

Arranque de un reactor anaerobio, con aguas residuales de destilería de alcohol de caña

Cinthya Sosa-Villalobos

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos
Universidad Politécnica de Madrid
Madrid, España
ca.sosavi@gmail.com

Abstract—The distillery wastewater cane alcohol, commonly called "vinasses" are considered highly polluting. The main objective of this research was the start up an upflow anaerobic sludge blanket reactor using vinasse. The total and soluble COD of vinasse was 128.63 and 108.48 g/L, respectively, and a pH of 4.14. The reactor was operated in batch mode, with removal efficiencies of 79-91% of COD. The reactor in hydrodynamic conditions, provided granules of $\varnothing = 0.85-1.15$ and $C = 0.7$ to 0.77 , indicating good granulation sludge, key to successful of reactor. Under these conditions, we can start with a continuous flow operation to treat vinasses and to reduce pollution about this waste

Keywords— Anaerobic treatment, UASB reactor, vinasses, granules

Resumen— Las aguas residuales de destilería de alcohol de caña, comunmente llamadas "vinazas", son consideradas altamente contaminantes. El objetivo principal de esta investigación fue la puesta en marcha de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, utilizando como sustrato vinazas. La DQO total y soluble de las vinazas fue de 128.63 y 108.48 g/L, respectivamente y un pH de 4.14. El reactor se opero en modo batch, se obtuvieron eficiencias de remoción de 79-91% de DQO. Las condiciones hidrodinámicas del reactor, proporcionaron granulos de $\varnothing = 0.85-1.15$ y $C = 0.7-0.77$, indicando la buena granulación de lodos, clave del éxito del reactor. Bajo estás condiciones se puede iniciar con una operación en flujo continuo para tratar vinases y reducir la contaminación de este residuo.

Palabras claves— Tratamiento anaerobio, reactor Anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), vinazas, gránulos

I. INTRODUCCIÓN

Según la Cámara Nacional de las Industrias Azucareras y Alcoholeras CNIAA en México [1], la producción nacional de alcohol se lleva a cabo en seis plantas de ingenios azucareros: tres en Veracruz y una por cada estado en Chiapas, Jalisco y Tamaulipas y en al menos cinco plantas independientes: una en Puebla de la compañía Bacardí y cuatro en Veracruz: Alcoholera de Zapopan, Destiladora del Valle, Destiladora del Papaloapan y Destiladora de Alcoholes y Mieles. De acuerdo a Patel, Paul, Mukunda y Dasappa [2] todas las destilerías de alcohol producen agua residual comúnmente conocida como "vinaza", que es equivalente a 10-15 veces al volumen de alcohol producido. Según Navarro, Sepúlveda y Rubio [3] una destilería con una producción de etanol diario de 100 m³ genera una descarga de vinazas de 1300 m³ presentando una alta carga de contaminación con valores de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) de 30 a 60 gO₂/L.

Pant y Adholeya [4] mencionan que en una destilería, las vinazas se componen de las aguas de lavado de los fermentadores, del agua de enfriamiento de los condensadores y aguas residuales de la destilación del alcohol. Las aguas residuales de la fermentación alcohólica de melazas tienen una gran cantidad de pigmentos marrón, por lo cual el color es apenas degradado por tratamientos convencionales e incluso aumenta durante los tratamientos anaerobios debido a la re-polimerización de compuestos. El color marrón, es debido a los compuestos fenólicos (ácidos húmicos y taninos) de la materia prima,

llamados melanoidinas generados por la reacción de Maillard a través de azúcares (carbohidratos) con proteínas (grupos amino).

Patel, Paul, Mukunda y Dasappa [2] reportaron que la vinaza seca o efluente contiene alrededor de 38-40% de sales inorgánicas de potasio, sodio, magnesio, y calcio en la forma de cloruros, sulfatos y fosfatos, el otro 60-62% provienen de compuestos orgánicos. Además de un olor agresivo, el efluente tiene una gran DBO5 y Demanda Química de Oxígeno (DQO) en el intervalo de 45 y 100 g/L, respectivamente. Por lo tanto, el efluente es incluido en la lista de las sustancias químicas altamente contaminantes. Mohana, Acharya y Madamwar [5] indican que el olor desagradable de la vinaza es debido a la presencia de escatol, indol y otros compuestos de azufre, los cuales no se descomponen durante la destilación. La disposición de las vinazas en el medio ambiente es peligrosa y tiene un alto potencial de contaminación. El alto contenido de DQO, nitrógeno total y fósforo total del efluente puede ocasionar eutrofización de cuerpos de agua naturales.

Un número de tecnologías han sido exploradas para reducir la carga de contaminación de los efluentes de destilería. Se han utilizado tratamientos biológicos, ya sea de digestión anaerobia o aerobia, en algunos casos una combinación de ambos. También se han empleado tratamientos basados en métodos fisicoquímicos, tales como Adsorción, coagulación-floculación y procesos de oxidación [5]. Entre las tecnologías anaeróbicas actualmente disponibles en el mercado, sin duda las basadas en el concepto de lecho de lodos granulares son las más interesantes. El concepto UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) o RAFA (Reactor anaerobio de flujo ascendente), es uno de los más notables desarrollos en tecnología de procesos de tratamiento anaerobio, concebido durante 1976, por el profesor Gatzke Lettinga de la Universidad de Wageningen en Holanda. Como lo explican Kleerebezem y Macarie [6] el influente es distribuido en el fondo del reactor y viaja en modo de flujo ascendente a través del lecho de lodo. Combina un compartimento de reacción con un sedimentador interno y un separador de biogás. En el lecho de lodos, los contaminantes orgánicos son convertidos en biogás, el biogás generado al elevarse en el reactor proporciona una agitación adecuada de la mezcla de lodo y agua, eso sin necesidad de mezclador mecánico. El biogás es colectado en un separador trifásico el cual es operado con una baja sobrepresión para aumentar el intercambio gas-liquido del área. El desarrollo de un lodo granular denso, permite aplicar elevadas cargas volumétricas aplicadas (Cva), lo cual se considera como la clave del éxito del proceso UASB. La distribución de la concentración en sólidos puede presentar valores de 50 a 100 g/L en el fondo del reactor y de 5 a 40 g/L en la parte alta de la cama de lodos. Las partículas de lodo granulado tienen un tamaño de 1.0 a 3.0 mm y un IVL (Índice Volumétrico de Lodos) inferior a 20 ml/g, valores característicos de una excelente sedimentación. Sin embargo se puede requerir hasta varios meses para desarrollar el lodo granular.

El objetivo principal de esta investigación fue poner en marcha el reactor UASB utilizando vinaza como sustrato y teniendo en consideración la formación y actividad del gránulo. Noyola [7] refiere que, esta tecnología ha recibido una aprobación internacional, por lo cual este concepto es difundido en Europa y América Latina, incluido México

II. MATERIAL Y MÉTODOS

A. Equipamiento

El reactor UASB (Figura 1) se compone de una columna de vidrio de 7.5 cm de diámetro interno y 53 cm de altura, con una capacidad de 2.3 L de volumen total y 2.18 L de volumen útil. A lo largo de la columna se encontraban 6 puntos de muestreo. A cada puerto se le agregó manguera de polietileno y posteriormente fueron sellados con pinzas de mohr. La alimentación de la vinaza bruta se realizó mediante una bomba peristáltica. La vinaza se mantuvo en un bote plástico conservándose a 20 °C aproximadamente durante la alimentación al reactor. Las condiciones hidrodinámicas y el flujo

ascendente se mantuvieron gracias a una recirculación en flujo ascendente mediante una bomba peristáltica de velocidad variable (Masterflex®). A la salida del reactor se encontraba una manguera en forma de “U” para controlar el nivel constante en el reactor y recoger el efluente tratado.

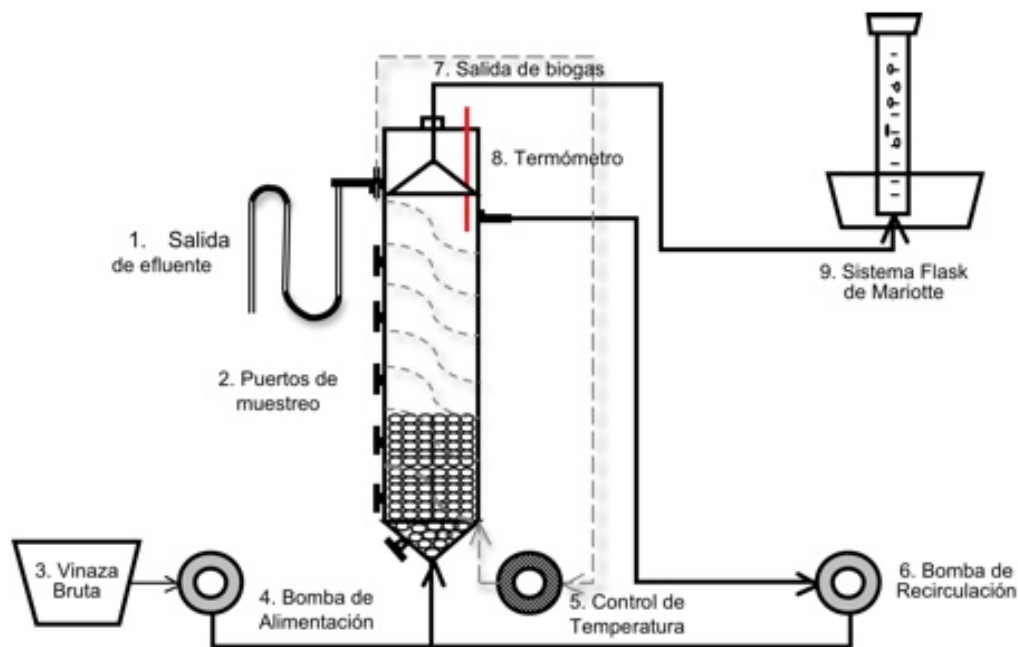


Fig. 1. Diagrama del reactor UASB.

El reactor se equipó, de un separador trifásico gas-sólido-líquido similar al usado en digestores UASB por Lettinga et al.[8] construido con un tapón de hule y un embudo plástico, para captar el biogás producido y enviarlo a un sistema volumétrico de medición de tipo Flask de Mariotte. Para evaluar la composición en metano del biogás se colocó a la salida del separador trifásico de biogás una trampa de CO₂ (NaOH 3 N). El reactor se mantuvo a una temperatura de 35 ± 2 °C, mediante un Termoinmensor (Cole Parmer-Polystat). El termoinmensor se colocó en un recipiente con agua, se conectó una manguera cristalina de polietileno de 0.7 cm de diámetro y de 1 mm de espesor, la cual fue envuelta alrededor del reactor. Mediante la presión de la bomba se recirculó el agua caliente continuamente por el reactor.

B. Procedimiento experimental

Para inocular el reactor UASB, se utilizaron lodos granulares provenientes de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), que trata una mezcla de Aguas Residuales Urbanas (ARU) y Aguas Residuales Industriales (ARI), provenientes de diversas industrias locales como; cervecería, papelera, fábrica de medicamentos, productos químicos, fábricas de aceros, petroquímica entre otros. Se utilizaron 600 ml de lodos concentrados, lo que representó una concentración inicial de 10.63 g/L de SSV en el licor mezclado del reactor. Se aplicó una carga volumétrica (Cva) de 0.5 gDQO/L·d, el flujo de recirculación fue de 36.6 ml/min, para una velocidad ascensional (V_a) de 0.5 m/hr

Donoso-Bravo et al.[9] recomendaron que, al inicio del ciclo de reacción en una operación en batch, todos los sustratos y nutrientes son adicionados. Tomando en cuenta estas recomendaciones, en el primer ciclo de operación, se agregó una solución de medio inorgánico por Kawahara, Yakabe, Ohide and Kida [10](Tabla I). La solución de medio inorgánico contribuyó al buen desempeño del inóculo y evitó la deficiencia de nutrientes y poder buffer, la cual tiene la función de amortiguador de pH.

Tabla I. Medio inorgánico de kawahara.

Kawahara modificado		Volumen solución madre/100 ml de reactor
KH ₂ PO ₄	4.05 g/l	15 ml Solución madre de KH ₂ PO ₄
K ₂ HPO ₄	8.385 g/l	4 ml Solución madre de K ₂ HPO ₄
NH ₄ Cl	7.95 g/l	4 ml Solución madre de NH ₄ Cl
CaCl ₂	1.125 g/l	4 ml Solución madre de CaCl ₂
MgCl ₂ .6H ₂ O	1.0 g/l	4 ml Solución madre de MgCl ₂ .6H ₂ O
FeSO ₄ .7H ₂ O	5.6 g/l	4 ml Solución madre de FeSO ₄ .7H ₂ O

La vinaza utilizada a lo largo de todo el estudio, provino de una destilería local familiar que procesa alrededor de 20,000 litros de alcohol diario a partir de melaza. La producción de vinaza es del orden de 20 L por cada litro de alcohol procesado, es decir 200 m³ por día. Estas vinazas brutas son descargadas y procesadas en un sistema lagunar anaerobio. La vinaza se muestreó mensualmente, durante la realización del proyecto. Se realizaron varias caracterizaciones de las vinazas muestreadas. Al consultar la bibliografía descrita alrededor del artículo, las normas mexicanas y tomando en cuenta los recursos del laboratorio, los parámetros determinados analíticamente fueron; pH, conductividad, Demanda Química de Oxígeno total y soluble (DQO), Sólidos Totales (ST), Sólidos Totales Volátiles (STV), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), nitrógeno orgánico, nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno amoniacal, fósforo y sulfatos. La caracterización promedio de la vinaza a lo largo del estudio se muestra en la Tabla II. Los resultados de las caracterizaciones, se promediaron y proyectaron los valores posibles para determinar las aptitudes del lodo y de la biodegradabilidad anaerobia de la vinaza.

Tabla II. Caracterización de la vinaza.

Parámetro	Promedio	Máximo	Mínimo
pH	4.14	4.44	4.03
Conductividad	21.17	29.80	7.73
DQO _T (g/L)	128.63	217.71	57.59
DQO _S (g/L)	108.48	156.07	36.13
ST (g/L)	80.12	113.98	17.85
STV (g/L)	58.11	81.67	11.81
SST (g/L)	6.83	15.24	1.08
SSV (g/L)	5.42	11.78	0.96
N orgánico (g/L)	0.25	0.65	0.08
N Total kjeldahl (g/L)	0.28	0.69	0.12
N-NH ₄ (g/L)	0.03	0.05	0.003
Fosforo (g/L)	0.08	0.15	0.01
Sulfatos (g/L)	9.36	14.64	5.03

Se llevaron a cabo seis ensayos en lotes utilizando vinaza como sustrato. La temperatura de la vinaza fue de 25±2 °C al alimentar el reactor. Se inició con una concentración en la alimentación del reactor de 2 gDQO/L hasta disminuir a 1 gDQO/L, durante los seis lotes realizados. La vinaza se neutralizó antes de ser alimentada al reactor, y se monitoreó diariamente para observar la DQO soluble. El periodo total de operación duró aproximadamente 58 días. La duración de cada batch dependió de la rapidez con la que las bacterias degradaron el sustrato. La operación sirvió para aclimatar el lodo al sustrato (vinaza) y lograr la granulación de los lodos, debido a la recirculación del reactor en flujo ascendente. De acuerdo a Tauseef, Abbasi T. y Abassi S. [11] ciertos residuos tienen la facilidad de generar el lodo granular, otros residuos desarrollan la granulación lentamente y en algunos casos los lodos no llegan a granular. Por lo tanto este aspecto constituye el principal reto en el éxito del reactor UASB. Para analizar la granulación

de los lodos, se realizaron observaciones microscópicas para determinar el comportamiento fisiológico y morfológico del gránulo. Después de 58 días los valores obtenidos en las determinaciones de los parámetros de control y de operación mostraron estabilidad, con lo cual se procedió a continuar con el siguiente periodo.

Al inicio y al final de la operación del reactor UASB, se realizaron observaciones de los lodos frescos mediante un microscopio de marca IROSCOPE con un ocular de 10 X.

Principalmente se analizaron 2 parámetros para definir el gránulo:

- El diámetro (\emptyset) expresado en mm
- El coeficiente de esfericidad (ϵ) el cual corresponde a la relación del ancho sobre el largo del granulo

Se tomaron varias muestras de la cama de lodos del reactor, y fueron observadas mediante un microscopio.

C. Analisis efectuados

Los análisis efectuados a la vinaza, fueron; pH, conductividad, DQO total y soluble, ST, STV, SST, SSV, nitrógeno orgánico, nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno amoniacal, fósforo y sulfatos.

Para el reactor UASB, se siguió como parámetros principales y de operación, la DQO soluble, pH, temperatura y medición de biogás. El muestreo se realizó en el influente y efluente del reactor. Para la determinación analítica de los compuestos solubles las muestras fueron previamente centrifugadas (6000 rpm durante 30 min.). Los procedimientos seguidos corresponden a los Métodos normalizados para el análisis de Aguas potables y Residuales (APHA)[12]

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se siguió la evolución de la DQO soluble (Figura 2) y pH (Figura 3) del licor mezclado del reactor UASB durante los 6 ciclos. El primer lote se llevó a cabo en 7 días, permitiendo una remoción de 2 gDQO/L aproximadamente, es decir una eficiencia del 87% y una cinética de 0,28 gDQO/L-d. Durante este lote, se observó un pH en promedio de 8, lo que garantizó una alta capacidad de amortiguador de pH dentro del reactor. El segundo lote se inició con una concentración ligeramente superior a 1 gDQO/L y tardó aproximadamente 13 días en degradar el sustrato con una remoción de DQO del 79%. El valor de pH promedio, en el desarrollo de este segundo lote fue de 7.06. Este valor muestra el comportamiento del sistema estabilizado. Aunque en el segundo lote, los microorganismos se quedaron en ayuno más de 20 días, antes de que iniciará el tercer ciclo (esto debido a la observación del comportamiento de los microorganismos, hacia un porcentaje más alto de degradación de la vinaza), y eso sin presentar una lisis celular o incremento de la DQO soluble en el medio. Los cuatro lotes sucesivos (3-6) presentaron un perfil similar con una respuesta más rápida de degradación y una eficiencia de remoción de la DQO del 91%. En el caso de la evolución del pH a lo largo de estos cuatro últimos lotes, mostró valores promedios de entre 7.81 hasta 8.09. Estos valores de pH altos son garantía frente a una posible acidificación del reactor, que podría ser causada por una sobrecarga repentina del reactor. Durante los lotes realizados, el pH presentó valores no inhibitorios para la digestión anaerobia. La Actividad Metanogénica Específica (AME) calculada del lodo presentó valores de 0.084 gDQO/gSSV-d, para una relación Sustrato/Microorganismos (S_0/X_0) de 0,094. La velocidad con que se consumió el sustrato fue de 0.892 g/L-d, valores casi 3 veces superiores a los obtenidos en el primer ciclo. La AME obtenida en el arranque del reactor UASB, es mayor que la AME obtenida en las pruebas de biodegradabilidad realizadas con vinaza (ensayos preliminares). La misma constatación se puede hacer sobre la eficiencia de remoción de la DQO de la vinaza. Esto se puede atribuir a la aclimatación del lodo al sustrato y a un

pre-acondicionamiento con nutrientes y poder amortiguador o regulador del pH. Bajo las condiciones aplicadas, en base a la eficiencia de remoción de la DQO en un intervalo de 79-91% y a las pruebas de biodegradabilidad anaerobias realizadas con anterioridad, podemos concluir que seis ciclos en lotes y 58 días de operación fueron necesarios para la aclimatación de los microorganismos a la vinaza.

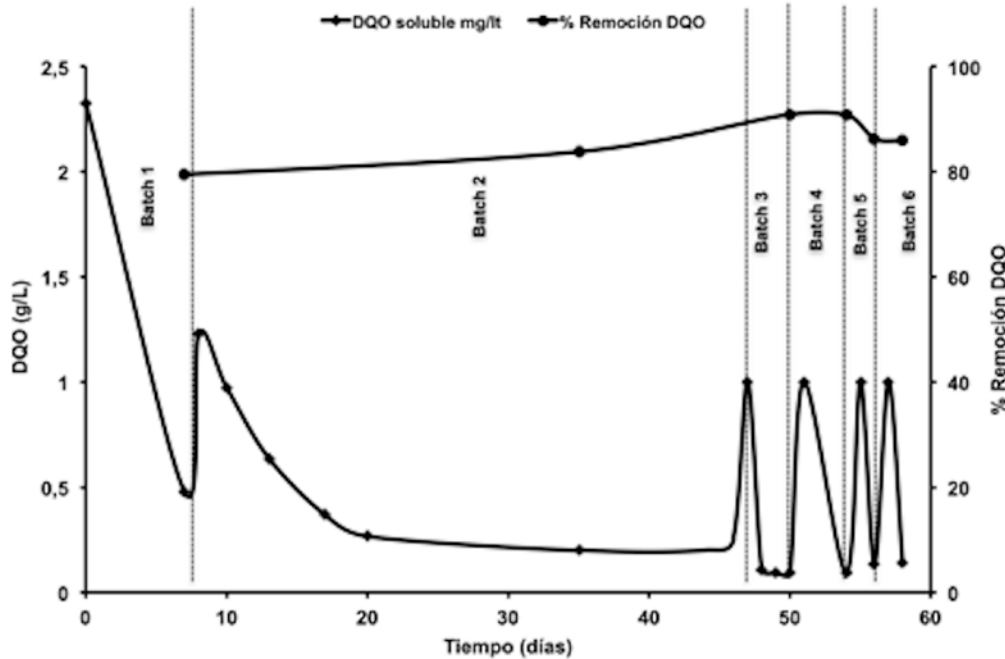


Fig. 2. Evolución DQO y % remoción en función del tiempo

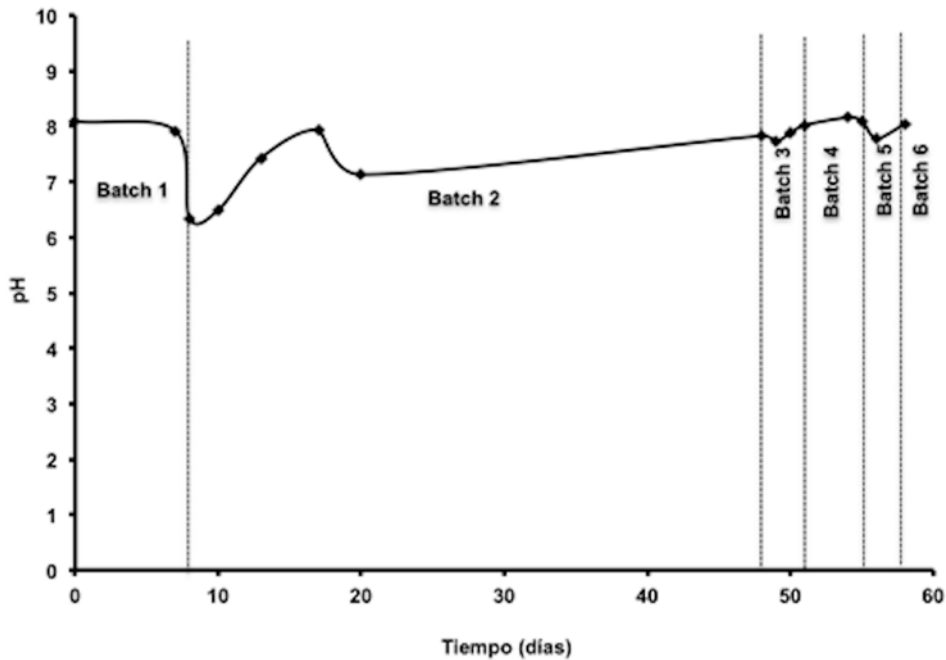


Fig. 3. Evolución de pH en función del tiempo.

A. Granulación de lodos

Durante el periodo de granulación, la producción de biogás no fue constante, debido a que el proceso no se encontraba estable. Sin embargo, tras 58 días de operación se pudo observar un gránulo relativamente bien formado. En un reactor de biomasa suspendida como el UASB, las bacterias metanogénicas requieren de un largo tiempo de generación (0.5 -2.0 días). Por tanto, se requiere generalmente un largo periodo (4-8 meses) para lograr una estabilidad microbiana en sistemas UASB. Para analizar la granulación de lodos se realizaron observaciones microscópicas, que se describirán a continuación.

B. Observaciones microscópicas

Para analizar la calidad y granulación de los lodos empleados, se realizó al inicio y al final de los ensayos observaciones de los lodos frescos, mediante un microscopio de marca IROSCOPE con el ocular de 10 X.

Se tomó una muestra del lodo, antes de inocularlo en el reactor UASB y de iniciar el experimento, se observó la estructura microbiana del lodo (Fig. 4 a y b)

En las Figuras 4 a y b se observa la formación de flóculos, es decir conglomerados de estructura desprendida. No se observa formación de gránulos, ya que no existe una forma esférica en ellos. En la Figura 4a se observa un flóculo más disperso y un color marrón, mientras que en la Figura 4b se puede observar un flóculo mas formado y con un color marrón oscuro.

Los lodos se quedaron sin recirculación durante su muestreo, almacenamiento y antes de ser inoculados al reactor UASB. Por tal motivo en las Figuras 4 a y b mostradas, se visualizó solo la formación de flóculos y no la de gránulos. La necesidad de recirculación es importante para obtener las condiciones hidrodinámicas necesarias para formar el gránulo.

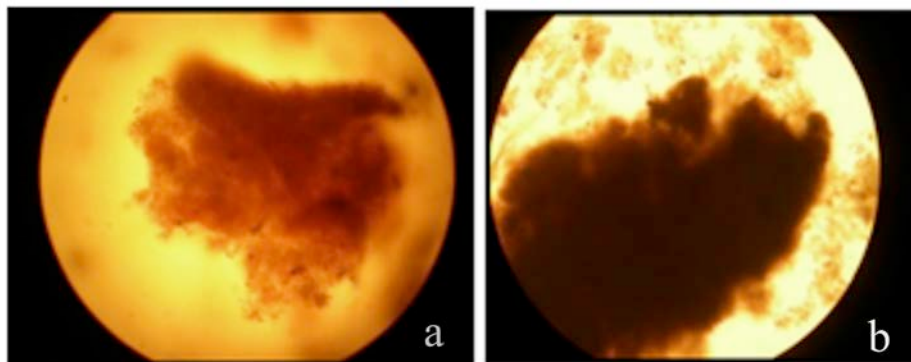


Fig. 4. Estructura microbiana del inóculo (10X)

Los reactores UASB requieren de un granulo bien formado, ya que es la clave del éxito para su operación. Los lodos requieren de una fase de adaptación con el sustrato de estudio, como también de ciertas condiciones hidrodinámicas, que aporta este tipo de tecnología anaerobia. Las condiciones hidrodinámicas son las aptas para la formación de gránulos con estructura densa y de buen tamaño.

Posteriormente a los 6 ciclos en lotes, se realizaron observaciones microscópicas tras 58 días de operación en batch (Fig. 5 a y b) y se observó claramente la presencia de gránulos formados.

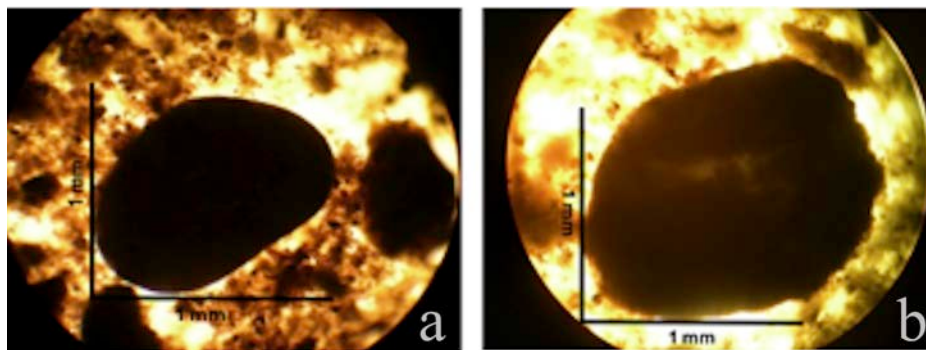


Fig. 5. Observación microscópica del gránulo al día 58 (10X)

El granulo de la Figura 5a, tiene un diámetro (\emptyset) de 0,85 mm y un coeficiente de esfericidad (ϵ) de 0,7. Un granulo perfecto presenta una forma esférica con un coeficiente de 1 lo que le permite ofrecer una resistencia hidrodinámica mínima en la corriente ascendente del reactor. Observamos las mismas características del granulo presente en la Figura 5b, con un \emptyset de 1,15 mm y un ϵ de 0,77. Ambos gránulos tienen un ϵ similar y una forma casi ideal. La forma y la estructura de los gránulos tras 2 meses de operación son característicos de un buen lodo granular. Comparando las características y las eficiencias de los lodos del reactor UASB de este estudio con los obtenidos por diversos autores, podemos considerar nuestro reactor como arrancado, estabilizado y listo para operar en flujo continuo.

IV. CONCLUSIONES

Dada las aptitudes específicas del lodo empleado como inóculo para el reactor UASB, el uso de una solución de nutrientes y amortiguadora de pH fue necesaria para un buen arranque. Al aplicar una operación en modo batch con recirculación del líquido para mantener un flujo ascendente constante, se observó la formación rápida de gránulos tras 6 ciclos de operación a C_{va} de 0,5 gDQO/L·d. El arranque del reactor UASB fue satisfactorio, al obtener eficiencias de remoción del orden del 79 al 91% de DQO.

Las condiciones hidrodinámicas del reactor UASB son decisivas para la formación de los gránulos, condición previa para iniciar una operación en flujo continuo.

RECONOCIMIENTOS

Se agradece el apoyo al Fondo Mixto CONACyT–Gobierno del Estado de Veracruz de Ignacio de la Llave, por el apoyo otorgado a través del Proyecto 41752.

REFERENCIAS

- [1] CNIAA (2010) Manual azucarero mexicano. Cámara Nacional de las Industrias Azucarera y Alcohólica. Manual. 53 Ed. México, D. F., 470 pp
- [2] Patel N. M., Paul P. J., Mukunda H. S. and Dasappa S. (1996). Combustion studies on concentrated distillery effluents. Memorias. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute. Naples, Italy. Juli 28-August 2, 1996. 2479–2485
- [3] Navarro A.R., Sepúlveda M. del C. and Rubio M.C. (2000). Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. Waste Manage. 20, 581-585.
- [4] Pant D. y Adholeya A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review, Bioresource Technol. 98, 2321–2334.
- [5] Mohana S., Acharya B. K. and Madamwar D. (2009). Review Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. J. Hazard. Mater. 163, 12–25.

-
- [6] Kleerebezem R. y Macarie, H. (2003). Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion. Comes of age. Chem. Eng.-New York. 110, 56-64.
- [7] Noyola, A. (1999). Desarrollo de tecnologías mexicanas en tratamiento de aguas residuales: Una experiencia. *Interciencia* 24,169-172.
- [8] Lettinga G., de Man A., van der Last A.R.M., Wiegant W., van Knippenberg K., Frijns J. and van Buuren J.C.L. (1993). Anaerobic treatment of domestic sewage and wastewater. *Water. Sci. Technol.* 27, 67-73.
- [9] Donoso-Bravo A., Mailier J., Martin C., Rodríguez J., Aceves-Lara C. A. and Vande Wouwer A. (2011). Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. *Water. Res.* 45, 5347-5364
- [10] Kawahara, K.; Yakabe, Y.; Ohide, T.; Kida, K. (1999) Evaluation of laboratory-made sludge for an anaerobic biodegradability test and its use for assessment of 13 chemicals, *Chemosphere*, 39, 2007-2018
- [11] Tauseef S.M., Abbasi T. and Abassi S.A. (2013) Energy recovery from wastewaters with high-rate anaerobic digesters. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 19, 704-741
- [12] Standard Methods for the examination of water and wastewater, in American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (Ed.), 19th edition (USA, 1995)