

TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL PROCESADO DE PAPA. ETAPAS DE DEGRADACIÓN ANAERÓBICA

EFFLUENT TREATMENT OF POTATO PROCESING INDUSTRY. STAGES OF ANAEROBIC DEGRADATION

Ignacio Durruty¹, Patricia M. Haure¹, Noemi E. Zaritzky² y Jorge F. Gonzalez¹

(1) Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Grupo de Ingeniería Bioquímica, Juan B. Justo 4302, Mar del Plata - Argentina

(2) Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA, UNLP-CONICET), y Facultad de Ingeniería-UNLP, 47 y 116 (B1900AJJ) La Plata, Bs. As. - Argentina
(e-mail: durruty@fi.mdp.edu.ar)

Recibido: 19/11/2010 - Evaluado: 04/01/2011 - Aceptado: 03/02/2011

RESUMEN

Se estudió la digestión anaerobia de efluentes de la industria de la papa a partir de un sustrato simulado para determinar las distintas etapas de proceso para futuras aplicaciones en modelos cinéticos. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch operado a 36°C y pH=7 durante 25 días. Se determinaron los sólidos suspendidos totales (TSS), los sólidos volátiles totales (VSS), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) soluble y total, la concentración de ácidos grasos y el volumen de metano producido durante el proceso. Los resultados indican la existencia de una primera etapa de reacción donde predomina la acidogénesis con grandes disminuciones en la materia orgánica, acompañada de altas producciones de ácidos grasos de cadena corta y metano, y una segunda etapa con predominio de la actividad metanogénica con menores velocidades de conversión. La etapa de hidrólisis puede ser ajustada a una cinética de primer orden según la ley de la potencia.

ABSTRACT

The anaerobic digestion of effluents from the potato industry from a simulated substrate was studied in order to get insight into the different process stages for future applications in kinetic models. The reaction was carried out in a batch reactor operated at 36 ° C and pH = 7 for 25 days. The total suspended solids (TSS), total volatile solids (VSS), Chemical Oxygen Demand (COD), soluble and total, fatty acid concentration and volume of methane produced during the process were determined. The results indicate the existence of a first stage of reaction dominated by the acidogenic with large decreases in the organic matter, accompanied by high productions of volatile fatty acids of short chain and methane, and a second stage with a predominance of methanogenic activity with lower conversion rates. The hydrolysis step can be adjusted to a first order kinetic according to the power law.

Palabras clave: digestión anaeróbica; acidogénesis; metanogénesis; reactor batch
Keywords: anaerobic digestion; acidogenic; methanogenic; batch reactor

INTRODUCCIÓN

La producción de papa en la República Argentina se concentra principalmente en el sudeste de la provincia de Buenos Aires. Aproximadamente entre 300 a 400 mil toneladas de papa al año se destinan al procesamiento industrial, generándose grandes cantidades de efluente, compuestos principalmente por aguas de lavado y restos de pelado y trozado. En la actualidad estos residuos se someten a digestiones biológicas, tanto aeróbicas (Lasik et al., 2010) como anaeróbicas (Parawira et al., 2004) para reducir su carga contaminante orgánica.

La digestión anaeróbica es la conversión biológica de material orgánico a una variedad de productos finales entre ellos biogás, cuyos principales componentes son metano (65-70%) y dióxido de carbono (Olthof y Oleszkiewick, 1982). Las ventajas y desventajas de esta tecnología han sido resumidas por Chan et al. (2009). Entre las ventajas, pueden nombrarse una baja producción de lodos y una elevada eficiencia en la producción de metano, que puede utilizarse como fuente de energía para calefacción en el lugar o para generar electricidad. En contraste con los procesos de tratamiento aeróbico de efluentes, fuertes consumidores de combustibles fósiles, los procesos de digestión anaerobia resultan en una reducción neta de las emisiones de CO₂ (Siles et al., 2008). Sin embargo, el tratamiento anaeróbico es mucho más lento que el tratamiento aeróbico y requiere un mayor volumen de reactor. Por otro lado, la digestión aeróbica presenta las desventajas de requerir energía para el proceso de aireación, y producir una cantidad excesiva de lodos activado (50 g de lodos de 100 g de carbono orgánico) (Nishio y Nakashimada, 2007).

Aunque los procesos de digestión anaerobia se han llevado a cabo durante décadas, el interés por la recuperación económica del gas metano combustible a partir de efluentes industriales y agrícolas ha aumentado recientemente debido a la evolución de la situación socio económica en el mundo (Nishio y Nakashimada, 2007). Por lo tanto, esta tecnología está siendo cada vez más utilizada para el tratamiento de efluentes (Riaño et al., 2011), en particular para aquellos que contengan niveles altos o medios de materia orgánica biodegradables, como los efluentes del procesado de papa (Parawira et al., 2004).

Los residuos de la industria de la papa contienen carga orgánica tanto soluble como particulada (Sentürk et al., 2009) principalmente almidón y carbohidratos solubles, que son asimilados por los microorganismos a diferentes velocidades. Es muy probable encontrar deficiencias de nutrientes, de modo que cualquier administración de suplementos nutricionales podría afectar a la cinética de degradación de los contaminantes. Debido a la mayor facilidad de digestión de los almidones por medio de las bacterias, las tasas de degradación anaeróbica y la producción de metano son mucho más rápidas que en los de los materiales celulósicos, considerados el recurso de biomasa más abundantes (Nishio y Nakashimada, 2007).

Stewart et al. (1984), compararon la eficacia de la fermentación aeróbica y anaeróbica utilizando papa como materia prima: la energía bruta de la papa es del 16,4 MJ / kg de sólidos totales (ST) y la energía en metano producida a partir de la papa es 15,5 MJ / kg ST de papa, lo que supone una eficiencia de conversión de energía del 95%. En cambio, si los efluentes se tratan por medio de procesos aeróbicos, se produce etanol con un contenido total de energía de 9,8 MJ/kg ST. La eficiencia de este proceso es del 60%, muy inferior al rendimiento que se obtiene por medio de la digestión anaerobia.

Según Ramalho (1977), el proceso de conversión anaeróbica de un efluente a gas metano se realiza en dos etapas consecutivas: (1) fermentación ácida y (2) fermentación metánica. Inicialmente, los compuestos orgánicos se descomponen en ácidos orgánicos de cadena corta, principalmente acético (CH₃COOH), propiónico (CH₃CH₂COOH) y butírico (CH₃CH₂CH₂COOH). Posteriormente, en la fase de fermentación metánica, microorganismos metanogénicos convierten a los ácidos orgánicos de cadenas más largas en metano, dióxido de carbono, y en ácidos orgánicos de cadenas más cortas. Las moléculas de ácido son subdivididas así en repetidas ocasiones. El ácido acético resultante se convierte directamente a CO₂ y CH₄.

Sin embargo, otros investigadores proponen desde tres hasta nueve etapas para que este proceso se lleve a cabo (García-Ochoa et al., 1999). La mayoría de los autores han considerado tres etapas principales (Speece

1983; García-Ochoa et al., 1999): (1) los biopolímeros complejos son hidrolíticamente convertidos a compuestos de bajo peso molecular disponibles para ser utilizados como sustratos por las células, (2) el residuo hidrolizado se convierte en ácidos orgánicos de cadena corta por medio de una microflora anaeróbica, y (3) finalmente, el metano se produce a partir de ácidos orgánicos de cadena corta por microorganismos metanogénicos (García-Ochoa et al., 1999). Adicionalmente, pequeñas cantidades de hidrógeno y de sulfuro de hidrógeno pueden ser generadas en las etapas de hidrólisis y acidogénesis. Si la producción de hidrógeno se realizara a un ritmo elevado con un alto rendimiento, el hidrógeno podría conectarse directamente a celdas de combustible (Nishio y Nakashimada, 2007).

En los últimos años, se han desarrollado algunos reactores para lograr una rápida y eficaz digestión anaeróbica, incluyendo el proceso de filtro anaeróbico de flujo ascendente (Upflow Anaerobic Filter Process, UAFP) (Young y McCarty, 1969), el banco de lodos anaerobios de flujo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) (Lettinga et al., 1980), el reactor de lecho expandido con película anaeróbica adjunta (Anaerobic Attached Film Expanded Bed Reactor, AAFEB) (Jewell et al., 1981), el reactor anaerobio de lecho fluidizado (Anaerobic Fluidized Bed Reactor, AFBR) (Frostell, 1982). Estos diseños tienden a mejorar la retención de las células, y optimizar las dos fases del proceso de digestión: la acidogénesis y la metanogénesis (Pohland y Gosh, 1971)

El objetivo de esta investigación es estudiar el proceso de digestión anaeróbica de efluentes de la industria de la papa, con vistas al desarrollo de un reactor escala piloto. En este trabajo se presentan resultados experimentales preliminares que permiten identificar las diferentes etapas de reacción y que serán utilizados para una posterior determinación de los parámetros cinéticos del proceso. Adicionalmente se ajusta la etapa de hidrólisis a una cinética de primer orden.

MATERIALES Y METODOS

Preparación del sustrato simulado

Para la preparación del sustrato simulado se licuó papa fresca con su cáscara y se agregó agua destilada en una relación de 1 litro de agua por cada 100 gramos de papa fresca. La emulsión resultante se filtró al vacío en una criba de 20 micras. El agregado de agua se realizó en sucesivas etapas de lixiviación y lavado de torta. Finalmente se agregó peptona de forma de asegurar el requerimiento de nutrientes DQO/N/P (200/5/1).

Inoculo

El inóculo se obtuvo a partir del residuo sólido de la preparación del sustrato. La torta fue mantenida en condiciones anaeróbicas durante 72 hs sumergida en agua. A continuación se tomó una alícuota del sólido, se colocó en el reactor y se le agregó sustrato fresco. Luego de 45 días de digestión, se dejó decantar y se reservó el sobrenadante para ser utilizado como inóculo en los experimentos.

Métodos Analíticos

Los sólidos totales suspendidos (TSS) y los sólidos volátiles suspendidos (VSS) fueron determinados de acuerdo a Standard Methods (APHA, 1998) La DQO se determinó según el método 5520 (Closed Refluxed Method) (APHA, 1998). Se tomaron 10 ml por muestra de los cuales 4,5 ml fueron centrifugados. Del sobrenadante se tomaron 2 ml para determinación de la DQO soluble y 1,5 ml se centrifugaron nuevamente y se reservaron para la determinación de ácidos orgánicos de cadena corta. Con los restantes 5 ml se determinó la DQO total. Para ello se homogeneizó la muestra en un homogeneizador Wheaton y luego se diluyó según una relación 1:10 en agua destilada. Para determinar DQO soluble se diluyó el sobrenadante 1:5 en agua destilada luego de ser centrifugado durante 10 min. a 14000 RPM (IEC micro-MB). Los ácidos orgánicos de cadena corta se determinaron por Cromatografía Gaseosa en un CG Hewlett Packard 5890 series II equipado con una columna Alltech Econo Cap ET-WAX 15m x 0,53mm x 1,2 m de carbowax polyethylene glycol. Se utilizó acetato de etilo como patrón interno. Las soluciones patrón fueron suministradas por Sigma Aldrich, Argentina.

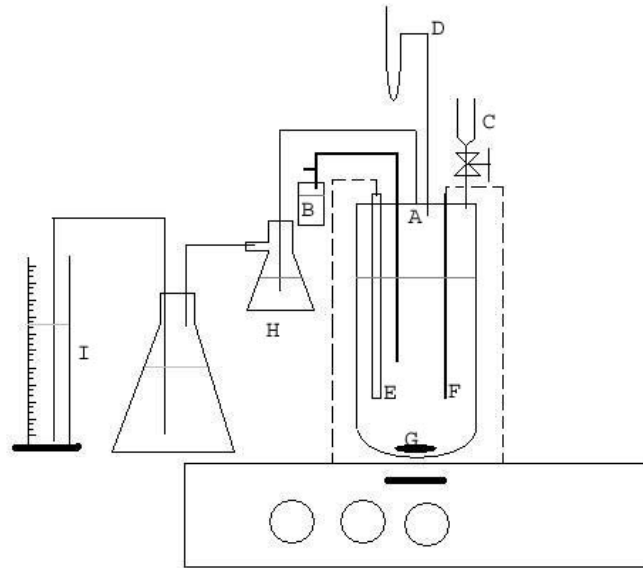


Fig. 1: Esquema del equipo

Equipo Experimental

La Figura 1 muestra un esquema del aparato experimental utilizado para realizar los experimentos de fermentación anaeróbica en estado no estacionario (reactor batch). El reactor es un recipiente de vidrio de 1,5 L de fondo torisférico, con tapa de Grilon®. El equipo está dotado de una salida para gases (A), un toma muestra (B), un dosificador (C), una salida para manómetro de rama abierta (D), resistencia calefactora (E) y un sensor de Temperatura (F). Todas las conexiones se encuentran debidamente selladas para asegurar la hermeticidad del sistema. La temperatura de trabajo es de 36°C y su control se realiza por medio de un equipo MultiGen, (New Brunswick Scientific Co, Edison, N.J. USA) La agitación se lleva a cabo por medio de un agitador magnético (G). Los gases liberados durante la reacción se burbujan en un recipiente con hidróxido de sodio 1 mol/l (H), con el objetivo de capturar el CO₂ y los restos de ácidos orgánicos de cadena corta. Los gases no ácidos, principalmente metano, se miden por desplazamiento de líquido en una probeta (I)

Procedimiento Experimental

Se cargó el reactor con 1,5 litros de alimentación compuesta de 50% efluente simulado, 10 % inóculo y 40% agua destilada y se mantuvo en operación durante 25 días. Las muestras fueron tomadas a intervalos regulares y analizadas para determinar la DQO, ácidos grasos y la cantidad de metano producida según los procedimientos descritos en las secciones anteriores. El pH fue mantenido cercano a 7 mediante el agregado de NaH₂PO₄, K₂HPO₄ (APHA, 1998), y 4 gr por litro de NaHCO₃, al comienzo del experimento. Cuando el pH descendió por debajo de 6,5, se añadieron unas gotas de NaOH 1M.

Para evaluar el rendimiento de producción de metano se realizaron determinaciones de sólidos, TSS y VSS, al iniciar el experimento y a los 25 días de operación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al poner en marcha el reactor, se observa un sistema heterogéneo compuesto por una solución líquida color marrón oscura y un sólido blanco. Durante el experimento el color de la fase líquida se va aclarando, la cantidad de sólido blanco disminuye y aparece un precipitado oscuro (biomasa).

La Fig. 2 representa la variación de la DQO con el tiempo de proceso. Se observa un marcado descenso de la DQO de sólidos y un leve incremento en la DQO de los compuestos solubles durante los primeros 5 días de reacción. Al mismo tiempo se observa una gran disminución en la cantidad de sólido blanco. Estos resultados están relacionados con la descomposición del material biodegradable más complejo no soluble, principalmente almidón, en compuestos orgánicos más simples, productos de la hidrólisis (glucosa) o productos metabólicos (ácidos orgánicos de cadena corta o VFA).

La Fig. 3 muestra el perfil de concentraciones de los ácidos orgánicos en función del tiempo. Las concentraciones de los ácidos butírico y acético aumentan inicialmente y alcanzan valores máximos en el quinto día de reacción. Las concentraciones de los ácidos isobutírico y propiónico permanecen prácticamente constantes durante los 25 días de operación, en valores muy inferiores a los otros ácidos detectados. Según Ramalho (1977), el grupo de bacterias facultativas y anaeróbicas responsable de la etapa de fermentación ácida tiene una velocidad de crecimiento más elevada que las bacterias metanogénicas responsables de la etapa de fermentación metánica. Como resultado, la etapa de fermentación metánica es la que controla la velocidad en los procesos anaeróbicos. Los resultados experimentales mostrados en las Fig. 1 y 2 coinciden con estas observaciones. Durante los primeros 5 días se manifiesta un periodo de gran actividad de fermentación ácida con disminuciones importantes en las DQO, tanto total como no soluble y grandes producciones de ácidos orgánicos de cadena corta. A partir de los 5 días de operación, se observa una desaceleración de la disminución de DQO acompañada de una disminución en la producción de los ácidos orgánicos de cadena corta. La oscilación en los valores de concentración de estos últimos a tiempos mayores se adjudican a su menor velocidad de degradación y la complejidad de la matriz de sustratos y el cultivo microbiano mixto.

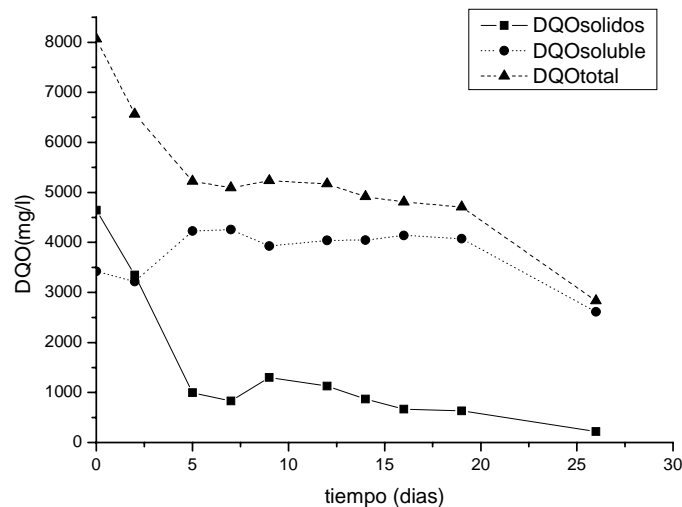


Fig. 2: DQO total, DQO sólidos y DQO soluble en función del tiempo.

Estas etapas también se manifiestan en la producción de metano (Fig. 4), Durante la primera fase, la fermentación ácida es predominante, observándose las mayores tasas de producción de metano. Luego del quinto día, la actividad acidogénica disminuye notoriamente pasando a predominar la etapa de fermentación metánica, provocando así una fuerte desaceleración en la producción de metano.

Tanto en la etapa de predominio acidogénico como en la etapa de predominio metanogénico, la cantidad de metano acumulado varía en forma lineal con el tiempo de proceso. Las tasas de producción de metano en ambas fases se calcularon a partir de los datos de la Figura 4 por regresión lineal y se presentan en la Tabla 1.

Como puede observarse, la tasa de producción de metano durante la etapa acidogénica es casi 18 veces mayor que la misma durante la etapa metanogénica.

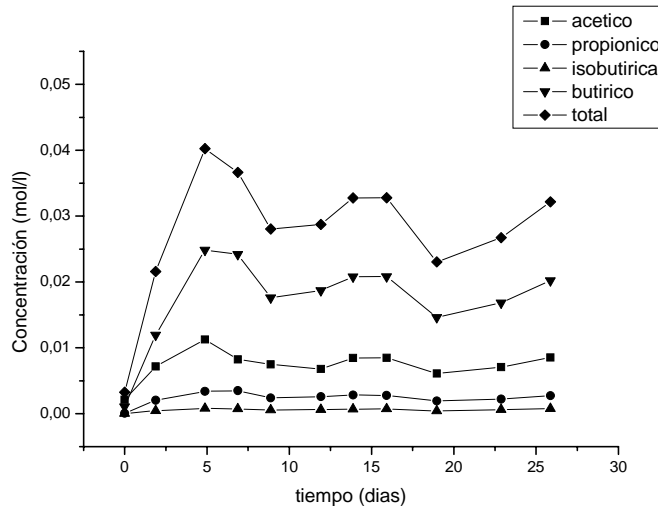


Fig. 3: Concentración de ácidos orgánicos de cadena corta en función del tiempo.

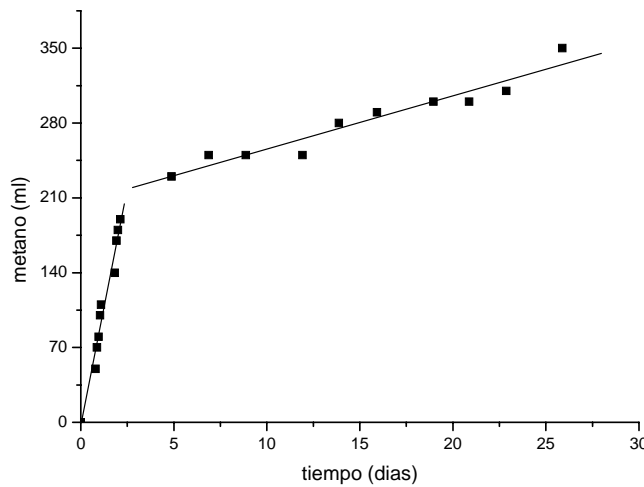


Fig. 4: Metano acumulado en función del tiempo.

Tabla 1: Tasa de producción de metano (TPM)

	TPM (ml/día)	Error (ml/día)	R
Etapa Acidogénica	88.73053	±5.92634	0.98262
Etapa Metanogénica	4.97425	±0.47363	0.9656

El tratamiento del efluente a partir del quinto día produce cantidades menores de gas metano y no reduce la carga orgánica considerablemente en comparación con la primer etapa. Esto podría deberse a que los sólidos biodegradables se han consumido casi en su totalidad, por lo tanto, la producción de los ácidos orgánicos de cadena corta decrece. Sin embargo, en la Fig. 3 no se observa una disminución notable de los mismos. Esto indicaría un menor consumo por parte de los microorganismos metanogénicos, que se traduce en una disminución en la producción de metano.

Finalmente, se ajustaron los resultados obtenidos en la etapa de hidrólisis según un modelo cinético simple (ley de la potencia). En esta fase, la materia orgánica particulada se convierte en materia orgánica más simple y soluble, y la DQO sólido disminuye según:

$$-\frac{d[DQO_{sólida}]}{dt} = k_h \cdot DQO_{sólida}^n \tag{1}$$

Para $n=1$ y considerando $DQO=DQO_{sólida}$ inicial a $t=0$, la integración de la expresión (1) resulta:

$$DQO_{sólida} = DQO_{sólida_{inicial}} \cdot e^{-k_h \cdot t} \tag{2}$$

Ó

$$-\ln\left(\frac{DQO_{sólida}}{DQO_{sólida_{inicial}}}\right) = -k_h \cdot t \tag{3}$$

Por regresión lineal se obtuvo el parámetro k_h ($k_h=0.12042 \text{ día}^{-1} \pm 0.00906 \text{ día}^{-1}$). Este valor esta dentro del rango de los valores presentados por la bibliografía (Neves et al., 2008) para diferentes tipos de efluentes. Boon (1994), halló valores de k_h para distintos efluentes ricos en almidones que oscilaban entre 0.2 y 1.08 día^{-1} . El ajuste se realizó por cuadrados mínimos utilizando Origin® v7.0383.

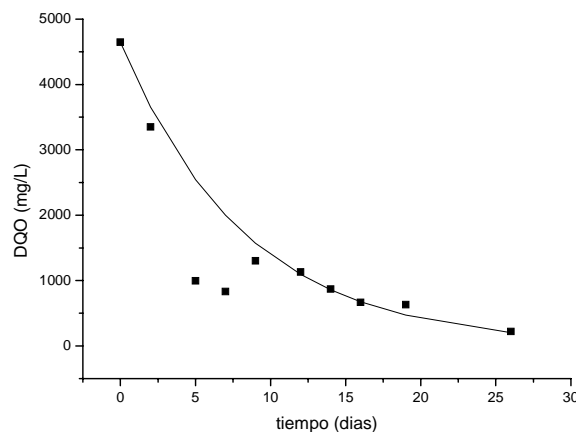


Fig. 5: Ajuste de los valores de DQO sólida a un primer orden.

En la Figura 5 se comparan los datos experimentales con los obtenidos en forma teórica. Se observa que la desaparición del material orgánico particulado puede ajustarse razonablemente bien con el modelo propuesto.

Las diferencias podrían explicarse debido a que la DQO sólida se determina como la diferencia entre la DQO total y la soluble, entonces es probable que una mala separación o una leve resuspensión de los sólidos provean una lectura de DQO soluble mayor que la real. Esto se traduce en una lectura de DQO sólida menor como se observa en los puntos correspondientes a los días 5 y 7.

CONCLUSIONES

Los experimentos realizados en un reactor batch de laboratorio confirman la existencia de una primera etapa de reacción donde predomina la acidogénesis con grandes disminuciones en la materia orgánica, acompañada de altas producciones de ácidos grasos de cadena corta y metano, y una segunda etapa con predominio de la actividad metanogénica con menores velocidades de conversión. La etapa de hidrólisis puede ser ajustada a una cinética de primer orden según la ley de la potencia.

Los resultados obtenidos sugieren continuar trabajando en la aclimatación de los barros activados para obtener mayores rendimientos en futuras investigaciones.

AGRADECIMIENTOS

A las instituciones a las que pertenecen los autores (UNLP, UNMdP) por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación y a CONICET por el apoyo económico.

REFERENCIAS

APHA (1998); Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA, American Public Health Association/American water works Association/Water environment federation.

Boon, F. (1994); *Influence of pH, high volatile fatty acids concentrations and partial hydrogen pressure on hydrolysis*. Wageningen University. MSc. Tesis, 186.

Chan, Y.J.; Chong, M.F.; Law, C.L.; Hassell, D.G. (2009); *A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater*. Chem. Eng. J. (Lausanne): 155(1-2), 1-18.

Frostell, B. (1982); *Anaerobic fluidized bed experimentation with a molasses wastewater*. Process Biochem.: 17(1), 37-40.

García-Ochoa, F.; Santos, V.E.; Naval, L.; Guardiola, E.; López, B. (1999); *Kinetic Model for Anaerobic Digestion of Livestock Manure*. Enzyme and Microbial Technology: 25(1-2), 55-60.

Jewell, W.J.; Switzenbaum, M.S.; Morris, J.W. (1981); *Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process*. Water Pollut. Control Fed: 53, 482-490.

Lasik, M.; Nowak, J.; Krzywonos, M.; Cibis, E. (2010); *Impact of batch, repeated-batch (with cell recycle and medium replacement) and continuous processes on the course and efficiency of aerobic thermophilic biodegradation of potato processing wastewater*. Bioresour. Technol.: 101(10), 3444-3451.

Lettinga, G.; Velsen, A.F.M.V.; Hobma, S.W.; Zeeuw, W.d.; Klapwijk, A. (1980); *Use of the upflow sludge blanket (usb) concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment*. Biotechnol. Bioeng: 22, 399-734.

Neves, L.; Gonçalo, E.; Oliveira, R.; Alves, M.M. (2008); *Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures*. Waste Management: 28, 965-972.

- Nishio, N.; Nakashimada, Y. (2007); *Recent Development of Anaerobic Digestion Processes for Energy Recovery from Wastes*. The Society for Biotechnology: 103(2), 105-112.
- Olthof, M.; Oleszkiewick, J. (1982); *Anaerobic treatment of industrial wastewater*. Chem. Eng.: 15, 1321-1326.
- Parawira, W.; Murto, M.; Zvauya, R.; Mattiasson, B. (2004); *Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves*. Renewable Energy: 29, 1811-1823.
- Pohland, F.G.; Gosh, S. (1971); *Anaerobic stabilization of organic wastes: the two phase concept*. Environ. Lett.: 1, 255-266.
- Ramalho, R.S. (1977); *Introduction to wastewater treatment processes*. New York, Academic Press Inc.: 282-293.
- Riaño, B.; Molinuevo, B.; García-González, M.C. (2011); *Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater*. Bioresour. Technol.: 102(5), 4131-4136.
- Sentürk, E.; Ince, M.; Onkal Engin, G. (2009); *Treatment efficiency and VFA composition of a thermophilic anaerobic contact reactor treating food industry wastewater*. J. Hazard. Mater.: 176(1-3), 843-848.
- Siles, J.A.; Martin, M.A.; Chica, A.; Borja, R. (2008); *Kinetic modelling of the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange rind produced in orange juice manufacturing*. Chem. Eng. J. (Lausanne): 140(1-3), 145-156.
- Speece, R.E. (1983); *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Environ. Sci. Technol: 17, 416-427.
- Stewart, D.J.; Bogue, M.J.; Badger, D.M. (1984); *Biogas production from crops and organic wastes 2. Results of continuous digestion tests*. New Zealand Journal of Science: 27(3), 285-294.
- Young, J.C.; McCarty, P.L. (1969); *The anaerobic filter for waste treatment*. Water Pollut. Control Fed.: 41, 160-173.

