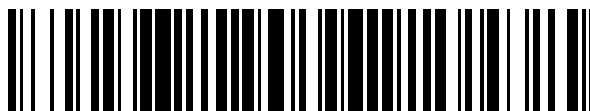


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 508**

51 Int. Cl.:
G01N 27/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08154460 .3**
96 Fecha de presentación: **14.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2110660**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.10.2009**

54 Título: **Dispositivo sensor, sistema y método para supervisar un proceso de digestión anaeróbica**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.07.2012

73 Titular/es:
WIK ALEXANDER WIEGAND SE & CO. KG
ALEXANDER-WIEGAND-STR. 30
63911 KLINGENBERG/MAIN, DE

72 Inventor/es:
Louthander, Dan;
Bachinger, Thomas;
Gawronski, Michael y
Martensson, Per

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 385 508 T3

DESCRIPCIÓN

Dispositivo sensor, sistema y método para supervisar un proceso de digestión anaeróbica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un dispositivo sensor para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, cuyo dispositivo sensor comprende una sonda electroquímica y está basado en voltametría de impulsos. Además, la presente invención se refiere a un sistema para supervisar de un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, cuyo sistema comprende el dispositivo sensor según la invención. Además, la presente invención se refiere a un método para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico.

10 Antecedentes de la invención

Los procesos de digestión anaeróbica son procesos en los que los microorganismos, tales como, por ejemplo, bacterias, descomponen (es decir, digieren) un sustrato en forma de material orgánico. La digestión es realizada en ausencia de oxígeno y resulta en un producto y residuo digerido. Por ejemplo, pueden utilizarse procesos de digestión anaeróbica de material orgánico para producir portadores de energía o reducir volúmenes de residuos. Recientemente, los procesos de digestión anaeróbica para dichos fines han recibido mucha atención debido a los múltiples beneficios medioambientales y la eficiencia de los recursos asociados a los mismos.

15 Un ejemplo de un producto que puede ser producido por medio de un proceso de digestión anaeróbica de material orgánico es el biogás. El biogás producido puede ser usado, por ejemplo, para el calentamiento, la generación de electricidad, como combustible para vehículos o puede ser distribuido a través de una red de gas natural. En general, la implementación de los sistemas de biogás conduce, frecuentemente, a mejoras importantes en relación a la eficiencia de recursos y a los impactos medioambientales en comparación con la gestión tradicional de residuos (Börjesson y Berglund, 2007). Otro producto interesante de los procesos de digestión anaeróbica es el hidrógeno, debido a su poder calorífico muy alto. La energía indirecta o los impactos medioambientales pueden ser también de gran importancia, por ejemplo, la sustitución (parcial) de fertilizantes químicos por el sustrato digerido.

25 Pueden usarse una amplia variedad de materiales orgánicos como sustratos en los procesos de digestión anaeróbica, por ejemplo, productos agrícolas (estiércol líquido, excrementos de aves de corral, grano, maíz, centeno verde, colza, girasol, remolacha forrajera, remolacha azucarera, etc.) o de residuos orgánicos (de cervecerías, mercados de alimentos, destilerías, mataderos, plantas de tratamiento de agua, etc.). El material orgánico es procesado, normalmente, bajo condiciones secas (> 25% de sólidos totales), condiciones semi-secas (16-22% de sólidos totales) o condiciones húmedas (3-8% de sólidos totales).

30 Las plantas de digestión anaeróbica son diseñadas, normalmente, para una operación continua en un procedimiento de una etapa, en el que la materia orgánica es digerida en un reactor cerrado para producir, por ejemplo, biogás y, al mismo tiempo, reducir la cantidad de material orgánico. En la actualidad, se usan variaciones de los tipos de procedimiento en las que, por ejemplo, los procesos de digestión de dos etapas y dos fases utilizan dos reactores con diferentes tiempos de retención. Además, hay muchos tipos diferentes de reactores conocidos en la actualidad para su utilización en procesos de digestión anaeróbica, por ejemplo, lechos de filtros anaeróbicos, reactores de tanque agitado continuamente y reactores de flujo pistón. Una planta típica incorpora un depósito de mezclado para mezclar la materia orgánica molida con un líquido, para formar una suspensión de sustrato, un dispositivo de alimentación para alimentar la suspensión al reactor, y un depósito para el sustrato digerido.

40 El proceso de degradación anaeróbica es complejo y depende de una acción equilibrada de diversos grupos microbianos (Gujer y Zehnder, 1983). Durante el proceso, los biopolímeros son hidrolizados inicialmente y fermentados a ácidos grasos volátiles (AGVs), hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2) por el grupo hidrolítico/ fermentativo de bacterias. Los AGVs, tales como propionato, butirato e isobutirato, son oxidados subsiguientemente por bacterias acetogénicas que producen acetato, H_2 y CO_2 y, por último, para los procedimientos de producción de biogás, estos productos son convertidos en metano (CH_4), CO_2 y H_2O por metanógenos (Schink, 1988).

45 Las tasas de crecimiento y la sensibilidad con respecto a cambios medioambientales difieren ampliamente entre los diferentes grupos de microorganismos. Los metanógenos los que tienen el crecimiento más lento y los organismos más sensibles de entre los indicados, y las condiciones de procesamiento adversas, tales como una sobrecarga orgánica, un valor de pH desfavorable o la presencia de compuestos tóxicos, pueden afectar negativamente a los metanógenos, lo que, a su vez, puede conducir a la inestabilidad del procedimiento. Esto puede ser observado por las elevadas concentraciones de metabolitos, tales como H_2 , AGVs y alcoholes, en la cadena metabólica que precede a la acción de los metanógenos. Por ejemplo, mayores niveles de AGVs pueden causar una disminución del pH, lo que, en casos graves, puede conducir a una acidificación del reactor con la inhibición completa de la actividad metanogénica. Esta situación hace necesaria la eliminación del contenido del reactor y la re-inicialización del procedimiento.

La tasa de alimentación en los procesos de digestión anaeróbica, es decir, la cantidad y la frecuencia de la adición de sustrato nuevo al reactor, es ajustada, normalmente, en función del estado (microbiano) actual del reactor y la cantidad de nutrientes presentes en el sustrato usado, resultando en un determinado tiempo de retención hidráulico. Típicamente, un déficit de nutrientes resulta en una inmediata reducción de la cantidad de producto, mientras que un exceso de nutrientes resulta en un estado de desequilibrio del reactor, lo que, con el tiempo, resulta en una reducción de la cantidad de producto. Los períodos más largos de déficit de nutrientes (es decir, un tiempo de retención demasiado grande del sustrato en el reactor) o un exceso de nutrientes (es decir, un tiempo de retención demasiado corto del sustrato en el reactor) puede resultar en un colapso total del proceso, que requiere un reinicio costoso y que requiere mucho tiempo.

Una manera común de prevención de problemas de inestabilidad en los procesos de digestión anaeróbica, por ejemplo, la acidificación, es mantener la carga orgánica del reactor muy por debajo de su capacidad máxima. Sin embargo, una manera más económicamente favorable para operar una planta y evitar problemas de inestabilidad es supervisar el proceso con el fin de detectar problemas de inestabilidad. En caso de que se detecte que hay problemas de inestabilidad, pueden implementarse contramedidas para compensar la inestabilidad. Por ejemplo, la tasa de alimentación puede ser ajustada con el fin de contrarrestar los problemas de inestabilidad.

En la actualidad, hay una escasez de dispositivos que puedan ser utilizados para supervisar, en línea, los procesos de digestión anaeróbica. Existen dispositivos conocidos para realizar mediciones en línea, fiables y rentables, con el fin de supervisar parámetros físicos y químicos simples, tales como temperatura, pH, potencial redox (ORP), tasas de flujo de sustrato y tasas de flujo de gas y la composición. Sin embargo, las mediciones con el fin de supervisar parámetros más complejos, tales como sólidos suspendidos totales (SST), materia orgánica seca (MOS), ácidos grasos volátiles (AGV), alcalinidad parcial (AP) y nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$) son realizados, normalmente, en la actualidad, fuera de línea debido a la escasez de dispositivos eficaces para realizar mediciones en línea, para supervisar dichos parámetros. Las mediciones fuera de línea, para supervisar los parámetros complejos, son realizadas, frecuentemente, solo mensualmente, debido a los altos costos de los análisis de laboratorio. En general, los parámetros de fase líquida (pH, alcalinidad y AGVs) reflejan el medioambiente de los microorganismos y, por lo tanto, proporcionan, frecuentemente, una respuesta más rápida que los parámetros de fase gaseosa (composición del gas y tasa de producción).

Está bien aceptado que las concentraciones de AGV y la alcalinidad pueden servir como indicadores eficientes de los desequilibrios del proceso. El pH se usa, normalmente, como un indicador del proceso, pero la eficacia de usar este como un parámetro de control depende fuertemente de la alcalinidad del proceso (Ahrling et al., 1995). Se han desarrollado métodos en línea para supervisar la alcalinidad en base a la saturación de la muestra con dióxido de carbono y acidificación para liberar bicarbonato como dióxido de carbono, con la subsiguiente determinación de la presión de gas o del flujo de gas (Hawkes et al, 1993; Rozzi y DiPinto, 1994). También se han desarrollado métodos en línea basados en otros principios, tales como titulación, (Powell y Archer, 1989; Almeida et al, 2001), así como un sistema automatizado para la medición de la alcalinidad en base a un método espectrofotométrico, usando un indicador de pH (Jantsch y Mattiasson, 2004).

Se ha informado sobre procedimientos automatizados para la determinación de AGVs en soluciones acuosas. Estos incluyen principalmente métodos colorimétricos (Grütz, 1967), métodos volumétricos (Powell y Archer, 1989; Feitkenhauer et al, 2002), así como cromatografía de gases en línea (Ballesteros et al, 1993; Pind et al, 2003) y cromatografía de líquidos (Liu et al., 2001). Los dos primeros métodos, aplicables sólo para la determinación de la concentración total de AGVs, se basan en procedimientos simples, y aunque proporcionan resultados exactos, tienen la desventaja de no ser capaces de analizar simultáneamente AGVs individuales en el líquido de fermentación. Los métodos de cromatografía en línea pueden analizar AGVs individuales, pero una desventaja es que deben incluirse una o más etapas de preparación de muestras, ya que la mayoría de las muestras no son totalmente compatibles con el análisis cromatográfico. Frecuentemente, estas etapas resultan en una instrumentación muy compleja (Diamantis et al., 2006).

Además, en las plantas de producción de biogás, el uso de equipo de control e instrumentación en línea se encuentra en su etapa temprana, en comparación con otros procedimientos biológicos, por ejemplo, plantas depuradoras de aguas residuales o procedimientos biofarmacéuticos. Por lo tanto, muchas plantas de producción de biogás trabajan de manera sub-óptima y son operadas en rangos de carga críticos por razones económicas (Kujawski et al., 2007).

Un ejemplo de un sistema sensor que puede ser utilizado para supervisar un parámetro, tal como la concentración de un analito, el pH, etc., en un líquido es la lengua electrónica voltamétrica descrita en el documento WO 99/13325 y en el artículo de F. Winquist et al., "Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry", Meas. Sci. Technol., 9 (1998) 1937-1946. Más específicamente, el documento WO 99/13325 y el artículo indicado divulgan un dispositivo sensor que comprende una sonda con al menos un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar (contador). El dispositivo sensor comprende además una unidad de control, por ejemplo, un potencióstato. El electrodo o los electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar están conectados a la unidad de control, y cada electrodo tiene una superficie extrema operativa adaptada para ser dispuesta en contacto con el líquido, con el fin de formar un circuito eléctrico. El principio de la medición se basa en la voltametría de impulsos, en la que se aplican una serie de impulsos de voltaje diferentes entre los electrodos de trabajo y auxiliar por medio de la unidad de control, y la corriente eléctrica resultante en el circuito eléctrico,

incluyendo los transitorios, es registrada por medio de la unidad de control a potenciales diferentes. A continuación, la corriente eléctrica registrada es analizada usando medios para realizar métodos de procesamiento de señales multivariadas, con el fin de obtener información acerca de un parámetro en un líquido. Los medios para realizar métodos de procesamiento de señales multivariadas están conectados a la unidad de control del dispositivo sensor. El contenido de información en las mediciones puede ser incrementado utilizando múltiples electrodos de trabajo, realizados en materiales diferentes y variando el número, la amplitud y/o la sincronización de los impulsos de voltaje aplicados.

Sin embargo, el dispositivo sensor y el sistema descritos en el documento WO 99/13325 y el artículo de F. Winquist et al., indicado anteriormente, no son adecuados para su utilización para supervisar un procedimiento de digestión anaeróbica en un líquido de reactor eléctricamente conductor que comprende material orgánico. Esto es debido al hecho de que diferentes tipos de contaminantes se unen débil o fuertemente a la superficie extrema operativa del electrodo o electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar durante el uso de los mismos en el líquido del reactor. Por ejemplo, las burbujas de gas, producidas durante el proceso de digestión anaeróbica, se acumulan (es decir, se unen débilmente) en la superficie extrema operativa de los electrodos. Además, otros contaminantes, tales como productos de reacción, se unen, débil o fuertemente, a la superficie extrema de los electrodos. Los contaminantes, por ejemplo, en forma de burbujas de gas pegajosas y productos de reacción, implican que una señal de respuesta, correspondiente a la corriente eléctrica resultante en el circuito eléctrico, se reduce (es decir, la señal de respuesta es inestable), por lo que no se pueden realizar mediciones relevantes por medio del dispositivo sensor.

El documento WO99/57551 divulga un digestor de astillas de madera, que comprende un mecanismo de limpieza de electrodo, que comprende un eje rotativo y un deflector (9) de limpieza, que dirige un solvente suministrado bajo presión, para golpear la parte inferior de los electrodos (7); la acción del chorro elimina los depósitos de material acumulados de la superficie del electrodo.

De esta manera, todavía existe una necesidad de un dispositivo sensor, un sistema y un método basado en voltametría de impulsos, que puedan ser utilizados para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico.

Resumen de la invención

Consiguientemente, un objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo sensor mejorado para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, comprendiendo dicho dispositivo sensor:

- una sonda que comprende al menos un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar, y

- una unidad de control;

estando dispuesta dicha unidad de control para aplicar una serie de impulsos de voltaje entre dicho al menos un electrodo de trabajo y dicho electrodo auxiliar, teniendo cada uno de dichos electrodos una superficie extrema operativa adaptada para ser dispuesta en contacto con dicho líquido, para formar un circuito eléctrico, y estando dispuesta además dicha unidad de control para registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en dicho circuito eléctrico, en respuesta a un impulso de voltaje aplicado.

Este objeto se consigue por el hecho de que el dispositivo sensor comprende además un dispositivo abrasivo que tiene al menos una superficie abrasiva, en el que dicho dispositivo abrasivo puede ser desplazado en un patrón predeterminado en relación a dicha superficie extrema operativa de dichos electrodos y estando dispuesto en relación a dichos electrodos de manera que dicha superficie extrema operativa de cada electrodo es contactada por al menos una de dichas superficies abrasivas durante el movimiento de dicho dispositivo abrasivo en dicho patrón predeterminado, para raspar los contaminantes unidos a la misma, y estando montado dicho dispositivo abrasivo sobre unos medios de montaje a través de los cuales dicho dispositivo abrasivo puede ser conectado a una unidad de accionamiento para accionar el movimiento de dicho dispositivo abrasivo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método mejorado para la supervisión de un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, comprendiendo dicho método las etapas de:

- aplicar una serie de impulsos de voltaje por medio de una unidad de control entre al menos un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar, teniendo cada electrodo una superficie extrema operativa que está dispuesta en contacto con dicho líquido para formar un circuito eléctrico, y

- registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en dicho circuito eléctrico en respuesta a una serie de impulsos de voltaje aplicados, siendo registrada dicha señal de respuesta por medio de dicha unidad de control.

Este objeto se consigue por el hecho de que los contaminantes unidos a dicha superficie extrema operativa de dichos electrodos son raspados, siendo realiza dicha abrasión por medio de un dispositivo abrasivo que tiene al menos una superficie abrasiva, en el que dicho dispositivo abrasivo puede ser desplazado en un patrón predeterminado en relación a dicha superficie extrema operativa de dichos electrodos y estando dispuesto en relación a dichos electrodos de manera que dicha superficie extrema operativa de cada electrodo es contactado por al menos una de dichas superficies abrasivas durante el movimiento de dicho dispositivo abrasivo en dicho patrón predeterminado, para raspar los contaminantes unidos a la misma.

Las realizaciones preferentes se enumeran en las reivindicaciones dependientes.

Todavía otros objetos y características de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción detallada siguiente, considerada en conjunción con los dibujos adjuntos. Debe entenderse, sin embargo, que los dibujos están diseñados únicamente con propósitos ilustrativos y no como una definición de los límites de la invención, para lo cual debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas. Debe entenderse además que los dibujos no están necesariamente dibujados a escala y que, a menos que se indique lo contrario, los mismos están destinados meramente a ilustrar conceptualmente las estructuras descritas en la presente memoria.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos, en los que los caracteres de referencia similares indican elementos similares a lo largo de las diversas vistas:

La Figura 1 muestra esquemáticamente una primera realización de un dispositivo sensor según la invención, en una vista parcialmente en sección transversal;

La Figura 1 b muestra una vista extrema del dispositivo sensor mostrado en la Figura 1;

La Figura 2 muestra una vista esquemática del dispositivo sensor mostrado en la Figura 1, comprendido en una carcasa de sonda, hermética a gas y a líquido, y montado a un reactor;

La Figura 3 muestra la primera realización del dispositivo sensor con un dispositivo de desplazamiento que proporciona una fuerza constante entre el dispositivo abrasivo y la superficie extrema operativa de los electrodos;

La Figura 4 muestra una segunda realización del dispositivo sensor según la invención;

La Figura 5 muestra un sistema según la invención;

La Figura 6 muestra una serie de impulsos de voltaje utilizados en los experimentos;

La Figura 7 muestra la señal de respuesta medida a un potencial particular, como una función del tiempo, desde un electrodo de trabajo realizado en platino en el primer experimento;

La Figura 8 muestra la señal de respuesta medida a un potencial particular, como una función del tiempo, desde los electrodos de trabajo en el segundo experimento;

La Figura 9 muestra la señal de respuesta medida a un potencial particular, como una función del tiempo, para el tercer experimento, durante el funcionamiento durante un período de 13 días;

La Figura 10 muestra un diagrama PCA para el tercer experimento, y

Las Figuras 11a y 11b muestran la señal de respuesta medida desde un electrodo de Pt/Ir a un potencial particular, como una función del tiempo, para el reactor A y el reactor B, respectivamente, en el cuarto experimento.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Tal como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a un dispositivo sensor que puede ser utilizado para supervisar un proceso de digestión anaeróbica (por ejemplo, un procedimiento de producción de biogás) en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico. Por ejemplo, un "líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico" puede ser formado añadiendo material orgánico a un líquido eléctricamente conductor (por ejemplo, agua). Como alternativa, un "líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico" puede ser formado añadiendo material orgánico a un líquido que no es eléctricamente conductor (por ejemplo, agua destilada), en el que se forma un líquido eléctricamente conductor que comprende el material orgánico debido al hecho de que el material orgánico utilizado en los procedimientos de digestión anaeróbica se disuelve, en parte, al ser añadido a dicho líquido, liberando grandes cantidades de iones. El material orgánico puede ser suspendido parcialmente en el líquido eléctricamente conductor.

La Figura 1 muestra, esquemáticamente, una primera realización de un dispositivo 1 sensor según la invención en una vista parcialmente en sección transversal y la Figura 1b muestra una vista extrema de la primera realización del dispositivo 1 sensor. En la primera realización, el dispositivo 1 sensor según la invención comprende una sonda 2 que comprende un electrodo 3 de trabajo y un electrodo 4 auxiliar (contador). De esta manera, en la primera realización, la sonda 2 comprende un electrodo 3 de trabajo. Sin embargo, en realizaciones alternativas, descritas más adelante, la sonda 2 comprende más de un electrodo 3 de trabajo. Cada electrodo 3, 4 tiene una superficie 5 extrema operativa que está adaptada para ser dispuesta en contacto con un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico. La sonda 2 puede denominarse también sonda electroquímica.

El dispositivo 1 sensor está diseñado para la utilización de voltametría de impulsos para las mediciones de un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, es decir, el dispositivo 1 sensor se basa en voltametría de impulsos. Por lo tanto, el dispositivo 1 sensor comprende además una unidad 6 de control. En la primera realización, la unidad 6 de control está dispuesta para aplicar una serie de impulsos de voltaje entre el electrodo 3 de trabajo y el electrodo 4 auxiliar, es decir, está dispuesta para aplicar un potencial variable al electrodo 3 de trabajo y al electrodo 4 auxiliar según un patrón predeterminado. Más específicamente, la unidad 6 de control está conectada a los electrodos 3, 4 por medio de conductores 7, 8, eléctricos, de manera que se forma un circuito cerrado cuando la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4 está en contacto con un líquido eléctricamente conductor. En la primera realización, los electrodos 3, 4 están acoplados a la unidad 6 de control de manera que se consigue una configuración de dos electrodos estándar. Una corriente eléctrica fluye a través del circuito cerrado como una respuesta a un impulso de voltaje aplicado entre el electrodo 3 de trabajo y el electrodo 4 auxiliar. La unidad 6 de control está dispuesta además para registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en el circuito eléctrico en respuesta a un impulso de voltaje aplicado.

Por ejemplo, la unidad 6 de control puede comprender un potencióstato que supervisa que el potencial predeterminado en un momento determinado se mantiene y que registra la señal de respuesta de corriente creada. Como alternativa, la unidad 6 de control puede comprender cualquier otro dispositivo adecuado que trabaje como un generador de impulsos para la aplicación de una serie predeterminada de impulsos de voltaje entre los electrodos 3, 4 y como un dispositivo de registro para registrar una señal de respuesta creada. Además, el generador de impulsos y el dispositivo de registro pueden ser el mismo dispositivo o dispositivos diferentes.

En la primera realización, la unidad 6 de control se muestra como una unidad separada. Como alternativa, sin embargo, puede estar posicionada en la sonda 2.

El dispositivo 1 sensor según la invención puede estar diseñado para el uso de al menos dos tipos de voltametría de impulsos, que proporcionan diferentes respuestas de corriente. Generalmente, estos se denominan LAPV (Voltametría de impulsos de gran amplitud) y SAPV (Voltametría de impulsos de pequeña amplitud). La medición de voltametría, como tal, no es un objeto de la presente invención, pero se describe en detalle en el documento WO 99/13325, al cual se hace referencia en la presente memoria y, de esta manera, está incrustada en la presente solicitud, por referencia.

Además, el dispositivo 1 sensor según la invención comprende además un dispositivo 9 abrasivo que tiene una superficie 10 abrasiva. El dispositivo 9 abrasivo puede ser desplazado en un patrón predeterminado en relación con la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4. Más específicamente, en la primera realización mostrada en las Figuras 1a y 1b, el dispositivo 9 abrasivo puede ser desplazado mediante rotación en relación con la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4, es decir, puede ser girado. Además, el dispositivo 9 abrasivo está dispuesto en relación con los electrodos 3, 4, de manera que la superficie 5 extrema operativa de cada electrodo 3, 4 es contactada por la superficie 10 abrasiva durante el movimiento del dispositivo 9 abrasivo en el patrón predeterminado, es decir, durante la rotación del dispositivo 9 abrasivo, para raspar los contaminantes unidos a la misma. De esta manera, el dispositivo 9 abrasivo está dispuesto de manera que la superficie 10 abrasiva está dispuesta tan cerca a la superficie 5 extrema operativa de cada electrodo 3, 4, de manera que realiza un efecto abrasivo sobre la misma, durante la rotación del dispositivo 9 abrasivo. De esta manera, raspa, es decir, elimina los contaminantes unidos firmemente a la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4, por ejemplo, los productos de reacción. Además, raspa los contaminantes unidos débilmente y las burbujas de gas acumuladas sobre la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4. Preferentemente, el dispositivo 9 abrasivo tiene tal diseño y está dispuesto en relación con los electrodos 3, 4 de manera que se consigue un efecto abrasivo en la superficie 5 extrema operativa completa de los electrodos 3, 4.

El dispositivo 9 abrasivo puede estar dispuesto para ser desplazado, de manera continua o intermitente, en el patrón predeterminado (por ejemplo, girado de manera continua o intermitente) de manera que se consigue una abrasión (por ejemplo, una abrasión continua o intermitente) de los contaminantes unidos a la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4. Por ejemplo, el dispositivo 9 abrasivo puede estar dispuesto para ser desplazado, de manera continua (por ejemplo, girado de manera continua) al menos antes o mientras se aplica una serie de impulsos de voltaje y cuando la señal de respuesta es registrada. Por medio de la abrasión de los contaminantes unidos a la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4, se reducen las fluctuaciones de la señal de respuesta, es decir, se estabiliza la señal de respuesta. Tal como se ha indicado anteriormente, las burbujas de gas acumuladas sobre la superficie 5 extrema

operativa de los electrodos y los contaminantes unidos firmemente o libremente a la misma desestabilizan la señal de respuesta. Más específicamente, las burbujas de gas y otros contaminantes unidos implican que la señal de respuesta se reduce, por lo que no pueden realizarse mediciones relevantes. Por ejemplo, la señal de respuesta puede reducirse a un valor bajo o a un valor muy bajo. Esto se mostrará adicionalmente en los experimentos descritos más adelante.

- 5 De esta manera, cuando la unidad 1 sensor es utilizada para supervisar un proceso de digestión anaeróbica, el dispositivo 9 abrasivo puede ser desplazado, de manera continua o intermitente, en el patrón predeterminado.

El dispositivo 9 abrasivo está montado en un medio 11 de montaje, el cual, en la primera realización, es un eje de rotación. El dispositivo 9 abrasivo puede ser conectado a través del eje 11 giratorio a una unidad 12 de accionamiento para accionar la rotación del dispositivo 9 abrasivo. La unidad de accionamiento se describirá adicionalmente más adelante.

- 10 Además, en la primera realización mostrada en las Figuras 1a y 1b, los electrodos 3, 4 son electrodos anulares, que están incrustados en una estructura 13 de soporte, cilíndrica, realizada en un material eléctricamente aislante. Por ejemplo, el material eléctricamente aislante puede ser una resina epoxi. Cada electrodo 3, 4 anular respectivo tiene una superficie extrema anular, no incrustada, que constituye la superficie 5 extrema operativa. Los electrodos 3, 4 anulares tienen diámetros diferentes y están dispuestos concéntricamente. En la primera realización, el eje 11 de rotación pasa a través de la estructura 13 de soporte, cilíndrica, en un alimentador 14, hermético al gas, que está dispuesto concéntrico con los electrodos 3, 4 anulares. Sin embargo, el eje 11 de rotación puede pasar a través de la estructura 13 de soporte, cilíndrica, en un alimentador 14, hermético al gas, dispuesto en cualquier otra manera adecuada, por ejemplo, en paralelo con la extensión longitudinal de la estructura 13 de soporte, cilíndrica. El alimentador 14 para el eje 11 giratorio puede ser convertido en hermético al gas, por ejemplo, usando un cojinete o un sellado magnético o ferroflúidico. El alimentador 14 para el eje 11 giratorio debe ser hermético al gas ya que en el procedimiento de digestión anaeróbica se producen gases inflamables. El alimentador 14 para el eje 11 giratorio puede ser también hermético al líquido. Además, la estructura 13 de soporte, cilíndrica, comprende un alimentador 15 de corriente, hermético al gas y posiblemente también al agua, para cada electrodo 3, 4, para la conexión eléctrica de los electrodos 3, 4 a la unidad 6 de control por medio de los cables 7, 8 eléctricos.

- 25 El dispositivo 1 sensor según la invención puede comprender la unidad 12 de accionamiento. Como alternativa, sin embargo, el dispositivo 1 sensor no comprende la unidad 12 de accionamiento, pero puede ser conectada a la unidad 12 de accionamiento. La unidad 12 de accionamiento puede ser, por ejemplo, un motor conectado a una caja de engranajes. En la realización mostrada en la Figura 1a, la unidad 12 de accionamiento está comprendida en el dispositivo 1 sensor, de manera que el dispositivo 9 abrasivo está conectado a la unidad 12 de accionamiento, a través del eje 11 giratorio.

- 30 Opcionalmente, la sonda 2 del dispositivo 1 sensor, mostrada en las Figuras 1a y 1b, puede estar dispuesta en una carcasa de sonda, hermética al gas y al líquido, (no mostrada en las Figuras 1a y 1b). La estructura 13 de soporte, cilíndrica, con los electrodos 3, 4 es dispuesta, entonces, de una manera hermética al gas, en una abertura de la carcasa de sonda, de manera que la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4 está adaptada para ser dispuesta en contacto con un líquido. La carcasa de sonda puede estar realizada, por ejemplo, en acero inoxidable. Además, la unidad 12 de accionamiento puede ser dispuesta, a continuación, en el interior de la carcasa de sonda. Debido a que la carcasa de sonda es hermética al gas y debido a que la estructura 13 de soporte es hermética al gas y está montada a la carcasa de sonda, de manera hermética al gas, los gases inflamables producidos durante un procedimiento de digestión anaeróbica no pueden llegar a la unidad 12 de accionamiento.

- 40 La Figura 2 muestra una vista esquemática del dispositivo 1 sensor mostrado en la Figura 1a, comprendido en una carcasa 16 de sonda, hermética al gas y al líquido. La estructura 13 de soporte, cilíndrica, con los electrodos 3, 4 es dispuesta, a continuación, de una manera hermética al gas, en una abertura 17 de la carcasa 16 de sonda, de manera que la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4 está adaptada para ser dispuesta en contacto con un líquido. La unidad 12 de accionamiento está contenida en la sonda 2. Como alternativa, la unidad 12 de accionamiento puede ser adaptada para ser dispuesta en el exterior de la sonda 2 y, preferentemente, en el exterior de un reactor. Por ejemplo, la unidad 12 de accionamiento puede estar comprendida en una unidad separada (es decir, no en la sonda).

- La sonda 2 del dispositivo 1 sensor según la invención puede ser adaptada para ser montada a un reactor, para ser montada en un bucle de derivación o para ser suspendida en un líquido comprendido en el reactor. La realización del dispositivo 1 sensor mostrado en la Figura 2, en la que la unidad 12 de accionamiento está comprendida en la carcasa 16 de sonda, es particularmente adecuada para ser utilizada en caso de que la sonda 2 vaya a ser montada desde el fondo de un reactor, en un bucle de derivación o para ser suspendida en el líquido en el reactor. La realización del dispositivo 1 sensor mostrado en la Figura 2 permite que la sonda 2 sea sumergida totalmente en el residuo del reactor, permite mantener la sonda 2 pequeña y permite profundidades de inmersión variables. Una ventaja adicional de esa realización es que la sonda 2 puede ser sumergida en el líquido en el reactor al revés, es decir, con la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4 hacia arriba. Esto puede ser una protección adicional contra las burbujas de gas pegajosas, ya que las burbujas de gas intentarán moverse hacia arriba en el líquido. Además, las sondas 2 que pueden ser sumergidas totalmente son ventajosas para ser utilizadas cuando deben distribuirse varias sondas en un reactor, con el fin de estudiar

la homogeneidad de un procedimiento de digestión anaeróbica en diferentes posiciones.

Opcionalmente, el dispositivo 1 sensor según la invención puede comprender un dispositivo de montaje de sonda para el montaje de la sonda 2, hermética al gas, a un reactor o a un bucle de derivación. Por medio del dispositivo de montaje de sonda, es posible evitar que los gases inflamables producidos durante los procesos de digestión anaeróbica escapen del reactor, en los lados de la sonda 2. En la Figura 2, la sonda 2 es montada a un reactor 18 por medio de un dispositivo 19 de montaje de sonda. El dispositivo 19 de montaje de sonda puede ser, por ejemplo, una pestaña hermética al gas. Opcionalmente, la sonda 2 de la primera realización puede comprender además un electrodo de referencia (no mostrado). A continuación, el electrodo de referencia es conectado con un cable eléctrico a la unidad de control, de manera que se consigue una configuración de tres electrodos estándar.

Opcionalmente, la sonda de la primera realización puede comprender además un dispositivo de desplazamiento para desplazar el dispositivo abrasivo con una fuerza constante contra la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4. Por ejemplo, dicho un dispositivo de desplazamiento puede comprender muelles. La Figura 3 muestra la primera realización del dispositivo 1 sensor con un dispositivo de desplazamiento que comprende dos muelles 22.

El diseño de los electrodos 3, 4 y el dispositivo 9 abrasivo, mostrados en las Figuras 1a y 1b, implica que el área superficial de la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4 que no está cubierta por el dispositivo 9 abrasivo es constante en el tiempo durante el movimiento (es decir, la rotación en la primera realización) del dispositivo 9 abrasivo. De esta manera, el área superficial de la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4, que está expuesta a un líquido durante el uso de la unidad 1 sensor, permanece constante independientemente de la posición angular del dispositivo 9 abrasivo. Además, el área superficial de los electrodos 3, 4 que está expuesta al líquido permanece constante incluso cuando el material de electrodo es raspado lentamente.

Además, la primera realización del dispositivo 1 sensor, o sus variantes, puede ser variada (no mostrado) de manera que la sonda comprende más de un electrodo de trabajo. En dichas variantes, la sonda puede comprender cualquier número adecuado de electrodos de trabajo anulares. Entonces, cada electrodo de trabajo tiene una superficie extrema operativa que está adaptada para ser dispuesta en contacto con un líquido eléctricamente conductor. Además, todos los electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar están incrustados, entonces, en la estructura de soporte, cilíndrica. Sin embargo, cada electrodo anular tiene una superficie extrema anular, no incrustada, que forma la superficie extrema operativa. Todos los electrodos anulares tienen diámetros diferentes y están dispuestos de manera concéntrica. El eje de rotación pasa a través de la estructura de soporte, cilíndrica, en un alimentador, hermético al gas, que está dispuesto concéntrica con los electrodos anulares. Además, la estructura de soporte, cilíndrica, comprende un alimentador eléctrico, hermético al gas, y posiblemente hermético al líquido, para cada electrodo para la conexión eléctrica de los electrodos a la unidad de control por medio de conductores eléctricos.

En las variantes de la primera realización que comprenden más de un electrodo de trabajo, la unidad de control está conectada a los electrodos de trabajo y al electrodo auxiliar por medio de cables eléctricos, de manera que se forma un circuito cerrado cuando la superficie extrema operativa de los electrodos está en contacto con un líquido eléctricamente conductor. En dichas variantes, la unidad de control está dispuesta para aplicar una serie de impulsos de voltaje entre cada uno de los electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar. Una corriente eléctrica fluye a través del circuito cerrado como respuesta a un impulso de voltaje aplicado entre uno de los electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar. La unidad de control está dispuesta además para registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en el circuito eléctrico en respuesta a un impulso de voltaje aplicado. Por ejemplo, los electrodos de trabajo pueden estar conectados a una caja de relés, que permite que cada electrodo de trabajo sea conectado, de manera separada, en una configuración de dos electrodos.

Además, en las variantes de la primera realización que comprenden más de un electrodo de trabajo, el dispositivo abrasivo está dispuesto en relación a los electrodos de manera que la superficie extrema operativa de todos los electrodos de trabajo y del electrodo auxiliar son contactadas por la superficie abrasiva durante la rotación del dispositivo abrasivo para raspar los contaminantes en la misma. Preferentemente, el dispositivo abrasivo tiene tal diseño y está dispuesto en relación con los electrodos de manera que se consigue un efecto abrasivo en la superficie extrema operativa completa de todos los electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar.

Además, las realizaciones descritas anteriormente o sus variantes pueden ser variadas de manera que los electrodos tienen cualquier otra forma diferente a la anular. La estructura de soporte en la que están incrustados puede tener, entonces, cualquier otra forma adecuada diferente a la cilíndrica. Sin embargo, cada electrodo está incrustado, en todos estos casos, de manera que una superficie no está incrustada y forma la superficie extrema operativa.

Además, las realizaciones descritas anteriormente o sus variantes pueden ser variadas de manera que cada electrodo de trabajo es un alambre de metal (en lugar de ser un electrodo anular) incrustado en una estructura de soporte. Cada alambre de metal tiene una superficie extrema no incrustada que forma la superficie extrema operativa. La estructura de soporte tiene, entonces, forma de barra y el electrodo auxiliar es un electrodo anular que está dispuesto alrededor de la

periferia de la estructura de soporte con forma de barra. Además, los medios de montaje pasan entonces a través de la estructura de soporte, en un alimentador, hermético al gas, dispuesto paralelo a la extensión longitudinal de la estructura de soporte en forma de barra. Una variante semejante se muestra en la Figura 4.

Más específicamente, la Figura 4 muestra una segunda realización del dispositivo 1 sensor según la invención, que corresponde a la primera realización mostrada en la Figura 1, con una excepción en relación al número de electrodos de trabajo que comprende la sonda, la forma de los electrodos y la disposición del electrodo 4 auxiliar. En la segunda realización mostrada en la Figura 4, la sonda 2 comprende cuatro electrodos 3 de trabajo. Cada electrodo 3 de trabajo es un alambre metálico incrustado en la estructura 13 de soporte, en la que cada hilo 3 metálico tiene una superficie extrema no incrustada que forma la superficie 5 extrema operativa. La estructura 13 de soporte tiene forma de barra y el electrodo 4 auxiliar es un electrodo anular que está dispuesto alrededor de la periferia de la estructura 13 de soporte con forma de barra. En la segunda realización, los medios 11 de montaje, por ejemplo, el eje de rotación, pasa a través de la estructura 13 de soporte, con forma de barra, en un alimentador 14, hermético al gas, que está dispuesto paralelo a la extensión longitudinal de la estructura 13 de soporte, con forma de barra. Sin embargo, los medios 11 de montaje pueden pasar a través de la estructura 13 de soporte, con forma de barra, en cualquier manera adecuada.

En la segunda realización, la unidad 6 de control está conectada a los electrodos 3 de trabajo y al electrodo 4 auxiliar por medio de conductores eléctricos 7, 8, de manera que se forma un circuito cerrado cuando la superficie 5 extrema operativa de los electrodos 3, 4 está en contacto con un líquido eléctricamente conductor. La estructura 13 de soporte, con forma de barra, comprende un alimentador 15, eléctrico, hermético al gas, y posiblemente hermético al líquido, para cada electrodo 3 de trabajo para la conexión eléctrica de los electrodos 3 a la unidad 6 de control por medio de los cables 7 eléctricos. La unidad 6 de control está dispuesta para aplicar una serie de impulsos de voltaje entre un electrodo 3 de trabajo simultáneamente y el electrodo 4 auxiliar. Una corriente eléctrica fluye a través del circuito cerrado como respuesta a un impulso de voltaje aplicado entre uno de los electrodos 3 de trabajo y el electrodo 4 auxiliar. La unidad 6 de control está dispuesta además para registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en el circuito eléctrico en respuesta a un impulso de voltaje aplicado. Por ejemplo, los electrodos 3 de trabajo pueden estar conectados a una caja de relés (no mostrada), que permite que cada electrodo 3 de trabajo sea conectado, de manera separada, en una configuración de dos electrodos.

Además, en la segunda realización, el dispositivo 9 abrasivo está dispuesto en relación con los electrodos 3, 4 de manera que la superficie 5 extrema operativa de todos los electrodos 3 de trabajo y del electrodo 4 auxiliar es contactada por la superficie 10 abrasiva durante la rotación del dispositivo 9 abrasivo para raspar los contaminantes en la misma. Preferentemente, el dispositivo 9 abrasivo tiene tal diseño y está dispuesto en relación a los electrodos 3, 4 de manera que se consigue un efecto abrasivo en la superficie 5 extrema operativa completa de todos los electrodos 3 de trabajo y del electrodo 4 auxiliar durante la rotación del dispositivo 9 abrasivo.

La segunda realización mostrada en la Figura 4 puede ser variada, por supuesto, de manera que comprenda un número diferente de electrodos de trabajo, es decir, que puede comprender uno, dos o tres electrodos de trabajo o más de cuatro electrodos de trabajo. En todos los casos, el dispositivo abrasivo está dispuesto en relación al electrodo o a los electrodos de trabajo y el electrodo auxiliar, de manera que la superficie extrema operativa de todos los electrodos es contactada por la superficie abrasiva durante la rotación del dispositivo abrasivo. Además, la segunda realización puede ser variada según cualquier otra variación de la primera realización. Por ejemplo, puede comprender además un electrodo de referencia, puede comprender una carcasa de sonda, puede comprender medios de montaje de sonda y/o puede comprender un dispositivo de desplazamiento.

En las realizaciones descritas anteriormente y sus variantes, el dispositivo abrasivo puede ser desplazado mediante rotación en relación a la superficie extrema operativa de los electrodos. Sin embargo, el dispositivo abrasivo puede ser desplazado en cualquier otra manera, diferente de la rotación, en relación con la superficie extrema operativa de los electrodos. Entonces, los medios de montaje pueden ser cualquier otro medio de montaje diferente de un eje de rotación. Por ejemplo, el dispositivo abrasivo puede ser desplazado mediante oscilación. Además, en las realizaciones descritas anteriormente y sus variantes, el dispositivo abrasivo tiene una superficie abrasiva. Sin embargo, puede ser diseñado igualmente de manera que tenga más de una superficie abrasiva. Por ejemplo, puede ser diseñado de manera que tenga una superficie abrasiva para cada electrodo.

Sin embargo, en todos los casos, el dispositivo abrasivo tiene al menos una superficie abrasiva. El dispositivo abrasivo puede ser desplazado en un patrón predeterminado en relación con la superficie extrema operativa de los electrodos y está dispuesto en relación a los electrodos de manera que la superficie extrema operativa de cada electrodo es contactada por al menos una de las superficies abrasivas durante el movimiento del dispositivo abrasivo en el patrón predeterminado, para raspar los contaminantes unidos a la misma. El dispositivo abrasivo puede estar dispuesto para ser desplazado, de manera continua o intermitente, en el patrón predeterminado, de manera que se consigue una abrasión continua o intermitente de los contaminantes unidos a dicha superficie extrema operativa de los electrodos, de manera que se reducen las fluctuaciones de la señal de respuesta. El dispositivo abrasivo está montado sobre unos medios de montaje, por medio de los cuales dicho dispositivo abrasivo puede ser conectado a una unidad de accionamiento para

accionar el movimiento del dispositivo abrasivo.

Por ejemplo, la superficie abrasiva o las superficies abrasivas del dispositivo abrasivo de cualquiera de las realizaciones anteriores puede ser una superficie de piedra de pulido, es decir, el dispositivo abrasivo puede ser una piedra de pulido. Como alternativa, la superficie abrasiva o las superficies abrasivas pueden ser de cualquier otro material adecuado que pueda ejercer un efecto abrasivo sobre la superficie extrema operativa de los electrodos, por ejemplo, un material similar al caucho que contiene partículas abrasivas.

Preferentemente, el electrodo auxiliar del dispositivo sensor según la invención está realizado en acero inoxidable. Sin embargo, por supuesto, son concebibles también otros materiales, por ejemplo, Pt, Au. El electrodo o los electrodos de trabajo pueden estar realizados, por ejemplo, en un material seleccionado de entre el grupo que consiste en Rh, Pt, Au, Os, Ru, Ni, Ti, Re, Ir y aleaciones de los mismos, o aleaciones con otros metales.

Sin embargo, el electrodo auxiliar y el electrodo o los electrodos de trabajo están realizados, preferentemente, en materiales que tienen, esencialmente, la misma dureza, de manera que los electrodos tienen esencialmente la misma dureza. De esta manera la superficie abrasiva o las superficies abrasivas rasparán de manera esencialmente igual en la superficie extrema operativa de los diferentes electrodos.

En el caso en el que el dispositivo sensor según la invención comprende solamente un electrodo de trabajo, un ejemplo preferente es aquel en el que el electrodo de trabajo está realizado en una aleación de Pt e Ir (por ejemplo, en la proporción de 90:10) y en el que el electrodo auxiliar está realizado en acero inoxidable.

En el caso en el que el dispositivo sensor según la invención comprende dos electrodos de trabajo, un ejemplo preferente es aquel en el que un electrodo de trabajo está realizado en una aleación de Pt e Ir (por ejemplo, en la proporción de 90:10), en el que el otro electrodo de trabajo está realizado en Au y en el que el electrodo auxiliar está realizado en acero inoxidable.

En el caso en el que el dispositivo sensor según la invención comprende un electrodo de referencia, puede utilizarse Ag/AgCl (KCl 3M) como referencia.

Además, la presente invención se refiere a un sistema para supervisar un proceso de digestión anaeróbica (por ejemplo, un procedimiento de producción de biogás) en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico. El sistema según la invención comprende cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente o variantes del dispositivo sensor según la invención y

- una memoria para almacenar por lo menos algunos valores registrados de corriente eléctrica en una matriz de datos;

- un dispositivo de procesamiento para realizar un análisis de datos multivariados de los valores almacenados de corriente eléctrica, y

- opcionalmente, un dispositivo de visualización para visualizar el resultado del análisis de datos multivariados.

Durante las mediciones por medio del dispositivo 1 sensor según la invención se obtiene una cantidad de resultados de datos, es decir, la unidad de control registra una cantidad de valores de corriente eléctrica. Esta cantidad de datos pueden ser almacenados en la memoria para almacenar los valores registrados de corriente eléctrica. A continuación, los datos pueden ser analizados realizando un análisis de datos multivariados de los valores almacenados de corriente eléctrica y el dispositivo de visualización puede visualizar los resultados. Opcionalmente, el sistema según la invención puede comprender además un dispositivo de muestreo para tomar muestras de los valores de la señal de respuesta a intervalos predeterminados.

Por ejemplo, la memoria para almacenar los valores registrados, el dispositivo de procesamiento y el dispositivo de visualización pueden estar comprendidos en la misma unidad, tal como, por ejemplo, un ordenador personal (PC). Como alternativa, pueden estar comprendidos en unidades separadas. Un ejemplo de un sistema 20 según la invención, que comprende un ordenador personal 21 y la primera realización del dispositivo 1 sensor se muestra en la Figura 5. El ordenador personal 21 comprende una memoria para almacenar los valores registrados de corriente eléctrica en una matriz de datos, un dispositivo de procesamiento para realizar un análisis de datos multivariados de los valores almacenados de corriente eléctrica y un dispositivo de visualización para visualizar el resultado del análisis de datos multivariados.

Por medio del dispositivo sensor según la invención, pueden realizarse mediciones en el residuo en un digestor principal, en el residuo en una derivación del digestor principal, en la alimentación o en el residuo. Además, las mediciones pueden realizarse en línea, por medio del dispositivo sensor según la invención. Las mediciones realizadas por medio del dispositivo sensor según la invención pueden ser combinadas con el pH, el potencial redox, la alcalinidad, el rendimiento de gas, la composición del gas, las mediciones de turbidez, etc., y las mediciones de sólidos totales por medio de

cualquier dispositivo de medición adecuado. Además, la presente invención se refiere a un método para supervisar un proceso de digestión anaeróbica (por ejemplo, un procedimiento de producción de biogás) en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico. El método comprende las etapas de:

5 - aplicar una serie de impulsos de voltaje por medio de una unidad de control entre al menos un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar, en el que cada electrodo tiene una superficie extrema operativa que está dispuesta en contacto con el líquido para formar un circuito eléctrico, y

- registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en el circuito eléctrico en respuesta a una serie de impulsos de voltaje aplicados, siendo registrada la señal de respuesta por medio de la unidad de control.

10 Además, en el método según la invención, los contaminantes unidos a la superficie extrema operativa de los electrodos son raspados. La abrasión puede ser realizada, por ejemplo, antes o durante la etapa de aplicación de una serie de impulsos de voltaje y la etapa de registro de una señal de respuesta. La abrasión es realizada por medio de un dispositivo abrasivo que tiene al menos una superficie abrasiva, de manera que el dispositivo abrasivo puede ser desplazado en un patrón predeterminado en relación con la superficie extrema operativa de los electrodos y está dispuesto en relación a los electrodos de manera que la superficie extrema operativa de cada electrodo es contactada por al menos una de las superficies abrasivas durante el movimiento del dispositivo abrasivo en el patrón predeterminado, para raspar los contaminantes unidos a la misma. Por medio de la abrasión, se reducen las fluctuaciones de la señal de respuesta.

Además, el método según la invención puede comprender además las etapas de:

- almacenar al menos algunos de los valores registrados de corriente eléctrica en una memoria;

20 - realizar un análisis de datos multivariados de los valores almacenados de corriente eléctrica, por medio de un dispositivo de procesamiento, y

- opcionalmente, visualizar el resultado del análisis de datos multivariados.

25 De esta manera, en el método y el sistema según la invención, las señales de respuesta pueden ser analizadas usando un procedimiento de análisis conocido anteriormente, denominado análisis de datos multivariados. Hay muchos métodos diferentes de análisis de datos multivariados que pueden ser utilizados en la presente invención. Se propone el análisis de componentes principales (ACP) como una herramienta general para proporcionar una visión general de la cantidad relativamente grande de datos medidos, así como una herramienta para determinar la información cualitativa acerca de las muestras medidas. Se proponen el mínimo cuadrático parcial (PLS), la regresión lineal múltiple (MLR) y la regresión de componentes principales (PCR) como herramientas para la regresión lineal, para determinar la información cuantitativa acerca de las muestras medidas. Se proponen las redes neuronales artificiales (RNA) y de regresión de búsqueda proyección (PPR) como herramientas para la regresión no lineal, para determinar la información cuantitativa acerca de las muestras medidas. Todos estos algoritmos son bien conocidos y pueden encontrarse descripciones detalladas sobre los mismos en numerosos libros y artículos, accesibles al público en general. Por ejemplo, las solicitudes internacionales de patente WO 99/13325, WO 02/44460 y WO 02/052254 describen procedimientos de análisis de datos multivariados.

35 Aunque los algoritmos indicados anteriormente son muy apropiados para muchos tipos de aplicaciones de voltametría de impulsos, incluyendo mediciones en procedimientos continuos, los mismos pueden ser insuficientes para analizar los datos medidos a partir de procesos de digestión anaeróbica u otros procesos complejos que exhiben grandes variaciones en el tiempo, también bajo condiciones normales. Debido a la alimentación, normalmente intermitente, en los procesos de digestión anaeróbica, se producirán grandes variaciones en las propiedades fisiológicas y químicas de los contenidos del reactor también cuando el proceso es ejecutado bajo condiciones estables y óptimas. Durante la fase de arranque inicial de un proceso, se producirán incluso variaciones más grandes. Por lo tanto, puede ser necesario combinar los algoritmos multivariados estadísticos con, o incluso recurrir completamente a, algoritmos que son más adecuados para manipular condiciones variables mediante la construcción de modelos dinámicos de los datos medidos (en contraposición a los modelos estáticos obtenidos mediante estadística multivariada). Dichos algoritmos pertenecen al campo de la identificación de sistemas.

45 La identificación de sistemas distingue entre modelos paramétricos y no paramétricos (caja negra). El uso de modelos paramétricos asume cierto conocimiento previo sobre el sistema estudiado. Dada la complejidad de los procesos de digestión anaeróbica, los modelos no paramétricos pueden ser más adecuados. Algunos algoritmos bien conocidos para la estimación de modelos lineales no paramétricos son los modelos autorregresivos (ARX, ARMAX), modelos Box-Jenkins (BJ) y modelos de error de salida (OE). Para el modelado no lineal no paramétrico, por ejemplo, puede usarse ARX no lineal.

50 De esta manera, utilizando cualquiera de los métodos anteriores, es posible analizar las señales registradas y el resultado del análisis puede ser utilizado para supervisar un procedimiento de digestión anaeróbica. Más específicamente, analizando las señales registradas en diferentes puntos temporales, por medio de cualquiera de los métodos anteriores, y

comparando los resultados del análisis, es posible supervisar un proceso de digestión anaeróbica. En el caso en el que el resultado del análisis de las señales registradas en diferentes puntos temporales sea diferente, esto indica que el proceso ha cambiado de alguna manera, es decir, que una propiedad del proceso ha cambiado. De esta manera, las señales analizadas proporcionan información en tiempo real sobre la estabilidad del proceso. Esto se describirá más adelante en relación con los experimentos. Como alternativa, los resultados del análisis de las señales registradas pueden ser comparados con datos de referencia, para determinar el estado actual del proceso.

Por ejemplo, pueden supervisarse la estabilidad y el rendimiento de un proceso anaeróbico. De esta manera, la operación normal del proceso puede ser verificada y cualquier anomalía del proceso puede ser identificada. Los resultados pueden ser presentados a un operario de planta, el cual puede reaccionar a cualquier anomalía, por ejemplo, cambiando la estrategia de alimentación de sustrato.

Ahora, se ilustrará, en algunos experimentos, el efecto del dispositivo abrasivo incrustado en la presente invención. Además, se describirá la aplicabilidad del dispositivo sensor, el sistema y el método según la invención para supervisar un procedimiento de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico.

Una ventaja general con la presente invención es que permite el uso de una única sonda para detectar y determinar muchas propiedades físicas y químicas diferentes de los líquidos en los procesos de digestión anaeróbica. La alternativa sería el uso de múltiples sensores, uno para cada una de las propiedades de interés. Dada la complejidad de estos procesos y el gran número de propiedades (interdependientes) que afectan a los procesos, este último enfoque se vuelve demasiado complejo y caro.

En un primer experimento de procedimiento de biogás, se utilizó un dispositivo de la técnica anterior, que comprende una sonda y una unidad de control, con el fin de ensayar la aplicabilidad de un dispositivo sensor de la técnica anterior para supervisar un procedimiento de producción de biogás. El dispositivo sensor utilizado en el primer experimento correspondía al dispositivo sensor mostrado en la Figura 4, pero sin el dispositivo 9 abrasivo, los medios 11 de montaje, la unidad 12 de accionamiento, el alimentador 14 para los medios 11 de montaje y la carcasa 16 de sonda. Los cuatro electrodos 3 de trabajo estaban realizados en oro (Au), iridio (Ir), platino (Pt) y rodio (Rh), respectivamente, y el electrodo 4 auxiliar estaba realizado en acero inoxidable. La unidad de control utilizada incluía una parte generadora de impulsos dispuesta para generar impulsos de voltaje de amplitud y duración variable. La unidad de control comprendía también una parte de medición de corriente dispuesta para medir la corriente en el electrodo de trabajo, alimentándolo a un circuito de medición de corriente que es muestreado a una frecuencia específica. La parte generadora de impulsos y la parte de medición de corriente estaban, ambas, galvánicamente aisladas del sistema de potencia al cual está conectada la unidad de control, lo que significa que podrían ser operadas tanto en un sistema puesto a tierra como en un sistema no puesto a tierra. Además, se utilizó un reactor con una botella de vidrio de 5 litros como reactor y el material orgánico, en forma de residuos de mataderos, fue utilizado como sustrato. Los residuos de mataderos fueron mezclados con agua destilada, con el fin de formar una suspensión de sustrato. De esta manera, la suspensión comprendía un líquido eléctricamente conductor que comprendía material orgánico. El experimento fue realizado a 37°C. En cada caso de alimentación (una vez por día), se pusieron 150 ml de una nueva suspensión de sustrato en el reactor, mientras que se retiró una cantidad igual de residuo digerido.

La sonda fue montada en el reactor desde la parte superior, pasando los cables de señal a través de un tubo de plástico que pasa a través de un tapón de goma, y sellándolo con cinta en el exterior. A continuación, la serie de impulsos de voltaje, mostrada en la Figura 6, fue aplicada por medio de la unidad de control a los electrodos de trabajo en serie, lo que significa que se aplicó una serie completa de impulsos de voltaje al primer electrodo de trabajo antes de ser aplicada al segundo electrodo de trabajo y así, sucesivamente. Cada serie completa de impulsos de voltaje comprende cuatro secciones diferentes A, B, C y D, respectivamente, que difieren tanto en las amplitudes del voltaje como en las duraciones del impulso de voltaje (ver Figura 6). Las amplitudes de voltaje se representan correctamente en la Figura 6, mientras que las duraciones del impulso no están representadas a escala. Con referencia a la Figura 6, las duraciones de los impulsos fueron las siguientes: A: 1.000 ms, B: 25 ms; C: 1.000 ms y D: 250 ms.

En el primer experimento, la suspensión de sustrato fue alimentada una vez al día y el contenido (residuo) en el reactor fue agitado sólo durante el procedimiento de alimentación y una vez después de cada tarde, es decir, no fue agitado continuamente. La agitación se consiguió haciendo girar una barra de acero inoxidable equipada con cuatro paletas metálicas, similares a hélices, en el extremo inferior. La barra fue insertada en el reactor desde la parte superior a través de un tubo de plástico, pasando por el centro de un tapón de goma. En el exterior del reactor, el extremo superior de la barra fue montado a un motor eléctrico. La Figura 7 muestra la señal de respuesta desde el electrodo de trabajo, realizado en platino, registrada por la unidad de control a un potencial particular, como una función del tiempo. Puede observarse, claramente, que la señal cae rápidamente a un valor muy bajo, en cuanto se detiene agitación, y aumenta rápidamente en cuanto se inicia la agitación. Este efecto es debido a la acumulación de pequeñas burbujas de gas sobre la superficie del electrodo de trabajo, en ausencia de agitación. La señal de respuesta desde los otros electrodos de trabajo se comportó de la misma manera.

En un segundo experimento de procedimiento de biogás, se realizó el mismo experimento que en el primer experimento (es decir, se utilizó la misma configuración experimental que en el primer experimento), excepto por el hecho de que el contenido del reactor fue agitado continuamente. Se utilizó el mismo equipo que en el primer experimento para realizar la agitación. La Figura 8 muestra la señal de respuesta desde los electrodos de trabajo, registrada por la unidad de control a un potencial particular, como una función del tiempo. A partir de la Figura 8, es evidente que la acumulación de burbujas de gas sobre la superficie de los electrodos de trabajo y la caída de señal concomitante ya no son un problema cuando se agita continuamente. Sin embargo, varios días después de la inserción de una sonda con electrodos recién limpiados, las señales medidas se vuelven inestables. Este efecto es debido al ensuciamiento de los electrodos por los residuos del reactor y depende de la elección del material del electrodo. En comparación con el oro, el iridio y el rodio, se ha encontrado que los electrodos de platino y platino/iridio (90/10) son más estables contra el ensuciamiento.

En un tercer experimento de procedimiento de biogás, se utilizó un dispositivo sensor correspondiente al dispositivo sensor mostrado en la Figura 1. Sin embargo, el dispositivo 9 abrasivo fue diseñado de manera que se consiguió un efecto abrasivo sólo en el electrodo 3 de trabajo, es decir, el dispositivo 9 abrasivo no entró en contacto con el electrodo 4 auxiliar. El electrodo 3 de trabajo estaba realizado en platino y el electrodo 4 auxiliar estaba realizado en acero inoxidable. Se utilizó la misma unidad de control que en el primer experimento, como unidad 6 de control. Se utilizó un motor del tipo Berger Lahr-RSM, como unidad 12 de accionamiento. Se utilizó una piedra de pulido de carburo de silicio, como dispositivo abrasivo. Además, se utilizó un reactor con un barril de plástico de 227 litros, como reactor, y se utilizó material orgánico en la forma de puré de residuo de la producción de etanol fermentativo, como sustrato. El sustrato fue recogido de una planta piloto que había estado funcionando durante varios meses, eliminando, de esta manera, la necesidad de una prolongada fase inicial del procedimiento. El puré de residuo fue utilizado como sustrato sin un mezclado previo con un líquido, ya que comprende un líquido eléctricamente conductor con material orgánico. El experimento fue realizado a 37°C. En cada caso de alimentación, se colocaron 5 litros de sustrato nuevo en el reactor, mientras que se retiró una cantidad igual de residuo digerido. La alimentación de sustrato nuevo fue realizada una vez al día durante los días laborables, mientras que no se realizó ninguna alimentación el fin de semana. El contenido del reactor fue mezclado sólo durante los casos de alimentación, bombeando el líquido durante un corto período de tiempo en un bucle de derivación circular.

La sonda fue montada en el reactor desde la parte superior, usando una pestaña que fue sellada con una junta tórica Viton®. La serie de impulsos de voltaje mostrada en la Figura 6 y descrita en relación con el primer experimento, fue aplicada, a continuación, por medio de la unidad de control a los electrodos de trabajo. Durante la aplicación de la serie de impulsos de voltaje y el registro de la señal de respuesta, la piedra de pulido fue girada a 10 revoluciones por minuto. Las señales de medición fueron registradas en un intervalo de 15 segundos.

La Figura 9 muestra la señal de respuesta, medida a un potencial particular, como una función del tiempo, para el tercer experimento, durante el funcionamiento durante un período de 13 días. Es evidente, a partir de la Figura 9, que la adición de nuevo sustrato al reactor tiene un efecto significativo sobre las señales de medición. En la Figura 9, "A" indica las alimentaciones durante la semana 1 (martes - viernes), "B" indica las alimentaciones durante la semana 2 (lunes - viernes) y "C" indica el lavado manual del electrodo auxiliar. Puede observarse que no se producen inestabilidades de la señal debidas al pegado de gas o al ensuciamiento de los electrodos. Las caídas periódicas de la señal corresponden a la alimentación diaria del reactor durante los días laborables. La señal es, en gran parte, recurrente entre los casos de alimentación, y está caracterizada por una reducción particularmente rápida que es seguida por una recuperación gradual. También es interesante observar que hay un retardo de aproximadamente 2-3 horas entre el caso de alimentación real y la reducción repentina en la intensidad de la señal. Este retraso indica claramente que el cambio de la señal no puede ser explicado por el efecto de dilución de la alimentación. Por el contrario, sugiere que las mediciones capturan el cambio en la actividad metabólica de los microorganismos, cuando son expuestos al nuevo sustrato.

La disminución general de la señal, observada durante la primera semana, es debida al proceso de deriva durante la fase de arranque del reactor. La drástica disminución en la señal, observada hacia el final del período de medición, es debida al lavado manual del electrodo auxiliar. Esto ilustra, claramente, la necesidad de limpiar también, de manera continua, el electrodo auxiliar.

En la Figura 9, puede observarse una disminución gradual en el nivel de corriente con el tiempo. En parte, esto puede explicarse por el ensuciamiento del electrodo auxiliar, no limpiado. Más importante, sin embargo, es el hecho de que la planta piloto, de la cual se obtuvo el sustrato, funcionó a aproximadamente el doble de carga de alimentación. De esta manera, las mediciones capturan el ajuste gradual de la comunidad microbiana a las condiciones de carga de sustrato nuevo.

El experimento anterior ilustra cómo puede ser utilizada la invención con el fin de permitir la supervisión de un procedimiento de producción de biogás. Una manera adecuada para presentar los resultados de las mediciones al operario del procedimiento es usando algoritmos estadísticos multivariados, que reducen la dimensionalidad de los datos medidos, tal como PCA. El principio se representa en la Figura 10, que muestra un gráfico de puntuación PCA, calculado a partir de las respuestas de señal medidas en el experimento en el reactor con barril de 227 litros, indicado anteriormente.

Se generó un modelo PCA, usando las mediciones de 4 días. Las respuestas de señal medidas, registradas para cada día, fueron proyectadas, a continuación, sobre el modelo PCA generado, para formar el gráfico de puntuación mostrado a lo largo de los dos primeros componentes principales PC1 y PC2. El patrón observado es similar para cada día de fermentación: empezando con un conjunto de puntos de medición antes de la alimentación, un cambio rápido hacia la PC1 decreciente en las 2-3 horas después de la alimentación, que es seguido por un lento movimiento de los puntos de medición en la dirección de PC1 creciente de nuevo a la agrupación original, terminando en la formación de una mayor agrupación de puntos de medición, hasta el siguiente caso de alimentación. Con los días, los puntos de medición se mueven lentamente en la dirección de PC2 creciente. Además, durante el fin de semana, cuando no hay alimentación, los puntos de medición se mueven lentamente en la dirección de PC1 creciente. De esta manera, la gráfica de puntuación indica una mayor actividad metabólica de los microorganismos en la dirección de PC1 decreciente. La lenta deriva a lo largo de la dirección de PC2 creciente, no está causada por el ensuciamiento del electrodo auxiliar indicado anteriormente, ya que la limpieza manual del electrodo auxiliar, realizada al final del período de medición, causó un salto brusco solo en la dirección de PC1 creciente. Por el contrario, la deriva a lo largo de PC2 proporciona una medida de la estabilidad del procedimiento, de manera que las agrupaciones principales para cada día de fermentación, que terminan unas sobre las otras, indicarían un procedimiento estable. De esta manera, el gráfico de puntuación, actualizado en tiempo real durante el procedimiento, proporciona un medio para que el operario de la planta supervise la evolución del procedimiento y confirme la actividad y la estabilidad.

Aunque los resultados anteriores fueron obtenidos para mediciones en la fase líquida en el interior del reactor, es obvio que las mediciones según la presente invención son adecuadas también para supervisar el sustrato alimentado al procedimiento y el residuo digerido eliminado del procedimiento.

Se realizó un cuarto experimento de procedimiento de biogás, con el fin de confirmar la capacidad de las mediciones para reaccionar a diferentes condiciones de alimentación. En el cuarto experimento, se utilizaron dos reactores, con botellas de vidrio de 5 litros, (indicados como reactor A y reactor B) y se utilizó material orgánico, en forma de residuos de mataderos, como sustrato. Los residuos de matadero fueron mezclados con agua destilada, con el fin de formar una suspensión de sustrato. De esta manera, la suspensión formó un líquido eléctricamente conductor, que comprendía material orgánico. En cada caso de alimentación, se colocaron 150 ml de sustrato nuevo en el reactor, mientras se retiró una cantidad igual de residuo digerido. Los experimentos fueron realizados a 37°C, con agitación continua del contenido en los reactores. La agitación se consiguió haciendo girar una barra de acero inoxidable equipada con cuatro paletas metálicas, similares a hélices, en el extremo inferior. La barra fue insertada en el reactor desde la parte superior, a través de un tubo de plástico, pasando por el centro de un tapón de goma. En el exterior del reactor, el extremo superior de la barra fue montado a un motor eléctrico. La sonda electroquímica usada contenía cuatro electrodos de trabajo, realizados en Ir, Rh, Pt/Ir (90/10) y Pt/Ir (90/10), respectivamente, y un electrodo auxiliar realizado en acero inoxidable. El dispositivo sensor utilizado en el cuarto experimento correspondía al dispositivo sensor mostrado en la Figura 4, pero sin el dispositivo 9 abrasivo, los medios 11 de montaje, la unidad 12 de accionamiento, el alimentador 14 para los medios 11 de montaje y la carcasa 16 de sonda. Se utilizó la misma unidad de control que en el primer experimento, como unidad 6 de control. Las señales de medición fueron registradas en un intervalo de 15 segundos.

Las Figuras 11a y 11b muestran la señal de respuesta medida desde uno de los electrodos de Pt/Ir a un potencial particular, como una función del tiempo para el reactor A y el reactor B, respectivamente, durante el funcionamiento durante un período de 3 días. Los dos reactores, el reactor A y el reactor B, fueron operados bajo condiciones normales de alimentación, con una alimentación una vez al día, pero en una ocasión, el reactor B fue sometido a un esquema de alimentación forzada, de manera que se añadió ácido butírico y propiónico adicionales. Las cantidades de ácido adicional fueron seleccionadas de manera que las concentraciones de ácido en el reactor B, directamente después de la alimentación, fueran de 50 mM de ácido butírico y 25 mM de ácido propiónico, respectivamente, que, para el procedimiento estudiado, corresponde a un aumento significativo, pero no extremo, de la concentración de ácidos. Comparando las Figuras 11a y 11b, el incremento relativo de la respuesta de señal, debido a la alimentación es considerablemente mayor y más duradero cuando el reactor B es sobre-alimentado en comparación con el reactor A, con alimentación normal. Al día siguiente, se realizó una alimentación normal en ambos reactores, resultando, tal como se esperaba, en un incremento relativo similar de las respuestas de señal para los reactores A y B.

Debido a que los datos anteriores confirman que las mediciones reaccionan a diferentes cantidades de AGVs, las señales medidas pueden ser usadas para determinar modelos de regresión cuantitativa para la estimación en línea de la concentración de AGVs en la fase líquida, en varias posiciones, en las plantas de digestión anaeróbica, usando algoritmos de regresión lineal, tales como PLS o algoritmos no lineales, tales como ANN. Dadas las diferencias electroquímicas entre AGVs diferentes y debido a que los cambios de señal relativa debidos a la alimentación adicional difieren para diferentes potenciales, es concebible que puedan determinarse modelos de regresión separados para la concentración de AGVs individuales. De esta manera, la tecnología de medición, el dispositivo sensor y el sistema según la invención pueden ser utilizados también para modelar (es decir, estimar) un parámetro de procedimiento clave que es característico para el estado o el rendimiento del proceso de digestión anaeróbica.

En vista de la naturaleza de la tecnología de medición de la presente invención, es probable que la misma pueda ser usada para estimar también los parámetros de proceso clave en los procesos de digestión anaeróbica, tales como el potencial redox y la alcalinidad. En este último caso, puede ser una ventaja complementar las mediciones con datos en línea de una sonda de pH. Además, se ha demostrado que la tecnología de medición puede ser usada para estimar la demanda de oxígeno químico (DOQ) en aguas residuales. De esta manera, las mediciones pueden ser usadas para determinar la DOQ del sustrato alimentado al procedimiento, el residuo del reactor, y el residuo digerido retirado del procedimiento.

Otro parámetro interesante para una estimación en línea es el rendimiento del producto (por ejemplo, el biogás o el hidrógeno) en un momento temporal futuro. Hay cierto consenso de que el rendimiento del producto, que puede ser medido directamente, es un parámetro de control adecuado en combinación con un parámetro de alarma de alta prioridad, tal como la concentración de AGVs, alcalinidad o pH (véase, por ejemplo, Boe et al, 2007). La necesidad para el parámetro de alarma adicional está relacionada con el hecho de que el rendimiento del producto puede permanecer alto incluso cuando el procedimiento se está acercando a condiciones inestables. Debido a que se ha demostrado que las mediciones según la presente invención contienen información acerca de la estabilidad y la actividad microbiana y tanto la productividad actual como la futura están relacionadas con el estado del residuo del biorreactor y la actividad, los valores estimados para el rendimiento del producto en un momento temporal futuro pueden ser adecuados para un control del procedimiento en línea sin la necesidad de una alarma de alta prioridad adicional.

Además, por medio de la tecnología de medición, el dispositivo sensor y el sistema según la invención, las mediciones pueden ser realizadas en la fase líquida, en posiciones adecuadas en una planta de digestión anaeróbica. A continuación, las señales pueden ser utilizadas para la estimación en línea de parámetros de proceso clave y los parámetros de proceso estimados pueden ser usados para un control en línea del proceso de digestión anaeróbica. El éxito, hasta ahora limitado, del uso de la concentración de AGVs (individual) o la alcalinidad para controlar dichos procesos es debido, en parte, a la gran complejidad y a la velocidad limitada de los procedimientos de medición precisos para estos parámetros y a la poca precisión de los procedimientos de medición rápidos y sencillos. Sin embargo, las mediciones de VFA y la alcalinidad según la presente invención son muy prometedoras para un control en línea del proceso de digestión anaeróbica, ya que son bastante simples pero aún así, son capaces de una precisión relativamente alta.

Las estrategias de control de alimentación en línea pueden beneficiarse también de las mediciones en línea de la calidad de la alimentación, por ejemplo, materia orgánica seca y potencial bioquímico de metano, y de las propiedades de los residuos digeridos, por ejemplo, materia orgánica seca restante. Esta es otra área en la que las mediciones según la presente invención son prometedoras. Aunque estas mediciones proporcionan, principalmente, información acerca de los constituyentes disueltos, la información complementaria puede ser obtenida de mediciones paralelas de, por ejemplo, la turbidez o los sólidos suspendidos totales.

En ciertos casos, puede ser beneficioso controlar los procesos de digestión anaeróbica usando las señales de medición no tratadas como entrada a algoritmos estadísticos multivariados de control de procedimientos, en lugar de usar los parámetros clave estimados. Esto puede ser realizado con el fin de mejorar la estabilidad y/o la eficiencia de los procesos de digestión anaeróbica, por ejemplo, controlando el tiempo de retención hidráulico o la adición de materiales orgánicos específicos que se sabe que ejercen una influencia directa sobre los parámetros específicos de procedimiento durante la fermentación. También en estos casos, puede ser ventajoso complementar los datos de voltametría de impulsos medidos con datos paralelos de otras mediciones, tales como pH, turbidez o sólidos totales.

De esta manera, aunque se han mostrado, descrito y señalado características fundamentales novedosas de la invención, tal como se aplican a realizaciones preferentes de la misma, se comprenderá que las personas con conocimientos en la materia pueden realizar diversas omisiones, sustituciones y cambios en la forma y los detalles de los dispositivos, las etapas del método y los productos ilustrados. Por ejemplo, se pretende, de manera expresa, que todas las combinaciones de esos elementos y/o las etapas del método que realizan sustancialmente la misma función, en sustancialmente la misma manera, para conseguir los mismos resultados, están incluidos en el alcance de la invención. Además, debe reconocerse que las estructuras y/o los elementos y/o las etapas del método mostrados y/o descritos en conexión con cualquier realización o forma divulgada de la invención, pueden ser incorporados en cualquier otra realización o forma revelada o descrita o sugerida, como una cuestión general de elección de diseño. Por lo tanto, la intención es que la invención esté limitada sólo por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Lista de referencias

Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I., 1995. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Applied Microbiology Biotechnology* 43 (3), 559-565.

Almeida, C.M.N.V., Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C., 2001. Automatic flow titrator based on a multicommutated unsegmented flow system for alkalinity monitoring in wastewaters. *Analytica Chimica Acta* 438 (1-2), 291-298.

- Ballesteros, E., Gallego, M., Valcarcel, M., 1993. Automatic method for on-line preparation of fatty acid methyl esters from olive oil and other types of oil prior to their GC determination. *Analytica Chimica Acta* 282, 581-588.
- Boe, K., Styer J.P., Angelidaki, I., 2007. Monitoring and control of the biogas process based on propionate concentration using online VFA measurement. 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, Presented in Session PP9A - Instrumentation and control, Australia.
- Börjesson, P., Berglund, M., 2007. Environmental systems analysis of biogas systems-Part II: The environmental impact of replacing various reference systems. *Biomass and Bioenergy* 31, 326-344.
- Diamantis, V., Melidis, P., Aivasidis, A., 2006. Continuous determination of volatile products in anaerobic fermenters by on-line capillary gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 573-574, 189-194.
- Feitkenhauer, H., von Sachs, J., Meyer, U., 2002. On-line titration of volatile fatty acids for the process control of anaerobic digestion plants. *Water Research* 36, 212-218.
- Gruz, P.W.E., 1967. Volatile fatty acid determination by automatic analysis. *Water Research* 1, 319.
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B., 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science Technology* 15, 127-67.
- Hawkes, E.R., Guwy, A.J., Rozzi, A.G., Hawkes, D.L., 1993. A new instrument for on-line measurement of bicarbonate alkalinity. *Water Research* 27 (1), 167-170.
- Jantsch, T.G., Mattiasson, B., 2004. An automated spectrophotometric system for monitoring buffer capacity in anaerobic digestion processes. *Water Research* 38, 3645-3650.
- Kujawski, O., Wiese, J., König, R., Häck, M., 2007. Instrumentation, Control and Automation for Agricultural and Co-Digestion Biogas Plants - Yesterday, Today and Tomorrow. 11 th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, Presented in Session PP9A - Instrumentation and control, Australia.
- Liu, Y.C., Wang, F.S., Lee, W.C., 2001. On-line monitoring and controlling system for fermentation processes. *Biochemical Engineering Journal* 7, 17-25.
- Pind, P.F., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 2003. Dynamics of the anaerobic process: effects of volatile fatty acids. *Biotechnology & Bioengineering* 82(7), 791-801.
- Powell, G.E., Archer, D.B., 1989. On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters. *Biotechnology & Bioengineering* 33, 570-577.
- Rozzi, A., DiPinto, A.C., 1994. Start-up and operation of anaerobic digesters with automatic bicarbonate control. *Bioresearch Technology* 48, 215-219.
- Schink, B., 1988. Principles and limits of anaerobic degradation: environmental and technological aspects. In: Zehnder, A.J.B., editor. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: Wiley, 771-846.
- Winqvist, F., Krantz-Rulcker, C., Wide, P., Lundstrom, I., 1998. Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry. *Measurement Science and Technology* 9, 1937-1946.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo sensor (1) para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, comprendiendo dicho dispositivo sensor (1):

- una sonda (2) que comprende al menos un electrodo (3) de trabajo y un electrodo (4) auxiliar, y

5 - una unidad (6) de control;

estando dispuesta dicha unidad (6) de control para aplicar una serie de impulsos de voltaje entre dicho al menos un electrodo (3) de trabajo y dicho electrodo (4) auxiliar, teniendo cada uno de dichos electrodos (3, 4) una superficie (5) extrema operativa que está adaptada para ser dispuesta en contacto con dicho líquido para formar un circuito eléctrico, y estando dispuesta además dicha unidad (6) de control para registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en dicho circuito eléctrico en respuesta a un impulso de voltaje aplicado,

caracterizado porque

dicho dispositivo sensor (1) comprende además un dispositivo (9) abrasivo que tiene al menos una superficie (10) abrasiva, pudiendo ser desplazado dicho dispositivo (9) abrasivo en un patrón predeterminado en relación a dicha superficie (5) extrema operativa de dichos electrodos (3, 4) y estando dispuesto en relación a dichos electrodos (3, 4) de manera que dicha superficie (5) extrema operativa de cada electrodo (3, 4) es contactada por al menos una de dichas superficies (10) abrasivas durante el movimiento de dicho dispositivo (9) abrasivo en dicho patrón predeterminado, con el fin de raspar los contaminantes unidos a la misma, y dicho dispositivo (9) abrasivo está montado sobre unos medios (11) de montaje a través de los cuales dicho dispositivo (9) abrasivo puede ser conectado a una unidad (12) de accionamiento, para accionar el movimiento de dicho dispositivo (9) abrasivo.

2. El dispositivo sensor (1) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho dispositivo (9) abrasivo está dispuesto para ser desplazado, de manera continua o intermitente, en dicho patrón predeterminado de manera que se consigue la abrasión de los contaminantes unidos a dicha superficie (5) extrema operativa de dichos electrodos (3, 4).

3. El dispositivo sensor (1) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** dichos electrodos (3, 4) son electrodos anulares que están incrustados en una estructura (13) de soporte, cilíndrica, de un material eléctricamente aislante, teniendo cada electrodo anular (3, 4) una superficie extrema anular no incrustada que forma dicha superficie (5) extrema operativa, teniendo dichos electrodos (3, 4) anulares diámetros diferentes y estando dispuestos de manera concéntrica, y

porque dichos medios (11) de montaje pasan a través de dicha estructura (13) de soporte, cilíndrica, en un alimentador (14), hermético al gas, para la conexión de dicho dispositivo (9) abrasivo a dicha unidad (12) de accionamiento, estando dispuesto dicho alimentador (14) paralelo a la extensión longitudinal de dicha estructura (13) de soporte, cilíndrica.

4. El dispositivo sensor (1) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** cada electrodo (3) de trabajo es un alambre de metal incrustado en una estructura (13) de soporte, con forma de barra, teniendo cada alambre de metal una superficie extrema no incrustada que forma dicha superficie (5) extrema operativa, y

porque dicho electrodo (4) auxiliar es un electrodo anular que está dispuesto alrededor de la periferia de dicha barra (13) de soporte, con forma de estructura, y

porque dichos medios (11) de montaje pasan a través de dicha estructura (13) de soporte, con forma de barra, en un alimentador (14), hermético al gas, para la conexión de dicho dispositivo (9) abrasivo a dicha unidad (12) de accionamiento, estando dispuesto dicho alimentador (14), hermético al gas, paralelo a la extensión longitudinal de dicha estructura (13) de soporte, con forma de barra.

5. El dispositivo sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** dichos medios (11) de montaje son un eje de rotación, en el que dicho dispositivo (9) abrasivo puede ser desplazado por medio de una rotación en relación con dicha superficie (5) extrema operativa de dichos electrodos (3, 4) y está dispuesto en relación a dichos electrodos (3, 4) de manera que dicha superficie (5) extrema operativa de cada electrodo (3, 4) es contactada por al menos una de entre dichas al menos una superficie (10) abrasiva durante la rotación de dicho dispositivo (9) abrasivo, para raspar los contaminantes unidos a la misma.

6. El dispositivo sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** cada superficie (10) abrasiva es una superficie de una piedra de pulido.

7. El dispositivo sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dichos electrodos (3, 4) tienen esencialmente la misma dureza.

5 8. El dispositivo sensor (1) según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho dispositivo sensor (1) comprende sólo un electrodo (3) de trabajo, en el que dicho electrodo (3) de trabajo está realizado en una aleación de platino e iridio y dicho electrodo (3) auxiliar está realizado en acero inoxidable.

9. El dispositivo sensor (1) según la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho dispositivo sensor (1) comprende dos electrodos (3) de trabajo, de manera que un electrodo (3) de trabajo está realizado en una aleación de platino e iridio, un electrodo (3) de trabajo está realizado en oro y dicho electrodo (4) auxiliar está realizado en acero inoxidable.

10 10. El dispositivo sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicho dispositivo sensor (1) comprende además dicha unidad (12) de accionamiento, en el que dicha unidad (12) de accionamiento está adaptada para ser dispuesta en el exterior de dicha sonda (2).

15 11. El dispositivo sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado porque** dicho dispositivo sensor (1) comprende además dicha unidad (12) de accionamiento, en el que dicha sonda (2) comprende una carcasa (16) de sonda, hermética al gas, en el que dicha estructura (13) de soporte con dichos electrodos (3, 4) está dispuesta, de manera hermética al gas, en una abertura (17) de dicha carcasa (16) de sonda, de manera que dicha superficie (5) extrema operativa de dichos electrodos (3, 4) está adaptada para ser dispuesta en contacto con dicho líquido y dicha unidad (12) de accionamiento está dispuesta en el interior de dicha carcasa (16) de sonda.

20 12. Un sistema (20) para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, **caracterizado porque** dicho sistema comprende:

- un dispositivo sensor (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11;
- una memoria para almacenar al menos algunos valores registrados de corriente eléctrica en una matriz de datos;
- un dispositivo de procesamiento para realizar un análisis de datos multivariados de dichos valores registrados de corriente eléctrica, y
- 25 - opcionalmente, un dispositivo de visualización para visualizar el resultado de dicho análisis de datos multivariados.

13. Un método para supervisar un proceso de digestión anaeróbica en un líquido eléctricamente conductor que comprende material orgánico, comprendiendo dicho método las etapas de:

30 -aplicar una serie de impulsos de voltaje por medio de una unidad (6) de control entre al menos un electrodo (3) de trabajo y un electrodo (4) auxiliar, teniendo cada electrodo (3, 4) una superficie (5) extrema operativa que está dispuesta en contacto con dicho líquido, para formar un circuito eléctrico, y

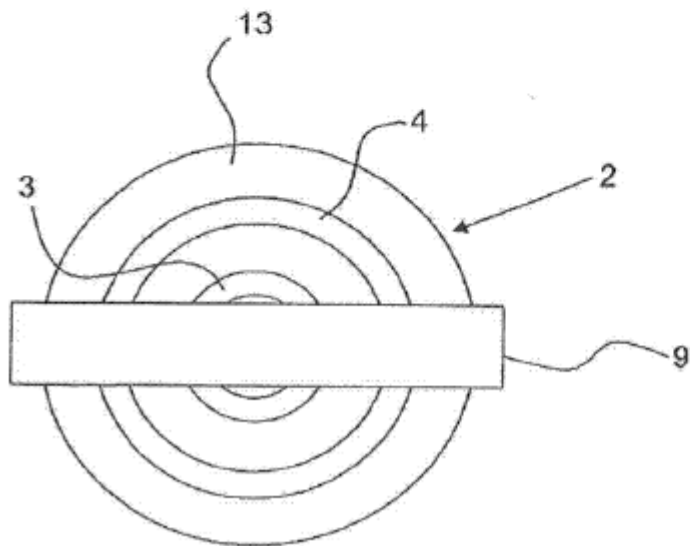
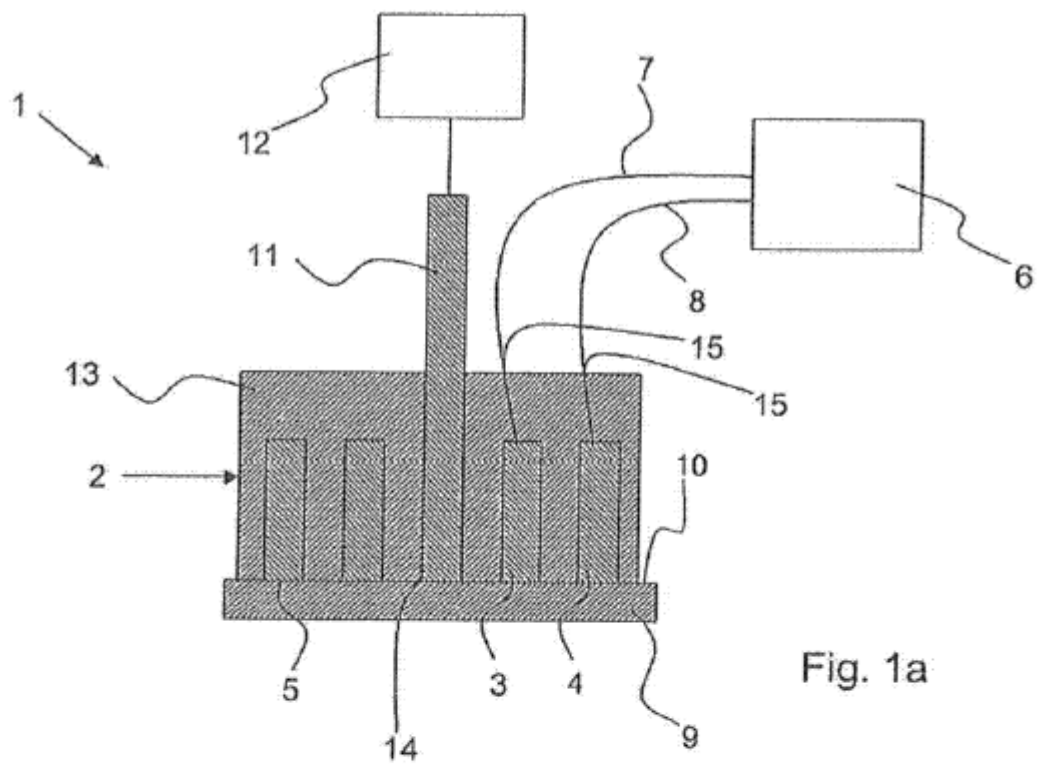
- registrar una señal de respuesta correspondiente a una corriente eléctrica generada en dicho circuito eléctrico en respuesta a una serie de impulsos de voltaje aplicados, siendo registrada dicha señal de respuesta por medio de dicha unidad (6) de control;

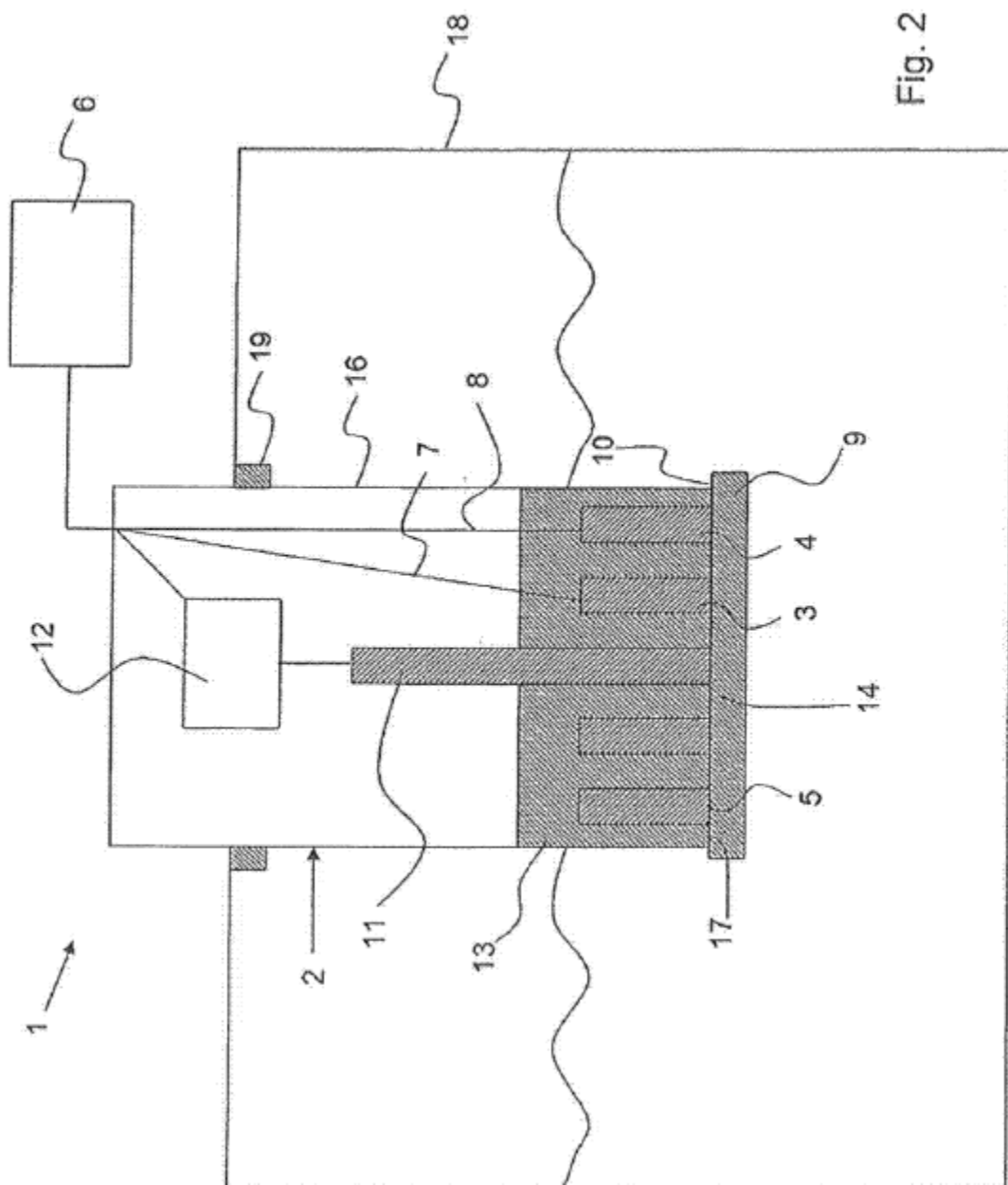
caracterizado porque

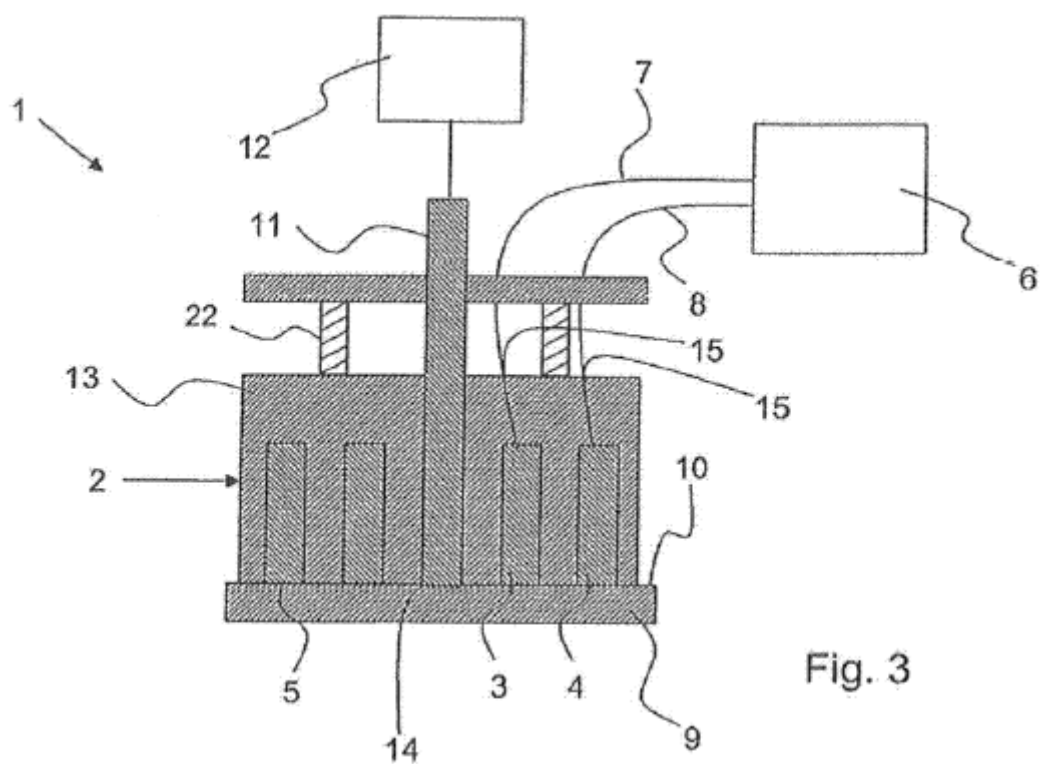
35 los contaminantes unidos a dicha superficie (5) extrema operativa de dichos electrodos (3, 4) son raspados, siendo realizada dicha abrasión por medio de un dispositivo (9) abrasivo que tiene al menos una superficie (10) abrasiva, en el que dicho dispositivo (9) abrasivo puede ser desplazado en un patrón predeterminado en relación a dicha superficie (5) extrema operativa de dichos electrodos (3, 4) y está dispuesto en relación a dichos electrodos (3, 4) de manera que dicha superficie (5) extrema operativa de cada electrodo (3, 4) es contactada por al menos una de dichas superficies (10) abrasivas durante el movimiento de dicho dispositivo (9) abrasivo en dicho patrón predeterminado, con el fin de raspar los contaminantes unidos a la misma.

40 14. El método según la reivindicación 13, **caracterizado porque** dicho método comprende además las etapas de:

- almacenar al menos algunos valores registrados de corriente eléctrica en una memoria, y
- 45 - realizar un análisis de datos multivariados de dichos valores almacenados de corriente eléctrica por medio de un dispositivo de procesamiento.







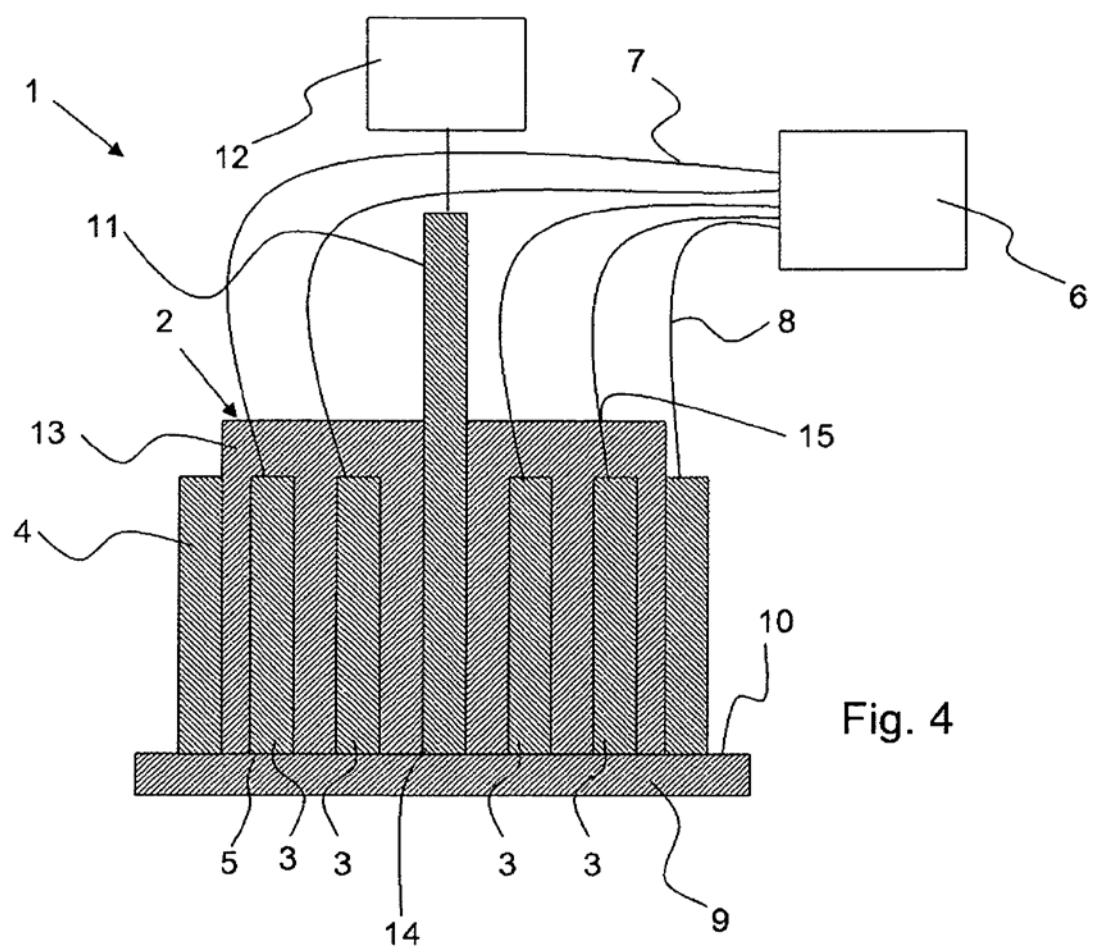
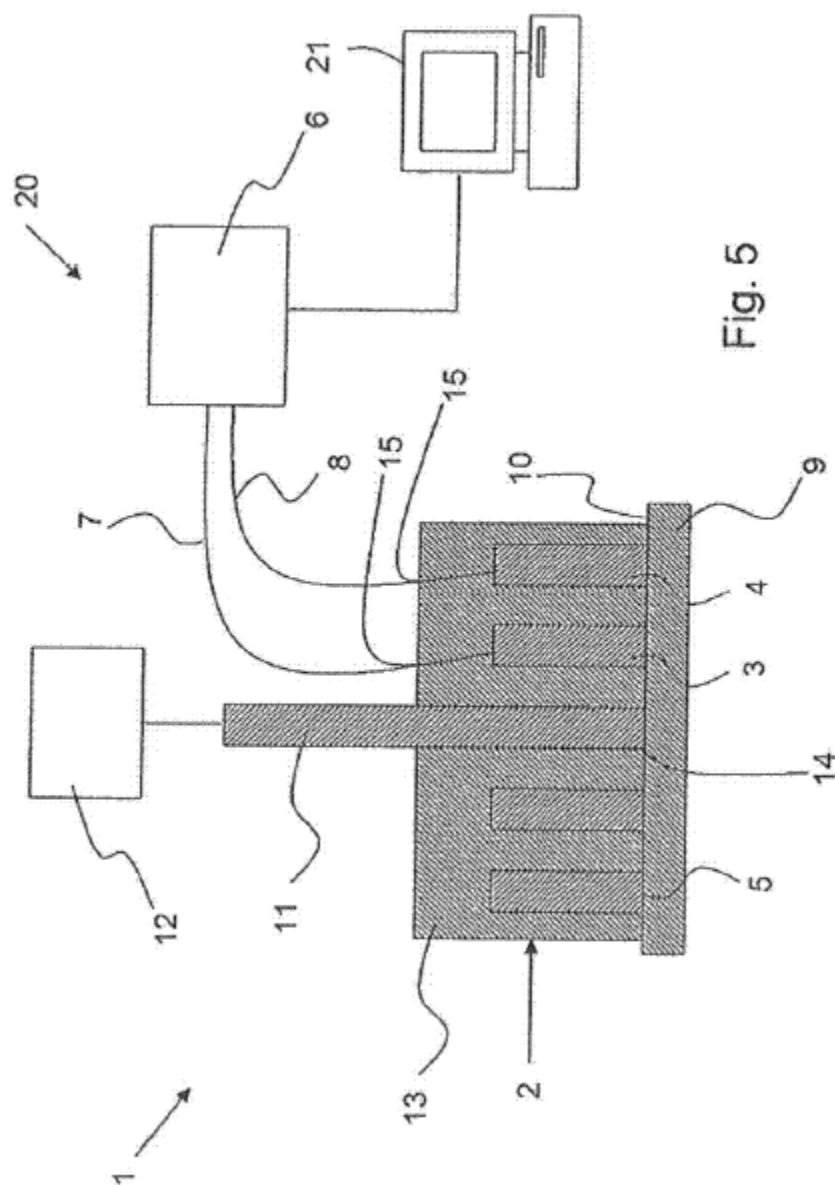


Fig. 4



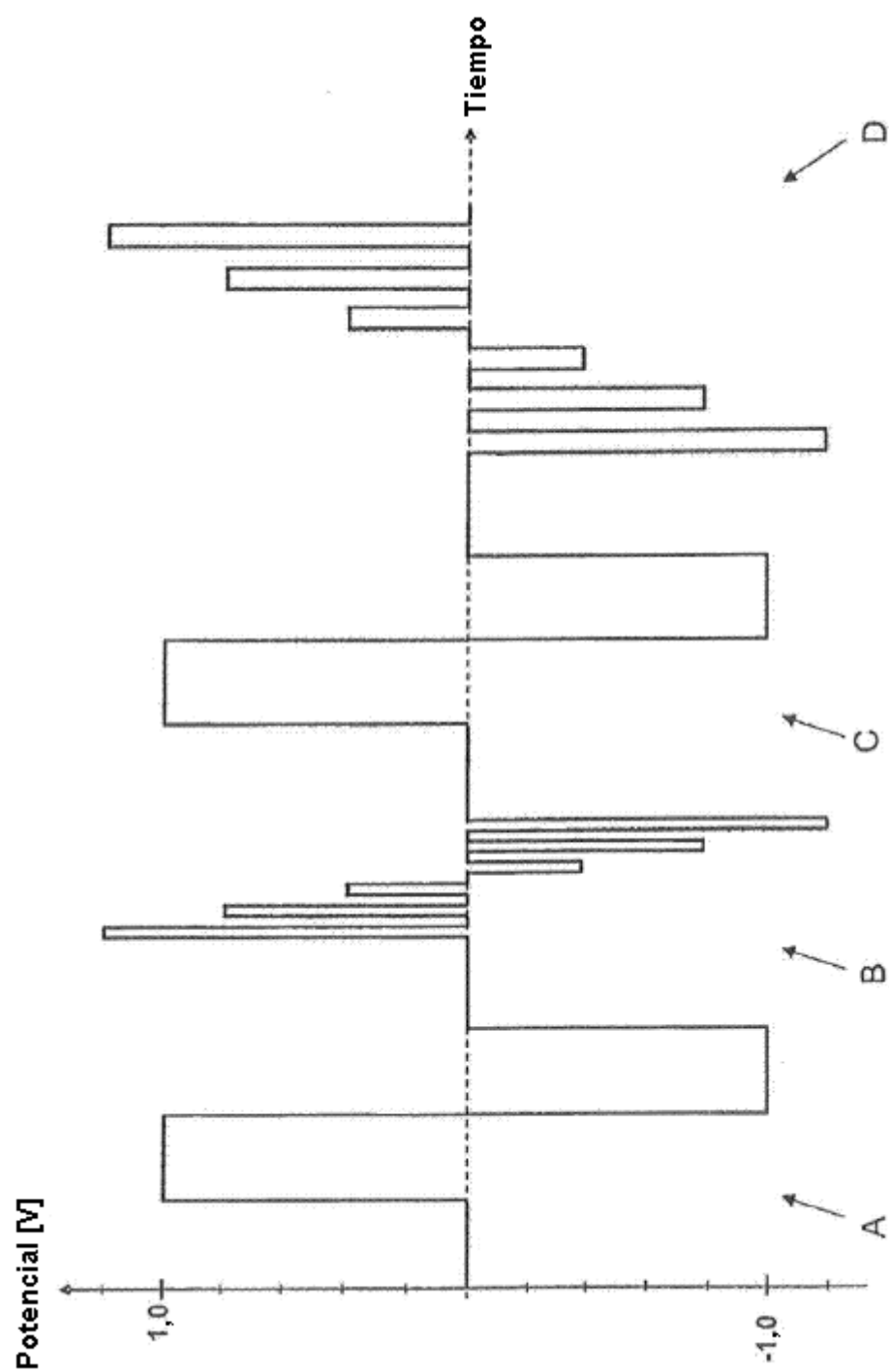
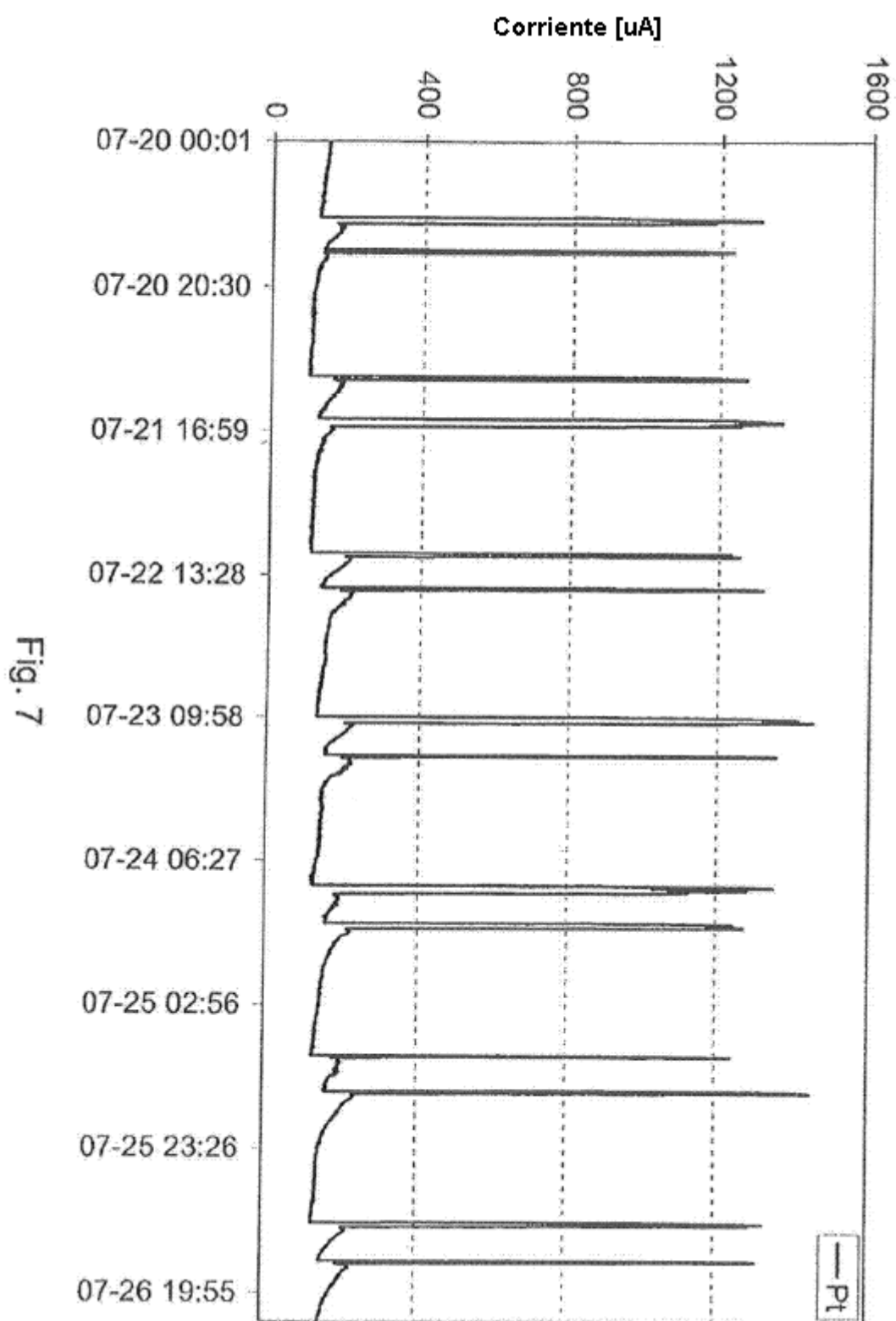
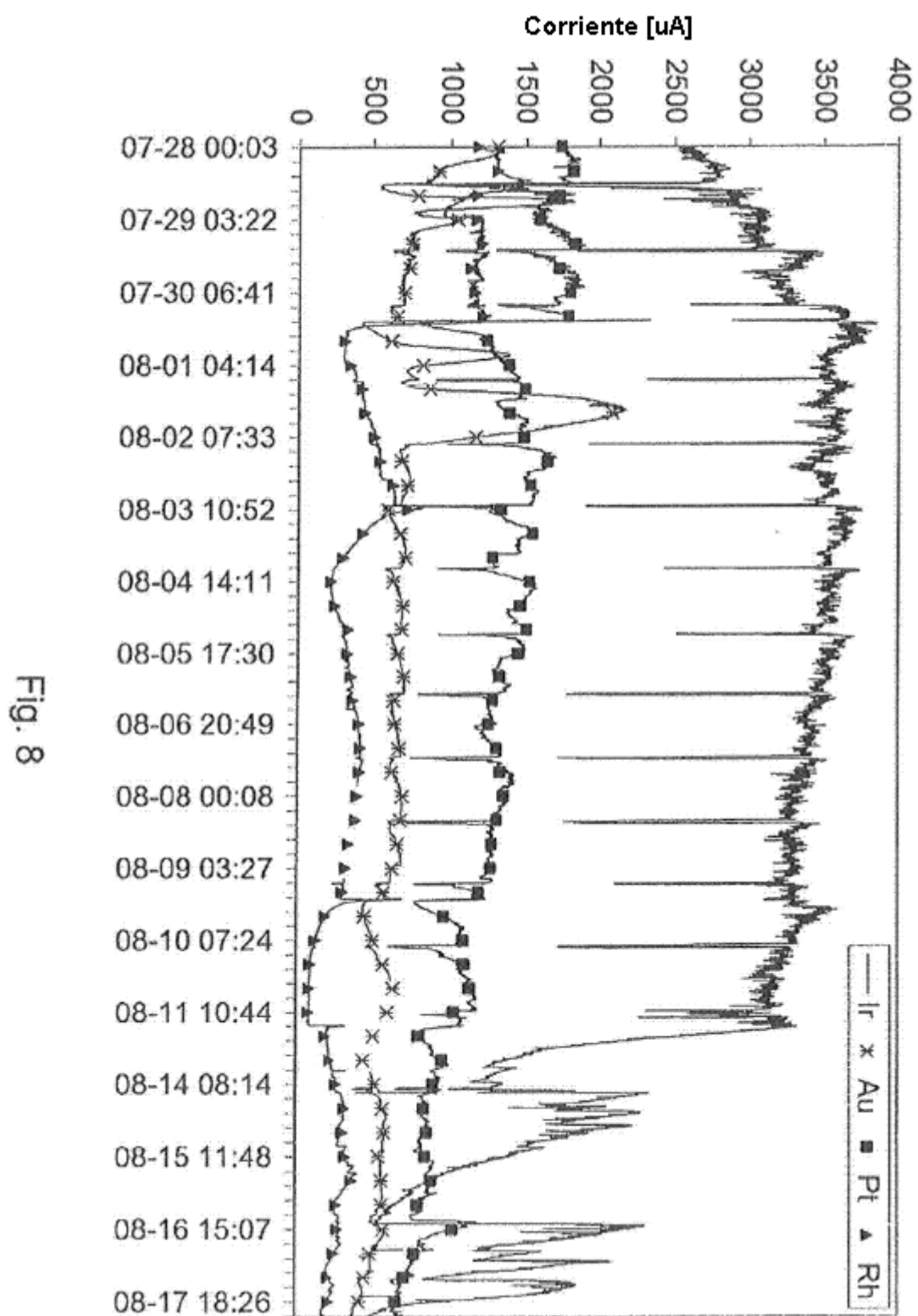
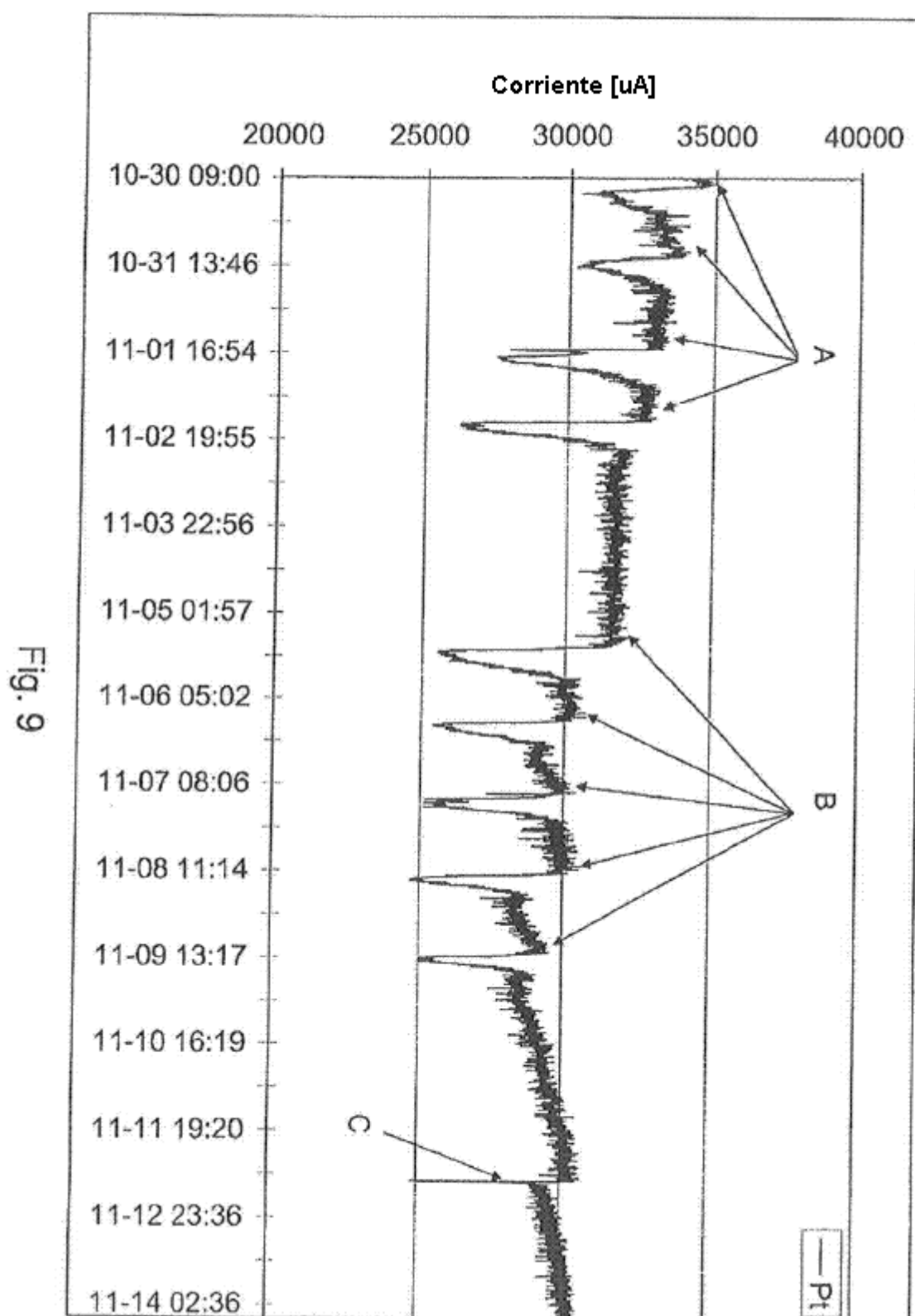


Fig. 6







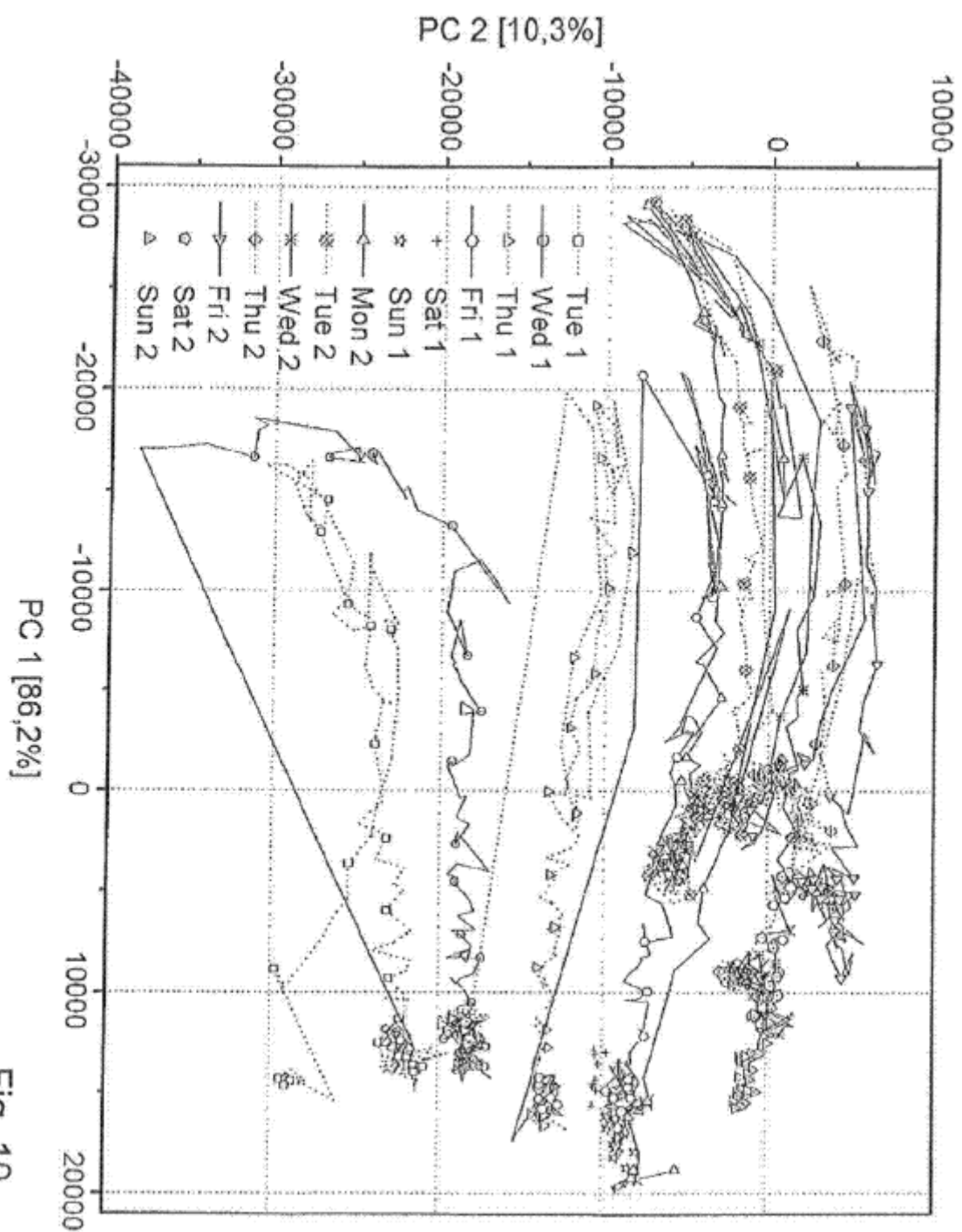


Fig. 10

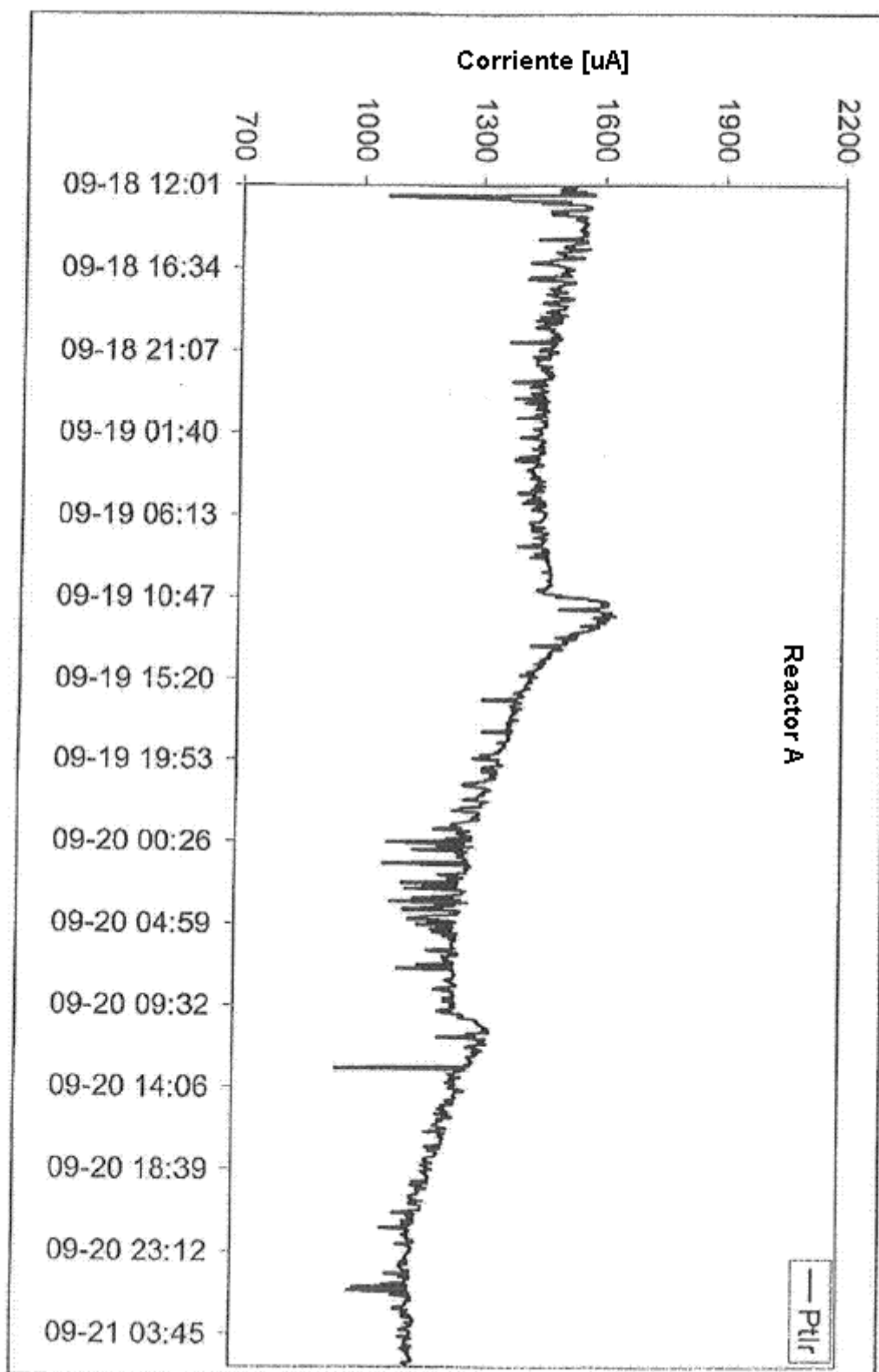


Fig. 11a

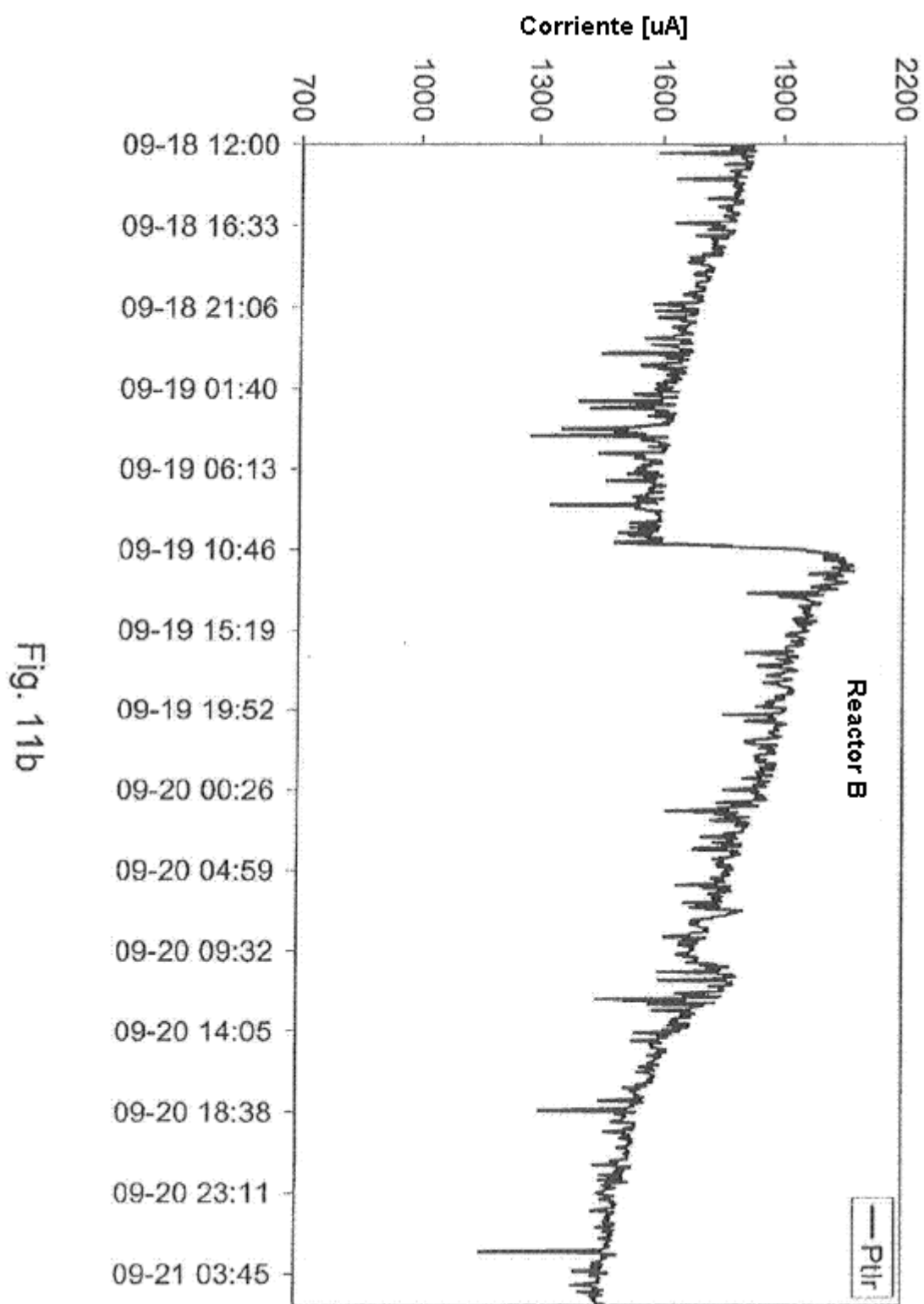


Fig. 11b