÓLIDA

Una vez puesta en marcha la operación de siembra de la FS con circulación continua del percolado, periódicamente se sacaban muestras para proceder a un análisis de la composición de ácidos grasos volátiles. En los cuadros I y II se consignan los resultados obtenidos para dos experimentos realizados con distintas FS. Se observa que los AGV de cadena superior al *n*-butírico no aparecen hasta que el cultivo está en fase muy avanzada, pero, en todo caso, nunca se manifiestan en cantidades significativas. El acético y el butírico, por el contrario, dominan el proceso. A este respecto son muy ilustrativas las gráficas de la concentración porcentual de los AGV de cadena corta (acético, propiónico y *n*-butírico) que aparecen en las figuras 8 y 9. En ambas aparece una primera fase de elevada concentración de ácido acético seguida de una dominancia de ácido butírico. El pH también sigue esta evolución, siendo más ácido en la primera fase que en la segunda. La evolución del propiónico es más regular y, en todo caso, se mantiene en proporciones mucho más moderadas.

CUADRO I

Concentraciones, en mg/l, de los ácidos grasos volátiles generados en una fase sólida
Cultivo 6

Fecha	Acético	Propiónico	i-buti-rico	n-buti-rico	i-valé-rico	n-valé-rico	i-ca-proico	n-ca-proico	Total AGV mg/l
15-5-84	11	—	—	1	—	—	—	1	13
16-5-84	16	—	—	1	—	—	—	1	18
17-5-84	266	3	1	4	3	1	2	2	282
18-5-84	644	3	1	7	2	3	0	0	660
21-5-84	670	3	1	7	1	0	1	0	683
23-5-84	870	6	1	10	1	0	2	0	890
25-5-84	1080	8	1	12	1	0	2	0	1042
28-5-84	1100	16	1	12	1	1	1	4	1137
29-5-84	1264	31	1	16	2	1	1	4	1320
30-5-84	1333	54	1	25	2	1	1	4	1421
1-6-84	1358	78	1	48	2	1	1	4	1493
4-6-84	1057	232	12	883	4	—	—	—	2188
5-6-84	809	168	10	8102	4	—	—	—	9093
6-6-84	303	157	1	3348	1	—	—	—	3810
7-6-84	516	240	1	4811	1	—	—	—	5569
9-6-84	306	437	13	5320	8	16	32	—	6132
12-6-84	546	670	81	6424	87	215	137	—	8160
16-6-84	1596	1026	163	7803	149	613	198	39	11587
19-6-84	1156	611	102	3010	119	396	32	30	5456
22-6-84	1014	496	81	3644	129	353	89	132	5937
24-6-84	1289	670	122	5035	146	529	146	265	8202
27-6-84	1201	565	101	4091	111	358	164	369	6960

CUADRO II

Concentraciones, en mg/l, de los ácidos grasos volátiles generados en una fase sólida.
Cultivo p

Fecha	Acético	Propiónico	i-buti-rico	n-buti-rico	i-valé-rico	n-valé-rico	i-ca-proico	n-ca-proico	Total AGV mg/l
2-6-84	235	1	1	1	1	—	—	—	239
4-6-84	522	1	1	1	1	—	—	—	526
5-6-84	174	1	1	4	1	—	—	—	181
6-6-84	795	6	1	8	1	—	—	—	811
7-6-84	762	7	1	31	1	—	—	—	802
9-6-84	721	15	1	219	1	—	—	—	956
12-6-84	275	47	1	2705	1	—	—	—	3029
16-6-84	578	55	5	2787	15	—	—	—	3440
19-6-84	963	61	15	2564	44	—	—	—	3647
22-6-84	1604	112	30	4370	129	44	—	441	6730
24-6-84	1031	99	20	2894	97	—	—	265	4406
27-6-84	750	84	20	1770	49	34	—	341	3048
2-7-84	860	96	48	1058	57	56	282	—	2457

El gas que desprende la columna de digestión en fase sólida no contiene metano en absoluto, lo cual se ha logrado con una regulación de pH a niveles de acidez adecuados al potencial de oxidorreducción (POR) por encima de los -100 mV. Ambas condiciones son inhibitorias de la metanización y mantienen las concentraciones de AGV para ser utilizadas en la fase metánica. En la figura 10 se muestra un cromatograma de una muestra de este gas donde se observa una dominancia de CO_2 y N_2 .

Como se ha indicado, durante el estudio se ha trabajado en discontinuo, retirando de vez en cuando parte del líquido de percolación para proceder a su análisis y utilizarlo como material de alimentación de la fase metánica. El volumen inicial se regeneraba con suero fisiológico. Se ha observado que, siempre y cuando el RSU esté en condiciones de producir ácidos grasos, la regeneración de la columna, después de la extracción, es rapidísima. En el cuadro III se dan unos valores que corresponden a un experimento en el que se substituyó la totalidad de líquido de percolación por suero fisiológico.

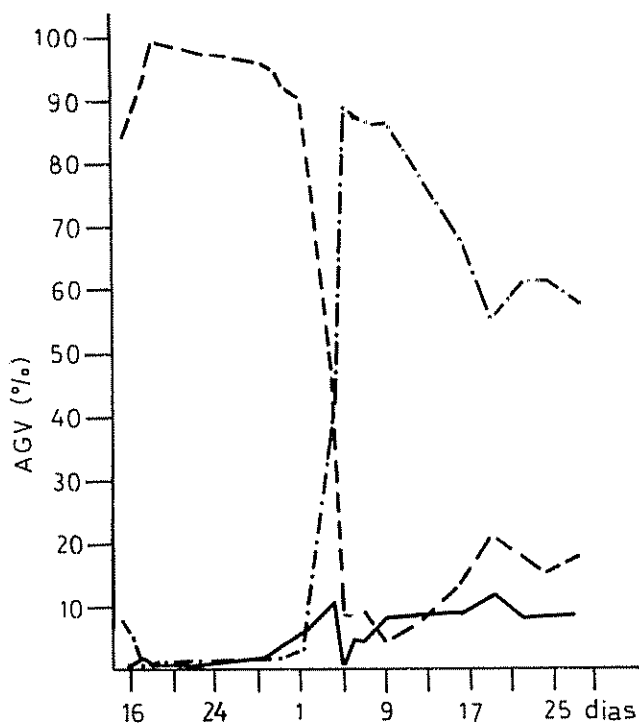


FIG. 8. — Composición porcentual de AGV en un percolado de la fase sólida Cultivo 6. Acético (· · · · ·); propiónico (—), y butírico (— — —).

Se observa que, a las 24 horas, el percolado ha recuperado prácticamente la concentración de ácidos grasos. Esto indica que la flora bacteriana tiene una buena fijación sobre el RSU y el líquido sólo funciona como colector de los productos de metabolización.

FASE MEIÁNICA

Después de los primeros experimentos de tanteo, se planteó el problema de preparar columnas metanizadoras con sedimento marino de unas dimensiones que, siendo reducidas, permitieran obtener unos volúmenes de gas suficientes para poder valorar y analizar. La utilización continua de nuevos sedimentos era imposible, ya que suponía la organización de sucesivas campañas oceanográficas, cuyo coste económico y de esfuerzo no tenían cabida dentro del marco del proyecto.

Se puso a punto una técnica que permitía transferir la población bacteriana de un sedimento a otro de manera que, para la preparación de una nueva columna, no era necesario disponer de sedimento metanífero, sino que

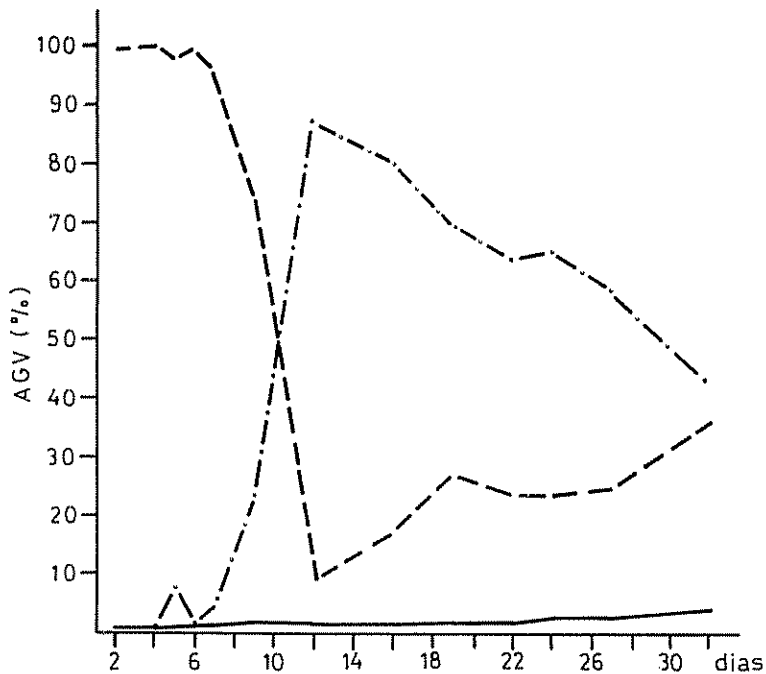


FIG. 9 — Composición porcentual de AGV en un percolado de la fase sólida. Cultivo *p.* Acético (----); propiónico (—), y butírico (— — —)

se utilizaba uno cualquiera, que se esterilizaba al autoclave (para evitar interferencias de otras floras) y que servía únicamente de soporte. Con una pequeña cantidad de sedimento metanífero, se preparaba un cultivo líquido de unos tres litros en condiciones anaerobias y, cuando se detectaba la producción de metano, se sometía todo el volumen a la acción de abundante carbón activado, que tiene la propiedad de adsorber en su superficie a las bacterias. Se dejaba sedimentar, se retenía sobre papel de filtro y la pasta así obtenida se homogeneizaba con el sedimento estéril, que era la base de la preparación de la columna.

Las FM así obtenidas no presentan prácticamente tiempo de maduración, y, en la mayor parte de los casos, a las 24 horas ya se detectó la presencia de metano. La facilidad con que se ha llegado a preparar sustratos metanizadores hace pensar que se pueda llegar a prescindir del sedimento marino, sustitui-

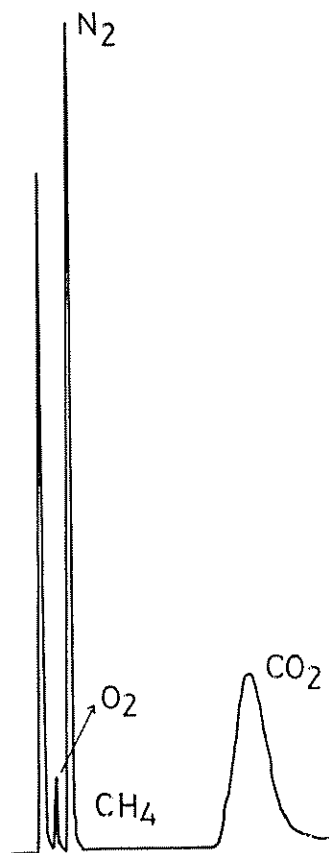


FIG. 10. — Cromatograma de una muestra de gas producido por la fase sólida. Nótese la ausencia total de metano.

CUADRO III

Efectos de la sustitución del percolado por suero fisiológico.

Fecha	Acético	Propiónico	i-buti-rico	n-buti-rico	i-valé-rico	n-valé-rico	i-ca-proico	n-ca-proico	Total AGV mg/l
24-7-84	2436	1303	275	8266	330	1145	215	1145	15 115
sustitución del percolado por suero fisiológico									
25-7-84	2076	1069	258	7658	310	1073	268	1073	13 785

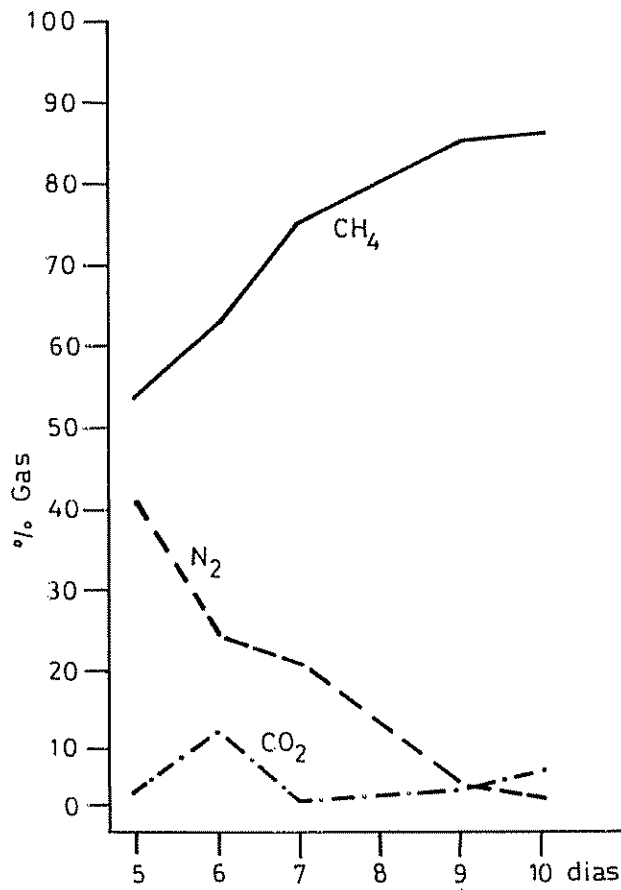


FIG. 11. — Representación gráfica de la composición porcentual del gas producido en la fase metánica

yéndolo por algún material de poro adecuado que permita la fijación de la flora.

A continuación se expone un experimento realizado con una FM preparada con flora transferida, según la técnica descrita, y que es muy demostrativo de la rapidez de maduración y de la riqueza de metano en el biogás.

El volumen de la FM era, aproximadamente, de 200 cc y estaba alimentada con 200 ml de percolado de FS. A las 24 horas se detectó producción de gas a razón de 1,19 ml/hora, que fue aumentando hasta alcanzar 9,16 ml/hora en el quinto día. En el transcurso de esta evolución también varió la composición del gas, pasando de un contenido de 54,08 por ciento de metano hasta un 85,07 por ciento (fig. 11). En la figura 12 se muestran las cromatografías diarias del gas, donde se aprecia el enriquecimiento de metano a expensas del N_2 y CO_2 . En el cuadro IV se consignan los resultados obtenidos en el análisis de los ácidos grasos contenidos en el líquido circulante por la FM durante estos días. Se observa que, a pesar de no haber añadido líquido de percolación, el total de AGV aumenta. Este tipo de resultados se han detectado a lo largo de toda la experimentación. Nuestra interpretación al respecto es que el percolado de la FS contiene ácidos grasos de cadena más larga que el caproico, que es el último que, con nuestra técnica analítica por cromatografía en fase gaseosa, se puede detectar. Trabajar con una flora natural comporta que, además de las bacterias metanogénicas, existan gérmenes específicos capaces de romper los ácidos de elevado peso molecular, de manera que, a lo

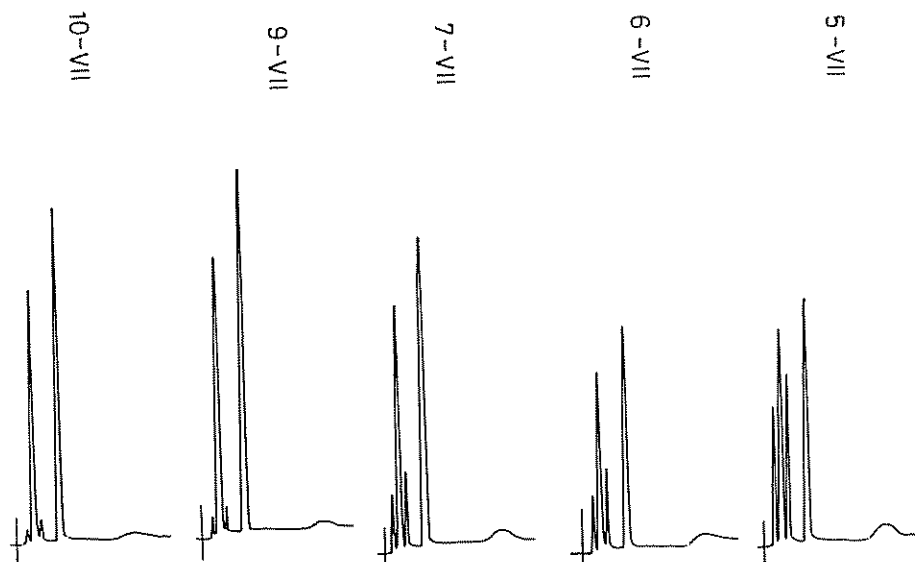


FIG 12 — Cromatografías en tiempos sucesivos del gas producido en la fase metánica.

CUADRO IV

Concentraciones, en mg/l, de los ácidos grasos volátiles de una fase metánica.

<i>Fecha</i>	<i>Acético</i>	<i>Propiónico</i>	<i>i-buti-rico</i>	<i>n-buti-rico</i>	<i>i-valé-rico</i>	<i>n-valé-rico</i>	<i>i-ca-proico</i>	<i>n-ca-proico</i>	<i>Total AGV mg/l</i>
5-7-84	1731	1730	155	4306	223	507	113	282	9 047
6-7-84	2016	2019	208	6361	347	697	161	349	12 158
7-7-84	2841	2863	318	9043	413	1046	241	510	17 275
9-7-84	3054	3972	415	12416	495	1085	322	697	22 456

largo del cultivo, aparece un relativo enriquecimiento de las formas volátiles directamente metanizables.

ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS

Las condiciones de funcionamiento de la fase metánica han sido constantes. La columna de la FM se ha mantenido a 31 °C mediante un baño maría con circulación. Como sustrato energético se ha utilizado el licor percolado de la FS en las condiciones que se han expuesto al hablar de la fase sólida. El único tratamiento a que este líquido ha sido sometido es la eliminación de la flora bacteriana.

EXPERIMENTO 1

En el cuadro V se resumen los resultados obtenidos durante un experimento, de 15 días de duración, cuyas condiciones han sido comentadas anteriormente. Se observa que el pH se mantiene, de manera natural, entre 7,50 y 8,20, que son los intervalos óptimos para el proceso de metanogénesis. En ningún momento ha sido necesario introducir una regulación en este parámetro; posiblemente la naturaleza intrínseca del sedimento marino juega un papel nada despreciable en este efecto tampón.

La evolución del potencial de oxidorreducción ha presentado un comportamiento mucho más atípico con un periodo intermedio de valores positivos que coincide con las máximas concentraciones de N_2 . El POR es un parámetro de difícil regulación y, aunque por el momento no se ha hecho ningún intento de control, cabe pensar en la posible adición de sustancias fuertemente reductoras que, sin afectar al proceso de metanización, mantuvieran el POR por debajo de los -200 mV.

La concentración de ácidos grasos volátiles se ha mantenido alrededor de los 8000 mg/l, que parece suficiente para el volumen de FM utilizado.

CUADRO V

Resultados de los análisis efectuados durante el desarrollo del experimento 1

<i>Día</i>	<i>Hora</i>	<i>pH</i>	<i>POR</i> mV	<i>CH₄</i> %	<i>N₂</i> %	<i>CO₂</i> %	<i>AGV total</i> mg/l
18-7-84	13:08	7,50	-250	84,67	15,31	0,00	9,910
	17:00	—	—	88,49	1,06	9,33	—
	18:07*	—	-300	88,68	3,15	8,15	8,415
	22:00	—	—	86,51	1,49	11,99	—
	23:15	—	—	79,33	2,68	17,37	—
19-7-84	09:10	7,60	-360	82,09	2,80	15,10	—
	13:15	—	—	76,69	11,47	11,83	7,998
	17:45	—	—	78,29	4,49	17,21	—
20-7-84	10:30	7,50	-250	83,31	6,84	9,83	7,045
	13:10	—	—	73,61	11,50	14,87	—
	16:20	—	—	82,02	7,08	10,89	—
21-7-84	06:50	7,50	-280	78,81	8,40	12,77	—
	16:50	7,50	+ 70	82,24	10,37	7,37	8,776
22-7-84	07:00	7,50	+150	77,75	12,94	9,29	6,839
	19:10	—	—	—	—	—	7,867
23-7-84	09:15	—	—	—	—	—	8,873
	19:00	7,70	+240	81,96	10,49	7,53	6,951
24-7-84	09:45	7,70	+200	79,60	14,25	6,14	7,883
	17:26	7,80	+110	78,05	10,83	11,11	—
25-7-84	10:00	7,80	+170	58,58	29,22	12,18	9,047
	17:37	8,20	-800	81,63	18,36	0,00	—
26-7-84	09:26	—	—	—	—	—	12,158
27-7-84	11:50	7,80	-100	69,19	22,67	8,13	17,275
28-7-84	17:30	7,80	-450	82,22	5,63	12,13	—
29-7-84	07:05	7,80	-540	79,22	5,17	15,60	22,456
	17:50	7,80	-600	80,47	5,44	14,08	—
30-7-84	16:15	7,80	-350	88,34	4,45	7,20	—
31-7-84	15:30	7,80	-110	88,79	4,28	6,92	8,850
Valores medios				80,42	9,21	10,28	

Los resultados del análisis del gas obtenido han puesto en evidencia una concentración de CH_4 variable con un mínimo de 58,58 por ciento y un máximo de 88,79 por ciento. El valor medio de todo el período de experimentación es 80,42 por ciento, que lo hace bastante superior a los sistemas convencionales. Hay que destacar que el biogás desprendido por la FM no ha sido sometido a tratamiento alguno, ya que interesaba conocer la proporción natural de cada uno de sus componentes como resultado de la acción de la flora metanogénica marina que se está sometiendo a estudio. No obstante, cabe pensar que la eliminación del CO_2 (práctica común, con una técnica sencilla y costo inapreciable) aplicada a un biogás como el obtenido en este experimento haría aumentar la proporción de metano a valores medios del 90 por ciento.

EXPERIMENTO 2

— La interpretación de la composición del gas desprendido por la FM es compleja debido a que se acumula en la cabecera de la columna y, en realidad, se trata de una mezcla del originado durante un periodo de tiempo determinado. Esta circunstancia nos llevó a montar un sistema de cromatografía continua con inyección automática que se reguló a intervalos de 10 minutos. El gas formado por la FM era extraído de la columna y una corriente de helio, funcionando como portador, lo llevaba al cromatógrafo inyectándolo a tiempos regulares. De esta manera se pudo tener una visión bastante real de la dinámica del CH_4 , N_2 y CO_2 como componentes del biogás. Este sistema comporta una pérdida constante de gas, que, además, se mezcla con el He, haciendo imposible la valoración del volumen producido. El experimento se prolongó aproximadamente un mes, de manera que, por el número de cromatogramas, es imposible hacer una representación, en términos absolutos, de cada valor. En el cuadro VI se consignan algunos resultados que se consideran representativos de la evolución. Al igual que en los experimentos anteriores, se dispusieron electrodos de pH y de potencial de oxidorreducción con registro continuo intercalados en el sistema de circulación. Además, una o dos veces al día se extraía una porción del líquido circulante, para proceder a un análisis de ácidos grasos volátiles, cuyos resultados se consignan en el cuadro VII.

Al comenzar el experimento se alimentó la columna con el percolado de la fase sólida y, hasta su agotamiento, no se hizo ninguna otra adición. Es importante tener esto en cuenta, ya que, una vez más, encontramos un aumento de AGV cuyo origen no puede ser otro que la descomposición de compuestos de cadena más larga.

El estrecho seguimiento de los parámetros arriba indicados no significa que se haya introducido una regulación de los mismos. El experimento estaba planteado para un mejor conocimiento de la actuación de la flora marina, en las condiciones señaladas, desde que entra en contacto con la fuente energética hasta su agotamiento.

En la figura 13 se han representado conjuntamente todos los parámetros registrados para poder visualizar el proceso en su conjunto.

Cabe destacar, en general, una elevada concentración de metano en el biogás con valores puntuales de hasta 92,5 por ciento y series bastante prolongadas (desde el 30 de julio hasta el 3 de agosto), comprendida entre el 84,3 por ciento y el 88,8 por ciento. Los valores medios de composición de gas en esta serie son de 86,5 por ciento de CH_4 , 5,29 por ciento de N_2 y 8,12 por ciento de CO_2 . Si este gas se sometiera a una depuración con eliminación del CO_2 , la riqueza en metano sería del 94,23 por ciento, es decir 8000 Kcal/m³.

No obstante, se observa una crisis de producción de metano alrededor del día 27 de julio, con valores muy oscilantes y acompañada de una gran pro-

CUADRO VI

Composición porcentual de los componentes del biogás, durante el experimento 2, en los días y horas que se especifican.

<i>Día</i>	<i>Hora</i>	CH_4 %	N_2 %	CO_2 %
18-7-84	13:30	92,45	7,54	0,00
	15:45	87,39	3,51	9,08
	17:00	88,49	1,06	9,33
	18:07	88,68	3,15	8,15
	22:00	86,31	1,49	11,99
	23:15	79,33	2,68	17,37
19-7-84	09:10	82,09	2,80	15,10
	11:30	85,26	2,18	12,54
	12:00	76,69	11,47	11,83
	16:00	82,17	5,14	12,67
	17:30	78,29	4,49	17,21
	20:45	87,85	3,84	8,29
	22:45	84,00	4,71	11,28
20-7-84	10:30	83,31	6,84	9,83
	13:10	73,61	11,50	14,87
	16:20	82,02	7,08	10,89
	17:47	78,13	8,02	13,84
	23:00	85,15	6,47	8,36
21-7-84	06:50	78,81	8,40	12,77
	16:50	82,24	10,37	7,37
22-7-84	07:00	77,75	12,94	9,29
	19:10	76,27	16,23	7,49
23-7-84	09:15	69,54	24,29	6,15
	19:05	81,96	10,49	7,53
24-7-84	09:45	79,60	14,25	6,14
	17:26	72,05	10,83	11,11
25-7-84	10:00	58,58	29,22	12,18
	16:05	79,09	20,90	0,00
	17:37	81,63	18,36	0,00
26-7-84	09:26	64,24	43,07	8,69
	12:15	34,18	58,85	6,95
	13:00	21,39	78,60	0,00
	13:30	12,30	87,69	0,00
	14:00	20,05	79,94	0,00
	14:30	38,65	65,34	0,00
	15:30	67,11	32,88	0,00
27-7-84	10:13	32,62	63,87	3,49
	11:50	69,18	22,67	8,13
	12:27	78,50	21,49	0,00
	14:00	87,75	6,38	5,85
	16:15	90,70	4,47	4,82
28-7-84	10:20	83,70	7,33	8,96
	11:00	42,86	46,34	10,79
	11:15	20,53	75,66	3,79
	17:30	82,22	5,63	12,13
29-7-84	07:35	79,22	5,17	15,60
	17:55	80,49	5,44	14,08

<i>Día</i>	<i>Hora</i>	CH_4 %	N_2 %	CO_2 %
30-7-84	10:18	85,85	4,48	9,66
	13:05	86,96	3,36	9,67
	16:15	88,34	4,45	7,20
31-7-84	18:00	87,05	6,23	6,71
	10:00	85,85	4,48	9,66
	14:00	88,79	4,28	6,92
	16:00	85,52	4,96	9,51
1-8-84	18:00	86,53	4,26	9,19
	10:15	84,29	4,97	10,72
	13:00	87,61	5,40	6,98
2-8-84	16:20	88,42	4,74	6,82
	10:00	84,56	6,91	8,51
3-8-84	13:40	85,04	9,88	4,84
	16:00	87,61	5,40	6,98
	11:20	86,54	6,47	6,97
4-8-84	15:30	85,85	4,48	9,66
	16:45	76,81	10,65	12,52
6-8-84	09:15	75,77	15,38	8,84
	17:30	83,36	11,25	5,38
7-8-84	10:15	79,82	15,15	5,02
	17:20	80,13	14,61	5,25
8-8-84	12:57	65,74	20,27	13,97
	18:00	65,56	21,41	12,91
9-8-84	10:50	62,79	22,37	14,82
	13:00	65,31	22,25	12,42
	16:43	69,23	14,81	15,95
	17:20	63,46	24,04	12,49
10-8-84	10:08	58,57	27,75	13,66
	17:50	57,27	31,02	11,69
11-8-84	07:20	56,67	31,46	11,85
12-8-84	07:40	52,50	37,58	9,91
13-8-84	10:30	48,61	42,70	8,67
	13:20	35,53	57,14	7,32
14-8-84	11:30	31,90	62,64	5,49
	17:30	31,14	64,78	4,06
15-8-84	08:48	30,57	67,61	2,81

ducción de N_2 . Esto encaja perfectamente con un aumento substancial de la concentración de ácidos grasos volátiles, que lleva a pensar en un descenso de la actividad metanogénica debido a la dominancia de otro tipo de flora, fundamentalmente hidrolítica y desnitrificante. El propio aumento de la tasa de ácidos grasos volátiles, que sobrepasa los 13 g/l, es probablemente inhibidora de la actividad de la flora específica. Éste es un dato experimental a retener, ya que, en un circuito cerrado de flujo continuo, es fácil mantener la concentración de AGV en niveles óptimos que, en las condiciones que aquí se ha trabajado, están entre 2000 y 8000 mg/l. Incluso entre el 30 y el 31 de julio, en que se produce una caída brusca de la concentración de AGV, la producción de metano no se ve afectada. Sólo al final del experimento, cuando la

CUADRO VII

Resultados de los análisis de ácidos grasos volátiles durante el experimento 2.

<i>Hora</i>	<i>Fecha</i>	<i>Acético</i>	<i>Propiónico</i>	<i>i-butírico</i>	<i>n-butírico</i>	<i>i-valérico</i>	<i>n-valérico</i>	<i>i-caproico</i>	<i>n-caproico</i>	<i>Total AGV mg/l</i>
18:07	18-7-84	1 414	1 121	155	5 620	248	751	75	451	8 415
13:00	19-7-84	884	934	116	4 803	124	676	75	376	7 998
09:50	20-7-84	619	934	116	4 183	124	619	75	372	7 045
16:50	21-7-84	337	1 050	194	5 198	260	1 080	141	516	8 776
07:00	22-7-84	196	851	169	4 098	186	845	118	376	6 839
19:10	22-7-84	168	993	169	4 667	223	1 037	141	469	7 873
09:15	23-7-84	168	1 277	230	4 825	260	1 315	188	610	8 873
19:00	23-7-84	168	879	145	4 165	186	892	117	399	6 951
09:15	24-7-84	112	1 021	194	4 665	223	1 056	141	471	7 883
10:00	25-7-84	227	1 903	346	7 634	392	1 958	241	858	13 559
11:30	26-7-84	390	1 788	334	7 444	330	1 394	160	536	12 376
10:15	27-7-84	428	1 365	274	5 034	299	1 416	177	637	9 630
10:00	28-7-84	677	1 273	258	3 801	260	1 267	141	516	8 193
07:05	29-7-84	918	1 387	301	3 372	297	1 455	141	610	8 481
10:00	30-7-84	1 060	1 256	290	1 992	260	1 268	141	516	6 813
10:00	31-7-84	626	589	129	404	95	642	83	232	2 800
13:00	1-8-84	643	674	150	262	108	477	62	180	2 556
13:40	2-8-84	438	667	140	126	112	402	65	125	2 075
17:00	4-8-84	279	1 487	88	18	115	125	52	16	2 180
10:00	8-8-84	70	801	32	4	113	9	10	—	1 039
10:00	10-8-84	70	1 198	32	3	165	4	5	—	1 477
17:00	11-8-84	41	1 253	14	3	165	3	3	—	1 482
08:00	12-8-84	52	1 287	31	15	210	5	5	—	1 605
11:50	13-8-84	76	1 790	25	9	282	5	5	—	2 192
11:30	14-8-84	54	962	18	3	151	3	3	—	1 194

fuerza de energía se agota y los AGV bajan a concentraciones inferiores a 2000 mg/l, el biogás tiene contenidos bajos en metano.

La interpretación del comportamiento del potencial de oxidoreducción, durante el experimento, no es sencilla si pensamos que se trata de un parámetro fundamental que condiciona la actividad metanogénica. Se da el caso de que los potenciales fuertemente negativos, que favorecen dicha actividad, coinciden con los porcentajes bajos de metano y viceversa. No obstante, se observa un desfase de unas 120 horas que se repite por dos veces y que hace pensar en la existencia de una influencia real. El hecho de que la FM esté constituida por sedimento de granulometría no calibrada y que, a lo largo del cultivo, se forme una estructura alveolar aparente a simple vista (fig. 14), hace pensar que se produzca una doble distorsión. Por un lado, el líquido

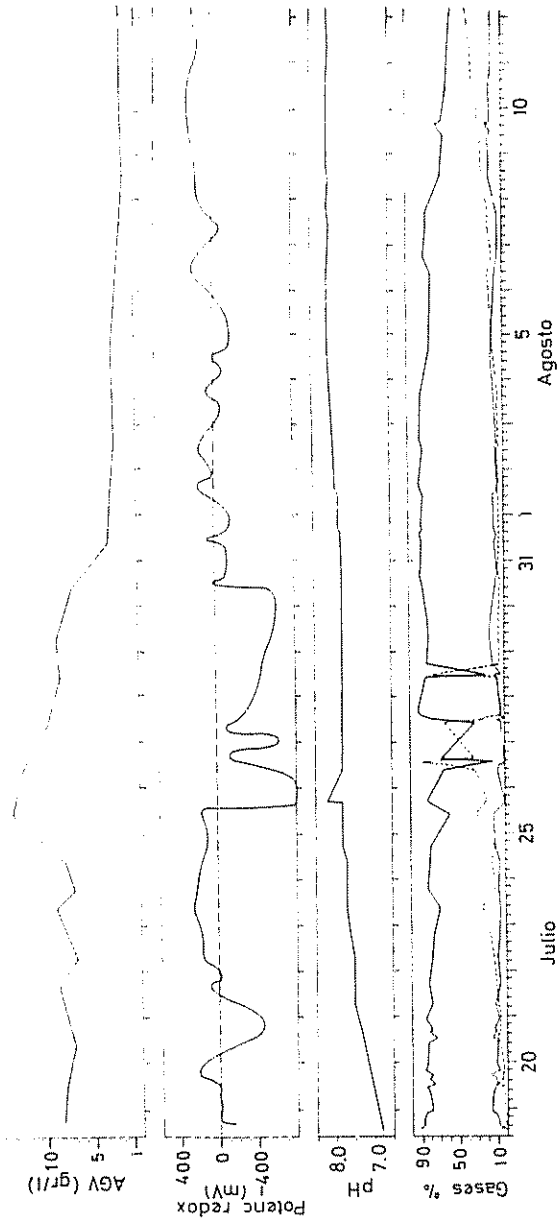


FIG. 13. — Representación gráfica de los parámetros registrados durante la evolución del experimento 2.

circulante, en el que se mide el POR, no tiene circulación homogénea a través del sedimento, sino que fluye por una red de pasos preferenciales; esto hace que la llegada del líquido, con las características registradas, a los sedimentos no sea homogénea y simultánea. Por otro lado, a pesar de utilizar la cromatografía continua, los alveolos retienen el gas en su seno hasta que, por efecto de aumento de presión, se abre una vía de evacuación hacia la cabecera de la columna. Ambos efectos, combinados, pueden producir una resultante que, aparentemente, sea opuesta a lo que realmente sucede.



FIG. 14. — Cuando la fase metanizadora tiene una buena producción de gas, el sedimento retiene burbujas que le dan un aspecto esponjoso. Esta estructura alveolada, provocada en el laboratorio, es comparable a la de los cores extraídos del sedimento metanífero marino

DISCUSIÓN

En este trabajo se utilizan sedimentos procedentes de los lugares en que se produce metano espontáneamente para la obtención de un biogás de alto contenido en este hidrocarburo, utilizando como fuente de energía materiales orgánicos de desecho tales como los residuos agrícolas y los residuos sólidos urbanos.

Las técnicas que comúnmente se usan para la obtención del biogás tienen como base un fermentador, en fase acuosa, que mantiene en suspensión una determinada concentración de sólidos orgánicos. Este sistema presenta el inconveniente de que la mayor parte del volumen del fermentador está ocupada por agua y, como el proceso se desarrolla entre 30 y 35°C, el gasto energético que supone mantener estas temperaturas hace descender notablemente la energía neta obtenida.

Otro inconveniente que presenta el método tradicional es que el proceso, que va desde el compuesto orgánico hasta el metano, está dividido en dos fases: a) hidrólisis de la materia orgánica con formación de ácidos grasos volátiles, y b) formación de CH_4 a partir de los ácidos grasos. Aunque ambos procesos son anaerobios, en realidad se originan por floras muy distintas. La licuefacción del producto orgánico se logra por la acción de gérmenes altamente especializados. Las condiciones óptimas en las que se desarrolla cada uno de estos procesos son distintas, de manera que, en un fermentador convencional, se trabaja en una situación intermedia de compromiso en que ambos procesos se desarrollan pero sin llegar a su óptimo ninguno de ellos. La consecuencia es que los rendimientos son bajos. La mayor parte de fermentadores anaerobios que funcionan hoy en día producen un biogás con un contenido en metano entre 50 y 60 por ciento.

La innovación que se ha pretendido introducir en el presente trabajo es doble:

- a) Metanización a partir de una flora procedente de sedimentos marinos.
- b) Aplicación de la técnica de Ghosh a este sistema de metanización.

El principio del método consiste en separar los dos procesos (hidrólisis acidogénica y metanogénesis), con lo cual se puede lograr que cada uno se desarrolle en sus condiciones óptimas.

La hidrólisis del material orgánico se logra trabajando en una fase sólida en la que todo el volumen del recipiente está ocupado por el producto, con lo que se elimina la fase acuosa. La fermentación bacteriana necesita siempre de una cierta humedad, siendo suficiente que un concentrado bacteriano se suspenda en un suero acuoso y que éste humedezca el residuo sólido. Este proceso se lleva a cabo en una estructura en forma de depósito vertical de manera que sólo se precisa el bombeo del líquido percolado que contiene los

productos de la licuefacción del producto orgánico (ácidos grasos principalmente); la acción de la gravedad hace el resto. De esta manera se eliminan todos los problemas de espacios muertos y agitación del fermentador, que para volúmenes importantes presenta grandes inconvenientes. Teóricamente este proceso debería desarrollarse a una temperatura de 30-35°C, pero en la práctica hemos obtenido excelentes resultados a temperatura ambiente.

Aislado el proceso hidrolítico del metanogénico propiamente dicho, permite mantenerlo en sus condiciones óptimas. Así el pH se equilibra por debajo de 5,0, condición altamente limitante para la metanogénesis, y la concentración de AG puede llegar a altos valores, lo que inhibe la flora responsable de la metanización. Por otro lado, de manera espontánea, se produce metano en la fase sólida por la propia carga bacteriana del material orgánico; éste es un hecho que no interesa, puesto que el gas que desprende esta fase no es aprovechable, en principio. Como se ha visto, se logra una inhibición total de la formación de este gas manteniendo el POR a niveles altos, incompatibles con la actividad de la flora específica.

Obtenido el líquido percolado, enriquecido con los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis del producto orgánico, se le hace actuar sobre la fase metánica propiamente dicha, previa eliminación de la flora bacteriana.

Esta fase consta de una columna de sedimento marino metanífero a través de la cual se hace circular el percolado obtenido en la fase sólida, de abajo hacia arriba. Este sistema, al estar totalmente aislado del proceso hidrolítico, se puede mantener en las condiciones óptimas, que son fundamentalmente pH 7,5-8,0, potencial de oxidorreducción por debajo de -350 mV y temperatura 30-35°C. De esta manera se ha llegado a obtener un biogás con un contenido de CH_4 del 80-90 por ciento que, después de purificado por eliminación de CO_2 , puede llegar al 95-98 por ciento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido soportado económicamente por la Dirección General de la Energía, del Ministerio de Industria, a la que agradecemos la confianza depositada en nuestro equipo de investigación. Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Instituto Jaime Almera (C.S.I.C.), que ha colaborado en la obtención del material y radiografiado de los cores, principalmente a través de los Dres. A. MALDONADO, I. ZAMARREÑO, B. ALONSO y su equipo. Nuestro agradecimiento al Dr. A. BALLESIER, del Instituto de Investigaciones Pesqueras, que con su espíritu crítico nos ha apoyado constantemente.

La Srta. Pilar SACRISTÁN se ha ocupado del diseño de las figuras, y la Sra. Rosó SÁNCHEZ del mecanografiado, también para ellas nuestro agradecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- ALOISI, J. C., A. MONACO, J. THOMMERET y Y. THOMMERET — 1975. Evolution paléogéographique du plateau continental languedocien dans le cadre du Golfe du Lion. Analyse comparée des données sismiques, sédimentologiques et radiométriques concernant le quaternaire récent. *Rep. Géogr. Phys. et géol. Dinam.*, 17 (2): 13-22
- ANÓNIMO. — 1975 a. Analysis of VFAs from anaerobic fermentation. *Supelco Inc. Bulletin*, 748 F.
- 1975 b. GC separation of VFA C2-C5. *Ibidem*, 749 D
- BALLESTER, A., J. CASTELLVÍ y A. MALDONADO. — 1981. Présence de gaz méthane dans les sédiments prodeltaïques récents de l'Ebre. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 27 (9): 131-133.
- CASTELLVÍ, J. — 1975. Procesos autotróficos y heterotróficos debidos a la actividad de bacterias marinas. *Inv. Pesq.*, 39 (1): 119-144.
- 1981. Aspectos microbiológicos del estudio oceanográfico de la plataforma continental I. Planteamiento general. *Ibidem*, 45 (2): 345-357.
- CASTELLVÍ, J. y E. FERNÁNDEZ. — 1978. Estudio microbiológico de la fosa de Cariaco (Venezuela). *Bol. Inst. Ocean. Univ. Oriente*, 17 (1-2): 9-29.
- CHASSEFERE, G., S. PIERROT y A. REBUFFATTI. — 1970. Etude morphologique et structurale du plateau continental languedocien et sondage sismique continu. *Rep. Inst. Fr. Pétrol.*, 24 (6): 731-740.
- GHOSH, S., M. P. HENRY y A. SAJJAD. — 1983. Novel two-phase anaerobic gasification with solid-bed acid digestion in tandem with fixed-film methane fermentation. International Gaz Research Conference 1-11.
- MALDONADO, A., A. VERDAGUER, J. C. ALOISI, H. GOT, A. MONACO, Y. CALVEZ, J. THOMMERET, Y. THOMMERET y L. MIRABLE. — 1981. L'Édification du Plateau Progressif Sud-Catalan (Méditerranée Nord-Occidentale). *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 27: 8.
- MARTENS, C. S. y R. A. BERNER. — 1974. Methane production in the interstitial waters of sulphate-depleted marine sediments. *Science*, 185: 1167-1169.
- MEDIALDEA, J. y A. MALDONADO. — 1985. *Mapa geológico de la plataforma continental española*. Hojas 41 y 42. Tarragona. Escala 1:200 000. Inst. Geológico y Minero de España. Ministerio de Industria (en prensa).
- NAVARRO, J., A. BALLESTER y J. CALMET. — 1978. Continuous analysis of dissolved gases in seawater by means of diffusion-gas chromatography. *Cronache di Chimica*, 55: 7.
- REEBURGH, W. S. — 1969. Observations of gases in Chesapeake bay sediments. *Limnol. Ocean.*, 14: 368.
- LEROUX, N. W., D. S. WAKERLEY y M. N. SIMPSON. — 1979. The microbial production of methane from household water: fixed-bed anaerobic digestion. *Conservation and recycling*, 3 (2): 165-174.
- RUDD, J. W. M., R. D. HAMILTON y N. E. R. CAMPBELL. — 1974. Measurement of microbial oxidation of methane in lake water. *Limnology and oceanography*, 19 (3): 519-524.
- STAINER, P. Y., M. DOUDOROFF y E. A. ADELBURG. — 1970. *General microbiology*, 3.^a ed. Macmillan, Gran Bretaña.