



VÍAS PARA LA INTEGRACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS AGROPECUARIOS Y PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.

Della Vecchia, F., Bargiela, M., Casanovas, G., Reymundo, F., Roca, J. E., Ferrero, J. C., Fernández, G., Serafini, R., Arreghini, S., Iorio, A. F. de.

Cátedra de Química Analítica – Departamento de Recursos Naturales y Ambiente – Facultad de Agronomía - Universidad de Buenos Aires (FAUBA)

Av. San Martín 4453 – C.P. 1417 – Capital Federal
Tel./Fax 011-4524-8085 – e-mail: vdella@agro.uba.ar

RESUMEN: La utilización de los desechos agropecuarios en la producción de biocombustibles podría reducir la dependencia de las fuentes convencionales de energía permitiendo además obtener beneficios económicos y ambientales. Los objetivos de este trabajo son: evaluar el efecto de diferentes sustratos sobre la producción de biogás, analizar la factibilidad de integrar tecnologías de producción de biocombustibles, y determinar la aptitud del efluente como biofertilizante. Se realizaron ensayos de producción de biogás utilizando diferentes sustratos (bosta fresca, silo de maíz y glicerina). Se midieron variables físico-químicas, producción diaria y total de biogás. La mayor producción se observó en el tratamiento con elevado porcentaje de silo de maíz (186 L/kgSV). En el tratamiento con glicerina la elevada producción inicial de biogás (2500ml/día) fue inhibida por la acidificación del medio (pH:5,5). Los valores de nutrientes y iones mayoritarios en el efluente sugieren que de corregirse la elevada conductividad eléctrica (>9,2dS/m) podría utilizarse como biofertilizante.

Palabras clave: biodiesel, biogás, glicerina, fermentación anaeróbica, biofertilizante.

INTRODUCCIÓN

En nuestro país las explotaciones agropecuarias intensivas (tambos, *feedlots*, etc.) generan importantes volúmenes de residuos (Rizzo, 2009), cuyo inadecuado manejo contribuye al deterioro del medio ambiente (Pordomingo, 2003; García, 2009). La utilización de los desechos agropecuarios en la producción de biocombustibles podría contribuir a reducir la dependencia de las fuentes convencionales y no renovables de energía permitiendo además obtener beneficios económicos en un contexto de sustentabilidad ambiental (Reymundo, 2007).

Un biocombustible constituye una alternativa viable si es capaz de: proveer una ganancia neta de energía, garantizar la obtención de beneficios ambientales, ser económicamente competitivo y apto para ser producido en grandes cantidades sin afectar el suministro de alimentos (Hill *et al.*, 2006). Los ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiesel) constituyen una de las principales opciones de reemplazo de combustibles derivados del petróleo (Johnson y Taconi, 2007). Sus principales limitaciones están representadas por su potencial efecto sobre el precio y disponibilidad de los alimentos, y por el destino de los desechos de su producción, particularmente aguas de lavado y glicerina con diferente contenido de alcoholes (Zamzow *et al.*, 2006). Por otra parte, la digestión anaeróbica constituye una alternativa de creciente importancia para la obtención de energía renovable (biogás) (Amon *et al.*, 2007), y de biofertilizantes (Soria *et al.*, 2000), los cuales presentan una mayor riqueza nutricional que los obtenidos a partir de la biodegradación aeróbica (compost) (Noyola y Monroy, 1994).

La integración insumo-producto de la síntesis de biodiesel y la digestión anaeróbica permitiría optimizar ambos procesos incrementando su sustentabilidad ambiental. Existen antecedentes de utilización de glicerina como sustrato de la biodigestión (Amon *et al.*, 2006). Esta co-fermentación incrementa notablemente los volúmenes producidos de biogás, pero afecta la estabilidad de los inóculos al acidificar secundariamente el medio.

Los objetivos de este trabajo son: evaluar el efecto de diferentes sustratos sobre la producción de biogás, analizar la factibilidad de integrar diferentes tecnologías de producción de biocombustibles, y determinar la aptitud del efluente generado para ser utilizado como biofertilizante.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Obtención de glicerina cruda

2.1.1 Análisis del Aceite

Como fuente de triglicéridos para la síntesis de biodiesel se utilizó aceite crudo de soja de primera prensada sin refinar. Se determinó el contenido de humedad según el método Karl Fischer y el contenido de ácidos grasos libres (índice de acidez) según el método volumétrico de valoración mediante una solución etanólica de hidróxido de potasio, ya que estos parámetros podrían afectar negativamente la transesterificación (Turck *et al.*, 2000).

2.1.2 Reacción de transesterificación

La transesterificación se realizó en un reactor en *batch*, a 65°C y con agitación constante a 1000 rpm, agregándole al aceite una mezcla de metanol e hidróxido de sodio (catálisis homogénea). Por cada litro de aceite se emplearon 120 ml de alcohol y 3,5 g de catalizador. Finalizado el proceso se separaron las fases por decantación. El biodiesel fue sometido a tres lavados con

agua destilada, de 100 ml cada uno, para remover restos de alcohol y catalizador. La glicerina cruda obtenida fue almacenada en recipientes de vidrio hasta su utilización como sustrato en la biodigestión.

2.2 Producción de biogás

2.2.1 Sustratos para la digestión anaeróbica

Se utilizó estiércol ovino de la granja experimental del Departamento de Nutrición Animal de la Facultad de Agronomía-UBA, silo de maíz de un tambo modelo del noroeste de la Provincia de Buenos Aires, y glicerina obtenida a partir de la síntesis de biodiesel (según ítem 2.1). Todas las muestras fueron secadas a 105°C durante 24 hs (APHA, 1992) y tamizadas con malla de 2-mm. Se determinó el porcentaje de sólidos totales (ST), sólidos fijos (SF) y sólidos volátiles (SV) según APHA (1992) en los distintos sustratos empleados (Tabla 1).

| | ST | SV | SF |
|--------------|----|-------|------|
| Inóculo | 3 | 2,43 | 0,57 |
| Silo Maíz | 35 | 32,5 | 2,5 |
| Bosta Fresca | 28 | 25,37 | 2,63 |
| Glicerina | 80 | 65 | 15 |

Tabla 1: Porcentaje de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV) y sólidos fijos (SF) de los diferentes sustratos

2.2.2 Diseño experimental y análisis físico-químicos

Como inóculo se utilizó el digerido, incubado durante 30 días a 35°C \pm 2°C, de un digestor de 100 litros de capacidad, en estable actividad metanogénica, alimentado con estiércol ovino; pH: 7,1, ST: 3% en base fresca (w/w) y SV: 80% en base seca.

Se determinó el contenido inicial de fósforo total (PT), nitrógeno Kjeldahl (N Kj), ST, SF, SV, conductividad eléctrica (Ce) y pH de las mezclas utilizadas en la biofermentación, según APHA (1992) (influyente).

El potencial de biogasificación anaeróbica de todas las muestras fue determinado según el método de Adani *et al.* (2001), modificado por Schievano *et al.* (2008) ajustando el período de incubación a 30 días y el peso total de la mezcla a un kilogramo (Tabla 2). Se utilizaron botellas de vidrio color ámbar de 1060 ml de capacidad. Se realizaron 5 tratamientos: Tt, T1, T2, T3 y Tg, con diferentes mezclas (sustrato + inóculo) (Tabla 2), manteniendo constante el porcentaje de ST en alrededor de 6% expresado en w/w, con excepción del tratamiento Tg donde se agregó un 15% de glicerina independiente del contenido de ST, según Amon *et al.* (2006). Todos los tratamientos se realizaron por triplicado. A todas las botellas se les aplicó un flujo inicial de N₂ atmosférico.

| Tratamiento | Silo de Maíz (g) | Bosta Fresca (g) | Glicerina (g) | Volumen (ml) |
|-------------|------------------|------------------|---------------|--------------|
| Tt | - | 193,54 | - | 690 |
| T1 | 38,708 | 154,832 | - | 670 |
| T2 | 58,062 | 135,478 | - | 660 |
| T3 | 77,41 | 116,124 | - | 650 |
| Tg | 58,062 | 106,45 | 29,031 | 670 |

Tabla 2: Composición de las mezclas en los distintos tratamientos. En todos los casos se agregaron 193,54g de inóculo y 612,904g de agua.

Se determinó el volumen de biogás producido en los distintos tratamientos a los 2, 4, 7, 11, 15, 18, 22, 25 y 29 días del inicio de la experiencia mediante la medición del volumen de agua desplazado. Al término de la misma se determinó pH, Ce, PT, N Kj, potasio, sodio, calcio y magnesio, cloruro y bicarbonatos (efluente).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La presencia de ácidos grasos libres (AGL) en el aceite empleado para la producción de biodiesel con concentraciones superiores a 0,5% dificulta la separación de las fases (biodiesel y glicerina) por la formación de emulsiones y afecta el rendimiento de la transesterificación al disminuir los niveles disponibles de catalizador (Turck, 2000). Por otra parte, porcentajes de agua superiores al 1% interfieren con la reacción de transesterificación al favorecer la hidrólisis de los triglicéridos (Kyong-Hwan Chung *et al.*, 2008). Los valores de AGL y agua iniciales en el aceite fueron 0,4 y 2,5%, respectivamente. El contenido de agua fue corregido por evaporación previo al proceso de transesterificación. El rendimiento de la reacción de transesterificación fue del 92%, obteniéndose 920 ml de biodiesel y 80 ml de glicerina, por cada litro de aceite reaccionado.

La producción diaria de biogás en los tratamientos Tt, T1 y T2 siguió una tendencia similar (Figura 1a). Durante los primeros 7 días se observó un rápido incremento en los volúmenes de biogás generados, una desaceleración en la producción hasta el día 11, una fase de estabilización con variaciones hasta el día 25, y una declinación hacia el final de la experiencia.

Los máximos volúmenes diarios de biogás se obtuvieron en los tratamientos Tg (2500 ml/día) y T3 (2410 ml/día) a los 2 y 15 días de iniciada la experiencia, respectivamente. Sin embargo, los volúmenes totales de biogás fueron significativamente menores en Tg en relación con los restantes tratamientos (Figura 1b). La mayor tasa de crecimiento de las bacterias acetogénicas por la abundancia de sustrato para su metabolismo en Tg favorecería la acidificación del medio inhibiendo la actividad de las bacterias metanogénicas (Tabla 3), en forma similar a lo reportado por Fragoso *et al.* (1997). En T3, entre los 8 y 20 días del inicio de la experiencia, se registraron las mayores producciones diarias de biogás (Figura 1a), probablemente como consecuencia del alto valor energético del silo de maíz. El silo de maíz es considerado entre los cultivos energéticos el de mayor potencial de rendimiento en producción de biogás (Tong *et al.*, 1990).

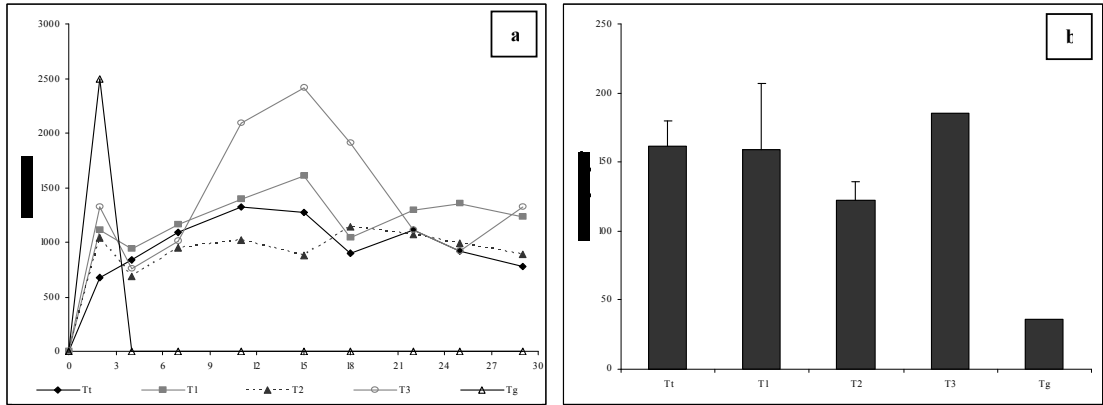


Figura 1: a) Producción diaria (ml/día) de biogás, b) Producción total de biogás (litros producidos por kg de sólidos volátiles en base seca) de los distintos tratamientos

En todos los tratamientos se observó un aumento de la conductividad eléctrica, una disminución del pH y del porcentaje de sólidos totales en el efluente del digestor, en relación con los valores iniciales del influente, registrándose valores de pH ácidos solamente en el tratamiento Tg (Tabla 3).

| | CE (dS/m) | | pH | | ST | |
|----|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | Influente | Efluente | Influente | Efluente | Influente | Efluente |
| Tt | 9,4 | 12,1 | 9,2 | 7,4 | 6,00 | 5,59 |
| T1 | 8,6 | 10,6 | 9,3 | 7,1 | 6,27 | 5,51 |
| T2 | 8,4 | 10,3 | 8,8 | 7,3 | 6,41 | 5,89 |
| T3 | 7,7 | 9,6 | 8,6 | 7,1 | 6,54 | 5,26 |
| Tg | 7,4 | 9,7 | 9,4 | 5,5 | 7,92 | 5,38 |

Tabla 3: Conductividad eléctrica (dS/m), pH y porcentaje de sólidos totales (ST) en el influente y efluente del biodigestor

Los análisis efectuados en el efluente mostraron valores de PT y N Kj semejantes a los del influente, con excepción de Tg (Figura 2). Si bien la conductividad eléctrica del efluente fue muy elevada (Tabla 3), la composición de los iones mayoritarios muestra una baja participación de sodio (Figura 3), lo que determina valores de RAS inferiores a 2, con excepción de Tg (RAS= 3,7). En conjunto estos resultados sugieren que los efluentes de la biodigestión podrían ser utilizados como biofertilizantes, previa corrección de la conductividad eléctrica por dilución.

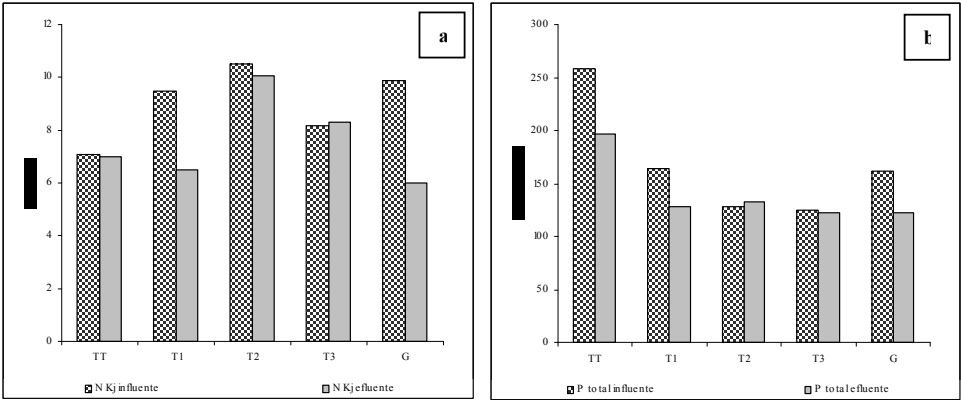


Figura 2: a) N Kjeldahl (g/kg) y b) P total (mg/kg), expresados en base seca, para los distintos tratamientos

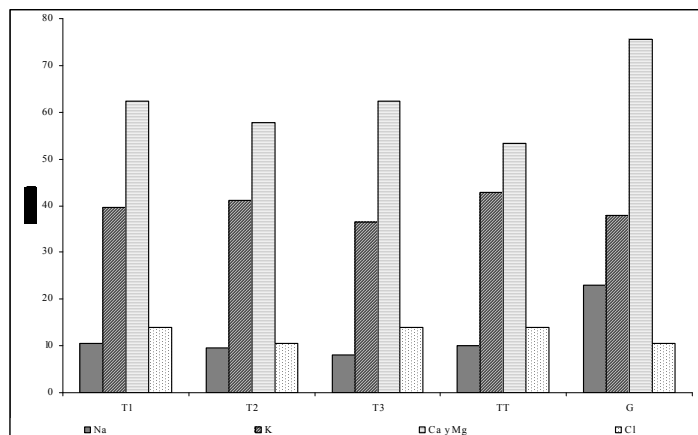


Figura 4: Concentración de iones mayoritarios en el efluente (meq/l)

Si bien los resultados obtenidos en Tg desalentarían la utilización de glicerina como sustrato para la biodigestión, los altos valores diarios de biogás obtenidos previos a la acidificación del medio, sugerirían que nuevas mezclas con diferentes proporciones de glicerina podrían incrementar la producción total de biogás. Futuras experiencias son necesarias para lograr este objetivo e integrar exitosamente las tecnologías de producción de biocombustibles y obtención de biofertilizantes.

4. CONCLUSIONES

La mayor producción diaria de biogás se observó en el tratamiento con mayor porcentaje de silo de maíz, probablemente como consecuencia de su alto valor energético.

En el tratamiento con glicerina se registró la producción diaria de biogás más alta a los 2 días del inicio de la experiencia. Sin embargo, la posterior acidificación del medio inhibió la actividad de los microorganismos y la producción de biogás.

Los efluentes obtenidos mostraron elevadas conductividades eléctricas y concentraciones de nitrógeno y fósforo. Los valores de RAS fueron inferiores a 2 y el pH cercano a la neutralidad, con excepción de Tg. Esto indicaría la posibilidad de utilizarlos como biofertilizantes, previa dilución.

Nuevos ensayos son necesarios para integrar tecnologías de producción de biocombustibles y obtención de biofertilizantes.

REFERENCIAS

- Adani F., Calcaterra E. y Malagutti L. (2001). Preapration of a test for etimating biogas production from pretreated urban waste. The Sustainable Landfill, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita de Paula, Cagliari, Italy. CISA, Cagliari, Italy, 571-577.
- Amon T. H., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., Potsch, E. y Zollitsch, W. (2006). Optimizing methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. International Congress Series 1293, 217-220.
- Amon T. H., Amon, B., Kryvoruchko V., Zollitsch, W., Mayer, K. y Gruber, L. (2007). Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield. Agriculture, Ecosystems and Environment 118, 173-182.
- APHA – America Public Health Association, 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition. APHA, Washington, DC.
- Fragoso C., Brown, G. G., Patron J. C., Blanchart, E., Lavelle, P., Pashanasi, B., Senapati, B. y Kunar, T. (1997). Agricultural intensification soil biodiversity and agroecosystem function in the tropics: The role of earth worm. Applied Soil Ecology 6, 19, 17-35.
- García, A. 2009. Actividades de engorde a corral (*feedlot*): Retención de nitrógeno y fósforo en un suelo de corrales de engorde Hapludol éntico y su potencial impacto en el ambiente. Tesis para la obtención del título de M. Sc. de Ciencias del Suelo, Escuela para Graduados, Universidad de Buenos Aires.
- Hill J., Nelson E., Tilman D., Polasky S. y Tiffany D. (2006). Enviromental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. PNAS 103, 30, 11206-11210.
- Johnson D. T. y Taconi K. A. (2007). The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. Enviromental Progress 26, 4, 338-348.
- Kyong-Hwan Chung, Duck-Rye Chang, Byung-Geon Park. (2008). Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with metanol on zeolite catalysts. Bioresource Techbikigy 99, 7438-7443.
- Noyola, A. y Monroy, O. (1994). Experiencias y expectativas del tratamiento de residuales porcinos en México. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa. En: Tercer Taller y Seminario Latinoamericano “Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales”. 331-340. Montevideo, Uruguay.

- Pordomingo A.J. (2003). Gestión ambiental en el feedlot. Guía de buenas prácticas. INTA Anguil.
- Reymundo, J. (2007). La producción de biocombustibles en la Argentina como potencial de crecimiento económico. Tesis para la obtención del título de Lic. en Economía, Facultad de Ciencias Económicas, Universidad de Buenos Aires.
- Rizzo, P. F. (2009). Remediación de efluentes con alta carga orgánica proveniente de un *feedlot* mediante la utilización de plantas acuáticas. Tesis para la obtención del título de Ing. Agrónomo, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.
- Schievano A., Pognani M., D'Imporzano G. y Adani F. (2008). Predicting anaerobic biogasification potencial of ingestates and digestates of a full-scale biogas plant using chemical and biological parameters. *Bioresource Technology* 99, 8112-8117.
- Soria, F. M. J., Tun, S. A., Trejo, R. y Terán, R. S. (2000). Tecnología para la producción de hortalizas a cielo abierto en la península de Yucatán. SEP-DJETA. Instituto Tecnológico Agropecuario N°2. Conkal, Yucatán, México.
- Tong, X., Smith, L. H. y McCarty, P. L. (1990). Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass* 21, 239-255.
- Turck R. (2000). Method for producing fatty acid esters of monovalent alkylalcohols and use thereof. Internacional Application no. PCT/EP000/05255.
- Zamzow, K. L., Tsukamoto, T. K. y Miller, G. C. (2006). Waste from biodiesel manufactory as an inexpensive carbon source for bioreactors treating acid mine drainage. *Mine Water and Environment* 25, 163-170.

ABSTRACT

Agricultural tailing might be used in biofuels production in order to reduce the dependence of conventional sources of energy, allowing to obtain in addition, economic and environmental benefits. The aims of this work are: to evaluate the effect of different substrates on the production of biogas, to analyze the feasibility of integrating technologies of biofuels production, and to determine the aptitude of the effluent as biofertilizer. Production tests of biogas with different substrates (fresh muck, corn silage and glycerine) were performed. Physico-chemical variables, daily and total biogas production were measured. Major production of biogas was observed in treatment with high percentage of corn silage (186L/kgVS). In glycerine's treatment, high initial production of biogas (2500ml/day) was inhibited due to acidification of the environment (pH:5,5). Nutrients and majority ions concentrations in the effluent suggest that if the high electrical conductivity is corrected (>9,2dS/m) it can be used as biofertilizer.

Keywords: biodiesel, biogas, glycerine, anaerobic fermentation, biofertilizer.