

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 984**

51 Int. Cl.:

C02F 11/04 (2006.01)

G01N 21/3563 (2014.01)

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 21/359 (2014.01)

C12M 1/107 (2006.01)

C12M 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2017** E 17155588 (1)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019** EP 3205629

54 Título: **Procedimiento de estimación de la biodegradación de un sustrato en un metanizador**

30 Prioridad:

10.02.2016 FR 1651050

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.07.2019

73 Titular/es:

**BIOENTECH (50.0%)
74 avenue Paul Sabatier
11100 Narbonne, FR y
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
AGRONOMIQUE (INRA) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHARNIER, CYRILLE;
LATRILLE, ERIC;
JIMENEZ, JULIE;
MIROUX, JÉRÉMIE;
STEYER, JEAN-PHILIPPE;
TORRIJOS, MICHEL;
SOUSBIE, PHILIPPE y
LEMOINE, MARGAUX**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 718 984 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de estimación de la biodegradación de un sustrato en un metanizador.

5 La presente invención se refiere a la estimación de las prestaciones de la biodegradación de un sustrato por
 digestión anaeróbica en un metanizador, siendo esta estimación realizada en particular con un modelo de
 predicción de las características del sustrato, con el fin de que el operario pueda disponer de informaciones
 sobre lo que se producirá en el metanizador previamente a la incorporación del sustrato. Las informaciones así
 10 recogidas antes de la realización de la biodegradación del sustrato en el metanizador se establecen en función
 de las características del sustrato.

15 La digestión anaeróbica presenta un gran interés medioambiental debido a su eficacia en el aprovechamiento
 energético de diferentes tipos de sustratos que comprenden esencialmente unos desechos de naturaleza muy
 variada. Está destinada así, en el futuro, a tener un papel principal en la producción de energías renovables.

En efecto, durante la digestión anaeróbica en un metanizador, una parte de la materia orgánica del sustrato se
 convierte en un biogás rico en energía que comprende esencialmente metano (en lo sucesivo abreviado "CH₄") y
 dióxido de carbono (en lo sucesivo abreviado "CO₂").

20 Como el metano es el gas producido mayoritariamente durante la digestión anaeróbica, en la presente
 descripción de la invención, los términos "metanizador" y "digestor" se emplean de manera perfectamente
 equivalente.

25 El sustrato biodegradado durante la digestión anaeróbica puede ser de naturaleza muy variada. Se trata, por
 ejemplo:

- de las aguas usadas industriales, así como de las aguas usadas urbanas que contienen unas partículas,
 en particular unas partículas sólidas, que contienen un sustrato a biodegradar;
- 30 - de los lodos de estación de depuración que contienen también unas partículas, en particular unas
 partículas sólidas, que contienen un sustrato a biodegradar;
- de las microalgas;
- 35 - de los desechos municipales sólidos que se descomponen en diferentes categorías:
 - o las materias putrescibles tales como los desechos alimentarios y las hierbas;
 - o los papeles, los cartones;
- 40 - de los desechos industriales, en particular las materias grasas, las grasas y los aceites conocidos bajo el
 acrónimo de "FOG" por la abreviatura anglofona de "Fats, Oils, Greases";
- de los desechos de la agricultura tales como, por ejemplo, el ensilado, el estiércol, los residuos de
 45 cereales y el lactosuero.

La digestión anaeróbica consiste en una multitud de reacciones que son, la mayor parte, de naturaleza
 bioquímica.

Las etapas principales de la digestión anaeróbica son las siguientes:

- 50 - la 1ª etapa consiste en una degradación de la materia orgánica particulada en glúcidos, lípidos y
 proteínas;
- la 2ª etapa consiste en una hidrólisis enzimática de estos compuestos en glúcidos de cadenas más cortas,
 55 ácidos grasos de largas cadenas y aminoácidos. Las enzimas hidrolíticas son segregadas por unos
 microorganismos presentes en el líquido del sustrato o anclados en las partículas que comprende el
 sustrato;
- la 3ª etapa consiste en una acidogénesis realizada por los microorganismos presentes en el digestor que
 60 convierten los compuestos solubles obtenidos al final de la hidrólisis en unos alcoholes y/o unos ácidos
 orgánicos tales como el acetato, el propionato, el butirato, el valerato;
- la 4ª etapa consiste en una acetogénesis realizada gracias a los microorganismos presentes en el
 65 digestor que transforman los compuestos obtenidos al final de la acidogénesis en acetatos, dióxido de
 carbono y dihidrógeno;

- la 5ª etapa consiste en una metanogénesis realizada gracias a los microorganismos presentes en el digestor que convierten los compuestos obtenidos al final de la acetogénesis (acetato, dióxido de carbono y dihidrógeno) en metano.

5 La composición del biogás obtenido al final de la digestión anaeróbica en un metanizador depende de diferentes factores que son, en particular:

- el estado de oxidación del carbono en el sustrato;

10 - el tiempo de estancia en el digestor;

- los parámetros de ajustes del digestor. Por ejemplo, un digestor continuo favorece un bajo contenido en dióxido de carbono debido a que el líquido en el metanizador se cargará con dióxido de carbono disuelto. Además, la temperatura del digestor puede influir en las cinéticas y la solubilidad de los gases producidos durante la digestión anaeróbica;

15 - la cantidad de hidrógeno disuelto: fuertes concentraciones en hidrógeno disuelto inhibirán las etapas de acidogénesis mientras que el hidrógeno será un compuesto necesario para la metanogénesis.

20 Por ello, con vistas a mejorar sus prestaciones, la digestión anaeróbica es objeto de intensas investigaciones sobre diferentes aspectos que son en particular:

- las características del digestor;
- la caracterización de los sustratos;
- 25 - el pretratamiento del sustrato para mejorar la biodegradabilidad del sustrato y el rendimiento de biogás;
- los microorganismos del digestor.

30 En paralelo a esto, se han llevado a cabo también unas investigaciones para comprender de manera más precisa los diferentes procesos de la digestión anaeróbica que se producen en un digestor y que son mucho más complejos que las etapas principales detalladas anteriormente, con vistas a optimizar la digestión anaeróbica, a saber, a aumentar el rendimiento de biogás producido. Esta mejor comprensión de la digestión anaeróbica ha consistido en el desarrollo de modelos matemáticos de digestión anaeróbica que permiten simular cualquier procedimiento de digestión anaeróbica, dicho de otra manera, predecir lo que se producirá dentro del digestor, con el fin de optimizar sus prestaciones.

35 Entre estos modelos matemáticos de digestión anaeróbica, existe el modelo "ADM1" (a saber, el acrónimo anglófono por "Anaerobic Digestion Model nº 1") que describe las reacciones que se producen durante la digestión anaeróbica y suponiendo que la mezcla dentro del metanizador es perfecta. El modelo ADM1 ha constituido en particular objeto de esta publicación de 2002: Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H. and Vavilin, V. (IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes) (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). IWA Publishing, Londres.

40 El modelo ADM1 tiene en cuenta tanto unos procesos bioquímicos como fisicoquímicos que intervienen durante la digestión anaeróbica.

45 El modelo matemático ADM1 tiene varias variantes de modelos que constituyen todavía objeto de investigaciones con vistas a perfeccionar este modelo en cuanto a la precisión de la estimación de las características de la digestión anaeróbica que puede proporcionar.

50 La publicación de Galí, A. *et al.*, "Modified version of ADM1 model for agro-waste application", Bioresour. Technol. 100 (2009), doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.052, describe un modelo ADM1 modificado para simular la digestión anaeróbica cuyos sustratos son unos desechos de la industria agroalimentaria. Las características del sustrato y las características de desintegración han sido determinadas a partir de análisis del sustrato. Las constantes de desintegración se obtienen a partir de la cantidad acumulada de producción del metano. Después de haber determinado las características del sustrato y las constantes de desintegración, se ha establecido un modelo ADM1 que ha sido validado a continuación con diferentes condiciones de funcionamiento del digestor.

55 Así, uno de los grandes retos de la digestión anaeróbica consiste en la predicción de las prestaciones del procedimiento de digestión anaeróbica antes de la adición del sustrato en el digestor con la ayuda de modelos matemáticos tales como, por ejemplo, el modelo ADM1, y preferentemente en un lapso de tiempo lo más corto posible y en adecuación con las características de utilización de los digestores.

60 Además, para los sustratos sólidos, las etapas que limitan la digestión anaeróbica son la degradación y la hidrólisis. Estas dos etapas son experimentalmente difíciles de separar. La separación de estas etapas de degradación y de hidrólisis se utiliza lo más frecuentemente con fines de modelización. Estas etapas son específicas del sustrato y necesitan por lo tanto para cada nuevo sustrato modificar los parámetros de

65

caracterización del sustrato que son utilizados en un modelo matemático de digestión anaeróbica si se quiere obtener la predicción más precisa posible del funcionamiento del metanizador, dicho de otra manera, la estimación más precisa de las características de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en dicho metanizador.

5

Estas características de un sustrato sobre la base de las cuales se utilizan los modelos matemáticos de digestión anaeróbica tales como el modelo ADM1 con el fin de describir con la mayor precisión posible el procedimiento de digestión anaeróbica pueden ser:

10

1) el contenido en lípidos;

2) el contenido en azúcares;

15

3) el contenido en proteínas;

4) la demanda química en oxígeno, en lo sucesivo abreviada con el acrónimo "DCO";

5) la fracción de materia orgánica degradable;

20

6) el potencial bioquímico de metano, en lo sucesivo abreviado "BMP", a saber el acrónimo anglófono de "Biochemical Methane Potential";

7) la cinética de degradación de la materia orgánica del sustrato, en lo sucesivo abreviada "la cinética de degradación del sustrato";

25

8) la accesibilidad del sustrato;

9) la biodegradabilidad del sustrato.

30

Una vez realizado el modelo matemático de digestión anaeróbica, es posible simular cualquier escenario de alimentación en sustrato deseado con el fin de seleccionar la receta de alimentación óptima para el digestor. Es fundamental caracterizar el sustrato con la mayor exactitud posible con el fin de poder realizar lo mejor posible los modelos matemáticos de digestión anaeróbica y obtener una predicción de las prestaciones del metanizador lo más exacta posible.

35

Ahora bien, como se ha recordado anteriormente, los sustratos utilizados en unos digestores son frecuentemente de naturaleza muy variada y compleja. Los desechos municipales sólidos son un ejemplo que ilustra perfectamente esta complejidad. No sólo su composición es compleja, sino que puede evolucionar además a lo largo del tiempo según sus diferentes abastecimientos. Esta variabilidad del sustrato influye en gran medida sobre las prestaciones de un digestor y puede tener por lo tanto un impacto no despreciable en su rentabilidad.

40

Es esencial así disponer de medios predictivos para anticipar el comportamiento del digestor frente a una variación de la composición de la receta de alimentación del digestor.

45

Por ello, se busca caracterizar los sustratos antes de introducirlos en un digestor con el fin de mejorar la producción de metano seleccionando los sustratos más productivos y creando unas mezclas de sustratos adecuadas. En efecto, el suministro al operario de una estimación de la ganancia obtenida según la elección de un sustrato es un excelente punto fuerte para la elaboración de la receta de alimentación para optimizar el funcionamiento y la rentabilidad del digestor.

50

En la actualidad, existen unos métodos de laboratorio para estimar las características de un sustrato sobre la base de las cuales se pueden realizar los modelos matemáticos de digestión anaeróbica.

A este respecto, se pueden citar los métodos de laboratorio siguientes:

55

El contenido en lípidos de un sustrato puede ser determinado por una extracción por disolvente. La cantidad de lípidos extraídos se mide cuantificando la masa de lípidos recuperados en el disolvente después de la evaporación de este último. Por ejemplo, el disolvente puede ser heptano que se evapora bajo flujo de nitrógeno. El residuo se seca después y se pesa la masa de éste. Así, se obtiene un contenido en lípidos del sustrato que está expresado en gramo seco por gramo de materia seca.

60

El contenido en glúcidos de un sustrato (dicho de otra manera, en azúcares) se puede determinar con un método colorimétrico. Por ejemplo, este método puede consistir en estimar la concentración en azúcar de una muestra en equivalente de glucosa (en lo sucesivo abreviado "Glu"). Este método se describe en un intervalo de linealidad de 0 a 100 mg Glu/l. El calibrado estándar se realiza con glucosa. El método se basa en la formación de productos de hidrólisis ácida (ácido sulfúrico 95% g/g). Estos productos se condensan a continuación con

65

fenol en cromóforos de color naranja que presentan una absorción a 490 nm. La intensidad de coloración es proporcional a la concentración equivalente de glucosa.

5 El contenido en proteínas de un sustrato se puede determinar midiendo el nitrógeno total según el método de Kjeldhal con hidrólisis ácida. El principio es una descomposición total de la materia por hidrólisis ácida. El nitrógeno mineral resultante se titula después. Una proporción de conversión permite obtener el contenido en proteínas a partir del contenido en nitrógeno así determinado experimentalmente.

10 La DCO es la cantidad de dióxigeno necesaria para oxidar la materia orgánica. Es un indicador de la cantidad de energía en el sustrato. La determinación de la DCO se puede efectuar sobre unas fases solubles y totales utilizando un procedimiento de kits comerciales que corresponden a una medición de densidad óptica proporcional a la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación de la materia orgánica introducida en el kit después de la ley de Beer-Lambert. La medición de la DCO representa el conjunto de las materias orgánicas oxidables. La reacción de oxidación se efectúa mediante el dicromato de potasio en condiciones ácidas, a 150°C durante 2 horas. La oxidación de la materia produce unos iones Cr^{3+} de coloración verde. La medición de las concentraciones se realiza con un espectrómetro.

20 La biodegradabilidad se define como la relación entre la cantidad máxima de metano potencialmente producida por la digestión de un sustrato (a saber, el BMP) y la producción real de metano, es decir $\text{BMP}/(\text{DCO} \cdot 350)$, siendo el BMP expresado en ml CH_4/g de materia seca y la DCO expresada en g de dióxigeno por g de materia seca.

25 El BMP corresponde a la cantidad máxima de metano potencialmente producida por la digestión anaeróbica de un sustrato en condiciones óptimas. La determinación del BMP se realiza a partir de un experimento biológico de degradación del sustrato en condición anaeróbica que consiste en el recuento de la producción de metano. Este experimento dura generalmente aproximadamente un mes.

30 El BMP de un sustrato se puede determinar según un análisis de laboratorio tal como se describe por ejemplo en la publicación de Garcia-Gen, S. *et al.*, Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. Waste Management. (2014) doi: 10.1016/j.wasman. 2014.10.012.

35 Con fines de modelización, el parámetro de cinética de degradación se estima minimizando el error sobre la producción de metano entre un experimento de digestión anaeróbica y un modelo, por ejemplo, un modelo ADM1. Este experimento se puede realizar en un reactor de 6 litros de volumen efectivo. Este reactor es inoculado con unos lodos procedentes de un digestor industrial. Es alimentado durante 6 a 8 semanas a razón de 1 g de materia volátil por semana. Se realiza el seguimiento del reactor por su producción en biogás. La cinética de degradación se determina en el último lote considerado como el más representativo ya que la biomasa está adaptada al sustrato. En éste, se estima también el BMP.

40 La accesibilidad del sustrato puede ser analizada por extracción química según un protocolo de fraccionamiento perfectamente conocido por el experto en la materia. Un ejemplo de realización de este tipo de protocolo se detalla en la publicación de Jimenez, J. *et al.*, A new organic matter fractionation methodology for organic wastes: bioaccessibility and complexity characterization for treatment optimization, Bioresour. Technol. (2015), doi :10.1016/j.biortech. 2015.07.037. Se utilizan unos disolventes cada vez más fuertes sobre la materia orgánica, a título de ejemplo:

- 45 - las materias extraídas cuando tiene lugar la extracción con un disolvente que contiene una mezcla de sosa a una concentración de 0,01 mol/l y de cloruro de sodio de 0,4 g/l se denominan "fácilmente accesibles" (en lo sucesivo abreviado "REOM"),
- 50 - las materias extraídas cuando tiene lugar la extracción con un disolvente que contiene una mezcla de sosa a una concentración de 0,1 mol/l se denominan "medianamente accesibles" (en lo sucesivo abreviado "MEOM"),
- 55 - las materias extraídas cuando tiene lugar la extracción con un disolvente que contiene ácido sulfúrico concentrado al 72% en volumen se denominan "difícilmente accesibles" (en lo sucesivo abreviado "SEOM"),
- 60 - las materias restantes después de estas extracciones se denominan "no extraíbles" (en lo sucesivo abreviado "NEOM").

65 Así, al final de este protocolo de fraccionamiento, se dispone de las tres fracciones que contienen por lo tanto las materias extraídas siguientes: REOM, MEOM, SEOM y de los tres residuos siguientes: 1^{er} residuo de MEOM, SEOM y NEOM; 2^o residuo de SEOM y NEOM y 3^{er} residuo de NEOM.

Sin embargo, estos métodos de laboratorio adolecen de los inconvenientes de ser costosos y sobre todo muy

largos. Su duración está comprendida a veces entre 1 y 2 meses. Por lo tanto, están poco adaptadas a la gestión del abastecimiento en sustratos de los metanizadores. En efecto, en el campo de la digestión anaeróbica, se minimizan las duraciones de almacenamiento del sustrato, ya que todo el interés de este procedimiento reside en la eliminación de desechos produciendo los mejores rendimientos de biogás. El almacenamiento del sustrato durante el tiempo del análisis laboratorio de una muestra de este sustrato limitaría entonces el interés de la digestión anaeróbica.

Así, la determinación de las características de un sustrato con los métodos de laboratorio no es apropiada para el campo técnico de los metanizadores.

La publicación de Lesteur, M. *et al.* First step towards a fast analytical method for the détermination of biochemical methane potential of solids wastes by near infrared spectroscopy. *Bioresour. Technol.* (2010), doi:10.1016/j.biortech. 2010.10.44, describe un método que utiliza la espectroscopia en el infrarrojo cercano (en lo sucesivo abreviado "NIR" que es el acrónimo anglófono de "near infrared") para predecir el BMP de un sustrato constituido por desechos sólidos municipales. Este método permitiría librarse del método de laboratorio utilizado para la determinación del BMP de un sustrato.

La publicación de Grieder, C. *et al.*, "Détermination of methane fermentation yield and its kinetics by near infrared spectroscopy and chemical composition in maize", *J. Near Infrared Spectroscopy* 19 (2011), doi:10.1255/jnirs.959, describe un método para predecir el rendimiento de fermentación del metano ("Methane fermentation yield", MFY) mediante unos análisis de espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR) y verifica la fiabilidad de las predicciones de parámetros relacionados con la cinética del MFY. Más precisamente, se determina en qué estados de la fermentación las predicciones del MFY obtenidas con los análisis NIR son las mejores. Las mejores predicciones se obtienen al principio de fermentación.

Sin embargo, la única predicción del BMP de un sustrato destinado a ser biodegradado en un metanizador no permite caracterizar de manera satisfactoria y útil para el operario este sustrato antes de su biodegradación por digestión anaeróbica. En efecto, el BMP no tiene en cuenta las interacciones entre los sustratos en un proceso de co-digestión. Además, un metanizador está relacionado con unas condiciones de realización tales como el tiempo de estancia (a saber, el tiempo medio que una partícula pasa en el digestor). Por lo tanto, el simple conocimiento del BMP de un sustrato antes de su incorporación en un metanizador no permite predecir la producción de metano que tendrá lugar en dicho metanizador, ya que este parámetro no está relacionado con ningún dato cinético. Por ejemplo, si el tiempo necesario para alcanzar el valor de BMP es de 50 días mientras que el tiempo de estancia es de 25 días, el BMP nunca podrá ser alcanzado en el digestor sin que el operario pueda diagnosticar el origen del problema que podrá deberse a la agitación del metanizador, a la presencia de inhibidores o también a un tiempo de digestión demasiado corto.

La presente invención se propone superar los inconvenientes tales como los detallados anteriormente en cuanto a las dificultades relacionadas con la estimación de las prestaciones de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador debido en particular a las características variadas y complejas de dicho sustrato.

La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de estimación de por lo menos una de las características de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- a) se reciben unos datos espectrales en el NIR de una muestra de dicho sustrato que procede de un sistema de análisis de espectroscopia o se adquieren unos datos espectrales en el NIR de una muestra de dicho sustrato;
- b) a partir de dichos datos espectrales en el NIR de la muestra del sustrato, se predicen unas características de dicho sustrato con por lo menos un modelo de predicción de las características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador para ser biodegradado por digestión anaeróbica, dichas características predichas del sustrato comprenden por lo menos:
 - el BMP de dicho sustrato,
 - el tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP de sustrato;
- c) a partir de las características predichas que consisten en el BMP del sustrato y en el tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato, se establece una curva de la cantidad acumulada de metano producido en función del tiempo, dicha curva se denomina "curva predicha";
- d) se realiza por lo menos un modelo matemático de digestión anaeróbica sobre la base de por lo menos una de las características del sustrato que han sido predichas en la etapa b) con la excepción de la del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato de manera

que determine una característica de cinética de degradación de dicho sustrato para la cual se obtiene a partir de este modelo matemático de digestión anaeróbica una curva de la cantidad acumulada de metano producido en función del tiempo que presenta una diferencia mínima con la curva denominada "curva predicha" establecida en la etapa c);

- 5
- e) se realiza por lo menos un modelo matemático de digestión anaeróbica sobre la base de la característica de cinética de degradación de dicho sustrato determinada en la etapa d) y a por lo menos una de las características del sustrato predichas en la etapa b) con la excepción de la del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato de manera que determine una estimación de por lo menos una de las características de la biodegradación de dicho sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador.
- 10

Las características de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador se pueden seleccionar de entre por lo menos una de las características siguientes:

- 15
- la producción acumulada de metano en función del tiempo por el metanizador;
 - la composición del biogás producido;
 - la concentración en productos intermedios y en inhibidores;
 - el porcentaje de DCO de sustrato biodegradado.
- 20

El sustrato se puede seleccionar de entre los que ya se han descrito anteriormente, a saber:

- 25
- las aguas usadas industriales, así como las aguas usadas urbanas que, como se ha explicado anteriormente, contienen unas partículas sólidas;
 - los lodos de estaciones de depuración que, como se ha explicado anteriormente contienen unas partículas sólidas;
 - las microalgas;
 - los desechos municipales, de los cuales en particular los desechos alimentarios;
 - los desechos industriales;
 - los desechos de la agricultura,
- 30
- 35

tomados solos o en mezcla.

En un modo de realización de la invención, el sustrato contiene unos elementos en forma sólida.

- 40
- En un modo de realización de la invención, el sustrato se presenta en forma particulada, preferentemente unas partículas de tamaño comprendido entre 10 μm y 20 mm, aún más preferentemente entre 10 μm y 4 mm.

- 45
- En la etapa a), los análisis de espectroscopia en el NIR pueden ser realizados sobre la muestra de sustrato que ha sido triturada previamente de manera que se obtenga un polvo de esta muestra de sustrato. De manera aún más ventajosa, la muestra de sustrato puede haber sido liofilizada y después triturada. Preferentemente, el diámetro de partícula al final de la trituración es inferior a 1 mm.

- 50
- Por supuesto, el experto en la materia domina las técnicas de espectroscopia en el NIR y sabrá cómo conformar de manera apropiada la muestra de sustrato para adquirir de la misma sus datos espectrales. Por ejemplo, sabrá realizar perfectamente las etapas de liofilización y de trituración.

- 55
- De manera ventajosa, cada análisis de espectroscopia en el NIR se repite tres veces, siendo cada una escaneada independientemente con el fin de obtener tres repeticiones espectrales por muestra de sustrato para paliar los potenciales problemas de homogeneidad de dicha muestra. En un modo de realización de la invención, cada espectro NIR es a su vez la media de 100 barridos con el fin de reducir el ruido. El tiempo requerido para obtener 100 barridos es de aproximadamente 2 minutos. Los análisis por espectroscopia en el NIR presentan la ventaja de ser muy rápidos.

- 60
- En un modo de realización de la invención, se trata con por lo menos un método quimiométrico los datos espectrales de la etapa a) de manera que se obtengan unos datos espectrales tratados de la muestra de sustrato.

- 65
- Entre los métodos quimiométricos que se pueden considerar en el marco de la presente invención, se pueden citar:

- el agrupamiento de las tres repeticiones para cada espectro en un espectro que representa la media de los tres espectros;
- la transformación de la reflectancia en absorbancia: $Absorbancia = \log(1/reflectancia)$;
- la normalización de variable aleatoria normal, en lo sucesivo abreviada normalización "SNV" que corresponde al acrónimo de su denominación anglófona "Standard Normal Variate";
- el algoritmo de Savitzky-Golay;
- el "detrending", a saber, la supresión de la línea de base.

El tratamiento de los datos espectrales mediante unos métodos quimiométricos está perfectamente al alcance del experto en la materia. Además, unas herramientas informáticas para tratar los espectros NIR están a disposición del experto en la materia. Se puede citar por ejemplo la caja a herramientas FACT bajo Scilab® 5.5.0.

La característica del sustrato predicha en la etapa b) del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato consiste en un conjunto de n valores de los tiempos necesarios para la producción de respectivamente n porcentajes de BMP del sustrato, siendo n un número entero superior o igual a 1, preferentemente superior o igual a 2. Este número entero n puede estar comprendido entre 1 y 100, más preferentemente entre 2 y 100. Por ejemplo, n puede estar comprendido entre 5 y 19.

Por ejemplo, en un modo de realización de la invención, la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato consiste en los 19 valores de tiempo necesarios para la producción de respectivamente 5%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%; 35%; 40%; 45%; 50%; 55%; 60%; 65%; 70%; 75%; 80%; 85%; 90% y 95% del BMP de la muestra de sustrato. El tiempo que corresponde a la producción de 100% del BMP no es ventajoso para tener en cuenta, ya que depende esencialmente del tiempo de experimentación y por lo tanto no es específico del sustrato.

El procedimiento de estimación de las características de la biodegradación de un sustrato según la invención presenta así la ventaja de que a partir de un solo análisis de espectroscopia en el NIR de una muestra de sustrato y recurriendo a un modelo de predicción de las características de un sustrato, el operario puede, sobre la base de estas características del sustrato, realizar un modelo de digestión anaeróbica y determinar así una estimación de las características de la digestión anaeróbica para anticipar las prestaciones de su metanizador.

El procedimiento de estimación de las características de la biodegradación de un sustrato según la invención es rápido y fácil de realizar, ya que se libra de cualquier análisis de laboratorio y se pueden obtener fácil y rápidamente (en aproximadamente 2 minutos) los datos espectrales por espectroscopia NIR sobre una muestra de sustrato seco.

Además, el procedimiento de estimación de las características de la biodegradación de un sustrato según la invención presenta una excelente exactitud debido a la muy buena fiabilidad de las predicciones de las características del sustrato que son proporcionadas por un modelo de predicción de las características de un sustrato a partir de los datos espectrales de dicho sustrato.

Además, el procedimiento de estimación según la invención presenta la ventaja de que las características de la biodegradación de un sustrato están estimadas a partir, en particular, de la realización en un modelo matemático de digestión anaeróbica de la característica de cinética de degradación de dicho sustrato que ha sido determinada a su vez en la etapa d) gracias a los valores del BMP y al conjunto de los valores n del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato.

La determinación de la cinética de degradación del sustrato presenta una excelente fiabilidad debido a que ha sido determinada a partir de un conocimiento preciso de la cantidad acumulada de metano producido en función del tiempo; este conocimiento resulta a su vez del conocimiento del BMP y de un conjunto de n valores del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato que han sido predichos en la etapa b) a partir de datos espectrales en el NIR de la muestra de sustrato. Cuanto más elevado sea el número n de los valores predichos de los tiempos necesarios para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato, más precisa será la estimación de la curva de producción del metano en función del tiempo.

La estimación precisa de la cinética de producción de metano permite en efecto calibrar con finura el modelo matemático de digestión anaeróbica que permitirá a su vez una exacta estimación y anticipación de las prestaciones de producción del metanizador en el tiempo. El hecho de poder anticipar en cualquier momento las prestaciones permite que el operario ajuste lo mejor posible entre otros el tiempo de estancia u otros parámetros de funcionamiento de su unidad. Esto le permite también trabajar sobre la receta de alimentación que maximizará sus prestaciones en las condiciones de funcionamiento de la unidad.

Así, gracias al procedimiento de estimación según la invención, las prestaciones de un digestor anaeróbico en función de las alimentaciones en sustratos pueden ser estimadas con el fin de que el operario tenga la posibilidad de optimizar fácilmente las recetas de alimentación de su metanizador, y en un periodo de tiempo y a un coste muy bajos, que corresponden a las exigencias del campo técnico de las unidades de metanización. En efecto, el operario puede disponer de manera casi instantánea de una estimación de las características de la biodegradación por la digestión anaeróbica del sustrato que piensa incorporar en el metanizador, y por lo tanto sin tener que almacenar dicho sustrato el tiempo de la obtención de esta estimación. Se comprende así todo el interés del procedimiento de estimación de las características de la biodegradación de un sustrato según la presente invención.

De manera ventajosa, el procedimiento de estimación según la invención se lleva a cabo mediante una unidad de tratamiento informático.

En un modo de realización de la invención, en las etapas d) y e), el modelo matemático de digestión anaeróbica es un modelo ADM1 o una de las variantes del modelo ADM1. En otro modo de realización de la invención, puede tratarse del modelo matemático de digestión anaeróbica tal como el descrito, por ejemplo, en la publicación Bernard, O. *et al*, *Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process*, *Biotechnology and Bioengineering*, (2001), doi: 10.1002/bit.10036. Estos modelos matemáticos de digestión anaeróbica son perfectamente conocidos por el experto en la materia.

En un modo de realización de la invención, en la etapa e), el modelo matemático de digestión anaeróbica se realiza además sobre la base de por lo menos un parámetro de funcionamiento del metanizador. Los parámetros de funcionamiento del metanizador se pueden seleccionar de entre:

- los microorganismos;
- el pH;
- la temperatura;
- el volumen de líquido del metanizador;
- el volumen del cielo gaseoso del metanizador;
- el tiempo de estancia en el metanizador;
- los parámetros de agitación del metanizador;
- el contenido en materia seca;
- el caudal del biogás;
- la composición del biogás;
- la concentración en ácidos grasos volátiles;
- la concentración en inhibidores tales como el amoníaco.

Entre estos parámetros de funcionamiento listados anteriormente, algunos pueden ser unos parámetros de funcionamiento seleccionados por el operario (dicho de otra manera, unos parámetros de funcionamiento fijados por el operario), otros pueden ser unos parámetros que resultan de las elecciones del operario sobre otros parámetros de funcionamiento y unas características del sustrato biodegradado (dicho de otra manera, la receta de alimentación del metanizador).

Además, algunos de estos parámetros de funcionamiento pueden evolucionar a lo largo del tiempo. Así, en un modo de realización de la invención, en la etapa e), el modelo matemático de digestión anaeróbica se realiza en tiempo real. Dicho de otra manera, en este modo de realización de la invención, el modelo matemático de digestión anaeróbica se realiza además sobre la base de por lo menos un parámetro de funcionamiento del metanizador medido en tiempo real durante la digestión anaeróbica.

Este modo de realización de la invención es particularmente ventajoso ya que la estimación de las características de la biodegradación del sustrato por digestión anaeróbica en dicho metanizador está establecida no sólo sobre la base de las características de dicho sustrato, sino también sobre la base de parámetros de funcionamiento del metanizador que pueden ser en particular unos parámetros de funcionamiento del metanizador medidos en tiempo real durante la digestión anaeróbica.

A título de ejemplo, este tipo de realización de un modelo matemático de digestión anaeróbica se realiza mediante el programa MeMo[®] comercializado por la compañía BioEnTech,

Así, con estos diferentes modos de realización del procedimiento de estimación según la invención, y en particular cuando se realiza el procedimiento de estimación mediante una unidad de tratamiento informático, se pueden considerar las diferentes situaciones:

- 1ª situación: El operario del metanizador no dispone de un dispositivo de adquisición de datos espectrales en el NIR de su sustrato, ni de programa para realizar en tiempo real un modelo matemático de digestión anaeróbica tal como el programa MeMo[®]:

El operario transmite una muestra de su sustrato a un laboratorio que envía los datos espectrales de este sustrato que habrá adquirido en un servidor dedicado. En contrapartida, el operario recibe un acceso que le permite obtener una estimación de las características de la biodegradación del sustrato obtenida a partir de un modelo matemático de digestión anaeróbica que no tiene en cuenta los parámetros de funcionamiento del metanizador en tiempo real.

- 2ª situación: El operario del metanizador dispone de un dispositivo de adquisición de datos espectrales en el NIR de una muestra de su sustrato, pero no de programa para realizar en tiempo real un modelo matemático de digestión anaeróbica tal como el programa MeMo®:

El operario adquiere unos datos espectrales de una muestra de su sustrato, y después los envía a un servidor dedicado. En contrapartida, el operario recibe un acceso que le permite obtener una estimación de las características de la biodegradación del sustrato obtenida a partir de un modelo matemático de digestión anaeróbica que no tiene en cuenta los parámetros de funcionamiento del metanizador en tiempo real.

- 3ª situación: El operario del metanizador no dispone de un dispositivo de adquisición de datos espectrales en el NIR de una muestra de su sustrato, pero dispone de un programa para realizar en tiempo real un modelo matemático de digestión anaeróbica tal como el programa MeMo®:

El operario transmite una muestra de su sustrato a un laboratorio que envía los datos espectrales de este sustrato que habrá adquirido en un servidor dedicado (por ejemplo, la interfaz MeMo®). Estos datos espectrales son integrados en el programa de manera que se obtenga una estimación de las características de la biodegradación del sustrato que se establece teniendo en cuenta también los parámetros de funcionamiento del metanizador en tiempo real.

- 4ª situación: el operario del metanizador dispone de un dispositivo de adquisición de datos espectrales en el NIR de una muestra de su sustrato y de un programa para realizar en tiempo real un modelo matemático de digestión anaeróbica tal como el programa MeMo®:

El operario adquiere unos datos espectrales de su sustrato que envía a un servidor dedicado (por ejemplo, la interfaz MeMo®). Estos datos espectrales son integrados en el programa y permiten obtener una estimación de las características de la biodegradación del sustrato que se obtiene a partir de un modelo matemático de digestión anaeróbica teniendo en cuenta los parámetros de funcionamiento del metanizador en tiempo real.

La etapa frecuentemente limitativa es el envío de la muestra a un laboratorio que dispone de un dispositivo de adquisición de datos espectrales en el NIR, así como el tiempo de secado de la muestra si no está seca. Si el operario desea analizar lo más rápidamente posible sus sustratos, es por lo tanto su interés poder disponer de un dispositivo de adquisición de datos espectrales en el NIR cercano.

El procedimiento de estimación según la invención puede comprender una etapa previa durante la cual se realiza un fraccionamiento químico secuencial del sustrato. Se obtiene una pluralidad de fracciones de este sustrato. El procedimiento de estimación según la invención se realiza entonces a partir de los datos espectrales de las muestras del conjunto de estas fracciones del sustrato. En otras palabras, en este modo de realización de la invención, la muestra de sustrato comprende las muestras de sustratos de cada una de las fracciones de dicho sustrato.

Por ejemplo, el sustrato puede ser fraccionado en las 4 fracciones siguientes:

- una fracción fácilmente extraíble denominada "fracción Xrc";
- una fracción moderadamente extraíble denominada "fracción Xmc";
- una fracción lentamente extraíble denominada "fracción Zsc";
- una fracción no extraíble denominada "fracción Xne".

El fraccionamiento químico secuencial del sustrato presenta la ventaja de mejorar la exactitud de la estimación de las características de la biodegradación de dicho sustrato por digestión anaeróbica por comparación con la estimación que habría sido obtenida en ausencia de este fraccionamiento químico secuencial.

Si el sustrato está fraccionado químicamente en una etapa previa, esto puede alargar la duración del procedimiento de estimación según la invención, pero en todos los casos en una medida menor que si se hubieran realizado unos análisis de laboratorio para estimar las características de un sustrato que, cabe recordar, pueden extenderse sobre varios meses. En efecto, la realización de los fraccionamientos químicos necesita generalmente algunos días (aproximadamente por lo menos 4 días).

Sin fraccionamiento químico del sustrato, la obtención de la estimación de las características de la biodegradación del sustrato seco es casi inmediata. Dependerá esencialmente del tiempo de adquisición de los datos espectrales del sustrato. Este tipo de adquisición es de aproximadamente 2 minutos.

5

Así, según sus limitaciones, de las cuales en particular la duración de disponibilidad del sustrato (por ejemplo, esta duración puede estar relacionada con los imperativos de almacenamiento del sustrato) y según el grado de exactitud de la estimación de las características de la biodegradación del sustrato que desea obtener, el operario podrá decidir realizar o no un fraccionamiento químico secuencial sobre el sustrato que tiene la intención de incorporar en un metanizador.

10

En la etapa b), las características del sustrato predichas pueden ser además por lo menos una de las características siguientes:

15

- la composición bioquímica del sustrato;
- la DCO del sustrato;
- la biodegradabilidad del sustrato;
- la fracción de materia orgánica degradable;
- la accesibilidad del sustrato;
- 20 - la biodegradabilidad del sustrato.

20

La composición bioquímica del sustrato puede comprender por lo menos uno de los contenidos siguientes:

25

- el contenido en glúcidos del sustrato;
- el contenido en lípidos del sustrato;
- el contenido en proteínas del sustrato.

Como se ha explicado anteriormente, una proporción de conversión permite obtener el contenido en proteínas a partir del contenido en nitrógeno.

30

En un modo de realización de la invención, durante la etapa d) del procedimiento de estimación, se realiza el modelo de digestión anaeróbica sobre la base de por lo menos el BMP y la composición bioquímica del sustrato que han sido predichos en la etapa b).

35

En un modo de realización de la invención, durante la etapa e) del procedimiento de estimación, se realiza el modelo de digestión anaeróbica sobre la base de la característica de la cinética de degradación del sustrato que ha sido determinada en la etapa d), así como a por lo menos el BMP y la composición bioquímica del sustrato que han sido predichos en la etapa b).

40

Un modo de realización de la invención puede consistir en la realización de la etapa d) y de la etapa e) de la manera tal como se ha descrito justo anteriormente.

45

En un modo de realización de la invención, durante la etapa d) del procedimiento de estimación, se realiza el modelo de digestión anaeróbica sobre la base de por lo menos el BMP y de por lo menos uno de los contenidos de la composición bioquímica seleccionados de entre el contenido en glúcidos, lípidos y proteínas del sustrato que han sido predichos en la etapa b).

50

En un modo de realización de la invención, durante la etapa e) del procedimiento de estimación, se realiza el modelo de digestión anaeróbica sobre la base de la característica de la cinética de degradación del sustrato que ha sido determinada en la etapa d), así como a por lo menos el BMP y a por lo menos uno de los contenidos de la composición bioquímica seleccionados de entre el contenido en glúcidos, lípidos y proteínas del sustrato que han sido predichos en la etapa b).

55

Un modo de realización de la invención puede consistir en la realización de la etapa d) y de la etapa e) de la manera tal como se ha descrito justo anteriormente.

60

El procedimiento de estimación según la invención puede comprender una etapa suplementaria de conversión de por lo menos una de las características del sustrato que han sido predichas en la etapa b). El modelo matemático de digestión anaeróbica se realiza entonces sobre la base de las características del sustrato que, llegado el caso, habrán sido convertidas.

65

Por ejemplo, en un modo de realización de la invención, la etapa de conversión puede ser realizada multiplicando la masa de lípidos predicha del sustrato por la DCO teórica de un lípido tomada a 2,87 gO₂/g de materia seca, como se explica en la publicación de Batstone *et al*, que data de 2002, que se ha mencionado anteriormente.

Por ejemplo, en un modo de realización de la invención, la etapa de conversión se puede realizar multiplicando el

contenido en nitrógeno predicho del sustrato por 6,25. Esta proporción se utiliza comúnmente en el campo agroalimentario.

5 En un modo de realización de la invención, en la etapa e) del procedimiento de estimación según la invención, el modelo matemático de digestión anaeróbica puede ser realizado sobre la base del BMP, a la biodegradabilidad, al contenido en glúcidos, así como a la DCO que habrán sido predichos en la etapa a), y sin etapa de conversión de estas características del sustrato.

10 En lo que se refiere a la DCO, si el sustrato ha sido fraccionado por fraccionamiento secuencial químico en una pluralidad de fracciones, entonces el modelo matemático de digestión anaeróbica puede ser realizado sobre la base de la DCO predicha de cada una de las fracciones del sustrato.

15 En un modo de realización de la invención, si el sustrato no ha sido fraccionado químicamente, se compone de una sola fracción denominada "fracción Xc", entonces en la etapa e), el modelo matemático de digestión anaeróbica puede ser realizado sobre la base de las características siguientes del sustrato:

- la cinética de degradación;
- la biodegradabilidad;
- el contenido en proteínas;
- 20 - el contenido en glúcidos; y
- el contenido en lípidos.

25 En un modo de realización de la invención, si el sustrato ha sido fraccionado químicamente en una pluralidad de fracciones, entonces en la etapa e), el modelo matemático de digestión anaeróbica puede ser realizado sobre la base de las características siguientes del sustrato:

- el porcentaje de DCO que corresponde a cada fracción;
- la cinética de degradación de cada fracción;
- la biodegradabilidad de cada fracción;
- 30 - el contenido en proteínas de cada fracción;
- el contenido en glúcidos de cada fracción; y
- el contenido en lípidos de cada fracción.

35 En un modo de realización de la invención, el modelo de predicción de las características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador para ser biodegradado por digestión anaeróbica puede haber sido establecido con un procedimiento de configuración de un modelo de predicción tal como se ha descrito anteriormente.

40 Más precisamente, este procedimiento de configuración de un modelo de predicción de las características de un sustrato se basa en correlaciones entre unos datos espectrales y diferentes características experimentales de muestras de sustrato determinadas por unos análisis de laboratorio. Este procedimiento de configuración de un modelo de predicción presenta una muy buena fiabilidad y exactitud que confiere así al procedimiento de estimación de las características de la biodegradación de un sustrato según la invención excelentes prestaciones para estimar lo que se producirá durante la digestión anaeróbica con un sustrato dado. El procedimiento de estimación según la invención proporciona una estimación de las características de la biodegradación de un sustrato en un metanizador que tiene debidamente en cuenta las características de este sustrato.

50 El procedimiento de configuración a partir del cual se ha establecido el modelo de predicción de las características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador para ser biodegradado por digestión anaeróbica que se ha realizado en la etapa b) del procedimiento de estimación según la invención, puede comprender por lo menos las etapas siguientes:

- 1) disponer de un conjunto de muestras de sustratos de un metanizador;
- 55 2) someter a dicho conjunto de muestras de sustratos a un análisis de espectroscopia en el NIR de manera que se adquieran unos datos espectrales de cada muestra de sustrato;
- 3) realizar unos análisis de laboratorio determinados sobre cada muestra de sustrato de manera que se obtenga para cada muestra de sustrato por lo menos las características experimentales siguientes:
 - 60 - el BMP de dicha muestra de sustrato,
 - el tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP de la muestra de sustrato;
- 65 4) correlacionar los datos espectrales de la etapa 2) con las características experimentales obtenidas en la

etapa 3) de manera que se establezca un modelo de predicción que está configurado para predecir unas características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador a partir de datos espectrales de una muestra de este sustrato.

5 Durante la etapa 4) del procedimiento de configuración, se establece para cada característica de sustrato una correlación entre las características experimentales de todas las muestras de sustratos que están asociadas a esta característica de sustrato y los datos espectrales de todas las muestras de sustrato. En otras palabras, el modelo de predicción obtenido al final de la etapa 4) se ha establecido sobre la base de todas las correlaciones que han sido determinadas entre las características experimentales de cada característica del sustrato y los
10 datos espectrales. Esto confiere una muy buena fiabilidad y exactitud al modelo de predicción de las características de un sustrato.

En la etapa 1) del procedimiento, se puede aumentar el número de muestras de sustratos de los que se dispone realizando unas mezclas de muestras de sustratos entre sí, de manera que se obtengan unas muestras de sustratos suplementarias. En efecto, cuanto más se haya configurado el modelo de predicción de las
15 características de un sustrato con un número elevado de muestras de sustratos, mejor será su exactitud. En otras palabras, puede ser ventajoso si se dispone de pocas muestras de sustratos, aumentar su número mediante mezclas entre ellas de manera que el modelo de predicción sea establecido a partir de un número de muestras de sustratos satisfactorio para establecer las correlaciones más justas entre unos datos espectrales y
20 unas características experimentales de dichas muestras de sustratos.

Si se crean unas muestras de sustrato suplementarias efectuando unas mezclas, no es necesario efectuar todos los análisis de laboratorio de estas muestras suplementarias ya que algunas de sus características experimentales pueden ser deducidas de las características experimentales de las muestras de sustratos utilizadas para estas mezclas teniendo en cuenta sus proporciones. Por el contrario, es necesario efectuar los
25 análisis de espectroscopia de cada una de estas muestras de sustratos suplementarios ya que sus datos espectrales no pueden ser deducidos de los de las muestras de sustratos de las cuales proceden.

En la etapa 2), los análisis de espectroscopia en el NIR para la adquisición de datos espectrales de cada muestra de sustrato pueden ser realizados en cada una de las muestras de sustratos de la misma manera que se ha descrito anteriormente para la descripción de la etapa a) del procedimiento de estimación según la invención.

De manera ventajosa, cada análisis de espectroscopia NIR se repite tres veces, siendo cada una escaneada independientemente con el fin de obtener tres repeticiones espectrales por muestra de sustrato para paliar los potenciales problemas de homogeneidad de dicha muestra. En un modo de realización de la invención, cada espectro NIR es a su vez la media de 100 barridos con el fin de reducir el ruido. El tiempo requerido para obtener 100 barridos es de aproximadamente 2 minutos. Los análisis por espectroscopia NIR presentan la ventaja de ser muy rápidos.

En un modo de realización de la invención, se tratan con por lo menos un método quimiométrico los datos espectrales adquiridos en la etapa 2) de manera que se obtengan unos datos espectrales tratados de cada muestra de sustrato que se correlacionan en la etapa 4) con las características experimentales obtenidas en la etapa 3) de cada muestra de sustrato.

Los métodos quimiométricos se pueden seleccionar de entre los que se han descrito anteriormente para la descripción de la etapa a) del procedimiento de estimación según la invención.

Durante la etapa 3), la determinación experimental del BMP de cada muestra de sustrato está perfectamente al alcance del experto en la materia. Un ejemplo de análisis de laboratorio para determinar el BMP de una muestra de sustrato está descrito en la publicación de Garcia-Gen, S. *et al.*, Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. Waste Management. (2014) doi: 10.1016/j.wasman.2014.10.012.

La característica experimental del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP de la muestra de sustrato puede consistir en un conjunto de n valores de tiempo necesarios para la producción de respectivamente n porcentajes del BMP de la muestra de sustrato como se ha descrito anteriormente para la descripción de la etapa b) del procedimiento de estimación según la invención.

Durante la etapa 3), se pueden obtener además para cada muestra de sustrato por lo menos una de las características experimentales siguientes:

- la composición bioquímica del sustrato;
- la DCO del sustrato;
- la biodegradabilidad del sustrato;
- la fracción de materia orgánica degradable;
- la accesibilidad del sustrato;

- la biodegradabilidad del sustrato.

De manera ventajosa, la composición bioquímica de la muestra de sustrato comprende por lo menos uno de los contenidos siguientes:

5

- el contenido en glúcidos de la muestra de sustrato;
- el contenido en lípidos de la muestra de sustrato;
- el contenido en proteínas de la muestra de sustrato.

10 Los ejemplos de análisis de laboratorio que se han detallado anteriormente pueden ser realizados durante la etapa 3) para determinar las características experimentales de cada muestra de sustrato. Por supuesto, también se pueden realizar otros análisis de laboratorio que están al alcance del experto en la materia para determinar las características experimentales de las muestras de sustratos.

15 En la etapa 4) durante la cual se establecen las correlaciones entre los datos espectrales y las características experimentales para cada característica del sustrato, puede ser ventajoso separar el conjunto de las muestras de sustratos en:

- un 1^{er} lote de muestras de sustratos que se utiliza para establecer unas correlaciones entre los datos espectrales y las características experimentales para cada característica de sustrato, el 1^{er} lote se denomina "lote de aprendizaje";
- un 2^o lote de muestras de sustratos que se utiliza para validar las correlaciones establecidas con el 1^{er} lote para todas las características de sustrato, el 2^o lote se denomina "lote de validación".

25

De esta manera, se realiza una validación de las correlaciones para cada característica de sustrato.

De manera preferida, en la etapa 4), se correlacionan los datos espectrales de la etapa 2) con las características experimentales obtenidas en la etapa 3) con por lo menos un tratamiento matemático.

30

De manera completamente preferida, dicho tratamiento matemático consiste en una regresión de los mínimos cuadrados parciales (en lo sucesivo abreviado "PLS").

35 La regresión PLS es un tratamiento matemático particularmente apropiado ya que maximiza la covarianza entre dos conjuntos de datos buscando las combinaciones lineales de las variables a partir de sus dos conjuntos. Estas combinaciones lineales se denominan variables latentes. Los vectores de ponderación que se utilizan para calcular las combinaciones lineales se denominan vectores propios. Las variables latentes y los vectores propios vienen por pares. Las componentes de la regresión PLS (a saber, unas variables latentes) son unas combinaciones lineales de las variables iniciales. Sin embargo, los coeficientes que definen estas componentes no son lineales como son resueltos por unas regresiones locales sucesivas sobre las variables latentes.

40

Por ejemplo, el tratamiento de regresión PLS se realiza con la caja de herramientas FACT bajo Scilab[®] 5.5.0.

45 El tratamiento de regresión PLS se realiza de manera independiente para cada característica del sustrato. Esto significa que el tratamiento de regresión PLS utilizado para una 1^a característica del sustrato es independiente, y por lo tanto susceptible de ser diferente, del utilizado para una 2^a característica del sustrato.

50 Ventajosamente, cuando tiene lugar el tratamiento matemático con una regresión PLS, para cada característica del sustrato, se realiza una validación cruzada cuyo resultado proporciona unos indicadores sobre la precisión de la correlación entre los datos espectrales y las características experimentales asociadas a dicha característica de sustrato.

55 En el modo de realización de la invención en el que se ha separado las muestras de sustratos en un 1^{er} lote de aprendizaje y un 2^o lote de validación y se efectúan las correlaciones con una regresión PLS, las correlaciones establecidas con el 1^{er} lote de aprendizaje son validadas si las correlaciones establecidas sobre el 1^{er} lote, conservando el mismo número de variables latentes y los mismos parámetros de regresión PLS, proporcionan en el 2^o lote de variación unos resultados satisfactorios. Por resultados satisfactorios, se entiende una pequeña diferencia entre, por un lado, los valores predichos utilizando el modelo PLS calibrado sobre el 1^{er} lote de aprendizaje y los espectros del 2^o lote de validación y, por otro lado, los valores experimentales de la etapa b) del 2^o lote de validación.

60

La invención se comprenderá bien con la ayuda de la descripción detallada siguiente, en referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos que representan unos resultados experimentales relacionados con la invención.

65 La figura 1 es un gráfico que representa:

- los resultados de la validación cruzada para la característica de la DCO que se ha realizado en base de un 1^{er} lote de muestras de sustratos;

5 - los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica de la DCO con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 2 es un gráfico que representa:

10 - los resultados de la validación cruzada para la característica de la biodegradabilidad que se ha realizado sobre la base de un 1^{er} lote de muestras de sustratos;

- los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica de la biodegradabilidad con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

15 La figura 3 es un gráfico que representa:

- los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en glúcidos que se ha realizado sobre la base de un 1^{er} lote de muestras de sustratos;

20 - los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del contenido en glúcidos con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 4 es un gráfico que representa:

25 - los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en nitrógeno que se ha realizado sobre la base de un 1^{er} lote de muestras de sustratos;

- los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del contenido en nitrógeno con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

30 La figura 5 es un gráfico que representa:

- los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en lípidos que se ha realizado sobre la base de un 1^{er} lote de muestras de sustratos;

35 - los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del contenido en lípidos con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 6 es un gráfico que representa:

40 - los resultados de la validación cruzada para la característica del BMP que se ha realizado sobre la base de un 1^{er} lote de muestras de sustratos;

45 - los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 7 es un gráfico que representa los resultados de la validación cruzada para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP.

50 La figura 8a es un gráfico que representa la desviación estándar de calibración (en lo sucesivo abreviada "SEC" ya que procede del acrónimo anglófono por "Standard of Error Calibration") de los resultados de la validación cruzada para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP.

55 La figura 8b es un gráfico que representa la desviación estándar de validación cruzada (en lo sucesivo abreviada "SECV" ya que procede del acrónimo anglófono por "Standard Error of Cross Validation") de los resultados de la validación cruzada para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP.

60 La figura 8c es un gráfico que representa el coeficiente R^2 de determinación entre la variable dependiente y la predicción de esta variable de los resultados de la validación cruzada para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP.

65 La figura 9 es un gráfico que representa los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 10a es un gráfico que representa la raíz cuadrada del error cuadrático de predicción (en lo sucesivo abreviado "RMSEP" ya que procede del acrónimo anglofono por "Root Mean Standard Error of Prédiction") de los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 10b es un gráfico que representa el coeficiente R² de determinación entre la variable dependiente y de la predicción de esta variable de los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

La figura 11 es un gráfico que representa tres curvas de producción acumulada de metano en función del tiempo.

Parte experimental:

Descripción de los sustratos estudiados:

Se seleccionaron los 31 sustratos siguientes para los experimentos detallados a continuación: piña, plátano, zanahoria, col verde, coliflor, calabacín, estiércol bovino, estiércol ovino, estiércol caprino, estiércol equino, grasa de cerdo, hierba, aceite de mesa, carbonero, mango, microalgas, comida para cobaya, naranja, paja, pan, pasta cocida, melocotón, manzana, patata, pulpa de remolacha, uva, arroz cocido, lechuga, carne, tomate y tortas de biodiesel a partir de girasol.

Análisis de laboratorio de las muestras de sustratos:

En unas muestras de estos 31 sustratos, se han realizado unos análisis de laboratorio con el fin de determinar para cada uno de estos sustratos:

- el contenido en glúcidos;
- el contenido en nitrógeno;
- el contenido en lípidos;
- la DCO;
- el contenido de materias secas (abreviado a continuación "MS") que corresponde al residuo de un sustrato que se obtiene después de un secado durante 24 horas a 105°C.

Además, estos 31 sustratos han sido fraccionados químicamente con el fin de obtener para cada uno de ellos:

- una fracción que contiene las materias extraídas cuando tiene lugar la extracción con un disolvente que contiene una mezcla de sosa a una concentración de 0,01 mol/l y de cloruro de sodio de 0,4 g/l: materias "REOM";
- una fracción que contiene las materias extraídas cuando tiene lugar la extracción con un disolvente que contiene una mezcla de sosa a una concentración de 0,1 mol/l: materias "MEOM";
- las materias extraídas cuando tiene lugar la extracción con un disolvente que contiene ácido sulfúrico concentrado al 72% en volumen: materias "SEOM";
- las materias restantes después de estas extracciones: materias "NEOM".

Se realizaron los análisis de laboratorios detallados anteriormente sobre cada uno de los 31 residuos:

- MEOM, SEOM y NEOM
- SEOM+NEOM.

El residuo NEOM no se ha analizado, ya que estaba alterado por la extracción con ácido sulfúrico y era demasiado opaco para unos análisis de espectroscopia en el NIR.

Se han obtenido un total de 93 análisis de laboratorio de contenido en glúcidos, nitrógeno, lípidos, materias secas y DCO. Los análisis de lípidos no se realizaron en los residuos, ya que este análisis necesita una cantidad de materia demasiado importante que no estaba disponible en los residuos. Además, los lípidos han sido

extraídos en las primeras fracciones.

Determinación experimental del BMP de las muestras de sustratos:

5 La determinación experimental del BMP de las muestras de sustratos se ha realizado según el método descrito en la publicación de Garcia-Gen, S. *et al.*, Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. Waste Management. (2014) Doi: 10.1016/j.wasman. 2014.10.012.

10 Característica experimental del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP de la muestra de sustrato:

15 La característica experimental del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP de la muestra de sustrato consiste en los 19 valores de tiempo necesarios para la producción de, respectivamente 5%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%; 35%; 40%; 45%; 50%; 55%; 60%; 65%; 70%; 75%; 80%; 85%; 90% y 95% del BMP experimental de cada muestra de sustrato.

Análisis de espectroscopia en el NIR de las muestras de sustratos:

20 Se liofilizaron los 31 sustratos y cada uno de los residuos MEOM+SEOM+NEOM y SEOM+NEOM, y después se trituraron a un diámetro de partícula inferior a 1 mm. Se analizaron a continuación los polvos que resultan de la trituración por espectroscopia NIR en reflectancia en una gama de longitud de onda de 1000-2500 nm, con una resolución de 2,5 x 106 nm, utilizando un espectrofotómetro comercializado por la compañía BUCHI bajo la denominación comercial "BUCHI NIR Flex N-500" y que estaba equipado con el accesorio sólido de 6 frascos.

25 Cada análisis ha sido repetido tres veces, siendo cada uno escaneado independientemente con el fin de obtener tres repeticiones espectrales por muestra para paliar los problemas de homogeneidad de la muestra de sustrato. Cada espectro NIR era a su vez la media de 100 barridos con el fin de reducir el ruido. El tiempo requerido para obtener 100 barridos era de aproximadamente 2 minutos.

30 Tratamiento de los espectros NIR:

Se utilizaron unos métodos quimiométricos para tratar los datos espectrales de las muestras de sustratos.

35 se efectuaron los tratamientos matemáticos siguientes sobre los espectros NIR de los 279 espectros NIR de las 31 muestras de sustrato y de sus residuos, y en el orden siguiente:

Tratamiento 1:

- 40 - el agrupamiento de las tres repeticiones para cada espectro en un espectro que representa la media de los tres espectros;
- la transformación de la reflectancia en absorbancia: $Absorbancia = \log(I/reflectancia)$;
- 45 - la normalización SNV.

Tratamiento 2:

- 50 - el agrupamiento de las tres repeticiones para cada espectro en un espectro que representa la media de los tres espectros;
- la transformación de la reflectancia en absorbancia: $Absorbancia = \log(reflectancia)$;
- la normalización SNV;
- 55 - el algoritmo de Savitzky-Golay.

Tratamiento 3

- 60 - el agrupamiento de las tres repeticiones para cada espectro en un espectro que representa la media de los tres;
- la transformación de la reflectancia en absorbancia: $Absorbancia = \log(reflectancia)$;
- la normalización SNV;
- 65 - el "detrending".

Para realizar el tratamiento de los espectros NIR, se ha utilizado la caja de herramientas FACT bajo Scilab® 5.5.0.

5 Además, con el fin de aumentar el número de datos espectrales, se han mezclado entre ellos unos sustratos no extraídos.

Se ha obtenido así para:

- 10 - el análisis del contenido en nitrógeno: 334 características experimentales y 1002 espectros NIR asociados que han sido tratados con el tratamiento 2;
- el análisis del contenido en azúcares: 334 características experimentales y 1002 espectros NIR asociados que han sido tratados con el tratamiento 2;
- 15 - el análisis del contenido en lípidos: 209 características experimentales y 627 espectros NIR asociados que han sido tratados con el tratamiento 1;
- el análisis de la DCO: 334 características experimentales y 1002 espectros NIR asociados que han sido tratados con el tratamiento 3;
- 20 - el análisis de la biodegradabilidad: 206 características experimentales y 618 espectros asociados NIR que han sido tratados con el tratamiento 2;
- 25 - el análisis del BMP: 206 características experimentales y 618 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2;
- el análisis del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP: 242 x 19 características experimentales y 726 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2.

30 En el conjunto de las 31 muestras de sustratos, dos sustratos, así como sus residuos y las muestras mezcladas que contienen una parte de estos dos sustratos han sido aislados para constituir un 2º lote denominado "lote de validación" utilizado para validar las correlaciones establecidas con el 1º lote denominado "lote de aprendizaje" que está constituido por lo tanto por el resto de las muestras de sustratos.

35 Se ha utilizado por lo tanto el 1º lote de muestras de sustratos para establecer unas correlaciones entre los datos espectrales y las características experimentales para cada característica de sustrato de la manera siguiente:

- 40 - análisis del contenido en nitrógeno: 291 características experimentales y 873 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2;
- análisis del contenido en azúcar: 291 características experimentales y 873 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2;
- 45 - análisis del contenido en lípidos: 173 características experimentales y 519 espectros NIR asociados que han sido tratados con el tratamiento 1,
- análisis de la DCO: 291 características experimentales y 873 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 3,
- 50 - análisis del BMP: 170 características experimentales y 510 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2,
- 55 - análisis de la biodegradabilidad: 170 características experimentales y 510 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2,
- análisis del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP: 207 x 19 características experimentales y 621 espectros asociados que han sido tratados con el tratamiento 2.

60 A partir de los datos espectrales y de las características experimentales del lote de aprendizaje, se ha aplicado un tratamiento informático que consiste en una regresión PLS con el fin de obtener una correlación entre los espectros NIR y las características experimentales para cada una de las características del sustrato.

65 Para realizar este tratamiento matemático de regresión PLS, se ha utilizado la caja de herramientas FACT bajo Scilab® 5.5.0.

Los valores predichos en validación cruzada eran parecidos a los valores de referencia, se ha verificado después con el lote de validación la validez de las correlaciones entre los datos espectrales y las características experimentales para cada característica de sustrato.

5 Se ha utilizado por lo tanto el lote de validación de muestras de sustratos para validar las correlaciones establecidas entre los datos espectrales y las características experimentales para cada característica de sustrato de la manera siguiente:

- 10 - análisis del contenido en nitrógeno: 43 datos de referencia y 129 espectros asociados (Tratamiento 2);
- análisis del contenido en azúcar: 43 datos de referencia y 129 espectros asociados (Tratamiento 2);
- 15 - análisis del contenido en lípidos: 36 datos de referencia y 108 espectros asociados (Tratamiento 1);
- análisis de la DCO: 43 datos de referencia y 129 espectros asociados (Tratamiento 3);
- análisis del BMP: 36 datos de referencia y 108 espectros asociados (Tratamiento 2);
- 20 - análisis de la biodegradabilidad: 36 datos de referencia y 108 espectros asociados (Tratamiento 2);
- análisis del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP: 35 datos de referencia y 105 espectros asociados (Tratamiento 2).

25 Con el lote de validación de muestras de sustratos, las correlaciones establecidas con el lote de aprendizaje para todas las características de sustrato han sido bien validadas.

El gráfico de la figura 1 representa los resultados de la validación cruzada para la característica de DCO que ha sido realizada sobre la base del 1^{er} lote de muestras de sustratos (lote de aprendizaje). Se trata de los puntos anotados "validación cruzada". En abscisas, se trata de las características experimentales de la DCO (a saber, "Referencia DCO") del lote de aprendizaje y en ordenadas, se trata de los valores de la DCO predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales de la DCO y los datos espectrales del lote de aprendizaje.

35 Para esta validación cruzada:

- el SEC es de 82 mgO₂/g de MS;
- el SECV es de 99 mgO₂/g de MS;
- el R² es 0,89.

40 El gráfico de la figura 1 representa además los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica de la DCO con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos (lote de validación). Se trata de los puntos anotados "validación". En abscisas, se trata de las características experimentales de la DCO (a saber "Referencia DCO") del lote de validación y en ordenadas, se trata de los valores de la DCO predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales de la DCO y los datos espectrales del lote de validación.

Para esta validación:

- 50 - el R² es de 0,91;
- el RMSEP (a saber, la raíz cuadrada del error cuadrático de predicción) es de 41 mgO₂/g de MS.

A la vista del gráfico 1, se observa que, para la DCO la predicción de los valores es correcta.

55 El gráfico de la figura 2 representa los resultados de la validación cruzada para la característica de biodegradabilidad que se ha realizado sobre la base del 1^{er} lote de muestras de sustratos (lote de aprendizaje). Se trata de los puntos anotados "validación cruzada". En abscisas, se trata de las características experimentales de la biodegradabilidad (a saber, "Referencia biodegradabilidad") del lote de aprendizaje y en ordenadas, se trata de los valores de la biodegradabilidad predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales de la biodegradabilidad y los datos espectrales del lote de aprendizaje.

Para esta validación cruzada:

- 65 - el SEC es de 6,2%;
- el SECV es de 7,5%;
- el R² es 0,78.

El gráfico de la figura 2 representa además los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica de la biodegradabilidad con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos (lote de validación). Se trata de los puntos anotados "validación". En abscisas, se trata de las características experimentales de la biodegradabilidad (a saber, "Referencia biodegradabilidad") del lote de validación y en ordenadas, se trata de los valores de la biodegradabilidad predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales de la biodegradabilidad y los datos espectrales del lote de validación.

10 Para esta validación:

- el R^2 es de 0,83;
- el RMSEP es de 3,3 %.

15 El gráfico de la figura 3 representa los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en glúcidos que se ha realizado sobre la base del 1^{er} lote de muestras de sustratos (lote de aprendizaje). Se trata de los puntos anotados "validación cruzada". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en glúcidos (a saber, "Referencia contenido en glúcidos") del lote de aprendizaje y en ordenadas, se trata de los valores del contenido en glúcidos predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del contenido en glúcidos y los datos espectrales del lote de aprendizaje.

Para esta validación cruzada:

- 25
- el SEC es de 77 mgO₂/g de MS;
 - el SECV es de 90 mgO₂/g de MS;
 - el R^2 es 0,90.

30 El gráfico de la figura 3 representa además los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del contenido en glúcidos con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos (lote de validación). Se trata de los puntos anotados "validación". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en glúcidos (a saber "Referencia contenido en glúcidos") del lote de validación y en ordenadas, se trata de los valores del contenido en glúcidos predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del contenido en glúcidos y los datos espectrales del lote de validación.

35 Para esta validación:

- el R^2 es de 0,95;
- el RMSEP es de 39,9 mgO₂/g de MS.

40 El gráfico de la figura 4 representa los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en nitrógeno que se ha realizado sobre la base del 1^{er} lote de muestras de sustratos (lote de aprendizaje). Se trata de los puntos anotados "validación cruzada". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en nitrógeno (a saber "Referencia contenido en nitrógeno") del lote de aprendizaje y en ordenadas, se trata de los valores del contenido en nitrógeno predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del contenido en nitrógeno y los datos espectrales del lote de aprendizaje.

45 Para esta validación cruzada:

- 50
- el SEC es de 5,5 10⁻³ g/g;
 - el SECV es de 7,2 10⁻³ g/g;
 - el R^2 es de 0,94.

55 El gráfico de la figura 4 representa además los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del contenido en nitrógeno con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos (lote de validación). Se trata de los puntos anotados "validación". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en nitrógeno (a saber "Referencia contenido en nitrógeno") del lote de validación y en ordenadas, se trata de los valores del contenido en nitrógeno predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del contenido en nitrógeno y los datos espectrales del lote de validación.

60 Para esta validación:

- 65
- el R^2 es de 0,92;
 - el RMSEP es de 5,6 10⁻³ g/g.

El gráfico de la figura 5 representa los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en lípidos que se ha realizado sobre la base del 1^{er} lote de muestras de sustratos (lote de aprendizaje). Se trata de los puntos anotados "validación cruzada". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en lípidos (a saber "Referencia contenido en lípidos") del lote de aprendizaje y en ordenadas, se trata de los valores del contenido en lípidos predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del contenido en lípidos y los datos espectrales del lote de aprendizaje.

Para esta validación cruzada:

- el SEC es de $1,6 \cdot 10^{-2}$ g/g;
- el SECV es $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/g;
- el R^2 es de 0,98.

El gráfico de la figura 5 representa además los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del contenido en lípidos con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos (lote de validación). Se trata de los puntos anotados "validación". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en lípidos (a saber, "Referencia contenido en lípidos") del lote de validación y en ordenadas, se trata de los valores del contenido en lípidos predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del contenido en lípidos y los datos espectrales del lote de validación.

Para esta validación:

- el R^2 es de 0,79;
- el RMSEP es de $1,46 \cdot 10^{-2}$ g/g.

El gráfico de la figura 6 representa los resultados de la validación cruzada para la característica del contenido en lípidos que se ha realizado sobre la base del 1^{er} lote de muestras de sustratos (lote de aprendizaje). Se trata de los puntos anotados "validación cruzada". En abscisas, se trata de las características experimentales del contenido en lípidos (a saber, "Referencia BMP") del lote de aprendizaje y en ordenadas, se trata de los valores del BMP predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del BMP y los datos espectrales del lote de aprendizaje.

Para esta validación cruzada:

- el SEC es de 0,0201 l/g;
- el SECV es de 0,029 l/g;
- el R^2 es de 0,91.

El gráfico de la figura 6 representa además los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos (lote de validación). Se trata de los puntos anotados "validación". En abscisas, se trata de las características experimentales del BMP (a saber, "Referencia BMP") del lote de validación y en ordenadas, se trata de los valores del BMP predichos gracias a las correlaciones establecidas entre las características experimentales del BMP y los datos espectrales del lote de validación.

Para esta validación:

- el R^2 es de 0,71;
- el RMSEP es de 0,038 l CH₄/g MS.

Los resultados detallados anteriormente demuestran que la predicción del contenido en nitrógeno, el contenido en glúcidos y el contenido en lípidos son extremadamente precisos, tanto durante las etapas de validaciones cruzadas como de validaciones. Esto valida los modelos de regresión PLS establecidos.

Es también el caso para la característica de la DCO que presenta no obstante una impresión un poco más elevada que la de las otras características. Esta imprecisión ligeramente más importante puede explicarse por la cierta imprecisión de las características experimentales de la DCO que han sido obtenidas a partir del kit comercial utilizado para la determinación experimental de la DCO.

La predicción del BMP presenta una RMSEP de 0,038 l CH₄/g MS. Esto puede explicarse por el hecho de que las características experimentales del BMP se han obtenido a partir de experimentos biológicos cuyo error de medición experimental puede ser más elevado que el de análisis químicos (tales como los utilizados para la determinación de la composición bioquímica del sustrato). Este error de medición experimental para el BMP puede ser de aproximadamente 20%. Por consiguiente, esta imprecisión experimental en cuanto a la característica del BMP tiene repercusiones sobre las predicciones obtenidas con la espectroscopia en el NIR. A

pesar de esta imprecisión en cuanto a la característica experimental del BMP de la cual no se puede librar debido a su determinación se basa en experimentos biológicos, no por ello deja de ser cierto que los presentes resultados experimentales demuestran una predicción del BMP que es fiable y perfectamente explotable con fines industriales.

Como la biodegradabilidad se calcula mediante la relación: $BMP/(350 \times DCO)$, los errores experimentales de la DCO y del BMP detallados anteriormente tienen inevitablemente unas repercusiones sobre la predicción de la biodegradabilidad. Se debe observar no obstante muy buenas prestaciones del modelo de regresión PLS establecido.

La figura 7 es un gráfico que representa los resultados de la validación cruzada para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP. La figura 8a es un gráfico que representa la SEC de los resultados de la validación cruzada para esta característica del sustrato. La figura 8b es un gráfico que representa la SECV de los resultados de la validación cruzada para esta característica del sustrato. La figura 8c es un gráfico que representa el coeficiente R^2 de los resultados de la validación cruzada para esta característica del sustrato.

La figura 9 es un gráfico que representa los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos. La figura 10a es un gráfico que representa la RMSEP de los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para esta característica con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir del 2^o lote de muestras de sustratos. La figura 10b es un gráfico que representa el coeficiente R^2 de los resultados de la validación de las correlaciones establecidas para la característica del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP con el 1^{er} lote de muestras de sustratos a partir de un 2^o lote de muestras de sustratos.

Se observa que las prestaciones de predicción son excelentes y validan la utilización del modelo de regresión PLS. El error de estimación alcanza un máximo de aproximadamente el 65%. Esto se debe puramente a la experimentación. En efecto, la variancia experimental conoce un aspecto de curva similar a la RMSEP o SECV, lo cual indica que los tiempos de degradación de los sustratos difieren como máximo alrededor del 65% del BMP.

Así, un modelo de predicción de las características de un sustrato ha sido configurado a partir de los 31 sustratos.

Este modelo de predicción se ha utilizado a continuación en un procedimiento según la invención de estimación de las características de la biodegradación de un biodesecho alimentario por digestión anaeróbica en un metanizador.

A partir de los datos espectrales de este sustrato, se ha predicho con el modelo de predicción detallado anteriormente las características de este sustrato.

Se ha realizado a continuación un modelo matemático de digestión anaeróbica sobre la base de estas características del sustrato.

Este modelo matemático de digestión anaeróbica era un modelo ADM1 modificado. Más precisamente, se trataba del modelo ADM1 tal como el descrito en la publicación Rosén *et al.* Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework, (2008) que se ha realizado bajo Scilab[®] y verificado sobre un conjunto de datos de referencia. Esta verificación se utiliza habitualmente en este campo técnico y está perfectamente al alcance del experto en la materia.

A continuación, este modelo ADM1 ha sido modificado sobre la base de los estudios descritos en las publicaciones de Ramirez *et al.* Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge, water research (2009), doi: 10.1016/j.watres.2009.05.023 y de Mottet *et al.* New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model, Chemical Engineering Journal (2013), doi :10.1016/j.cej.2013.05.082.

Por último, se ha realizado la degradación de las 4 fracciones del sustrato siguientes:

- la fracción "Xrc", que corresponde a la materia más fácilmente accesible.
- la fracción "Xmc", que corresponde a la materia moderadamente accesible.
- la fracción "Xsc" que corresponde a la materia difícilmente accesible.
- la fracción "Xne" que corresponde a la materia poco o nada accesible.

Se ha utilizado una cinética de Contois para describir la degradación y la hidrólisis. Se ha considerado una sola biomasa microbiana para realizar las etapas de hidrólisis y de degradación. Esta biomasa microbiana crece

sobre la etapa de hidrólisis. Experimentalmente, la hidrólisis y la degradación son difíciles de diferenciar. La etapa de hidrólisis se ha realizado por lo tanto como etapa no limitativa. La etapa de degradación es más interesante a nivel del modelo ya que permite asociar fácilmente una cinética de degradación diferente a cada fracción guardando una composición bioquímica propia de cada una de las fracciones.

5

Este modelo ADM1 ha sido desarrollado para responder a la degradación de cada sustrato cambiando al mismo tiempo un número limitado de parámetros.

10

Los parámetros de composiciones en glúcidos, proteínas, lípidos, así como la DCO, la biodegradabilidad y la cinética de degradación deben ser realizados para cada fracción, respondiendo totalmente a los parámetros que pueden ser predichos a partir de un análisis de espectroscopia en el NIR gracias a la presente invención.

La figura 11 es un gráfico que representa:

15

- la curva experimental de producción acumulada de metano en función del tiempo obtenida en un experimento de biodegradación del sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador. Se trata de la curva titulada "datos experimentales".

20

- la curva predicha de producción acumulada de metano en función del tiempo obtenida a partir del valor del BMP del sustrato, así como de los valores de los tiempos necesarios para la producción de metano expresados en porcentaje de BMP del sustrato que han sido predichos en la etapa a). Se trata de la curva titulada "curva predicha NIR".

25

- la curva de producción acumulada de metano en función del tiempo obtenida después de la realización de dicho modelo matemático de digestión anaeróbica sobre la base de las características predichas con el modelo de predicción establecido según el procedimiento de la invención a partir de los datos espectrales del sustrato. Se trata de la curva titulada "datos modelizados".

30

A la vista de la figura 11, se observa que el procedimiento de estimación según la invención proporciona una excelente estimación de la producción acumulada de metano en función del tiempo que ha sido establecida a partir de los datos espectrales del sustrato y utilizando el modelo de predicción detallado anteriormente que ha sido configurado a partir de 31 sustratos. Así, la figura 11 demuestra todo el interés de la presente invención que proporciona un procedimiento de estimación de las características de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador que es muy fiable y eficaz.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estimación de por lo menos una de las características de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- 5
- a) se recogen datos espectrales en el infrarrojo cercano de una muestra de dicho sustrato que procede de un sistema de análisis de espectroscopia o se adquieren datos espectrales en el infrarrojo cercano de una muestra de dicho sustrato;
- 10
- b) a partir de dichos datos espectrales en el infrarrojo cercano de la muestra del sustrato, se predicen unas características de dicho sustrato con por lo menos un modelo de predicción de las características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador para ser biodegradado por digestión anaeróbica, comprendiendo dichas características predichas del sustrato por lo menos:
- 15
- el potencial bioquímico de metano del sustrato, abreviado "BMP del sustrato",
 - el tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato;
- c) a partir de las características predichas que consisten en el BMP del sustrato y en el tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato, se establece una curva de la cantidad acumulada de metano producido en función del tiempo, siendo dicha curva denominada "curva predicha";
- 20
- d) se realiza por lo menos un modelo matemático de digestión anaeróbica sobre la base de por lo menos una de las características del sustrato que han sido predichas en la etapa b) con la excepción de la del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato de manera que se determine una característica de cinética de degradación de dicho sustrato para la cual se obtiene a partir de este modelo matemático de digestión anaeróbica una curva de la cantidad acumulada de metano producido en función del tiempo que presenta una diferencia mínima con la curva denominada "curva predicha" establecida en la etapa c);
- 25
- e) se realiza por lo menos un modelo matemático de digestión anaeróbica sobre la base de la característica de cinética de degradación de dicho sustrato determinada en la etapa d) y de por lo menos una de las características del sustrato predichas en la etapa b) con la excepción de la del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato de manera que se determine una estimación de por lo menos una de las características de la biodegradación de dicho sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador.
- 30
- 35

2. Procedimiento de estimación según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa b), las características del sustrato que se predicen son además por lo menos una de las características siguientes:

- 40
- la composición bioquímica del sustrato;
 - la demanda química en oxígeno, abreviada "DCO", del sustrato;
 - la biodegradabilidad del sustrato;
 - la fracción de materia orgánica degradable;
- 45
- la accesibilidad del sustrato;
 - la biodegradabilidad del sustrato.

3. Procedimiento de estimación según la reivindicación 2, caracterizado por que durante la etapa d) del procedimiento de estimación, se realiza el modelo de digestión anaeróbica sobre la base de por lo menos el BMP y la composición bioquímica del sustrato que han sido predichos en la etapa b), y por que durante la etapa e) del procedimiento de estimación, se realiza el modelo de digestión anaeróbica sobre la base de la característica de la cinética de degradación del sustrato que ha sido determinada en la etapa d), así como por lo menos el BMP y la composición bioquímica del sustrato que han sido predichos en la etapa b).

50

4. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la característica del sustrato predicha en la etapa b) del tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP del sustrato consiste en un conjunto de n valores de los tiempos necesarios para la producción de respectivamente n porcentajes de BMP del sustrato, siendo n un número entero superior o igual a 1, preferentemente superior o igual a 2, más preferentemente comprendido entre 2 y 100.

55

60

5. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el modelo matemático de digestión anaeróbica de la etapa e) se realiza además sobre la base de por lo menos un parámetro de funcionamiento del metanizador.

65

6. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en las etapas d) y e), el modelo matemático de digestión anaeróbica es un modelo ADM1 o una de las variantes del

modelo ADM1.

5 7. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se tratan con por lo menos un método quimiométrico los datos espectrales de la etapa a) de manera que se obtengan los datos espectrales tratados de la muestra de sustrato.

8. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se realiza mediante una unidad de tratamiento informático.

10 9. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el sustrato se selecciona de entre:

- las aguas usadas industriales, las aguas usadas urbanas;
- los lodos de estación de depuración;
- 15 - las microalgas;
- los desechos municipales de los cuales, en particular, los desechos alimentarios;
- los desechos industriales;
- los desechos de la agricultura;

20 tomados solos o en mezcla.

25 10. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que las características de la biodegradación de un sustrato por digestión anaeróbica en un metanizador se seleccionan de entre por lo menos una de las características siguientes:

- la producción acumulada de metano en función del tiempo por el metanizador;
- la composición del biogás producido;
- la concentración en productos intermedios y en inhibidores;
- el porcentaje de DCO de sustrato biodegradado.

30 11. Procedimiento de estimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el modelo de predicción de las características de un sustrato ha sido establecido con un procedimiento de configuración de un modelo de predicción de las características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador para ser biodegradado por digestión anaeróbica que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- 35 1) se dispone de un conjunto de muestras de sustratos de un metanizador;
- 2) se somete dicho conjunto de muestras de sustratos a un análisis de espectroscopia en el infrarrojo cercano de manera que se adquieran unos datos espectrales de cada muestra de sustrato;
- 40 3) se realizan unos análisis de laboratorio determinados sobre cada muestra de sustrato de manera que se obtenga para cada muestra de sustrato por lo menos las características experimentales siguientes:
 - 45 - el BMP de dicha muestra de sustrato,
 - el tiempo necesario para la producción de metano expresado en porcentaje de BMP de la muestra de sustrato;
- 50 4) se correlacionan los datos espectrales de la etapa 2) con las características experimentales obtenidas en la etapa 3) de manera que se establezca un modelo de predicción que está configurado para predecir unas características de un sustrato destinado a ser incorporado en un metanizador a partir de datos espectrales de una muestra de este sustrato.

55 12. Procedimiento de estimación según la reivindicación 11, caracterizado por que en la etapa 4) se correlacionan los datos espectrales de la etapa 2) con las características experimentales obtenidas en la etapa 3) con por lo menos un tratamiento matemático.

60 13. Procedimiento de estimación según la reivindicación 12, caracterizado por que el tratamiento matemático consiste en una regresión de los menores cuadrados parciales.

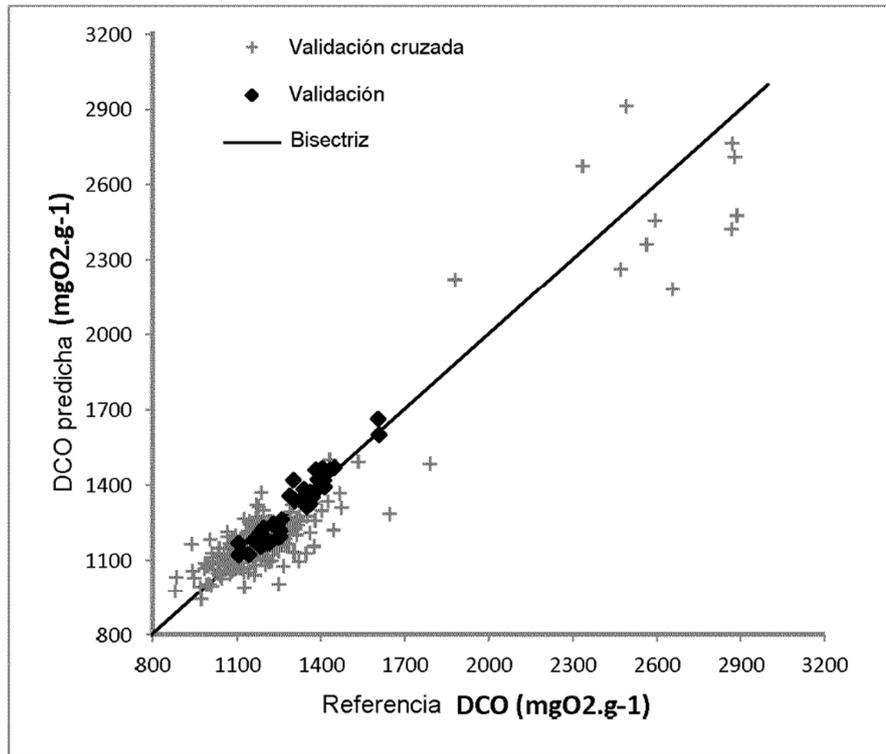


FIG. 1

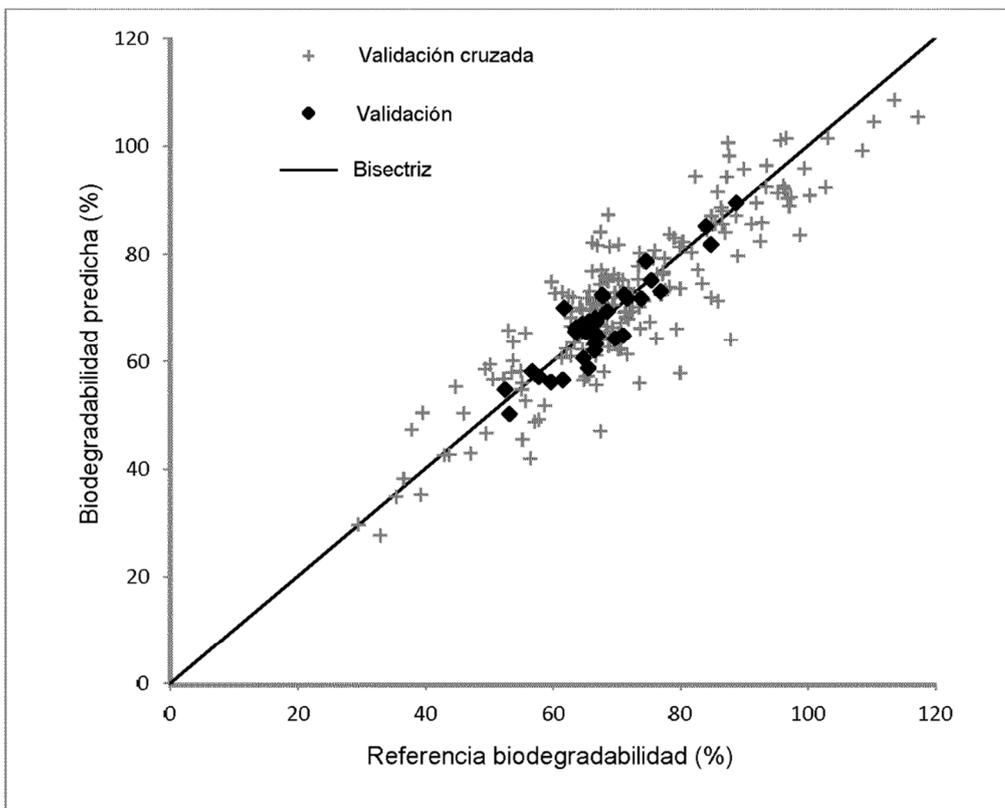


FIG. 2

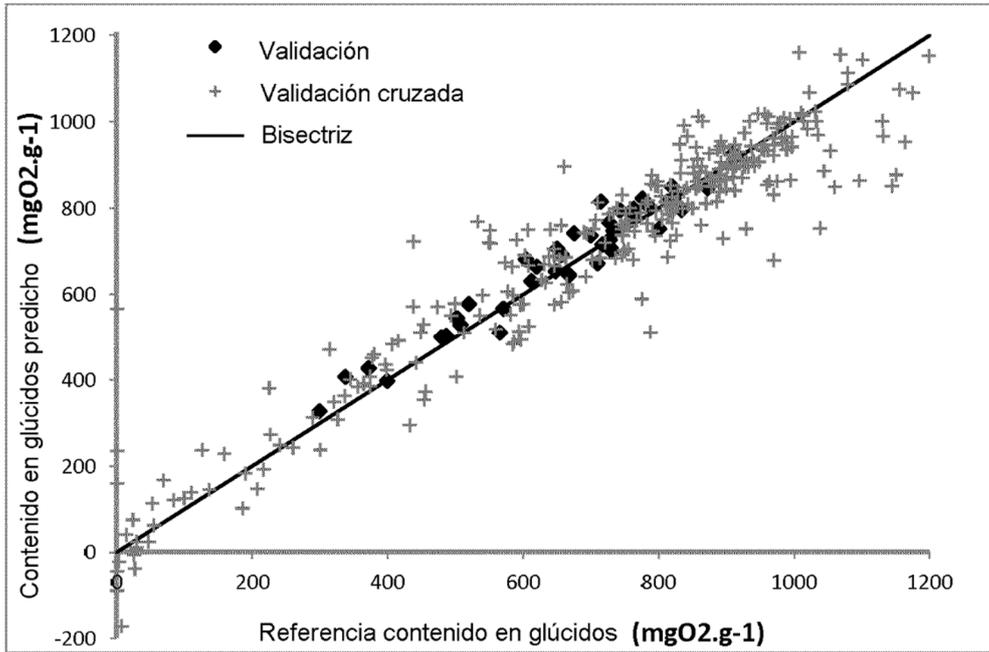


FIG. 3

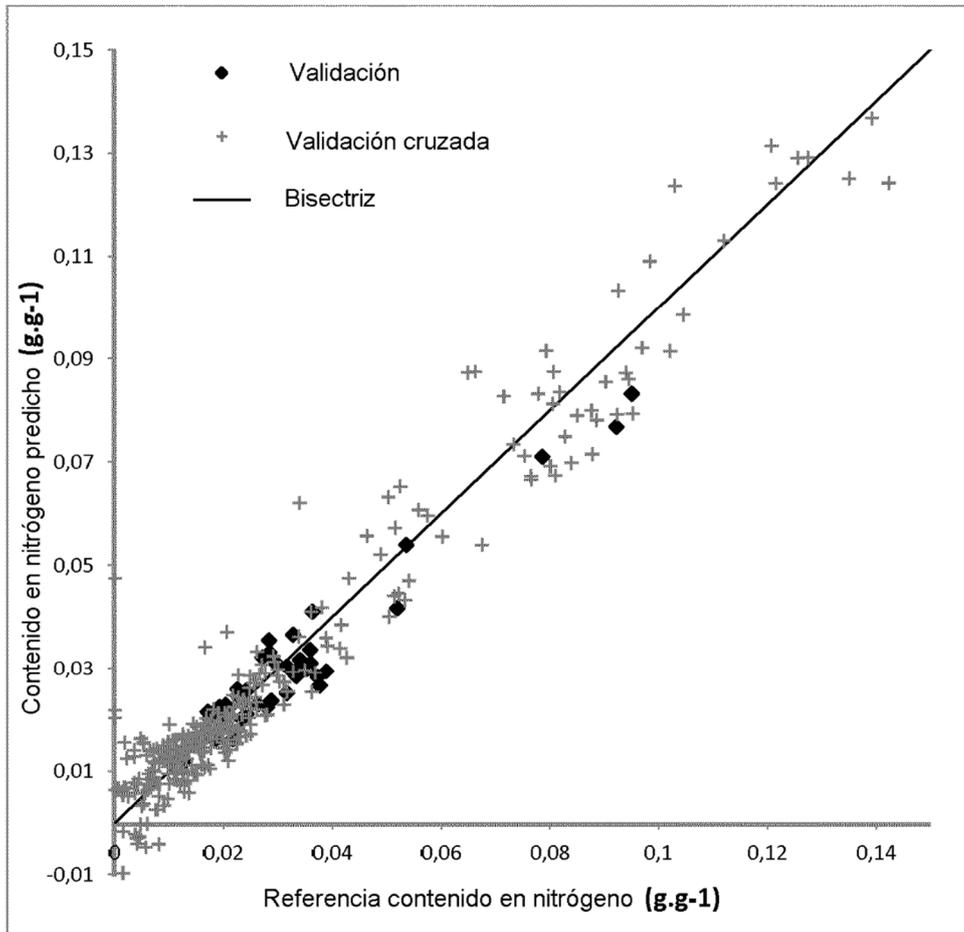


FIG.4

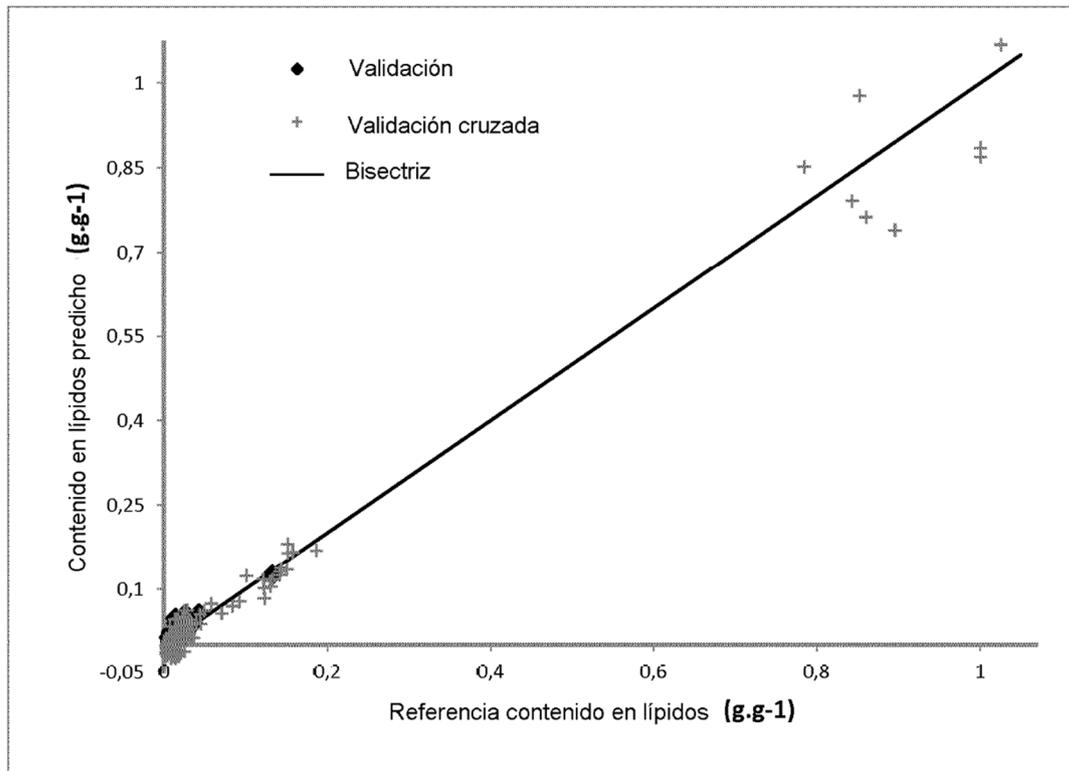


FIG. 5

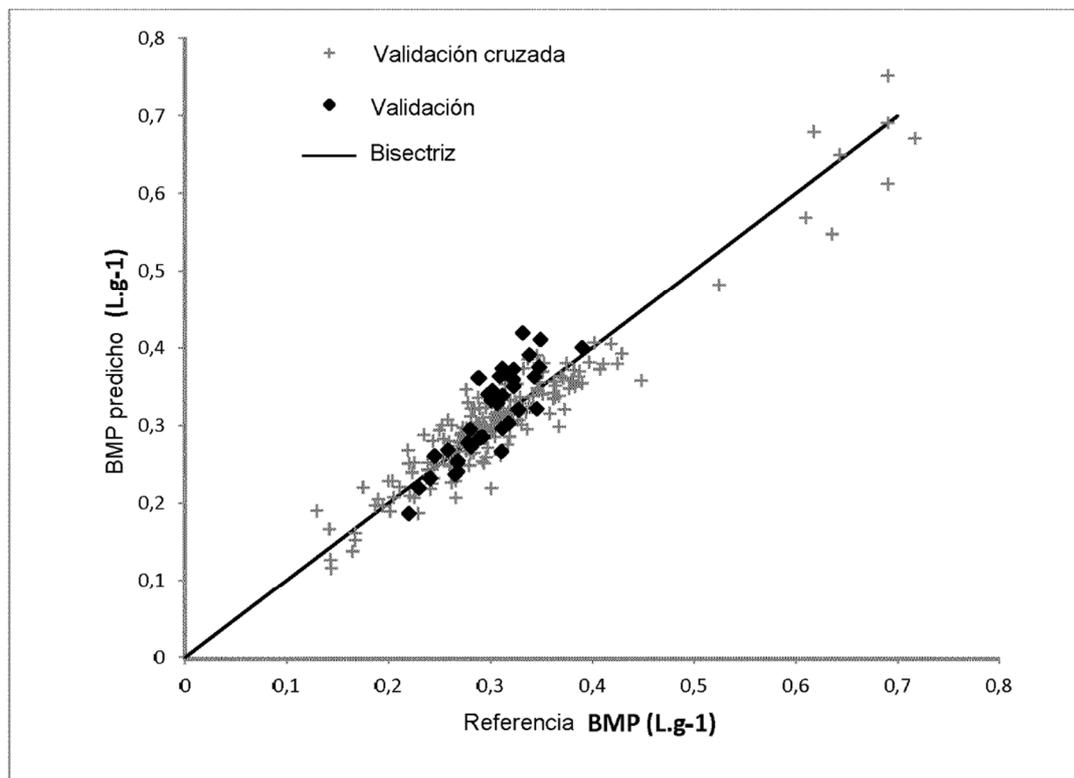


FIG. 6

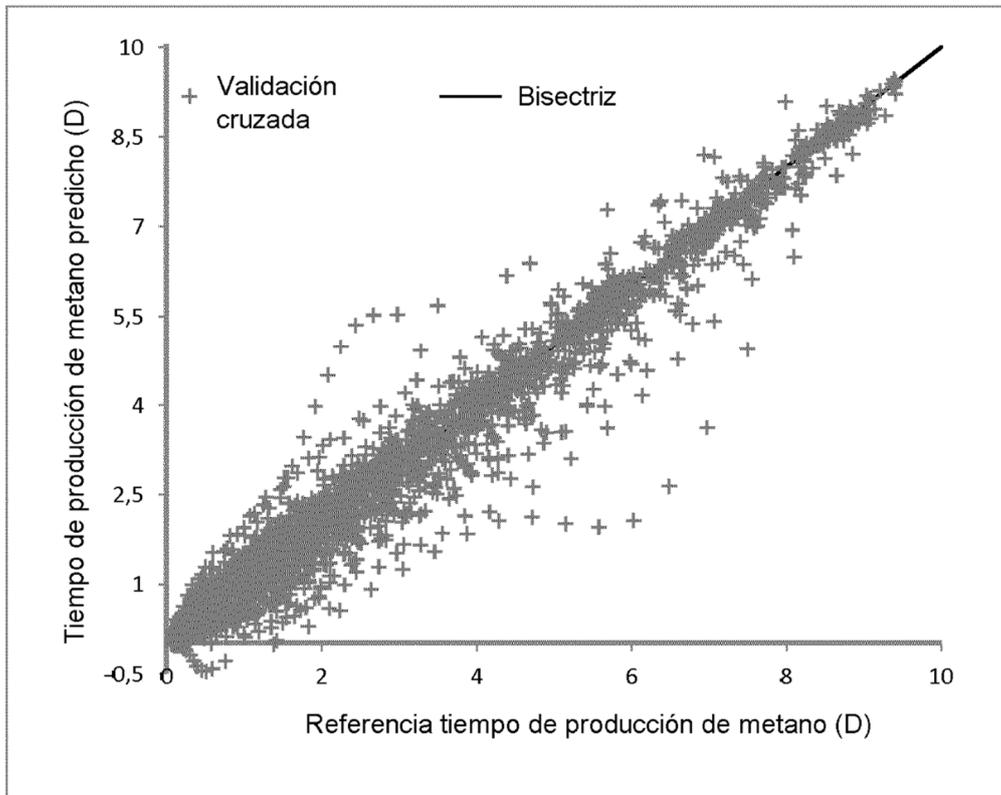


FIG. 7

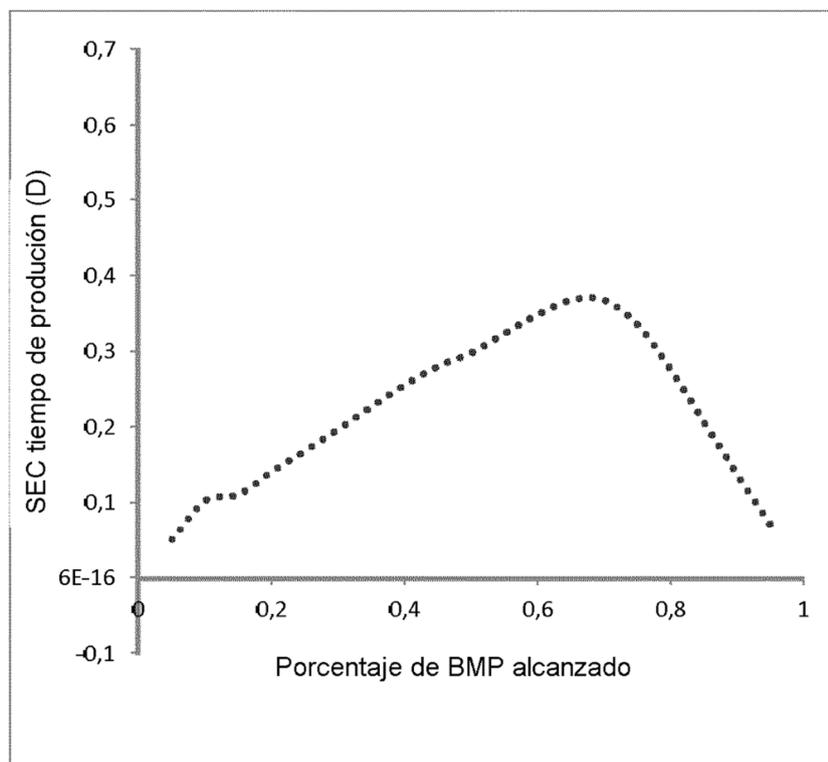


FIG. 8a

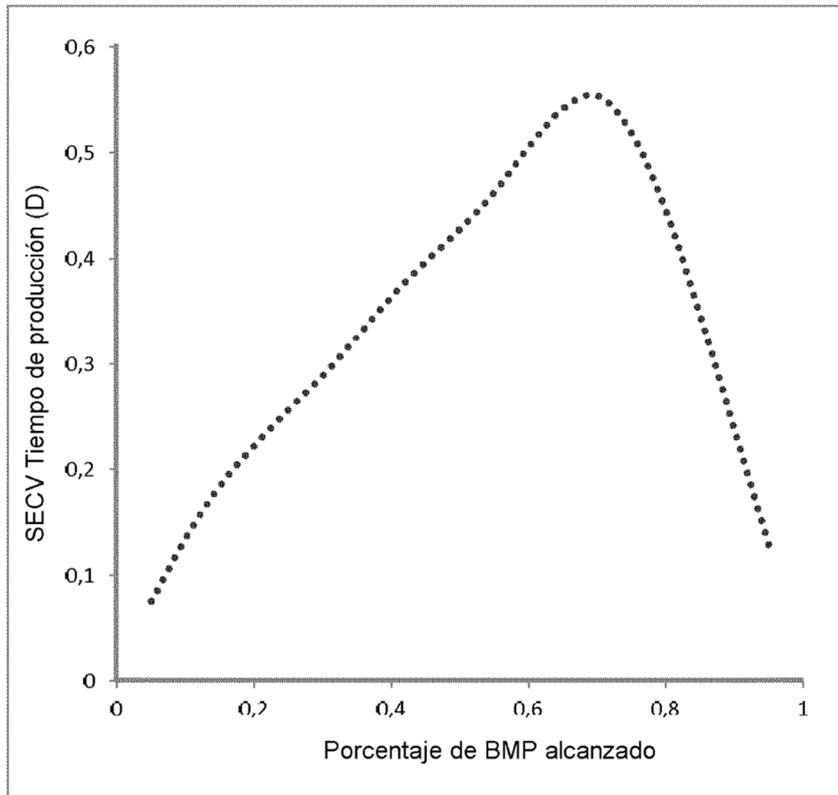


FIG.8b

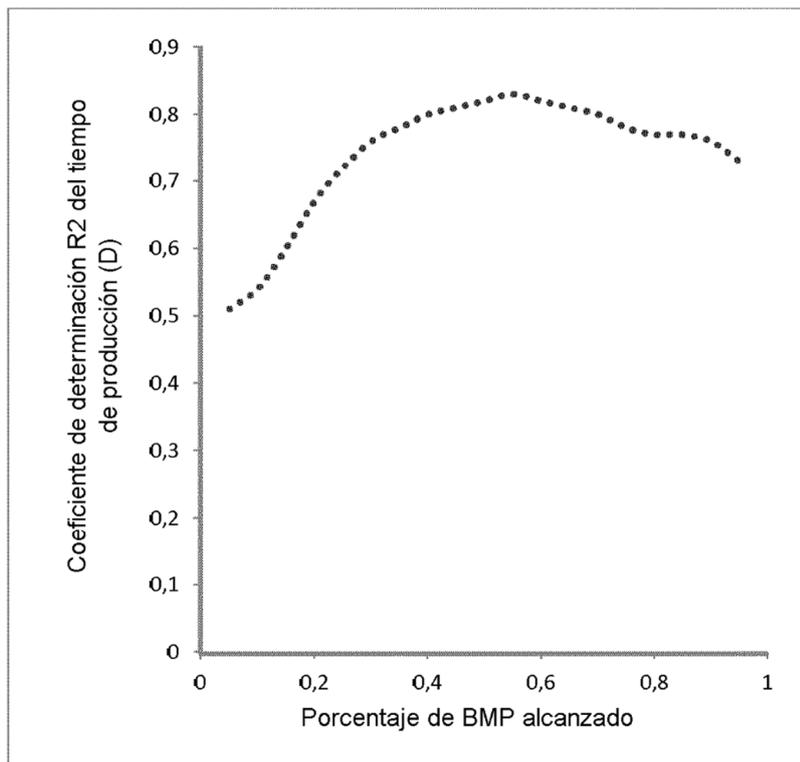


FIG.8c

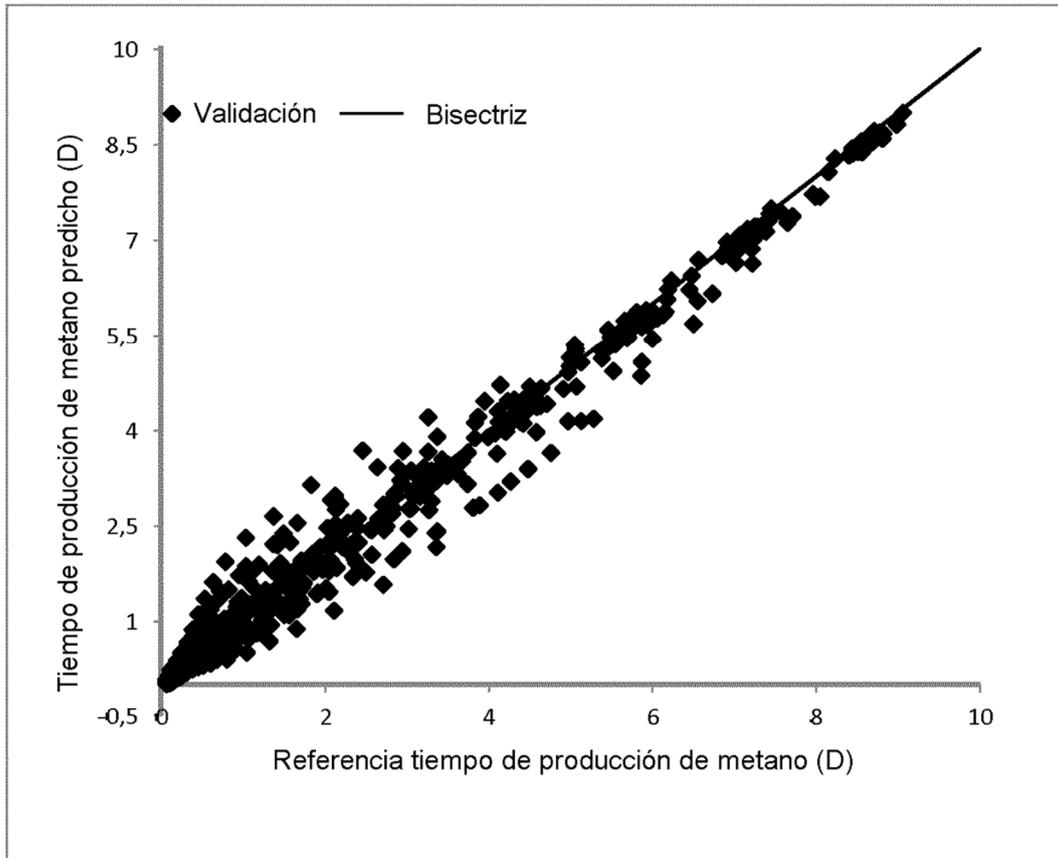


FIG. 9

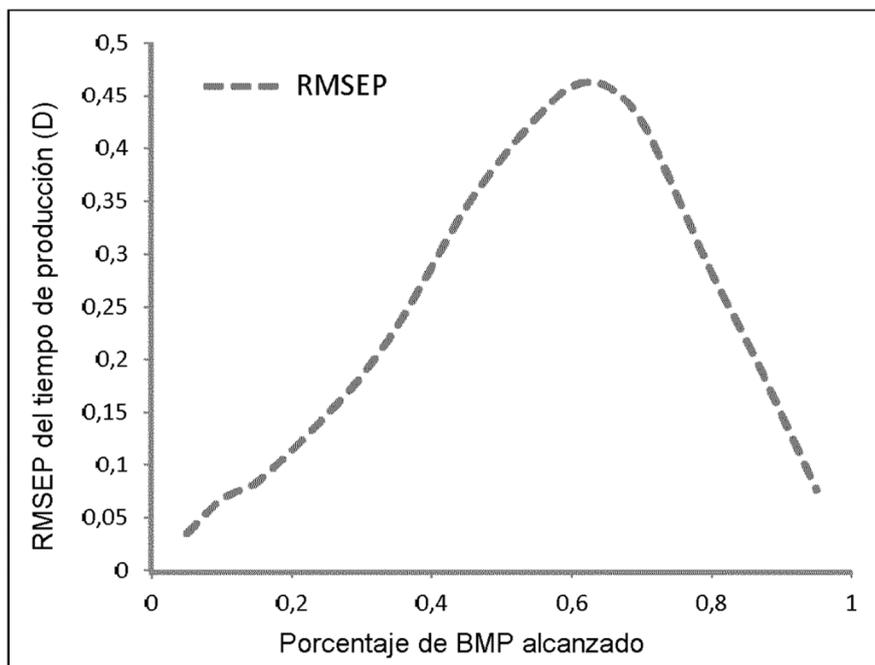


FIG. 10a

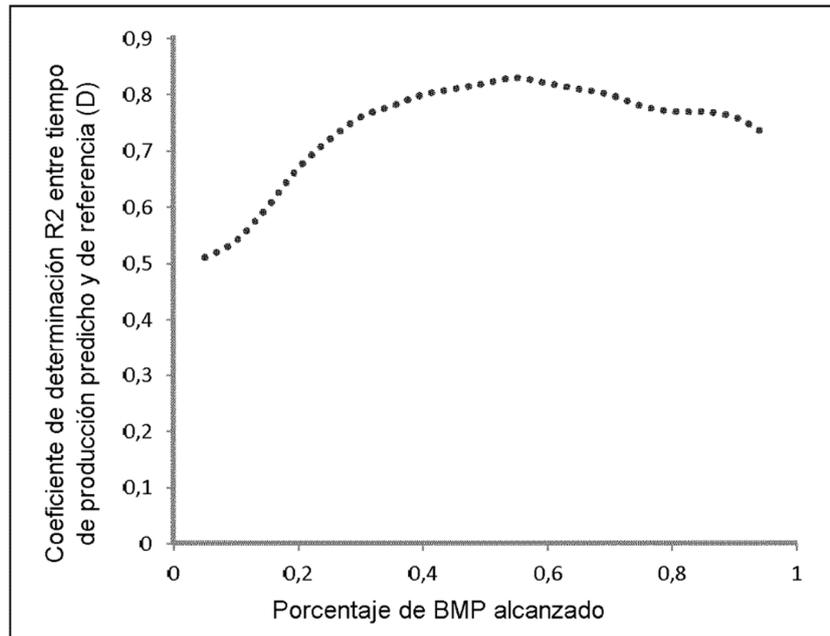


FIG. 10b

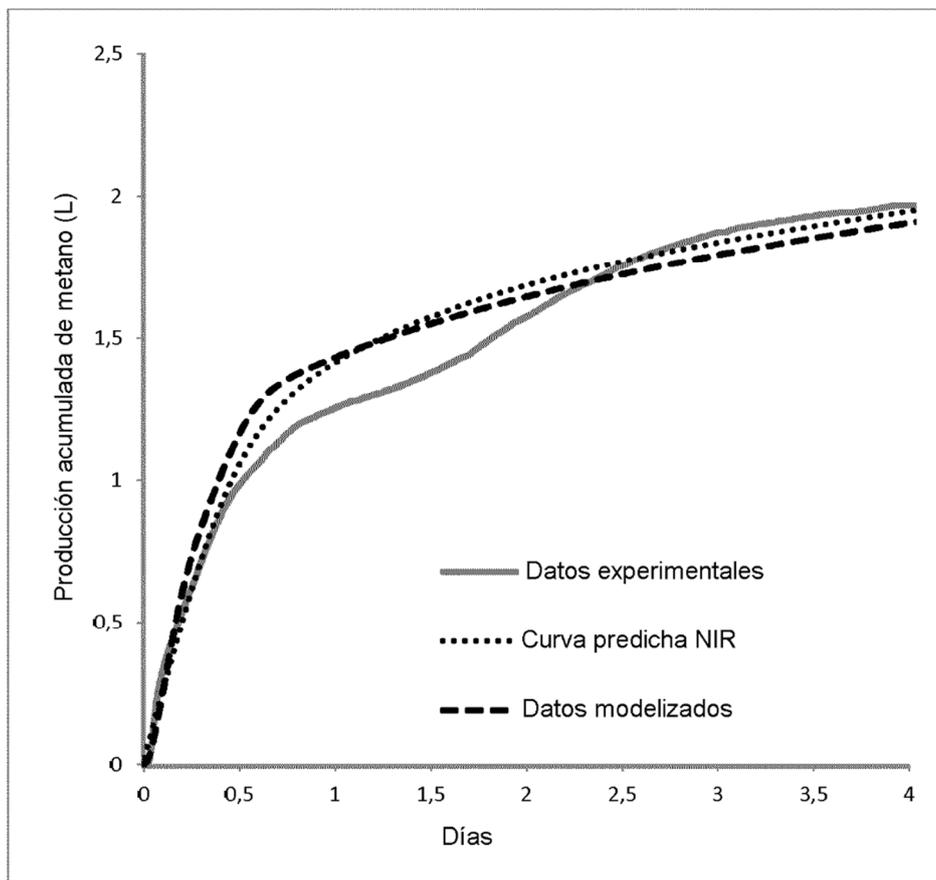


FIG. 11