

Valorization of residues from refining of used vegetable oils

Valorización de los residuos generados en el procesado de aceites vegetales usados

Dolores Hidalgo-Barrio ^a, Marta Gómez-Rincon ^b, Alicia Aguado-Pesquera ^c, Jesús María Martín-Marroquín ^d & Emilia Sastre-García ^e

^a PhD, Áreas de Medio Ambiente y Biocombustibles, CARTIF Centro Tecnológico, ITAP Universidad de Valladolid. España, dolhid@cartif.es

^b MSc, Área de Medio Ambiente, CARTIF Centro Tecnológico. España, margom@cartif.es

^c Ing, Área de Medio Ambiente, CARTIF Centro Tecnológico, ITAP Universidad de Valladolid. España, aliagu@cartif.es

^d MSc, Áreas de Procesos Químicos y Seguridad, CARTIF Centro Tecnológico, ITAP Universidad de Valladolid. España, jesmar@cartif.es

^e Ing, Área de Medio Ambiente, CARTIF Centro Tecnológico. España, emisas@cartif.es

Received: August 2th, de 2013. Received in revised form: December 20th, 2013. Accepted: January 5th, 2014.

Abstract

This study investigates the advantages of two-phase anaerobic digestion for treating a mixture (1/5 v/v) of used vegetable oils processing wastes and pig manure using two semi-continuous digesters operated at mesophilic temperature (37±1 °C). The experiments were conducted at hydraulic retention times (HRT) of 0.5, 1, 2 and 4 days in the first stage (acidifier) and at HRT of 11.5, 15, 18 and 20 days in the second stage (methanizer). The results revealed that the HRT had a high influence on the soluble chemical oxygen demand (CODs) and total dissolved solids (TDS) removal. The maximum total CODs removal efficiency of 86.4% and TDS removal efficiency of 81.9% was achieved at 20 days of global HRT. The maximum biogas production of 0.65 m³ per kilogramme of volatile dissolved solids (VDS) removed (65% CH₄) was also achieved at 20 days of HRT.

Keywords: Hydraulic retention time, oily wastes, two-phase anaerobic reactor, waste vegetable oil.

Resumen

Se han investigado las ventajas de un sistema de digestión anaerobia en dos fases para el tratamiento de una mezcla de los residuos oleosos (RO) generados en el procesado de aceites vegetales usados y purín porcino (PP), 1/5 v/v, utilizando dos digestores semi-continuos operados a 37±1 °C. Los experimentos fueron llevados a cabo a tiempos hidráulicos de residencia (THR) de 0.5, 1, 2 y 4 días en la primera etapa (reactor acidogénico) y de 11.5, 15, 18 y 20 días en la segunda etapa (reactor metanogénico). Los resultados revelaron que el THR tiene una gran influencia en la eliminación de demanda química de oxígeno soluble (DQOs) y sólidos disueltos totales (SDT). La máxima eficiencia de eliminación de DQOs, SDT y producción máxima de biogás fueron de 86.4% y 81.9% y 0.65 m³ biogás por kilogramo de sólido disuelto volátil (SDV) eliminado (65% CH₄) respectivamente, conseguidas todas a un THR total de 20 días.

Palabras clave: Aceites vegetales usados, digestión anaerobia en dos fases, residuos lipídicos, tiempo hidráulico de residencia.

1. Introducción

Los aceites vegetales usados (AVU) son una prometedora alternativa al uso de aceites comestibles como producto de entrada a los sistemas de producción de biodiesel. La Unión Europea (UE) produce entre 700,000 y 1 millón de toneladas al año de AVU y la mayoría de ellas son dispuestas en el medio ambiente de forma inapropiada. Los AVU pueden provocar obstrucciones en tuberías y hacer que las plantas de tratamiento de aguas residuales funcionen con más dificultades. La UE apoya fuertemente la recuperación de AVU para la producción de biofuel dado que ello cuadra con su estrategia de reducir la dependencia de los combustibles fósiles, reduciendo las emisiones efecto invernadero y la contaminación de los motores y siendo, al mismo tiempo, un modo de reducir la presencia de un

residuo que puede contaminar suelos y aguas.

Cuando los AVU son recogidos, sufren un pre-tratamiento para eliminar la humedad y las partículas voluminosas y, posteriormente, un proceso de refinado para eliminar los ácidos grasos libres y otros compuestos indeseables antes de su envío a las instalaciones de fabricación de biodiésel. Hoy en día, las crecientes cantidades de residuos generadas en este sector como consecuencia de los procesos de pre-tratamiento y refinado suponen un problema medioambiental acuciante. La gestión inadecuada y la disposición incontrolada de los mismos han afectado a la calidad de los ríos y suelos y han generado problemas sanitarios en algunas comunidades.

La digestión anaerobia de los residuos procedentes del proceso de pre-tratamiento y los sub-productos del proceso de refinado tiene el potencial de conseguir una reducción

eficiente de la contaminación al mismo tiempo que la ventaja de conservar la energía y proveer beneficios medioambientales y socio-económicos. Por otro lado, es bien conocido el hecho de que la digestión anaerobia de residuos ricos en aceites y grasas no siempre es sencilla, dado que los microorganismos anaerobios son muy sensibles a la materia rica en lípidos a la vez que a los compuestos intermediarios del proceso de degradación de los residuos grasos [1, 2, 3].

Los lípidos causan problemas operacionales en los digestores anaerobios debido a obstrucción de tuberías y pueden también provocar problemas de transferencia de materia para los sustratos solubles, dado que quedan adheridos a la superficie de la biomasa bacteriana. La flotación de la biomasa, debido a la adhesión de las grasas, puede causar también lavado de la biomasa activa [4]. Sin embargo los lípidos son sustratos atractivos para la digestión y co-digestión anaerobia debido al mayor rendimiento obtenido cuando se comparan con proteínas y carbohidratos. En este contexto los residuos ricos en lípidos pueden considerarse como una fuente potencial de energía renovable [5]. Ahring [6] describió un incremento significativo en el rendimiento de producción de metano (100%) cuando aceite de pescado era añadido a un digestor de purines. La práctica de añadir lípidos a un digestor para aumentar su producción de metano es, pues, un enfoque prometedor que debe ser explorado.

Digestores anaerobios en dos fases junto con co-digestión es la opción propuesta por numerosos autores para el tratamiento de corrientes conteniendo altas concentraciones de lípidos, como son los residuos de cocina [7, 8], residuos de industrias lácteas [9], efluentes de factorías de helados [10], residuos del procesado de pescado [11], residuos de matadero [12] o residuos de almazaras [13, 14]. Estos estudios han ilustrado las ventajas potenciales de la digestión en dos fases frente a los sistemas en una fase a la hora de tratar sustancias complejas, por ejemplo, menores tiempos de retención, mayor eficiencia de la conversión a metano y mayor concentración de metano en el biogás producido [15]. Además, este diseño permite la reducción del volumen total de reactor [16]. Por otro lado, la co-digestión alivia el efecto inhibitor producido por altas concentraciones de aceites y grasas [8].

Los sistemas de digestión anaerobia en dos fases permiten la selección y enriquecimiento de diferentes tipos de bacteria en cada reactor; en la primera fase, los contaminantes complejos son degradados por las bacterias acidogénicas a ácidos grasos volátiles (AGV), los cuales son subsecuentemente convertidos a metano y dióxido de carbono por las bacterias acetogénicas y metanogénicas en la segunda fase. Esta configuración también incrementa la estabilidad de los procesos mediante el control de la fase de acidificación con objeto de prevenir sobrecargas y la producción de compuestos tóxicos [16]. Por otro lado, la primera etapa puede actuar como un buffer metabólico evitando golpes de pH a la producción metanogénica; además, bajos valores de pH, altas velocidades de carga

orgánica y tiempos hidráulicos de residencia (THR) cortos son todos factores que favorecen el establecimiento de la fase metanogénica, y son el preámbulo del establecimiento de los metanógenos. Con residuos que contienen altas concentraciones de lípidos, la primera fase sirve principalmente para eliminar sólidos, consiguiendo una operación más estable en el reactor [17].

Los microorganismos acidogénicos y metanogénicos difieren, no solo en términos de sus requerimientos nutricionales y de pH, sino también con respecto a su fisiología, cinéticas de crecimiento y consumo de nutrientes y en su particular capacidad de soportar cambios medioambientales. Consecuentemente, las condiciones que son favorables para el crecimiento de las bacterias formadoras de ácidos (cortos THR, bajo pH) pueden ser inhibitoras de las bacterias formadoras de metano. Una ventaja añadida del digestor en dos fases es que sus condiciones operacionales pueden ser selectivamente determinadas en orden a maximizar el crecimiento, no solo de las bacterias precursoras de ácidos, sino también el de las precursoras de metano.

Por ello, teniendo en cuenta las ventajas potenciales de la digestión anaerobia en dos fases y continuando con la investigación en mejorar la co-digestión anaerobia de diferentes residuos, el objetivo del presente trabajo ha sido evaluar el desarrollo de un sistema anaerobio de co-digestión en dos fases para el tratamiento de residuos y subproductos procedentes del procesado de AVU con purín porcino en un reactor secuencial semi-continuo operado en el rango mesofílico de temperatura. Este documento discute una investigación a escala piloto con el énfasis puesto en la evaluación de los valores óptimos de producción de biogás y eliminación de materia orgánica de los residuos bajo diferentes THR.

2. Materiales y métodos

2.1. Análisis de los residuos

La concentración de sólidos totales y volátiles (ST, SV), sólidos disueltos totales y volátiles (SDT, SDV), demanda química de oxígeno total y soluble (DQO, DQOs), contenido en grasa, alcalinidad, fósforo y pH fueron determinados siguiendo las recomendaciones de Métodos Estándar [18]. La concentración de ácidos grasos (AG) fue determinada utilizando un cromatógrafo de gases (Agilent) equipado con detector de ionización de llama (FID). El contenido en C, N, H y S fue determinado mediante análisis elemental con un equipo LECO Truspec CHN(S) siguiendo la norma UNE-CEN/TS 15104 EX. El contenido en oxígeno no fue medido directamente sino estimado asumiendo que no había más elementos presentes en los residuos aparte de los analizados (C, H, N, S y P).

2.2. Test de potencial metanogénico (TPM)

Con objeto de estudiar la biodegradabilidad y potencial metanogénico de diferentes mezclas RO/PP se llevaron a

cabo una serie de ensayos en batch en reactores de 2,000 mL de volumen total y 600 mL de volumen efectivo. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una cámara termostataada a 37 ± 1 °C, con agitación continua en una mesa agitadora. Como inóculo para los test se empleó fango anaerobio procedente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas con una concentración de 12 ± 1 gSV L⁻¹. La concentración del inóculo en todos los test fue de 6.5 g L⁻¹ y el pH fue de 7.5. En este estudio se seleccionaron cuatro mezclas RO/PP con proporción de ambos sustratos 1/0, 1/1, 1/3 y 1/5 en volumen. Todos los ensayos fueron llevados a cabo por triplicado. La relación sustrato /inóculo (S/X) se mantuvo para todas las muestras en el rango de 0.40 a 0.60 gSVsustrato gSV⁻¹inoculo.

Un set de ensayos en blanco (sin sustrato, solo inóculo) fue también realizado por triplicado para determinar la producción metanogénica endógena. Para evitar la acidificación del ensayo se añadió NaHCO₃ como buffer (6 gNaHCO₃ L⁻¹). Los experimentos se finalizaban cuando la velocidad de producción de biogás en los ensayos con sustrato decrecía hasta los niveles del blanco.

La producción de biogás fue medida manualmente mediante un transmisor de presión (Druck, PTX 1400, rango 1 bar) conectado al espacio libre en la cabeza de cada reactor. Para evitar alcanzar sobrepresión, el biogás generado era liberado periódicamente. Las diferencias de presión eran convertidas a volumen de biogás utilizando la Ley de gases ideales y condiciones de presión y temperatura estándar ($P = 1$ bar y $T = 0$ °C). La composición del biogás fue medida de forma previa a cada liberación mediante un equipo Varian CP-4900 Micro-GC con detector térmico de conductividad. La producción neta de metano fue calculada restando la cantidad de metano producido en el ensayo en blanco del producido en cada ensayo con sustrato.

2.3. Instalación experimental

Con objeto de estudiar las características operacionales y el comportamiento de la digestión anaerobia en dos fases cuando se trata una mezcla de RO y PP se construyó la planta piloto cuyo esquema se muestra en la Figura 1. El sistema se compone de una unidad de trituración, un tanque de homogeneización (0.5 m³), un reactor de acidificación con agitación de velocidad variable (RA, 450 mm diámetro interno y 700 mm altura, fabricado en acero inoxidable con un volumen de trabajo de 0.1 m³), un reactor de metanogénesis también dotado de agitación con velocidad variable (RM, 800 mm diámetro interno y 1,200 mm altura, fabricado en acero inoxidable con un volumen de trabajo de 0.5 m³) y un tanque para el efluente digerido. Los reactores acidogénico y metanogénico fueron construidos con una relación de volúmenes 1:5 para mantener menores THR en el reactor metanogénico.

Los materiales de entrada eran pretratados en el triturador, bombeados al reactor de acidificación y de ahí bombeados al reactor metanogénico. Sendos termómetros y pH-metros fueron instalados en los reactores de acidogénesis y metanogénesis. Un sistema de presión fue

instalado en la línea del biogás para monitorear la presión en cabeza de ambos reactores. El biogás generado en ambos equipos fue medido mediante sendos gasómetros. El exterior de ambos reactores se recubrió de una capa de espuma de poliuretano de 5 mm de espesor para aislarlos térmicamente y la temperatura fue mantenida a 37 ± 1 °C mediante resistencias eléctricas encamisadas. Varios puertos fueron instalados en las paredes del sistema de fermentación para toma de muestras.

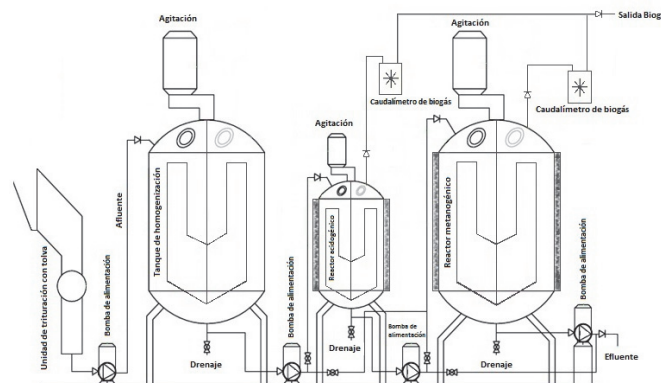


Figura 1. Instalación experimental

3. Resultados

3.1. Composición del residuo

Parámetros como pH, alcalinidad, ST, SV y DQO son los más frecuentemente analizados dado que suministran información clave para optimizar los sistemas de tratamiento. Además, el análisis de composición elemental provee información sobre el potencial metanogénico teórico ($B_{0,Th}$) de un residuo dado utilizando la ecuación de Buswell (1). Esta ecuación asume la producción de metano a partir de la degradación completa de un residuo con una composición elemental dada, donde $C_nH_aO_bN_c$ representa la fórmula química del compuesto orgánico biodegradable sujeto al proceso de degradación anaerobia, por lo que la producción de metano considerado es la máxima estequiométricamente posible. Para un compuesto $C_nH_aO_bN_c$ el potencial metanogénico teórico (en condiciones estándar de presión y temperatura) es, según Buswell:

$$B_{0,Th} = \frac{\left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8}\right) \cdot 22.4}{12n + a + 16b + 14c} \quad \left| \right| \quad \frac{L CH_4}{g VS} \quad (1)$$

Donde los parámetros n, a, b, c hacen referencia al índice estequiométrico del C, H, O y N respectivamente. Las Tablas 1, 2 y 3 recogen los resultados obtenidos de la caracterización de los residuos seleccionados y sus mezclas.

Tabla 1
Caracterización de los residuos

Residuo	Parámetros físico-químicos				
	pH	ST g·L ⁻¹	SV g·L ⁻¹	SV/ST -	Grasa %
RO	6.5	391.4	374.1	0.95	49.6
PP	7.7	44.9	30.7	0.68	-
Mezcla 1/1	7.0	225.5	212.4	0.94	24.8
Mezcla 1/3	7.1	141.5	116.6	0.82	12.4
Mezcla 1/5	7.2	115.6	99.0	0.86	8.3

Tabla 2
Ácidos grasos en RO

FA	%
Ác. Aráquido	0.45
Ác. Behénico	0.77
Ác. Cáprico	0.01
Ác. Caprílico	0.05
Ác. Cerótico	0.01
Ác. Esteárico	5.92
Ác. Eicosanoico	0.01
Ác. Lignocérico	0.25
Ác. Linoleico	31.76
Ác. Linolelaídico	0.09
Ác. Margárico	0.11
Ác. Mirístico	0.46
Ác. Oleico	45.65
Ác. Palmítico	13.84

Tabla 3
Composición elemental del residuo

Residuo	%C	%H	%N	%P	%S	%Cenizas
RO	64.13	9.6	1.2	0.2	0.1	4.2
PP	34.5	4.7	2.8	0.4	0.7	31.6
Mezcla 1/1	50.3	7.1	1.8	0.3	0.4	18.1
Mezcla 1/3	42.09	5.8	2.3	0.4	0.6	24.8
Mezcla 1/5	40.4	5.7	2.5	0.4	0.6	26.0
	%O ^b	$B_{0,Th}^c$ (mLCH ₄ ·gSV ⁻¹)				
RO	20.6	824				
PP	25.3	516				
Mezcla 1/1	22.0	670				
Mezcla 1/3	24.1	603				
Mezcla 1/5	24.4	577				

^a % en base peso de materia seca.

^b %O estimado.

^c Potencial de metano teórico calculado asumiendo una composición C_aH_nO_bN_c (S y P despreciable)

Palmítico, linoleico y oleico son los ácidos grasos volátiles de cadena larga (AGVCL) más abundantes en las muestras analizadas de RO. Las concentraciones presentes de otros ácidos son mucho menores. Lalman y Bagley [19] demostraron que el ácido palmítico es el principal producto generado en la degradación anaerobia de los ácidos oleico y linoleico, por lo que su presencia es esperada tanto en los experimentos en batch como en el reactor piloto.

Trabajos previos de otros autores [13] en digestión anaerobia de residuos oleosos han demostrado que la inhibición en la producción de metano es principalmente causada por una alta presencia de lípidos, por lo que la co-digestión de estos residuos con otros no grasos (como el purín porcino) es un factor clave para prevenir la inhibición de la

metanogénesis al disminuir así la concentración de lípidos presentes en el medio.

3.2. Potencial metanogénico específico

La Figura 2 muestra la producción específica de metano acumulado en las diferentes mezclas ensayadas. Todos los ensayos de biodegradabilidad fueron llevados a cabo por triplicado y la desviación máxima observada fue de ± 15 mLCH₄ gSV⁻¹ para cada set de ensayos.

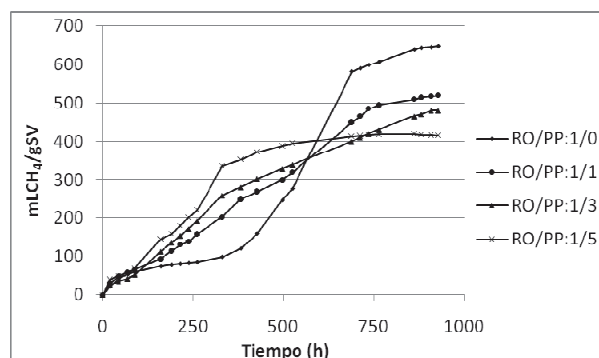


Figura 2. Curvas de producción específica de metano acumulado a diferentes ratios RO/PP

El patrón observado de producción de metano fue similar a los obtenidos por Circe et al. [4] en ensayos de degradación en batch de residuos ricos en lípidos. La fase latente inicial sin producción de metano que aparece en todos los test puede ser atribuida a la rápida generación de ácidos grasos, como proponen Salminen et al. [20]. La producción máxima de metano observada fue similar en todos los test donde el sustrato era una mezcla de RO y PP (en mLCH₄ L⁻¹ h⁻¹: 3.3, 3.4 y 5.9 para ratios RO/PP de 1/1, 1/3 and 1/5, respectivamente) pero una fuerte inhibición fue observada para el test donde el sustrato era únicamente RO. En este caso, el periodo de latencia inicial se extendió 400 horas, pero el proceso se recuperó finalmente. Este fenómeno coincide con lo propuesto por Pereira et al. [21] que demostraron que la inhibición por acumulación de AGVCL era un fenómeno reversible más probablemente relacionado con limitaciones físicas del transporte que con funciones metabólicas.

Como era de esperar, las mezclas con mayor porcentaje de RO mostraban mayores potenciales específicos de metano. Esta tendencia está en consonancia con los resultados para $B_{0,Th}$ calculados con la ecuación de Buswell (Tabla 3), sin embargo, los valores experimentales son sensiblemente más bajos que los teóricos (en mLCH₄ gSV⁻¹: 648, 520, 480 y 415 para ratios RO/PP de 1/0, 1/1, 1/3 y 1/5, respectivamente). Esto puede significar que la conversión máxima teórica no ha sido alcanzada durante la experimentación pero también, (más probable) que con la ecuación de Buswell ni el uso del sustrato ni otras posibles rutas de conversión de la materia orgánica son tenidas en consideración para la producción de biomasa bacteriana. Además, es conocido que en presencia de donantes inorgánicos específicos (como nitrato, sulfato o sulfito) la producción de metano puede decrecer.

Pensando en la operación de una planta piloto anaerobia en dos fases, el escenario óptimo ensayado corresponde al ratio RO/PP: 1/5 donde un menor periodo de latencia hace posible operar con menores THR.

Durante los primeros días del ensayo el contenido en metano del biogás fue bajo, pero aumentó hasta alcanzar porcentajes de 70.6, 69.2, 69.1 y 69.5 para ratios RO/PPM de 1/0, 1/1, 1/3 y 1/5, respectivamente. Un hecho observado en todas las mezclas fue que cuanto más baja era la proporción RO/PP en el ensayo en batch, más rápidamente aumentaba el contenido de metano en el biogás. La ruptura de los sustratos complejos tiene lugar durante estas primeras etapas, con la consecuente generación de compuestos ácidos y consumo del buffer (NaHCO_3), cambiando el balance $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ y liberando CO_2 de la fase líquida a la fase gas. Por ello, un sustrato más fácilmente degradable producirá más CO_2 y, en consecuencia, un biogás con menor contenido en metano al principio del ensayo.

3.3. Comportamiento del reactor en dos fases

El fango utilizado como inóculo en los reactores piloto fue el mismo que el empleado en los test de biodegradabilidad ($12 \pm 1 \text{ gSV L}^{-1}$). Antes de cargar los reactores el fango fue lavado para eliminar impurezas.

El reactor acidogénico fue alimentado con la mezcla de residuos oleosos y purín porcino (después de un triturado previo) en una proporción óptima de 1/5 (RO/PP) y el pH fue controlado mediante la adición de H_2SO_4 operando en el rango 5.5-6.5. La salida del acidogénico (Ef-RA) era bombeada al reactor metanogénico. En esta etapa no fue precisa la adición de reactivos químicos para el control del pH. Por su parte, la salida del metanogénico (Ef-RM) era finalmente bombeada a un depósito de recogida del digestato.

Después de estabilizar el sistema y alcanzar condiciones estacionarias se llevaron a cabo diferentes experimentos. Cuando los biodigestores alcanzaron condiciones estacionarias, parámetros de operación como DQO, pH y eliminación de sólidos permanecían relativamente constantes (variaciones $< 15\%$). Con objeto de alcanzar las condiciones de operación óptimas para la eliminación de DQOs y SDT, se llevó a cabo un experimento consistente en el establecimiento de cuatro periodos de operación consecutivos con disminución sucesiva del THR en los reactores acidogénico y metanogénico y, como consecuencia, del THR total. El sistema operó con los THR mostrados en la Tabla 4. El pH, la temperatura y la producción de biogás en ambos reactores fue monitoreada online utilizando un PLC.

Tabla 4.
THR experimentales

	THR-RA (d)	THR-RM (d)	THR total (d)
Run 1	4	20	24
Run 2	2	18	20
Run 3	1	15	16
Run 4	0,5	11,5	12

3.3.1. Eliminación de DQOs

Los resultados medios obtenidos durante el proceso de trabajo con diferentes THR se muestran en la Figura 3a. La concentración de DQOs en la alimentación varía de $17,500 \text{ mg L}^{-1}$ a $19,600 \text{ mg L}^{-1}$, para la salida del reactor acidogénico varía de $10,520 \text{ mg L}^{-1}$ a $13,500 \text{ mg L}^{-1}$ y para el reactor metanogénico varía de $2,550 \text{ mg L}^{-1}$ a $3,500 \text{ mg L}^{-1}$.

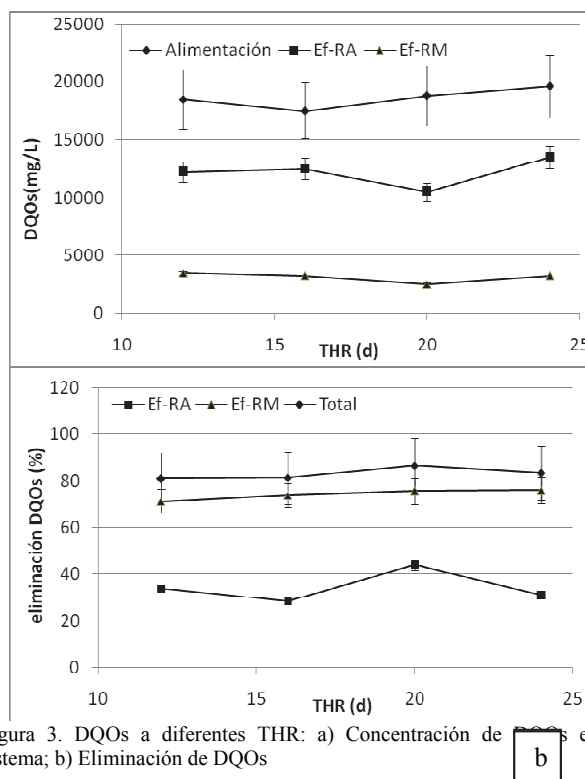


Figura 3. DQOs a diferentes THR: a) Concentración de DQOs en el sistema; b) Eliminación de DQOs

De la Figura 3b es evidente que la eficiencia de eliminación de DQOs se mueve en el rango de 31.1% a 44.0% en el reactor acidogénico y de 71.3% a 75.9% en el reactor metanogénico a los diferentes THR ensayados. La máxima eficiencia de eliminación de DQOs de 75.9% a 24 días de THR fue obtenida en el reactor metanogénico y 44.0% a 20 días de THR fue obtenida en el reactor acidogénico. La máxima eficiencia de eliminación de DQOs del sistema en su conjunto de 86.4% fue obtenida también con 20 días de THR. Los menores rendimientos obtenidos en la fase de acidogénesis son debidos al complejo estado en el que se encuentra la mezcla en esta fase, incluso después de su trituración, mientras que en la fase de metanogénesis el sustrato entra como compuestos simples de cadena corta después de haber sufrido las fases de hidrólisis y una pre-fermentación en el reactor acidogénico.

3.3.2. Eliminación de SDT

La concentración de SDT en la alimentación varía de $10,400 \text{ mg L}^{-1}$ a $11,800 \text{ mg L}^{-1}$, para la salida del reactor acidogénico varía de $9,150 \text{ mg L}^{-1}$ a $10,200 \text{ mg L}^{-1}$ y para el reactor metanogénico varía de $2,040 \text{ mg L}^{-1}$ a $2,800 \text{ mg L}^{-1}$. La Figura 4 muestra las eficiencias de eliminación de SDT

en los reactores acidogénico y metanogénico para diferentes valores de THR. Se observa que la eficiencia de eliminación de SDT en el reactor acidogénico es del orden de 8.2% a 18.9% para los diferentes THR, mientras que en el reactor metanogénico la eficiencia de eliminación de SDT varía de 69.9% a 77.7%. La máxima eficiencia de eliminación de SDT del sistema en su conjunto de 81.9% fue obtenida con 20 días de THR.

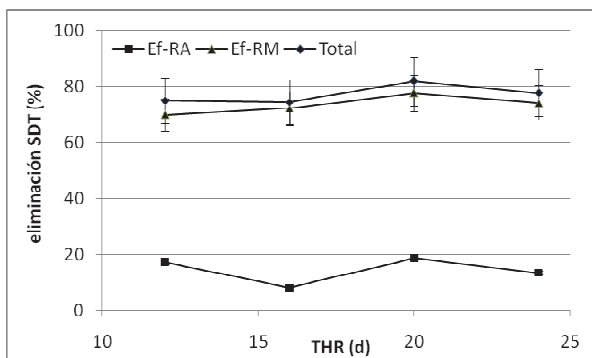


Figura 4. Eliminación de SDT a diferentes THR

3.3.3. pH, alcalinidad y concentración de AGVCL

Los cambios de pH sufridos por el efluente de los reactores en función del THR se muestran en la Figura 5. Es claro que el pH de la alimentación (tras acidificación con H₂SO₄) del efluente del reactor acidogénico y del efluente del reactor metanogénico se mueven en el rango de 5.42-5.86, 5.96-6.78 y 7.41-7.88, respectivamente. Los valores de alcalinidad para el reactor acidogénico varían de 320 mg L⁻¹ a 360 mg L⁻¹, mientras que para el reactor metanogénico los valores de alcalinidad varían de 520 mg L⁻¹ a 550 mg L⁻¹. En este estudio los valores de pH y alcalinidad se controlaron para asegurar la operación estable de los digestores.

En todos los ensayos realizados se observó acumulación de oleato y linoleato durante los primeros días de operación. Posteriormente se observó un decrecimiento en la concentración de estos ácidos, coincidiendo con una acumulación de palmitato, de acuerdo con lo observado por Cirne et al. [4]. Las concentraciones de otros AGVCL fueron siempre mucho menores.

Angelidaki et al. [22] informaron de inhibición por oleato para concentraciones de este compuesto superiores a 200 mg L⁻¹. Además, Salminen et al. [20] encontraron que altas concentraciones de palmitato resultaban inhibitorias durante la degradación de residuos sólidos de mataderos de aves. Sin embargo este no parece haber sido el caso en el presente estudio. No se ha observado inhibición de la actividad de las bacterias metanogénicas durante la experimentación, incluso trabajando a valores de pH en la entrada del reactor metanogénico inferiores a 6.

Beccari et al. [13] aplicaron un sistema de dos reactores con separación parcial de fases para el tratamiento de efluentes de almazaras e informaron que en la conversión entre ácido oleico y ácido palmítico, la saturación de oleico a esteárico era el paso limitante, mientras que el primer paso de la β-oxidación (esteárico a palmítico) ocurría rápidamente.

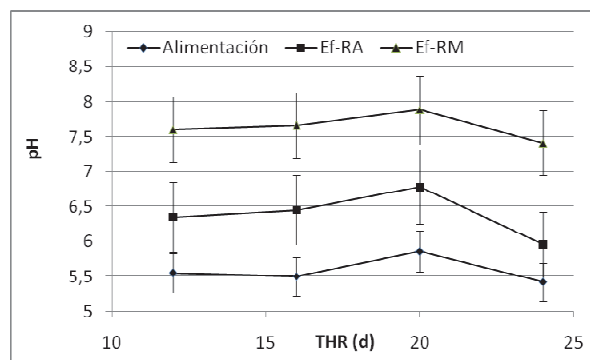


Figura 5. pH a diferentes THR

3.3.4. Biogás

La producción de biogás a diferentes tiempos hidráulicos de retención para el conjunto del sistema se muestra en la Figura 6. El contenido medio de metano en el biogás varió entre 63% y 65% durante la experimentación. La producción máxima de biogás de 0.65 m³ kgSDV⁻¹ eliminado (65% CH₄) fue alcanzada a 20 días de THR, mientras que se obtuvieron 0.645 m³ kgSDV⁻¹ eliminado para 24 días de THR, 0.594 m³ kgSDV⁻¹ eliminado para 12 días de THR y 0.545 m³ kgSDV⁻¹ eliminado para 16 días de THR. La producción de biogás está directamente relacionada con la estabilización de la DQOs, por ejemplo, sin producción de biogás ocurre una mínima eliminación de DQOs y SDV [23].

Se observa que, también aquí, los valores experimentales obtenidos son más bajos que los teóricos que se obtienen tras aplicar la ecuación de Buswell.

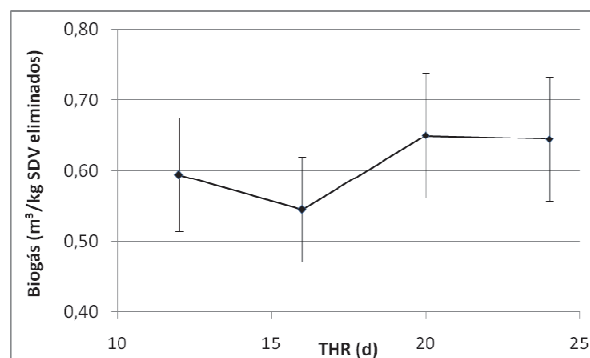


Figura 6. Producción de biogás a diferentes THR

4. Conclusiones

Un sistema de digestión anaerobia de dos fases fue empleado para tratar residuos grasos procedentes del procesado de AVU junto con purín porcino como co-sustrato (1/5 v/v) a diferentes THR (12, 16, 20 y 24 días). Los resultados experimentales indican que 20 días de THR es lo más adecuado para una correcta operación del sistema. La máxima eliminación de DQO conseguida en el reactor acidogénico y metanogénico fue 44.0% y 75.9%, respectivamente. La producción máxima de biogás fue 0.65 m³ kgSDV⁻¹ eliminado (65%CH₄) a 20 d de THR. El pH y la alcalinidad del efluente fueron estables también a 20 d de THR.

De los resultados obtenidos se deduce que el biodigestor en dos fases puede convertirse en una alternativa viable y sostenible para el tratamiento de los residuos generados en el sector de gestión y tratamiento de los aceites vegetales usados.

Este estudio muestra que los residuos oleosos pueden ser tratados con éxito sin la adición de sustancias químicas (aparte del ácido sulfúrico para el control del pH) si son co-digeridos con sustratos que contengan un alto nivel de nitrógeno amoniacal y alcalinidad que compensen la carencia de ambos en estos residuos.

A similares conclusiones llegaron previamente otros autores [22, 23, 24]. Además, la presente investigación ha demostrado que la digestión anaerobia en dos fases ofrece una alternativa atractiva a la digestión anaerobia convencional en una fase dadas sus múltiples ventajas coincidiendo con otros autores [9, 25, 26]. Primero, permite la selección y enriquecimiento de diferentes bacterias en cada fase. Segundo, incrementa la estabilidad del proceso controlando la fase de acidificación a través de la optimización de los THR para prevenir sobrecargas y la aparición y acumulación de compuestos tóxicos. También la concentración de biomasa y otras condiciones operacionales pueden ser optimizadas independientemente para cada etapa. Tercero, la primera fase protege a los metanógenos de elevadas producciones de ácidos grasos y de bajadas repentinas de pH. Por último, la digestión anaerobia en dos fases da mejores resultados en producción de metano y eliminación de DQO y sólidos que los sistemas convencionales en una fase [27, 28, 29, 30, 31]. Como conclusión la co-digestión en un sistema anaerobio en dos fases es un método prometedor para la recuperación de bioenergía de mezclas de RO y PP.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero realizado por el Programa LIFE+ a este trabajo a través del acuerdo LIFE 09 ENV/E/000451-proyecto VALUVOIL.

Referencias

[1] Hidalgo, D., Sastre, E., Gómez, M. and Nieto, P., Evaluation of pre-treatment processes for increasing biodegradability of agro-food wastes, *Environ. Technol.*, 33(13), pp. 1497-1503, 2013.

[2] Hong, V., Anaerobic digestion of oil-rich solid waste, *J. Biotechnol.*, 9(1), pp. 45-53, 2011.

[3] Neves, L., Pereira, M., Mota, M., Alves, M., Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids, *Bioresour. Technol.*, 100(1), pp. 91-96, 2009.

[4] Cirne, D., Paloumetm, X., Björnsson, L., Alves, M. and Mattiassona, B., Anaerobic digestion of lipid-rich waste - Effects of lipid concentration, *Renew. Energy*, 32, pp. 965-975, 2007.

[5] Mobarak-Qamsari, E., Kasra-Kermanshahi, R., Nosrati, M. and Amani, T., Enzymatic Pre-Hydrolysis of high fat Content Dairy Wastewater as a Pretreatment for Anaerobic Digestion, *Int. J. Environ. Res.*, 6(2), pp. 475-480, 2011.

[6] Ahring, B.K., Perspectives for anaerobic digestion, en Ahring B.K., (Ed.) *Biomethanation I. Advances in biochemical engineering/biotechnology*. Springer, Berlin, pp. 1-30, 2003.

[7] Li, R., Chen, S. and Li, X., Biogas production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phase digestion system, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 160(2), pp. 643-654, 2010.

[8] Yang, Y.Q., Shen, D.S., Li, N., Xu, D., Long, Y.Y., Lu, X.Y., Co-digestion of kitchen waste and fruit-vegetable waste by two-phase anaerobic digestion, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20(4), pp. 2162-2167, 2013.

[9] Demirel, G.N. and Chen, S., Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure, *Process Biochem.*, 40, pp. 3542-3549, 2005.

[10] Borja, R. and Banks, C.J., Anaerobic digestion of ice-cream wastewater: A comparison of single and two phase reactor systems, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 54(3), pp. 466-471, 1995.

[11] Guerrero, L., Omil, F., Mendez, R. and Lema, J.M., Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein, *Water Res.*, 33(15), pp. 3281-3290, 1999.

[12] Wang, Z. and Banks, C.J., Evaluation of a two-stage anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes, *Process Biochem.*, 38(9), pp. 1267-1273, 2003.

[13] Beccari, M., Majone, M. and Torrisi, L., Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Water Sci. Technol.*, 38(4-5), pp. 53-60, 1998.

[14] Travieso, L., Dominguez, J.R., Rincón, B., Sánchez, E., Benítez, F., Borja, R., Raposo, F. and Colmenarejo, M.F., Batch culture growth of *Chlorella zofingiensis* on effluent derived from two-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid waste, *Electron J. Biotechnol.*, 11(2), pp. 1-8, 2008.

[15] Yu, H.W., Samani, Z., Hanson, A. and Smith, G., Energy recovery from grass using two-phase anaerobic digestion, *Waste Manag.*, 22, pp. 1-5, 2002.

[16] Demirel, B. and Yenigün, O., Two-phase anaerobic digestion processes: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77(7), pp. 743-755, 2002.

[17] Palenzuela, A., Anaerobic digestion of fish processing wastewater with special emphasis on hydrolysis of suspended solids. A.A. Balkema, The Netherlands, 1999.

[18] American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Edn. APHA, Washington DC, USA, 2005.

[19] Lalman, J.A. and Bagley, D.M., Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic stearic acids, *Water Res.*, 35(12), pp. 2975-2983, 2001.

[20] Salminen, E., Rintala, J., Lokshina, L. and Vavilin V.A., Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste, *Water Sci. Technol.*, 41, pp. 33-41, 2000.

[21] Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M. and Alves, M.M., Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: Evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge. *Biotech. Bioeng.*, 92(1), pp. 15-23, 2005.

[22] Angelidaki, I., Ahring, B.K., Deng, H. and Schmidt, J.E., Anaerobic digestion of olive mill effluents together with swine manure in USAB reactors, *Water Sci. Technol.*, 45(10), pp. 213-218, 2002.

[23] Fezzani, B. and Cheikh, R.B., Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester at a mesophilic temperature, *Bioresour. Technol.*, 98, pp. 769-774, 2007.

[24] Manyi-Loh, C.E., Mamphweli, S.N., Meyer, E.L., Okoh, A.I., Makaka, G. and Simon, M., Microbial anaerobic digestion (bio-digesters) as an approach to the decontamination of animal wastes in pollution control

and the generation of renewable energy, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 10(9), pp. 4390-4417, 2013.

[25] Senthilkumar, M., Gnanapragasam, G., Arutchelvan, V. and Nagarajan, S., Influence of hydraulic retention time in a two-phase upflow anaerobic sludge blanket reactor treating textile dyeing effluent using sago effluent as the co-substrate, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, pp. 649-654, 2001.

[26] Bouallagui, H., Touhami, Y., Cheikh, R.B. and Hamdi, M., Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable, *Process Biochem.*, 40, pp. 989-995, 2005.

[27] Göblös, S., Portörő, P., Bordás, D., Kálmán, M. and Kiss, I., Comparison of the effectivities of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment, *Renew. Energy*, 33(5), pp. 960-965, 2008.

[28] Torrijos, M., Thalla, A.K., Sousbie, P., Bosque, F. and Delgene S, J.P. Anaerobic digestion of residues from production and refining of vegetable oils as an alternative to conventional solutions, *Water Sci. Technol.*, 58(9), pp. 1871-1878, 2008.

[29] Wust, E., Single-phase and two-phase cheese wastewater treatment by anaerobic SBRs. PhD thesis, Civil, Construction and Environmental Engineering Department, Marquette University, Milwaukee, Wisconsin, 2003.

[30] Rincón, A., García, F.A. y Tost, G.O., Análisis y control de un biorreactor anaerobio de lecho fijo de flujo ascendente, *DYNA Medellín*, 76(157), pp. 123, 2009.

[31] Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J., SASTRE, E. Single-phase and two-phase anaerobic co-digestion of residues from the treatment process of waste vegetable oil and pig manure, *Bioenergy Res.*, pp. 1-11, 2013.