

PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES MEDIANTE LA
FERMENTACIÓN ÁCIDA DE MATERIA ORGÁNICA RESIDUAL DOMICILIARIA.

SILVIA CONSTANZA ROJAS DÍAZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES MEDIANTE LA
FERMENTACIÓN ÁCIDA DE MATERIA ORGÁNICA RESIDUAL DOMICILIARIA.

SILVIA CONSTANZA ROJAS DÍAZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTORES UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, COLOMBIA

HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ

ING. QUÍMICO, PHD

LILIANA DEL PILAR CASTRO MOLANO

ING. QUÍMICA, PHD

DIRECTORES UNIVERSIDAD DE BARCELONA, ESPAÑA

JOAN MATA-ÁLVAREZ

ING QUÍMICO, PHD

JOAN DOSTA

ING. QUÍMICO, PHD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

A la vida, que me permitió dar estos pasos, cruzarme con la gente adecuada, vivir experiencias increíbles, aprender y disfrutar de ellas.

A todas las personas que pusieron un granito de arena para que esto sucediera, por su ayuda y su apoyo el camino no hubiera sido tan amable y agradable. Todo se hubiera hecho más difícil.

A mis padres, que hicieron de mi lo que soy hoy, me han dado las bases para enfrentar la vida y querer convertirme en una persona que aporte algo a su entorno.

A mi hermano porque siempre sentí su compañía y apoyo en cada paso que dí y siempre es una inspiración y un ejemplo de trabajo duro

A mi mamá, por dar siempre todo de sí para que yo crezca en todos los sentidos, esto, todo es para ella.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación Digestión anaerobia, y al profesor Humberto Escalante por abrirme las puertas de su equipo de trabajo y ofrecerme su constante guía y respaldo.

A la profesora Liliana del Pilar Castro por la confianza, por cada oportunidad. Sin su invaluable acompañamiento y ayuda nada de esto hubiera sido posible.

A la Universidad de Barcelona y al grupo de investigación de Biotecnología ambiental, me permitieron vivir una experiencia increíblemente enriquecedora.

A los profesores Joan Mata y Joan Dosta, por posibilitar mi trabajo con uds y su grupo de investigación, dándome la oportunidad de aprender de su trabajo, conocimiento y experiencia.

A mis compañeros de laboratorio Victor, Keong, Any, Ana, Pau, Carlos, Alex, Jordi y especialmente a Carme, hacerme sentir siempre bienvenida, como en mi casa, ayudarme en mi proceso en todo momento y hacer de mi estadía allí una experiencia inolvidable.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
GESTIÓN DE RESIDUOS EN BARCELONA.....	15
A)FRACCIÓN ORGÁNICA DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES (FORM)...	16
B)MATERIA ORGÁNICA RESIDUAL (MOR).....	16
1. OBJETIVO GENERAL.....	19
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1 ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES.....	20
3. METODOLOGÍA.....	23
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO.....	23
3.2.FERMENTACIÓN ÁCIDA DE LA MOR.....	23
3.3.CONDICIONES DE OPERACIÓN PROCESO DE FERMENTACIÓN.....	24
3.4.OPERACIÓN DEL FERMENTADOR.....	25
4. RESULTADOS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.1. CARACTERIZACIÓN MOR.....	27
4.2. PROCESO DE FERMENTACIÓN ÁCIDA DE MOR.....	28
5. CONCLUSIONES.....	34
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
BIBLIOGRAFIA.....	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. DIFERENTES SUSTRATOS EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE AGV	21
TABLA 2. CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA MOR	27

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. FERMENTADOR, BAÑO Y MEZCLADOR EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS.....	25
FIGURA 2. INDICADORES DE SEGUIMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA (SV,DQO)	31
FIGURA 3. SEGUIMIENTO DEL CONTENIDO DE AGV TOTALES	32
FIGURA 4. SEGUIMIENTO DE LOS AGV PARCIALES.....	34
FIGURA 5. NITRÓGENO AMONIAICAL (N-NH ₄ ⁺) ³⁵ ; Error!	Marcador no definido.

LISTA DE ABREVIATURAS

MOR: Materia orgánica residual

FORM: Fracción orgánica de residuos municipales

DA: Digestión anaeróbica

FA: Fermentación ácida

DQO: Demanda química de oxígeno

SV: Sólidos volátiles

ST: Sólidos totales

AGV: Ácidos grasos volátiles

RESUMEN

TÍTULO: PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES MEDIANTE LA FERMENTACIÓN ÁCIDA DE MATERIA ORGÁNICA RESIDUAL DOMICILIARIA.*

AUTOR: SILVIA C. ROJAS DÍAZ. †

PALABRAS CLAVE: RESIDUOS, FERMENTACIÓN ÁCIDA, ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES.

DESCRIPCIÓN:

Los residuos sólidos generados por las personas tienen un porcentaje de materia orgánica que puede llegar a aprovecharse. Se han estudiado diversos procesos para su tratamiento. Dentro de estos procesos destacan los tratamientos biológicos como la digestión anaeróbica. En este trabajo se evaluó la Materia Orgánica Residual proveniente de la planta de tratamiento de residuos de Barcelona (Ecoparc) como sustrato para la producción de ácidos grasos volátiles mediante la fermentación ácida de la misma. Se hizo seguimiento de la concentración de Sólidos volátiles, Demanda química de Oxígeno, ácidos grasos volátiles, Nitrógeno Amoniacal y pH para llevar un control de la operación. El contenido de materia orgánica del fermentado varió en relación al tiempo y al tipo de muestra dentro de un rango de. Los valores obtenidos de las variables analizadas variaron en relación al tiempo y al tipo de muestra dentro de un rango de 0,0237-0,065 g/g para SV, de 15750-39533,33 mg DQO/L para DQO y de 4363,62-24899,77 mg AGV/L para AGV con un incremento en promedio de 6342,799 mg AGV/L. En cuanto al pH y el Nitrógeno amoniacal el fermentado estudiado estuvo en un rango de 1446,66-3889,72 ppm N-NH₄⁺ y de 6,38-6,63 respectivamente. El experimento de biodegradabilidad anaeróbica se realizó a

* Trabajo de grado

†Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Lilibian del Pilar Castro Molano, Ingeniera Química PhD, Humberto Escalante Hernández, Ingeniero Químico PhD.

37°C y un tiempo de retención de 3,5 días. Adicionalmente se encontró que los valores de DQO_{AGV} / DQO_{SOL} [%] fueron de 68,495. Estos números nos muestran una posibilidad de optimización del proceso para aumentar la proporción de DQO debida a los AGV en el fermentado.

SUMMARY

TITLE: VOLATILE FATTY ACIDS PRODUCTION THROUGH THE ACID FERMENTATION OF DOMICILIARY RESIDUAL ORGANIC MATTER.*

AUTHOR: SILVIA C. ROJAS DÍAZ.†

KEYWORDS: WASTES, ACID FERMENTATION, VOLATILE FATTY ACIDS.

DESCRIPTION:

The solid waste generated by people has a percentage of organic matter that can be used. Various processes for its treatment have been studied. Within these processes, biological treatments such as anaerobic digestion stand out. In this work, the Residual Organic Material from the Barcelona waste treatment plant (Ecoparc) was evaluated as a substrate for the production of volatile fatty acids by acid fermentation. The concentration of Volatile Solids, Chemical Oxygen Demand, Volatile Fatty Acids, Ammoniacal Nitrogen and pH was monitored to keep track of the operation. The organic matter content of the fermented varied in relation to the time and the type of sample within a range of 0.0237-0.065 g / g for SV, of 15750-39533.33 mg COD / L for COD and 4363.62 -24899.77 mg AGV / L for AGV with an average increase of 6342.799 mg AGV / L. In terms of pH and ammoniacal nitrogen, the studied fermented was in a range of 1446.66-3889.72 ppm N-NH₄⁺ and of 6.38-6.63 respectively. The anaerobic biodegradability experiment was carried out at 37 ° C and a retention time of 3.5 days. Additionally it was found that the values of DQOAGV / DQOSOL [%] were 68,495. These numbers show us a

* Bachelor Thesis.

† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Liliana del Pilar Castro Molano, Ingeniera Química PhD, Humberto Escalante Hernández, Ingeniero Químico PhD.

possibility of optimization of the process to increase the proportion of COD due to the VFA in the fermented.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de grado modalidad pasantía de investigación se desarrolló en el laboratorio del grupo de investigación de biotecnología ambiental de la Universidad de Barcelona, España (UB), con el apoyo de la oficina de relaciones Exteriores y la escuela de Ingeniería Química de la UIS.

Los residuos sólidos son un subproducto de la civilización y del estilo de vida del hombre. En promedio se están produciendo 1,3 billones de toneladas de residuos sólidos por año a nivel mundial y se predice un incremento de 2,2 toneladas por año para el año 2025 [14]. En términos generales, los residuos sólidos están constituidos por: material orgánico (46%), metal (4%), vidrio (5%), plástico (10%), papel (17%) [15].

GESTIÓN DE RESIDUOS EN BARCELONA.

La gestión de los residuos sólidos generados en las viviendas de Barcelona sigue un sistema implementado desde los hogares que comienza con la separación de los residuos a medida que son desechados para luego ser depositados por separado en contenedores de: vidrio, plástico, orgánico o regulares (que son residuos mezclados de todo tipo que no fueron separados por tipo de material). Posteriormente los vehículos habilitados para este fin recolectan el material de los contenedores y lo llevan por separado a las plantas diseñadas para los diferentes tratamientos a los que se someterán los residuos. En este caso los camiones llegan a la Planta metropolitana de tratamiento integral de residuos (ECOPARC) donde se reciben en promedio 675 toneladas diarias de residuos [16].

El material orgánico se encuentra dividido en dos contenedores: uno para residuos orgánicos y otro para residuos regulares. Los residuos del contenedor de materia orgánica ingresan a un sistema de pre-tratamiento que tiene como fin reducir al máximo la presencia de materiales reciclables y otros impropios que no pueden

ser aprovechados (rechazo de la planta) y disponer la materia orgánica para su tratamiento. Por otro lado, el resto de los residuos se somete a un proceso de separación por tamaños medios de los materiales y así obtener la fracción de residuos orgánicos. Además se pre-fermenta el material en bioestabilizadores rotativos (BRS) con el fin de disgregar el papel y el cartón.

Con respecto al material orgánico, las plantas de tratamiento lo dividen en dos tipos:

A) FRACCIÓN ORGÁNICA DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES (FORM).

Se trata de los residuos orgánicos separados en origen, es decir, los que se introducen directamente por las personas en un contenedor especial destinado para los mismos. Esta fracción de residuos corresponde aproximadamente al 39% del total de los residuos producidos en la ciudad de Barcelona, tienen una humedad elevada (entre 75% y 85%) y un alto contenido de materia orgánica (entre 75% y 85%). En la ciudad de Barcelona se recogen aproximadamente 108000 ton/año de FORM [5].

B) MATERIA ORGÁNICA RESIDUAL (MOR).

Consiste en la materia orgánica que se separa del resto de los residuos por tamaños, y se tiene definido que la MOR tiene un tamaño menor a 7 cm. Después del proceso de separación y triturado, la materia orgánica se mezcla con un 80-90% de agua recirculada del proceso. Debido a la gran cantidad de agua agregada en el proceso y el criterio de tamaños de partícula empleado para la separación, la MOR resulta con un bajo porcentaje de materia orgánica (entre 30% y 40%).

La materia orgánica de recogida selectiva se destina a un proceso de producción de biogás y el resto se destina a un proceso de compostaje. El material reciclable se clasifica y se embala para ser enviado a los recicladores correspondientes. El rechazo (con <4% de materia orgánica) se prepara para la deposición controlada o como material para restauración paisajística (balas) [5].

Debido al aumento en la producción de residuos, uno de los retos en investigación actualmente es desarrollar nuevos sistemas para recolectar, tratar, reciclar y revalorizar los residuos producidos, particularmente el material orgánico, que se encuentra en mayor proporción.

El tratamiento biológico de los residuos surge como una buena alternativa para llevar a cabo su estabilización. Se conocen 2 rutas para la descomposición de la materia orgánica: aeróbica y anaeróbica. Cada ruta tiene una característica distintiva que se busca optimizar en los procesos de tratamiento. En las vías aerobias se tiene al oxígeno libre disuelto como receptor final de electrones y el compost es el proceso aeróbico usado más comúnmente. En este último la materia orgánica se degrada y sanitiza para generar el fertilizante orgánico [14]. Por otro lado, en los procesos anaeróbicos los carbonos de los compuestos orgánicos se reducen mientras que otros compuestos orgánicos se oxidan a dióxido de carbono y ácidos volátiles. Estas reacciones resultan en productos finales que contienen grandes cantidades de energía y con un valor industrial representativo como: hidrógeno (mediante la fermentación oscura), AGV (mediante la fermentación ácida) o el biogás (producto final de la digestión anaeróbica) [5].

Sin embargo, estos tratamientos presentan desventajas como ocupar grandes cantidades de tierra, problemas de gases de efecto invernadero e inestabilidad de los procesos por el alto contenido de humedad, principalmente [5]. De acuerdo a lo anterior, es necesario estudiar alternativas más eficientes y sostenibles para el tratamiento de la materia orgánica. En este sentido, la producción de ácidos de ácidos grasos volátiles (AGV), mediante fermentación anaerobia es una alternativa promisoriosa y de alto valor agregado para el tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos. Los AGV y sus derivados son ampliamente utilizados en la

industria de alimentos, textiles, productos farmacéuticos, cuero y plásticos [4]. Por otro lado, comparando los AGV con el biogás, el almacenamiento y transporte de los ácidos es más fácil y seguro. Adicionalmente, el valor agregado de los AGV que es desde 600 hasta 90000 \$/ton según el ácido y la pureza del mismo (Tabla 1) [5], llega a ser más alto que el del metano que es 1673,511 \$/ton [11]. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, los AGV son productos altamente atractivos para recuperar a partir de fermentaciones anaerobias para sustratos como la fracción orgánica de los residuos sólidos.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar la producción de ácidos grasos volátiles mediante la fermentación ácida de materia orgánica residual domiciliar, generada en la ciudad de Barcelona, España.

1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la producción de ácidos grasos volátiles mediante la fermentación ácida de materia orgánica residual domiciliar, generada en la ciudad de Barcelona, España.)

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES

Los AGV son ácidos grasos de cadena corta compuestos por 6 carbonos o menos. Actualmente la mayor parte de la producción comercial de AGV se lleva a cabo por rutas químicas. Sin embargo, recientemente ha surgido gran interés por estudiar la producción de AGV mediante rutas biológicas.

Las rutas biológicas de producción de AGV que involucran procesos anaeróbicos están compuestas por dos etapas: hidrolítica y acidogénica [8]. En la primera fase actúan las bacterias hidrolíticas, excretando enzimas extracelulares para lograr la solubilización de los compuestos orgánicos y producir la ruptura de los polímeros orgánicos en subunidades más pequeñas, compuestos más sencillos de bajo peso molecular como: azúcares, aminoácidos, ácidos grasos y alcoholes.

Los productos de la hidrólisis se transportan a través de la membrana celular, para ser posteriormente metabolizados. Esta etapa está directamente relacionada con la naturaleza del sustrato y puede ser considerada limitante, debido a que los microorganismos que intervienen durante las etapas posteriores solamente son capaces de actuar sobre la materia orgánica disuelta.

En la fase acidogénica los compuestos solubilizados son fermentados por la acción de las bacterias acidogénicas o fermentativas para generar ácidos grasos de cadena corta y otros compuestos como alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono. Los principales ácidos orgánicos que se producen durante la etapa acidogénica son: acético, propiónico, n-butírico e isobutírico [6].

Para lograr la producción máxima de AGV el proceso se debe detener en la fase fermentativa para evitar que ocurran las reacciones de acetogénesis y metanogénesis, donde los AGV se degradan para producir biogás.

Las investigaciones llevadas a cabo con anterioridad exploran las diferentes fuentes de carbono que pueden ser empleadas y las condiciones de operación favorables con el fin de hacer cada vez más eficiente el proceso (Tabla 1).

Tabla 1.
Diferentes sustratos empleados en la producción de AGV.

ustrato	Contenido orgánico (mg DQO/L)	AGV	Referencia
Lodo activado de residuos	1470 mg TOC/L	2561 mg TOC/L	CAI, M <i>et al</i> Z2009
	18657	368 mg COD/g VSS	ZHANG, P <i>et al</i> 2009
	148	339 mg COD/ g VSS	JIANG, S <i>et al</i> 2007
	78		
Lodo primario	22838	85 mg COD/ g VSS	JI, Z. Ji <i>et al</i> 2010
Desechos alimenticios	J146100	5610 mg COD/ L	YANG, X <i>et al</i> 2015B
	347000 mg COD/Kg	40 mg/ g VS fed	BOLZONELLA, D 2005
FORM	150600 mg COD/Kg	19581 mg/L	C. Sanz,J. <i>et al</i> 1994
	196700	23110 mg/L	C. Sanz, J. <i>et al</i> 1994
	88000	15300 mg/L	S.K, Hong. <i>Et al</i> 2009
EMAP	70400	15600 mg COD/L	R, Borja. <i>Et al</i>
EMAOlivo	37000 Scod	10700 mg COD/L	D, Dionisi. <i>Et al</i> 2005BO
	26300	60% (mg VFA-COD/mg sCOD) X100%.	BENGTSSON, S <i>et al</i> 2008
EMPapel	8750	74% (mg VFA-COD/mg sCOD) X100%.	JIANG, Y <i>et al</i> 2007
	4590	0.84 (VFA-COD/wastewater influent sCOD).	BENGTSSON, S <i>et al</i> 2008
Lactosuero	4420	3100 mg/L/d	B. DEMIREL, B <i>et al</i> 2005
Aguas residuales lácteas	4000 mg/L	1713 mg/L	FANG, H <i>et al</i> 2000

Modificada de [8].

Inicialmente se puede hacer una división de los residuos entre sólidos y líquidos. Entre los sólidos están el lodo activado de residuos y los lodos primarios generados en la planta de tratamiento de aguas residuales, que son estudiados

frecuentemente debido a que se dispone de grandes volúmenes de los mismos, además de ser sustratos ricos en materia orgánica (rango de DQO total desde 14000 mg/L hasta 23000 mg/L).

Los residuos de comida también son empleados comúnmente debido a su elevada DQO total (91900-166180 mg/L) y a que representan desde un 22% a un 54% del volumen de los residuos sólidos municipales. La fracción orgánica de los residuos municipales (FORM) representa otra opción viable para producir AGV, ya que estos residuos tienen una alta DQO total (150600-347000 mg/kg) y una amplia disponibilidad [8].

En los residuos líquidos están las aguas residuales provenientes de diferentes procesos: agricultura, industrias de papel o industria quesera. Entre las aguas residuales provenientes de la agricultura aparece el efluente del molino de aceite de palma (EMAP) con una DQO alta (88000 mg/L) y una producción de AGV que asciende a 15300 mg/L. El lactosuero y el agua residual del molino de papel representan también una fuente de carbono apropiada debido a su alto contenido de material biodegradable fácilmente fermentable (4590 mg COD/L y 7740 mg COD/L respectivamente).

Un trabajo realizado anteriormente por el grupo de investigación lleva a cabo la optimización del proceso de producción de AGV, tomando como sustrato MOR. El estudio determinó que las condiciones óptimas de ese proceso eran: temperatura de 37°C, concentración de sólidos totales de 5,3% y un tiempo de retención de 3,4 días [11]

3. METODOLOGÍA.

El diseño metodológico se orientó al estudio y la evaluación de un proceso de fermentación ácida de MOR para obtener ácidos grasos volátiles. El desarrollo experimental se llevó a cabo en dos etapas: la primera consistió en la caracterización fisicoquímica del sustrato y la segunda en la puesta en marcha y operación del proceso de fermentación ácida de MOR.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO.

El sustrato empleado fue material orgánico triturado y mezclado con agua recirculada del proceso (MOR). La MOR es una sustancia heterogénea compuesta por líquido y sólidos triturados suspendidos, es de color gris oscuro. El sustrato se obtuvo de la Planta de tratamiento de residuos sólidos de Barcelona ECOPARC 3, se llevó a las instalaciones del laboratorio de biotecnología ambiental y se refrigeró en una nevera a 7° C. El sustrato se caracterizó de acuerdo a los siguientes parámetros: sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno soluble (DQO), ácidos grasos volátiles (AGV), Nitrógeno amoniacal (NH₄⁺) y pH.

La medición de ST y SV se realizó de acuerdo los protocolos de Standard Methods 2540B y 2540E respectivamente, la DQO siguiendo el protocolo 5220D, los AGV fueron medidos mediante el uso de un cromatógrafo de gas (Shimadzu GC-2010), y el NH₄⁺ de acuerdo al método 4500-NH₃-D [1].

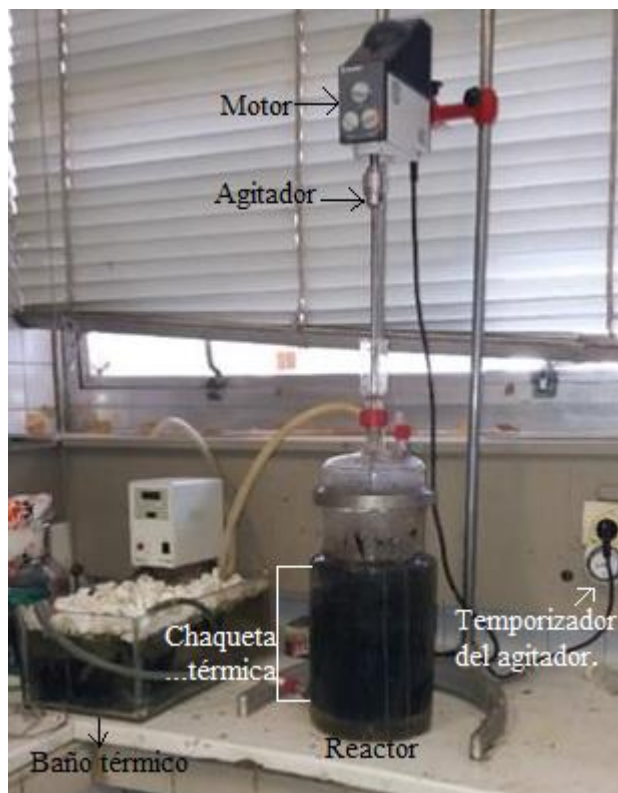
3.2. FERMENTACIÓN ÁCIDA DE LA MOR.

Se puso en marcha un reactor de 5 L de vidrio con una chaqueta de calentamiento por la que pasa un flujo de agua a la temperatura de operación elegida (37 °C), y el cual contaba con un agitador mecánico encargado de homogenizar el contenido para hacer el proceso más eficiente (Figura 1). El agitador se programó para hacer

paradas de 15 minutos cada 30 minutos para evitar el sobrecalentamiento del motor.

Inicialmente se introdujo el inóculo con la MOR y se inició la operación alimentando el reactor a partir del día 2, manteniendo la concentración de sólidos totales iniciales en 5% que es el valor que se encontró como óptimo para la producción de AGV [11].

Figura 1. Fermentador, baño y mezclador empleados en las pruebas.



3.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN PROCESO DE FERMENTACIÓN.

El inóculo empleado fue obtenido de un fermentador a escala laboratorio previamente estabilizado y adaptado al sustrato MOR. La fuente de inóculo inicial fue lodo anaerobio recolectado de la planta de tratamiento de residuos sólidos de Barcelona.

Las condiciones de operación del proceso fueron: 37°C y tiempo de retención de 3,5 d, de acuerdo a investigaciones realizadas previamente [9].

Con referencia al tiempo de retención estipulado se determinó la cantidad de MOR que debe ser cargada a diario(C).

$$C = V_R / T_{RL} = 5 \text{ L} / 3,4 \text{ d} = 1,47 \text{ L/d}$$

C= Cantidad de MOR que debe ser cargada.

V_R = Volumen efectivo del reactor.

T_{RL} = Tiempo de retención líquido.

3.4. OPERACIÓN DEL FERMENTADOR

Se extrajeron diariamente 1,5 L del contenido del reactor con una manguera y una jeringa por el orificio dispuesto para la salida de los gases, para después agregar la misma cantidad de sustrato (MOR) abriendo el reactor por la parte superior.

Aproximadamente cada semana se abrió el reactor para retirar los sólidos acumulados en el fondo del reactor y evitar que el volumen efectivo de operación cambie debido al espacio ocupado por las partículas (vidrios, rocas, arena, plásticos, etc).

Vale la pena resaltar que cada vez que se abrió el reactor (retiro diario de fermentado y/o extracción de sólidos inertes del fondo), se gaseó con nitrógeno mediante un sistema de mangueras con el fin de evitar la oxidación de los AGV por el oxígeno del aire que ingresa al abrir el reactor.

El estudio de la fermentación de la MOR se llevó a cabo durante 6 meses, tiempo en el cual se alcanzó el estado estacionario. El tiempo de operación es mucho mayor que 3 veces el tiempo de retención de lodos, que es lo que se requiere para evaluar el efecto de una condición de operación en un reactor biológico [9].

Como variable de respuesta del reactor se tuvo en cuenta la producción de Ácidos grasos volátiles (AGV) y pH. Diariamente, se realizaron análisis de: Sólidos totales (ST), Sólidos volátiles (SV), DQO, Nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+), con el fin de llevar un seguimiento de la composición variable, debida a la heterogeneidad de la materia empleada. Todos los análisis se llevaron a cabo siguiendo los protocolos descritos por Standard Methods y todos los ensayos se realizaron por duplicado [1].

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN MOR.

Los resultados de las caracterizaciones previas de la MOR se presentan en la Tabla 2. Los valores de AGV iniciales son bajos (3095,20 mg/L) con respecto a los valores de producción de AGV con diferentes fuentes de carbono, reportados en la Tabla 1. Se observa que la MOR presenta valores de DQO altos, debidos en su mayoría a la presencia de AGV (59% de la DQO soluble se debe a los AGV). Otros componentes orgánicos solubles son responsables de la DQO restante. El pH de la MOR es ligeramente ácido y su alcalinidad es alta, esto es debido a la presencia de AGV también. Se espera una disminución en los valores del pH en la medida en la que vaya aumentando la producción de AGV. También se espera que la alcalinidad total se mantenga alta, basándose en las pruebas realizadas anteriormente en el laboratorio [11].

En la fermentación se supone que habrá generación de Nitrógeno amoniacal debido a la hidrólisis de proteínas [10]. Esta propiedad debe ser monitoreada debido a que es importante evitar una inhibición por N-NH₄ que ocurre a partir de 5000 mg/L y los valores de N-NH₄ encontrados para la MOR son de 2185,17±789,05 ppm [7].

Tabla 2.

Caracterización inicial de la MOR.

Parámetro	Valor
ST[g/Kg]	0,056±0,012
SV [g/Kg]	0,036±0,0079
AGV [mg/L]	3095,20
DQO _{SOL} [mg O ₂ /L]	13045,97±4432,34

DQO _{AGV} /DQO _{SOL}	0,510405
N-NH ₄ ⁺ [mg/L]	2185,17±789,05
Ph	6,53
Alc total [mg/L]	21875
Alc parcial [mg/L]	13125
Alc Ácidos [mg/L]	8750

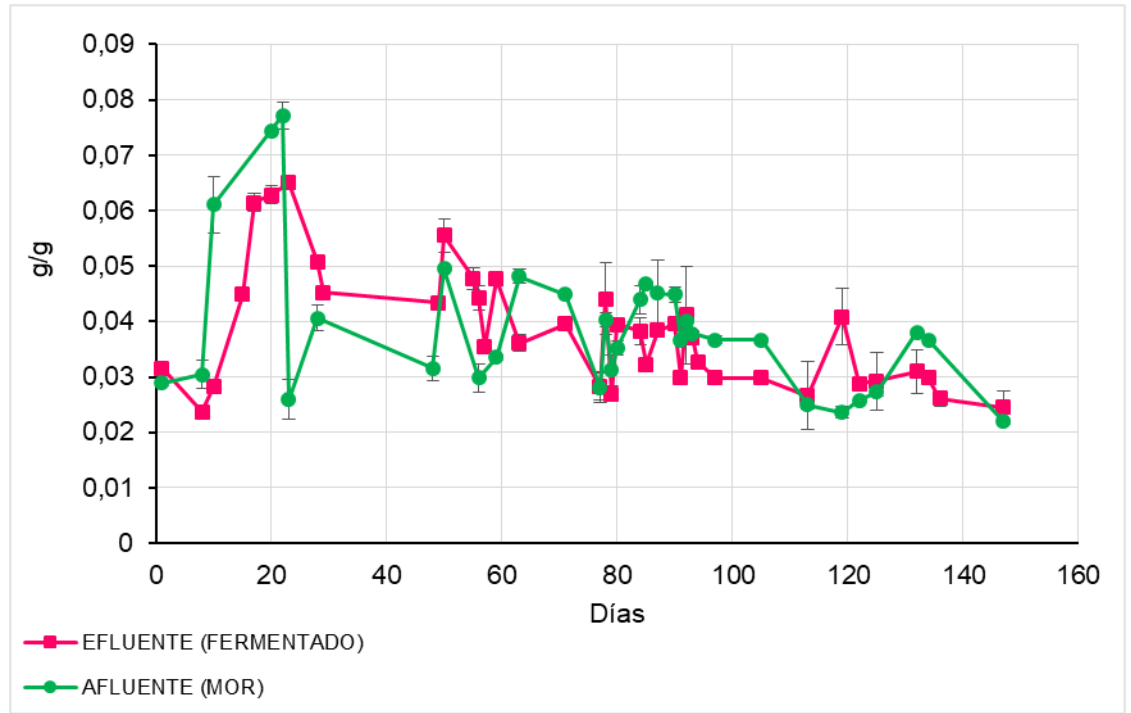
Datos obtenidos en el laboratorio. [Elaboración propia]

4.2. PROCESO DE FERMENTACIÓN ÁCIDA DE MOR.

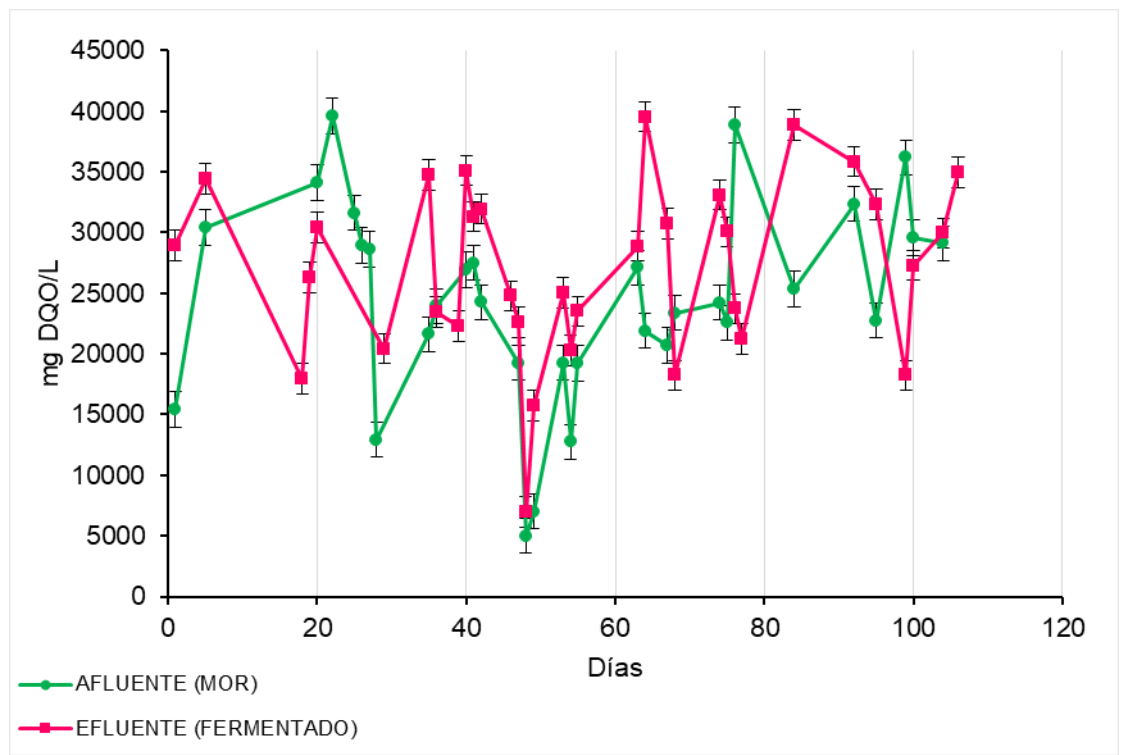
Se operó el reactor hasta llegar a una fase estacionaria, en la cual la concentración de AGV se mantuvo constante.

En la figura 2a se presenta el comportamiento de los sólidos volátiles del afluente (MOR) y del efluente (fermentado). Durante el tiempo de operación del reactor, la variación de SV del afluente y el efluente es similar. A partir de estos resultados se comprueba que la materia orgánica presente el reactor no se ha consumido para producir biogás y CO₂. Los SV para el afluente se mantuvieron en el rango entre 0,02195 y 0,0772 g/g y para el efluente se obtuvo un intervalo entre 0,0237 y 0,065 g/g. Estudios anteriores indican que la concentración de SV en el reactor debe ser de aproximadamente el 5% para favorecer la producción de AGV [11]. La figura 2b representa la variación DQO_{soluble}. El comportamiento de la DQO_{soluble} es similar al de los SV como era de esperarse, dado que estas variables representan el contenido de materia orgánica dentro del reactor. Se observan fluctuaciones entre 5000 y 38850 mg DQO/L para la MOR y entre 7000 y 39533,33 mg DQO/L para el fermentado. La concentración de DQO_{soluble} en la MOR es menor comparada con la obtenida en el fermentado. Este comportamiento indica en forma indirecta que se está favoreciendo la producción de AGV, de acuerdo con lo reportado en la literatura [2].

Figura 2. Variación materia orgánica. a) Sólidos volátiles. b) DQO_{SOLUBLE}.



a)



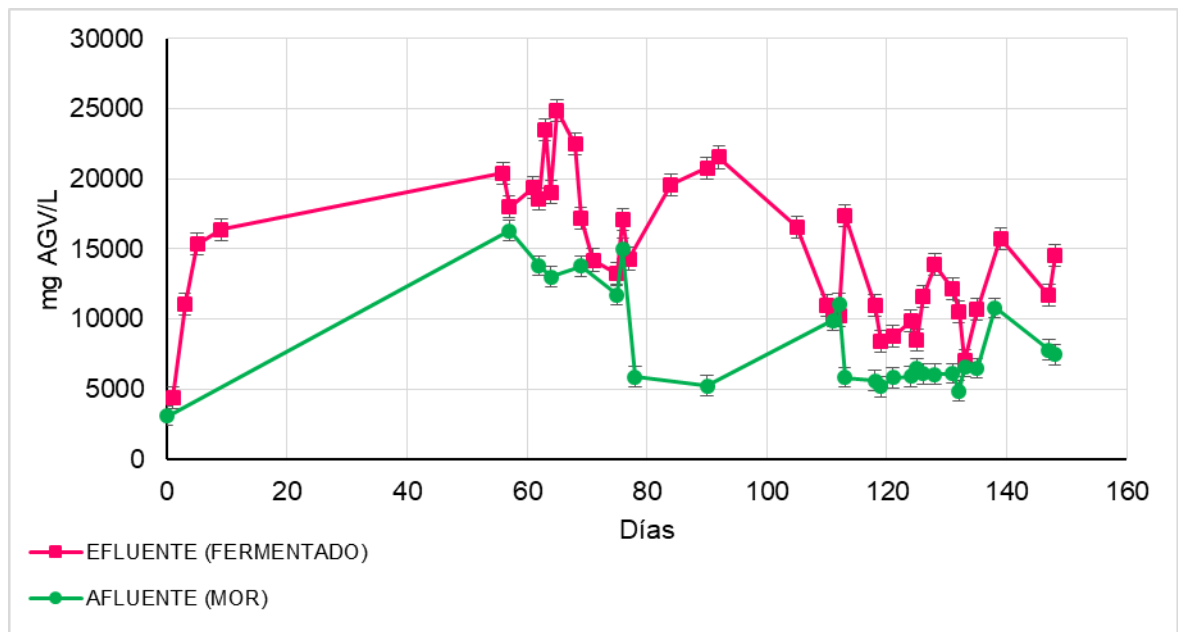
b)

[Elaboración propia].

La variable de respuesta del proceso fue la concentración de AGV. En la figura 3 se presenta el comportamiento de los AGV con respecto al tiempo.

Los valores de AGV variaron entre 3095,20 y 16297 mg AGV/L para la MOR y entre 4363,62 y 24899,77 mg AGV/L para el fermentado. Lo cual indica un incremento en promedio de 6342,799 mg AGV/L en la concentración de AGV dentro del reactor. La mayor producción de AGV (24899,77 mg AGV/L) se presentó el día 65 y la menor producción (4363,62 mg AGV/L) el día 2. Estas variaciones pueden deberse a que la MOR sufre un proceso de fermentación en el sitio de almacenamiento, aun cuando el sustrato este refrigerado. Por esta razón, se determinó un tiempo máximo de almacenamiento de sustrato de 3 meses, para tener un mejor control del proceso fermentativo.

Figura 3. Variación de los AGV totales.



Datos obtenidos en el laboratorio. [Elaboración propia].

Las condiciones del proceso definidas facilitan el aumento rápido de los AGV en el fermentado y tan solo en 3 días los valores superaban los 15000 mg AGV/L.

Una forma de determinar el rendimiento del proceso fermentativo para la producción de ácidos es mediante la relación $DQO_{AGV}/DQO_{SOLUBLE}$, esta relación

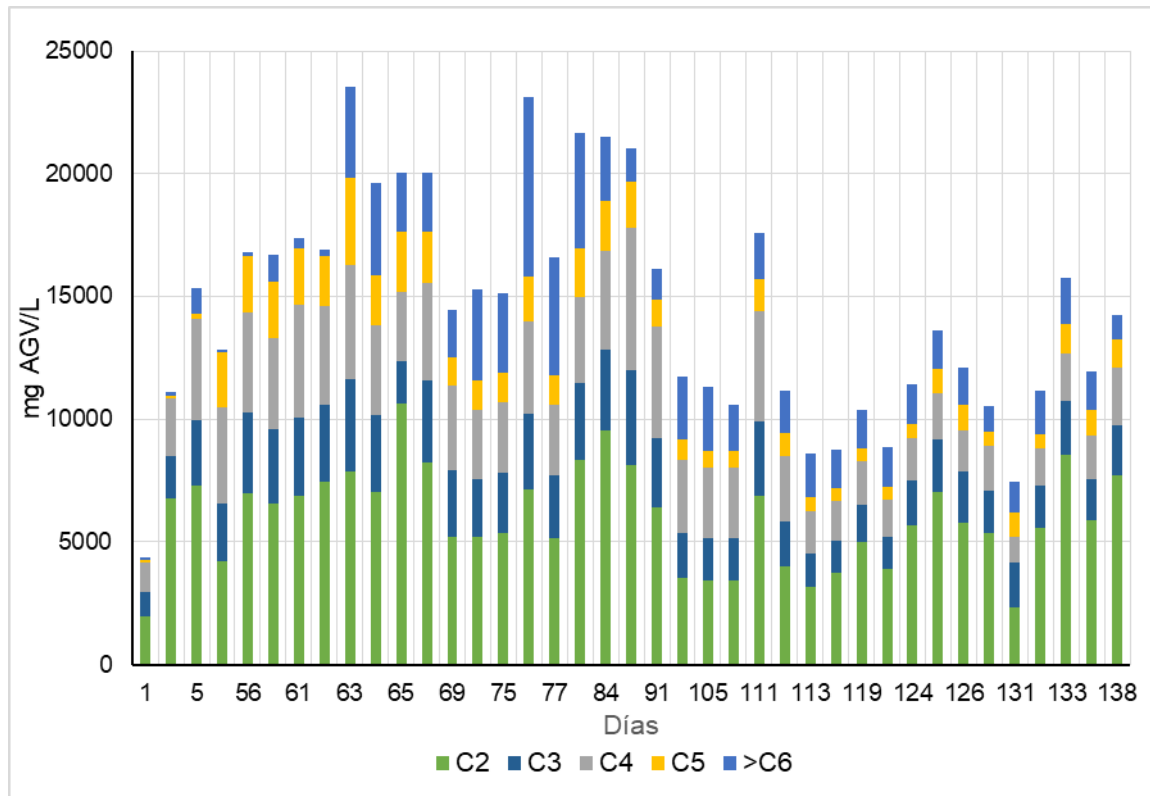
indica la proporción de $DQO_{SOLUBLE}$ que es debida a los AGV presentes en el fermentado. En este caso, la relación fue de 70%, demostrando un buen desempeño del proceso.

Los diferentes ácidos producidos durante el proceso fermentativo se presentan en la Figura 4.

Los resultados demuestran que el ácido acético es el que se encuentra en mayor proporción. Lo anterior se debe a que los ácidos propiónico, butírico, valérico, caprónico y heptanóico se degradan con facilidad a ácido acético disminuyendo su acumulación [10].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, es posible valorizar el ácido acético mediante la conversión a PHA. La producción de bioplásticos es viable debido a que a menor cantidad de carbonos en los AGV mayor facilidad tendrá en su posterior conversión a PHA al necesitar menos energía para su transformación (rompimiento de enlaces) y es por esto que se prefiere el ácido acético en la producción de PHA [10].

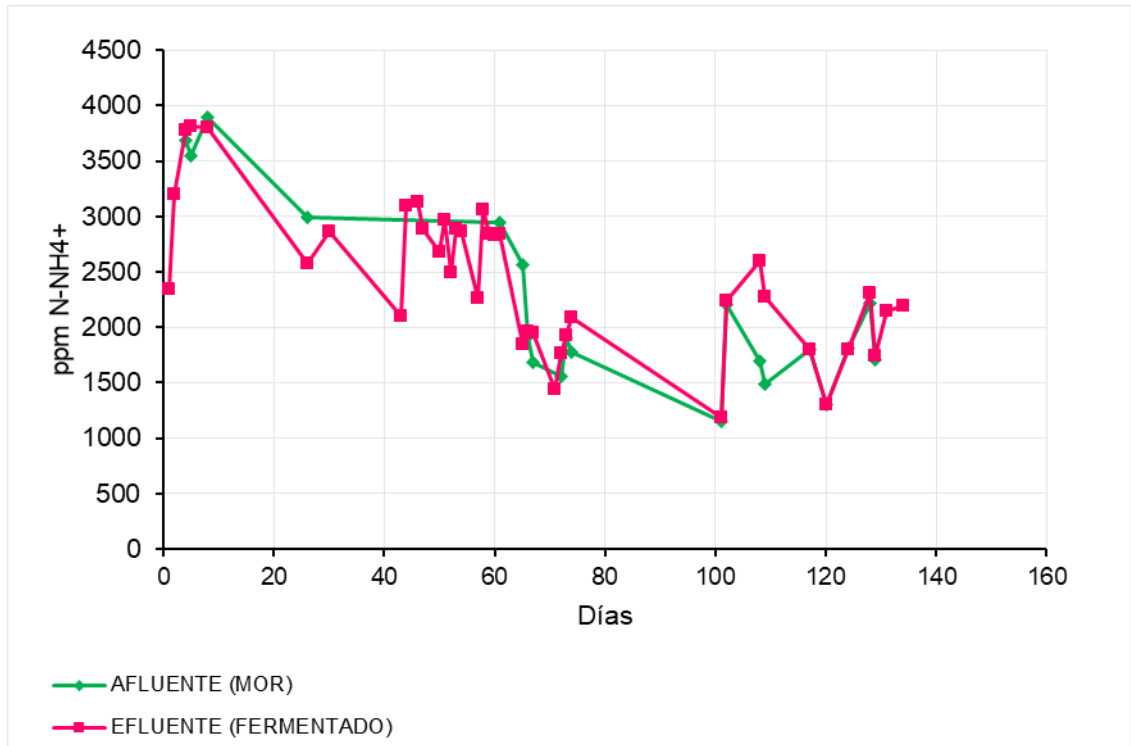
Figura 4. AGV parciales. C2=Acético, C3=Propiónico, C4=Butírico e isobutírico, C5=Valérico e Isovalérico, <C6= Ácidos grasos con más de 6 carbonos.



[Elaboración propia].

El proceso fermentativo puede ser inhibido por la generación de nitrógeno amoniacal debido a la hidrólisis de proteínas. El nitrógeno amoniacal debe mantenerse en valores inferiores a 5000mg/L para evitar inhibición [7]. En este estudio, el valor promedio de nitrógeno amoniacal fue 2300 mg/L (Figura 5). El aumento en los valores de la concentración de $N-NH_4^+$ se le atribuye a la hidrólisis de las proteínas durante la producción de AGV [10]. De acuerdo con lo anterior, el comportamiento del Nitrógeno amoniacal es similar a la variación de $AGV_{TOTALES}$ corroborando que el proceso bioquímico se llevó a cabo satisfactoriamente, sin riesgo de inhibición.

Figura 5. Variación concentración de Nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺).



[Elaboración propia].

5. CONCLUSIONES

Se evaluó la producción continua de AGV mediante la fermentación ácida de MOR generada en la ciudad de Barcelona, España. Con esta operación se alcanzó una concentración promedio de 14643,538 mg AGV/L \pm 4922,24288 y un rendimiento del proceso de 70%. Se observó que el AGV predominante fue el ácido acético, con una proporción de 0,4151 mg Acético/mg AGV_{TOTALES}. Los resultados obtenidos demuestran que fue posible producir AGV a partir de residuos sólidos

La concentración de SV pasa de 0,038725949 \pm 0,01295 en la MOR a 0,038796351 \pm 0,010575825 en el fermentado siendo esto un indicador de que la materia orgánica en general no se consumió para producir gases (CH₄ o CO₂), debido a que los valores son muy similares.

En promedio el N-NH₄⁺ en el fermentado fue de 2458,649173 mg/L \pm 652,5147375, lo que permite concluir que el proceso no sufre de inhibición por N-NH₄⁺.

Los resultados de este estudio indican que la MOR de la planta de tratamiento de residuos sólidos (Ecoparc) de la ciudad de Barcelona es un sustrato potencial para la valorización energética mediante la fermentación ácida para la producción de AGV.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]APHA, AWWA, WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed., Washington DC.
- [2]BOLZONELLA, F. FATONE, P. PAVAN, F. CECCHI, Anaerobic fermentation of organic municipal solid wastes for the production of soluble organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3412–3418.
- [3]CALT, E. Products produced from Organic Waste using Managed Ecosystem Fermentation. (2015), *Journal of sustainable development*; Vol 8, N° 3; 2015.
- [4]DEN BOER, E., LUKASZEWSKA, A., KLUCZKIEWICZ, W., LEWANDOWSKA, D., KING, K., REIJONEN, T., KUHMENEN, T., SUHONEN, A., JAASKELAINEN, A., HEITTO, A., LAATIKAINEN, R., HAKALEHTO, E. 2016. Volatile fatty acids as an added value from biowaste. *Waste Manag*, 58, 62-69.
- [5]ECOPARC DE BARCELONA .(1990-2009). Barcelona, España: Ecoparc de Barcelona S.A. Disponible en: <http://ecoparcbcn.com/index.php> (Recuperado en Julio 2017).
- [6]FERNANDEZ, C. (2014). Obtención de biogás e hidrógeno a partir de lactosuero. (Tesis doctoral). Universidad de León, León.
- [7]H.Q. YU, H.H.P. FANG, Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters, *Water Res.* 35 (2001) 3697–3705.
- [8]LEE, W.S., MAY, A.M., KOON, H., CHENG, G.(2014). A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, 235, 83-99.
- [9]MARTIN-RYALS, MATA-ALVAREZ, J., DOSTA, J., (2016) Polyhydroxyalkanoates production using the liquid fraction of hydrolysed municipal organic waste. In: *Proceedings of: 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems & 5th IWA Specialized Conference on Resources-Oriented Sanitation.*

- [10]MENGMENG, C., HONG, C., QINGLIANG, Z., SHIRLEY, N., JIE, R. Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation. *Bioresource Technology* 100 (2009) 1399–1405.
- [11]OLESKOWICZ-POPIEL, P., KADAR, Z., HEISKE, S., KLEIN-MARCUSCHAMER, D., SIMMONS, B.A., BLANCH, H.W., SCHMIDT, J.E. 2012. Co-production of ethanol, biogas, protein fodder and natural fertilizer in organic farming--evaluation of a concept for a farm-scale biorefinery. *Bioresour Technol*, 104, 440-446.
- [12]ORTIZ, V. (2016) Production of bioplastics (PHA) from municipal solid waste: Optimization of the fermentation step by co-digestion. Master thesis. Environmental engineering. Barcelona University (UB).
- [13]ROZENKRANZ, F.(2013). Estudio del comportamiento de reactores anaerobios de tipo ASBR frente a compuestos de difícil degradación y/o efectores negativos.(Tesis doctoral).Pontificia universidad católica de Valparaíso, Chile. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- [14]WORLD BANK. WHAT A WASTE; A Global Review of Solid Waste Management..Urban Development Series, Knowledge Papers [En línea].2012; disponible en: <http://go.worldbank.org/BCQEP0TMO0> (Recuperado en Julio 2017).
- [15]YANG, X, CHOI, H.S., PARK, C., KIM, S.W, 2015. Current states and prospects of organic waste utilization of refineries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49, 335-349. Doi:10.1016/.rser.2015.04.114.
- [16]ZHOU, M., YAN, B., WONG, J.W.C., ZHANG, Y. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. *Bioresource technology*. (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.121>.

BIBLIOGRAFIA

BENGTSSON, S; HALLQUIST J; A. WERKER, T. WELANDER, Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production, *Biochem. Eng. J.* 40 (2008) 492–499.

CAI, M; CHUA, H; ZHAO, Q; SIN, NS; REN, J. Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 1399–1405.

FANG, H.P; YU, H.Q. Effect of hrt on mesophilic acidogenesis of dairy wastewater. *Journal of environmental engineering.* (2000). 1145-1148

FONOLL, Xavier. (2012). Strategies to improve anaerobic digestion of wastes with especial attention to lignocellulosic substrates. (Tesis doctoral). Universidad de Barcelona, España.

GREBEN, H.A; BALOYI,L.J; JOUBERT, L.M; EISBERG, R., BOTHA, A. Volatile fatty acid formation and utilization in anaerobic sulphidogenic batch reactors. Division of Natural Resources and the Environment, CSIR., Department of Chemical Engineering & Bioprocess Technology, TU Delft., Department of Microbiology, University of Stellenbosch.

HONG, S.K; SHIRAI, Y; AINI, A.R.N; HASSAN, M.A. Semi-continuous and continuous anaerobic treatment of palm oil mill effluent for the production of organic acids and polyhydroxyalkanoates, *Res. J. Environ. Sci.* 3 (2009) 552– 559.

JI, Z.; CHEN, G; CHEN, Y. Effects of waste activated sludge and surfactant addition on primary sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3457–3462.

JIANG, S; CHEN, Y; ZHOU, Q; GU, G. Biological short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste-activated sludge affected by surfactant, *Water Res.* 41 (2007) 3112–3120

DEMIREL, O. Yenigun, Anaerobic acidogenesis of dairy wastewater: the effects of variations in hydraulic retention time with no pH control, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 755–760.

CUEVAS, G; GONZÁLEZ, O; GONZÁLEZ, S. Fermentación de las aguas residuales para la producción de AGV utilizando reactores discontinuos con biomasa suspendida. UNAM, Coordinación de Ingeniería Ambiental. México.

MATA, J; SANS, C.; CECCHI, F; PAVAN, P; BASSETTI, A. (1995). Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor. *Bioresource Technology.* 51 (89-96).

PÉREZ, Z.C., GONZALEZ, B., GONZALEZ, S. Influencia del pH sobre la fermentación ácida de aguas residuales. Instituto de ingeniería UNAM. México, D.F.

SANS. C, MATA-ALVAREZ, J., CECCHI, F., PAVAN, P., BASSETTI, A., Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor, *Bioresour. Technol.* 51 (1995) 89–96.

SANS. C, MATA-ALVAREZ, J., CECCHI, F., PAVAN, P., BASSETTI, A., Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions, *Bioresour. Technol.* 54 (1995) 105–110.

WU, H; YANG, D; ZHOU, Q; SONG, Z, The effect of pH on anaerobic fermentation of primary sludge at room temperature, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 196–201.

Maharaj, P. Elefsiniotis, The role of HRT and low temperature on the acidphase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters, *Bioresour. Technol.* 76 (2001) 191–197.

ZHANG, P; CHEN, Y; ZHOU, Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: effect of pH, *Water Res.* 43 (2009) 3735–3742.

